

***Ungewöhnliche Synthesewege  
für neue Sulfatderivate***

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades und Titels eines  
**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**  
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche  
Anorganische und Analytische Chemie  
Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Vanessa Zimmermann, geb. Oertel

im Januar 2017

---

*„Nach dem Philosophen Ly Schwatzmaul findet man immer dort besonders viel Chaos, wo man nach Ordnung sucht. Das Chaos besiegt die Ordnung, weil es besser organisiert ist.“*

Terry Pratchett

---

Die Anfertigung der vorliegenden Arbeit erfolgte in der Zeit von Februar 2014 bis Januar 2017 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Mathias S. Wickleder. Begonnen wurde sie am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, die Fortsetzung und Beendigung erfolgte ab April 2015 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Mathias S. Wickleder

Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegfried Schindler

Prüfer: Prof. Dr. Bernd Smarsly

Prüfer: Prof. Dr. Richard Göttlich

Tag der Disputation: 09.03.2017

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Sulfatderivaten. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Entwicklung neuer Synthesewege und der strukturellen Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen.

Reaktionen in extrem basischen Medien wie gesättigter Natron- und Kalilauge, die aufgrund ihrer Aggressivität gegenüber Glasampullen in PTFE-Reaktionsröhrchen durchgeführt wurden, führten zu den Imidosulfaten  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  und dem komplexen Salz  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Hierfür wurde Amidoschwefelsäure mit den jeweiligen Laugen und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  beziehungsweise  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  bei moderaten Temperaturen ( $\approx 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) umgesetzt. Die Kristallstrukturen zeigen im Fall von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  und  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  Kanäle, während in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  Doppelschichten vorliegen. Allen gemein sind sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen. Aus den Reaktionen, die mit Amidoschwefelsäure in flüssigem Ammoniak durchgeführt wurden, konnten zwei Amidosulfate erhalten werden,  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  und  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ . In beiden Fällen werden kationische Komplexe gebildet, deren Ladung durch unterschiedliche Anionen kompensiert wird.

Bei der Umsetzung von Lanthanidnitraten mit Methansulfonsäure konnten zwei neuartige, isotype Schichtverbindungen erhalten werden, die Salpetersäuremoleküle zwischen den Schichten interkalieren:  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ .

Die Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit reinem  $\text{SO}_3$  führte zum Chlorsulfat  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ , das heißt,  $\text{Cl}^-$  agiert hier als Lewis-Base gegenüber  $\text{SO}_3$ . Die Verbindung wurde ferner mit Hilfe der Ramanspektroskopie analysiert.

Die Reaktionen von Kaliumamidosulfat mit Silbernitrat in alkalischer Lösung führte zu  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . In der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bilden die Silberkationen eine „graphenähnliche“ Substruktur aus. Die thermische Untersuchung von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , zeigte, dass sich bei der mehrstufigen Zersetzung elementares Silber bildet. Fluorschwefelsäure reagierte mit Chloriden, Fluoriden und Carbonaten der Übergangsmetalle Cu, Mn und Cd zu den Disulfaten  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ ,  $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  und  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$ , wobei letztere in neuer Modifikation erhalten wurde.

Aus Fluorschwefelsäure und  $\text{GeO}_2$  konnte eine Verbindung mit terminalem Fluorliganden am oktaedrisch koordinierten Ge(IV)-Kation erhalten werden:  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ . Hier liegen die Struktur-motive  $\text{GeF}[\text{HSO}_4]_2[\text{SO}_4]$  dimerartig kombiniert vor. Die Reaktion von Methansulfonsäure mit  $\text{FeCl}_3$  führte zum ebenfalls halogenidterminierten  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ , das in der Kristallstruktur sandwich-artige Doppelschichten ausbildet.

## Abstract

The present work deals with the synthesis of sulfate derivatives. The work is focused on the development of new preparation routes and the structural characterization of the obtained compounds.

Reactions in strongly alkaline media like saturated caustic soda or caustic potash, which cannot be performed in glass ampoules due to their aggressivity against glass, were carried out in PTFE tubes and resulted in the imidosulfuric compounds  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  and the complex salt  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Therefore, amidosulfuric acid was reacted with the respective base and  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  or  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  at moderate temperatures of about  $120^\circ\text{C}$ . For  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  and  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  the crystal structures show channels while  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  exhibits a double layer structure. All structures have very weak hydrogen bonds in common. From reactions of amidosulfuric acid in liquid ammonia two amidosulfates were obtained,  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  and  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ . In both cases, the cation is coordinated by ammonia molecules and the structure is arranged ionically.

The reaction of lanthanide nitrates with methanesulfonic acid afforded two novel, isotopic compounds with layer structure,  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  and  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ . The nitric acid molecules are intercalated between these layers.

The reaction of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  with neat  $\text{SO}_3$  led to the chlorosulfate  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ , i.e. the  $\text{Cl}^-$  ion acts as Lewis base towards  $\text{SO}_3$ . The compound was further characterized by Raman spectroscopy.

The reaction of potassium amidosulfate with silver nitrate in alkaline solution resulted in  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . In the crystal structure of  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , the silver cations are arranged in a "graphen-type" substructure. The thermal decomposition of  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  showed the formation of elemental silver. Fluorosulfuric acid reacted with chlorides, fluorides and carbonates of the transition metals Cu, Mn and Cd and formed the disulfates  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ ,  $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  and  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$ , whereby the latter was obtained in a new modification.

From fluorosulfuric acid and  $\text{GeO}_2$  a compound with a terminal fluorine ligand at the octahedral coordinated Ge(IV) cation was obtained:  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ . The structural motifs of  $\text{GeF}[\text{HSO}_4]_2[\text{SO}_4]$  are dimerical combined. The reaction of methanesulfonic acid with  $\text{FeCl}_3$  led to the likewise halide terminated  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  which develops sandwich-type double layers in the crystal structure.

## Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	I
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis	III
I Einleitung	1
II Grundlagen	6
II.1 Analysemethoden	6
II.1.1 Röntgenstrukturanalyse	6
II.1.1.1 Einkristallanalyse	6
II.1.1.2 Pulverdiffraktometrie	8
II.1.2 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse	8
II.1.3 Infrarot- und Ramanspektroskopie	9
III Praktischer Teil	11
III.1 Verwendete Geräte, Computerprogramme und Chemikalien	11
III.1.1 Geräte	11
III.1.2 Computerprogramme	11
III.1.3 Chemikalien	12
III.2 Präparative und apparative Methoden	13
III.2.1 Duranglasampullen, PTFE-Röhrchen	13
III.2.2 Gewinnung von flüssigem Ammoniak	13
III.2.3 Gewinnung von reinem SO <sub>3</sub>	14
III.2.4 Öfen und Blockthermostaten	15
III.2.5 Handschuhbox	15
IV Ergebnisse	17
IV.1 Salze der Amidoschwefelsäure und ihrer Derivate	17
IV.1.1 Imidosulfate	17
IV.1.1.1 Synthese von Na <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ], K <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ], Na <sub>2</sub> Ba[NHSO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> und Na <sub>6</sub> [Zn(OH) <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ](OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	17

IV.1.1.2	Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$	18
IV.1.1.2.1	IR-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$	21
IV.1.1.3	Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$	22
IV.1.1.4	Vergleich von $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ mit $\text{K}_2[\text{SO}_4]$	25
IV.1.1.5	Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$	26
IV.1.1.6	Kristallstruktur von $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	29
IV.1.1.7	Kurzzusammenfassung der Imidosulfate	35
IV.1.2	Amidosulfate	37
IV.1.2.1	Synthese der Amidosulfate	37
IV.1.2.2	Kristallstruktur von $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$	38
IV.1.2.3	Kristallstruktur von $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$	41
IV.1.2.4	Kurzzusammenfassung der Amidosulfate	43
IV.2	Salze der Methansulfonsäure	44
IV.2.1	Synthese der Methansulfonate	44
IV.2.2	Kristallstrukturen von $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ und $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$	44
IV.2.3	Vergleich mit $\text{Nd}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$	46
IV.2.4	Kurzzusammenfassung der Methansulfonate	47
IV.3	Salze der Chlorschwefelsäure	48
IV.3.1	Synthese von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$	48
IV.3.2	Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$	48
IV.3.2.1	Ramanspektroskopie von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$	51
IV.3.3	Kurzzusammenfassung von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$	52
IV.4	Salze mit S-N-S- und S-O-S-haltigen Anionen	53
IV.4.1	Synthese von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}[\text{S}_2\text{O}_7]$ mit $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Cd}$	53
IV.4.2	Kristallstruktur von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	54
IV.4.2.1	IR-Spektrum von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	57
IV.4.2.2	Thermoanalyse von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	58
IV.4.3	Kurzzusammenfassung von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	60

IV.4.4	Kristallstruktur von $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ _____	60
IV.4.4.1	Kurzzusammenfassung von $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ _____	62
IV.4.4.2	Vergleich von $\text{M}[\text{S}_2\text{O}_7]$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$ ) mit $\text{Hf}[\text{P}_2\text{O}_7]$ _____	63
IV.5	Salze von Schwefelsäurederivaten mit terminalen Halogenidliganden _____	64
IV.5.1	Synthese von $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ und $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ _____	64
IV.5.2	Kristallstruktur von $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ _____	65
IV.5.3	Kristallstruktur von $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ _____	68
IV.5.4	Kurzzusammenfassung der halogenidterminierten Sulfatderivate _____	70
V	Zusammenfassung _____	71
VI	Literatur _____	80
VII	Anhang _____	85
VIII	Abkürzungsverzeichnis _____	91
IX	Abbildungsverzeichnis _____	92
X	Tabellenverzeichnis _____	98
XI	Publikationen und Präsentationen _____	100
XII	Lebenslauf _____	101
XIII	Danksagung _____	102
XIV	Erklärung _____	103

## I Einleitung

Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kann mit einer Weltjahresproduktion von fast 150 Millionen Tonnen als eine der weltweit bedeutendsten Chemikalien bezeichnet werden<sup>[1]</sup> und wird als Indikator für die Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie eines Landes herangezogen. Auch die Hydrogensulfate und Sulfate als Salze der Schwefelsäure sind sowohl natürlich in Form verschiedener Mineralien bekannt und werden technisch in großem Umfang genutzt. Die große Bedeutung setzt sich auch für Schwefelsäurederivate wie die Amidoschwefelsäure,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , Methansulfonsäure,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  oder Halogenschwefelsäuren wie Fluorschwefelsäure  $\text{HSO}_3\text{F}$  und Chlorschwefelsäure  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  fort.

Diese Derivate ergeben sich formal durch den Austausch einer Hydroxygruppe durch andere funktionelle Gruppen (Abbildung 1). Die Säuren unterscheiden sich in ihren Eigenschaften zum Teil gravierend voneinander; Schwefelsäure ist beispielsweise ein starkes Oxidationsmittel, das kauterisierend auf organisches Gewebe wirkt. Die Supersäure  $\text{HSO}_3\text{F}$  unterliegt leicht der Hydrolyse und spaltet dabei toxischen Fluorwasserstoff ab, ähnliches gilt für Chlorschwefelsäure, welche lungenverätzende  $\text{HCl}$  abspalten kann. Methansulfonsäure ist dagegen zwar eine starke Säure, gilt jedoch als relativ ungiftig und umweltverträglich.<sup>[2]</sup>

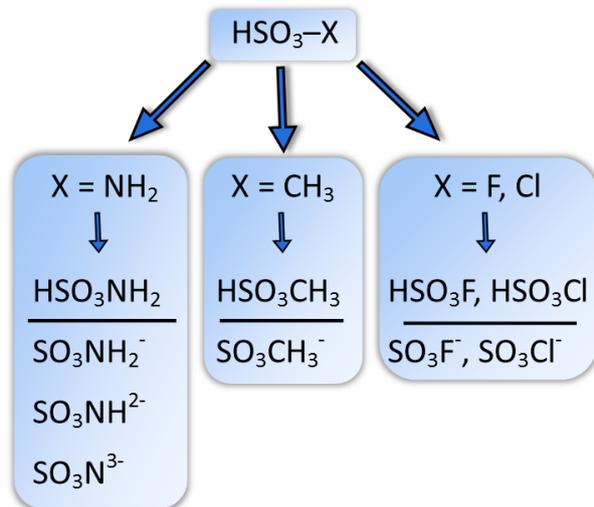


Abbildung 1: Übersicht über ausgewählte Schwefelsäurederivate und ihre Anionen.

Obwohl die genannten Säuren schon lange bekannt und ihre Eigenschaften gut erforscht sind, wurden viele ihrer einfachen Salze bisher nicht untersucht. Dies betrifft vor allem die strukturelle Charakterisierung, zumal die Halogenschwefelsäuren als vergleichsweise instabil zu bezeichnen sind und daher die Kristallisation ihrer Salze keine einfache Aufgabe darstellt.

Amidoschwefelsäure  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ist die einzige der hier aufgeführten Säuren, die unter Normalbedingungen in fester Form vorliegt. Grund hierfür ist ihr zwitterionischer Normalzustand gemäß  $^+\text{H}_3\text{NSO}_3^-$ . Großtechnisch wird Amidoschwefelsäure über eine Reaktion mit Harnstoff und konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum (rauchende Schwefelsäure mit freiem  $\text{SO}_3$  in verschiedenen Gehalten) dargestellt. Sie kristallisiert farblos, schmilzt bei  $205\text{ }^\circ\text{C}$  unter Zersetzung ab  $209\text{ }^\circ\text{C}$  und löst sich leicht in Wasser<sup>[1]</sup> und flüssigem Ammoniak<sup>[3]</sup>. Mit einem  $\text{pK}_\text{s}$ -Wert von etwa 1 zählt sie zu den starken Säuren. Verwendung findet sie unter anderem als Urtitersubstanz in der

Acidimetrie oder in Waschmitteln. Ihre Salze, die Amidosulfate, werden beispielsweise bei Galvanisierungsvorgängen eingesetzt.<sup>[1, 3-4]</sup> Sie besitzt überdies mehrere acide Protonen und dadurch potentiell drei verschiedene Anionen, das Amidosulfatanion  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$ , das Imidosulfatanion  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$  und das Nitridosulfatanion  $[\text{NSO}_3]^{3-}$  (Abbildung 1).

Die Imidosulfate mit dem Anion  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$  reihen sich zwischen den Amidosulfaten  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$  und den Nitridosulfaten  $[\text{NSO}_3]^{3-}$  ein und bilden eine Substanzklasse, die bis heute fast völlig unerforscht ist. Nach frühen Arbeiten um 1836 von *Divers* und *Haga*, in denen die beiden Verbindungen  $\text{AgK}[\text{NHSO}_3]$  und  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  erwähnt werden,<sup>[5]</sup> findet sich in der Literatur lediglich das Monohydrat  $\text{Ag}[\text{NHSO}_3]\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[6]</sup> von *Hofmann et al.* und die Verbindungen  $\text{Ag}[\text{NHSO}_3]\text{Na}$  und  $\text{Ag}[\text{NHSO}_3]\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup> von *Chaumeton* aus dem Jahr 1936.

Im Vergleich zu den Imidosulfaten sind die gut kristallisierenden Amidosulfate erwartungsgemäß leichter zugänglich. Interessanterweise wurden bereits auch einige Nitridosulfate beschrieben. Die erste Strukturuntersuchung eines Nitridosulfates gelang *Belaj et al.* im Jahr 1987 mit der Verbindung  $\text{Ag}_3[\text{NSO}_3] \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , infrarotspektroskopisch wurden die Silbernitridosulfate  $\text{Ag}_3[\text{NSO}_3]$ ,  $\text{Ag}_3[\text{NSO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_3[\text{NSO}_3] \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bereits 1966 untersucht.<sup>[8]</sup>

Amidosulfate sind schon lange Gegenstand der Forschung und dementsprechend gut erforscht und bekannt. Vor allem die Chemie zahlreicher wasserhaltiger und wasserfreier Seltenerd-amidosulfate konnte bereits im Arbeitskreis *Wickleder* untersucht werden. Zu nennen sind hier die Kristallstrukturen von  $\text{La}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_3$ ,  $\text{La}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[9]</sup>,  $\text{M}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )<sup>[10]</sup> sowie  $\text{Nd}[\text{NH}_2\text{SO}_3][\text{SO}_4] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[11]</sup>. Teilweise konnten diese Verbindungen auch thermoanalytisch untersucht werden.<sup>[9-10]</sup> Auch im Bereich der Hauptgruppenelemente sind die Amidosulfate gut untersucht. Die Kristallstrukturen der Alkali- beziehungsweise Ammonium-amidosulfate sind als  $\text{M}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$  (mit  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ) bekannt, ebenso kennt man das Amidoschwefelsäure-Addukt  $\text{Cs}[\text{NH}_2\text{SO}_3] \cdot \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ .<sup>[12]</sup> Auch die Kristallstrukturen der Amidosulfate  $\text{MLi}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )<sup>[13]</sup> und der Erdalkaliamidosulfate  $\text{Ca}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[14]</sup> und  $\text{Ba}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ <sup>[15]</sup> sind aufgeklärt worden. Die einzige bekannte Kristallstruktur im Bereich der p-Block-Elemente stellt das  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2[\text{NH}_2\text{SO}_3]_4$  dar.<sup>[16]</sup> Auch für die Übergangsmetalle sind die Kristallstrukturen der Amidosulfate nur mäßig erforscht und bekannt sind bisher lediglich  $\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[17]</sup>,  $\text{M}[\text{NH}_2\text{SO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$ )<sup>[14]</sup> und  $\text{Ag}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$ <sup>[18]</sup>.

Um zwischen den stickstoffhaltigen Schwefelsäurederivaten zu differenzieren, wird konsequent die folgende, IUPAC-konforme Benennung gewählt: Amidosulfat  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$ , Imidosulfat  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$  und Nitridosulfat  $[\text{NSO}_3]^{3-}$ , Imido-*bis*-sulfat  $[\text{NH}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$  und Nitrido-*bis*-sulfat  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ .

Methansulfonsäure  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  ist eine farb- und geruchslose starke Säure ( $\text{p}K_s = -1,9$ )<sup>[19]</sup>, die im Gegensatz zu konzentrierter Schwefelsäure keine oxidierenden Eigenschaften aufweist. Sie ist

unbegrenzt mit Wasser mischbar. Hergestellt wird sie zum Beispiel durch eine katalytisch erfolgende Oxidation von Dimethyldisulfid mit Salpetersäure und Luftsauerstoff.<sup>[20]</sup> Methansulfonsäure wird beispielsweise als Elektrolyt in elektrochemischen Prozessen oder in der Galvanisierung verwendet.<sup>[2]</sup> In jüngster Zeit gibt es auch Bestrebungen, die Säure im Bereich des Recyclings von Seltenerdelementen einzusetzen.<sup>[21]</sup> Die Salze der Methansulfonsäure, die Methansulfonate, stehen zwar schon seit den 1970er Jahren im Blickpunkt der Forschung, dennoch gibt es noch große Lücken in der strukturellen Charakterisierung dieser Verbindungsklasse. Bereits 1975 konnten die Kristallstrukturen von  $M[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cd}$ ) und  $M[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Cu}, \text{Zn}$ ) von *Charbonnier et al.* aufgeklärt werden.<sup>[22]</sup> Im Bereich der wasser- und säurefreien Methansulfonate sind einige Salze der Haupt- und Nebengruppen bekannt, wobei es sich um folgende Verbindungen handelt:  $M[\text{CH}_3\text{SO}_3]$  ( $M = \text{NH}_4$ <sup>[23]</sup>,  $\text{Na}$ <sup>[24]</sup>,  $\text{Cs}$ <sup>[25]</sup>,  $\text{Ag}$ <sup>[26]</sup>,  $\text{Li}$ <sup>[27]</sup>),  $M[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  ( $M = \text{Ca}$ <sup>[28]</sup>,  $\text{Ba}$ <sup>[29]</sup>,  $\text{Ge}$ <sup>[30]</sup>,  $\text{Sn}$ <sup>[31]</sup>,  $\text{Pb}$ <sup>[31]</sup>,  $\text{Mn}$ <sup>[32]</sup>,  $\text{Fe}$ <sup>[32]</sup>,  $\text{Pd}$ <sup>[33]</sup>,  $\text{Cd}$ <sup>[31]</sup>,  $\text{Hg}$ <sup>[31]</sup>),  $M[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$  ( $M = \text{Ga}$ <sup>[32]</sup>,  $\text{In}$ <sup>[32]</sup>,  $\text{Tl}$ <sup>[32]</sup>,  $\text{La}$ <sup>[34]</sup>,  $\text{Yb}$ <sup>[35]</sup>). Wasserhaltige Methansulfonate sind außer den oben genannten noch einige weitere bekannt, vor allem im Bereich der Seltenerdelemente. Zu nennen sind hier  $\text{Mg}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[36]</sup>,  $\text{Al}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[37]</sup>,  $M[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ <sup>[38]</sup>,  $M = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Tb}$ <sup>[35]</sup>).

Die Methansulfonate weisen eine reichhaltige Strukturchemie auf, die sich durch unterschiedliche Verknüpfungsmotive auszeichnet. Häufig werden zum Beispiel Ketten beobachtet, wie in den Methansulfonaten von Palladium und Gallium sowie in den wasserhaltigen Salzen  $\text{Mg}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $M[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$ ). Auch Schichtstrukturen, wie beispielsweise in den Methansulfonaten von Li, Cs, Pb, Hg, In, Tl, Yb und den wasserhaltigen Verbindungen  $M[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ) sind häufig vertreten. Dreidimensionale Netzwerke werden schließlich von der wasserhaltigen Verbindung  $\text{Cd}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  sowie von den Salzen mit Na, Ag, Ca, Ge, Sn, Mn, Fe, Cd und La als Gegenkationen aufgebaut.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese starke Säure in solvothermalen Reaktionen als Reagenz und Lösemittel gleichermaßen eingesetzt, um neue Methansulfonate darzustellen. Ihre nicht-oxidativen Eigenschaften ließen darauf hoffen, Kationen in den eingesetzten Oxidationsstufen stabilisieren zu können.

Chlorschwefelsäure  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  ist eine farblose, aber an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit, die stechend riecht und bei 152 °C siedet. Ihre technische Herstellung erfolgt über die Reaktion von Chlorwasserstoffgas mit flüssigem Schwefeltrioxid. In der organischen Chemie wird Chlorschwefelsäure als Sulfonierungsmittel oder auch als Kondensationsmittel eingesetzt.<sup>[1]</sup> Aufgrund der relativ schwachen Schwefel-Chlor-Bindung ist die Säure nicht sehr stabil,<sup>[39]</sup> was auch ursächlich für die schlechte Datenlage der kristallographisch bekannten Chlorsulfate sein dürfte. Es sind

bisher lediglich die Kristallstrukturen  $\text{NO}[\text{SO}_3\text{Cl}]$  aus dem Jahr 1967 von *Höhle et al.*<sup>[40]</sup> und  $\text{Ca}[\text{SO}_3\text{Cl}]_2$  aus dem Jahr 1990 von *Trojanov et al.*<sup>[41]</sup> bekannt. Um den leichten Zerfall der Chlorschwefelsäure zu umgehen und dennoch Chlorsulfate zu erhalten, wurde eine Syntheseroute gewählt, in der Chloride mit reinem  $\text{SO}_3$  unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss in einer Lewis-artigen Säure-Base-Reaktion umgesetzt wurden. Die Umsetzung erfolgte hierbei im geringen Überschuss von  $\text{SO}_3$ , um eine ausreichende Löslichkeit und somit den Umsatz der eingesetzten Salze zu gewährleisten.

Fluorschwefelsäure  $\text{HSO}_3\text{F}$  gilt wie auch Amidoschwefelsäure als thermisch stabil bei niedrigen und moderaten Temperaturen. Sie kann jedoch vor allem in Gegenwart von Feuchtigkeit langsam in Fluorwasserstoff und Schwefelsäure hydrolysieren.  $\text{HSO}_3\text{F}$  ist als eine der stärksten Säuren bekannt.<sup>[1, 42]</sup> Bei dem Versuch, Fluorsulfate herzustellen, kam es im Rahmen dieser Arbeit zur Dissoziation und anschließend zu einer unerwarteten Reaktion, wobei ein Disulfat mit dem Anion  $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$  entstand. Diese Synthese konnte in weiteren Versuchen genutzt werden, um gezielt Verbindungen mit einer S-O-S- beziehungsweise einer S-N-S-Bindung aufzubauen, woraus eine Verbindung mit einem bisher fast unbekanntem Anion, dem Nitrido-*bis*-sulfatanion  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  entstand. Im Jahr 1979 konnte von *Barbier et al.* die Verbindung  $\text{K}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  synthetisiert und charakterisiert werden.<sup>[43]</sup> Darüber hinaus sind lediglich die einfach protonierten Verbindungen  $\text{M}_2[\text{NH}(\text{SO}_3)_2]$  mit  $\text{M} = \text{K}^{[44]}$ ,  $\text{Rb}^{[45]}$ ,  $\text{NH}_4^{[45]}$  bekannt. Polysulfatverbindungen stehen im Arbeitskreis *Wickleder* seit Jahren im Blickpunkt und in dieser Zeit konnten einige Disulfatverbindungen kristallographisch charakterisiert und der Gruppe der bekannten Disulfate hinzugefügt werden. Diese wird von dem im Jahre 1960 von *Lynton et al.* synthetisierten  $\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_7]^{[46]}$  angeführt, folgende Disulfate kamen im Laufe der Zeit dazu:  $\text{Sb}_2[\text{S}_2\text{O}_7]_3^{[47]}$ ,  $\text{Te}[\text{S}_2\text{O}_7]_2^{[48]}$ ,  $(\text{IO}_2)_2[\text{S}_2\text{O}_7]^{[49]}$ ,  $\text{KNa}[\text{S}_2\text{O}_7]^{[50]}$ ,  $\text{Na}_2[\text{S}_2\text{O}_7]^{[50]}$ ,  $\text{UO}_2[\text{S}_2\text{O}_7]^{[51]}$ ,  $\text{Bi}_2[\text{S}_2\text{O}_7]_3^{[52]}$ ,  $\text{Ag}_2[\text{S}_2\text{O}_7]^{[53]}$ ,  $\text{SE}_2[\text{S}_2\text{O}_7]_3$  ( $\text{SE} = \text{La} - \text{Nd}$ )<sup>[54]</sup>,  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]^{[55]}$ ,  $\text{Pd}[\text{S}_2\text{O}_7]^{[56]}$  und  $\text{Hg}[\text{S}_2\text{O}_7]^{[57]}$ , wobei die Seltenerdverbindungen und diejenigen mit  $\text{M} = \text{Cd}, \text{Pd}, \text{Hg}$  jeweils einen ähnlichen Aufbau zeigen. Alle genannten Disulfate weisen ein dreidimensionales Verknüpfungsmuster auf. Desweiteren gibt es etliche Verbindungen, in denen das Disulfatanion  $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$  als Ligand in komplexen Anionen fungiert, wie beispielsweise in  $\text{A}_2[\text{M}[\text{S}_2\text{O}_7]_3]$  mit  $\text{A} = \text{NH}_4, \text{Ag}$  und  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}^{[58]}$  und in  $\text{K}_2[\text{Pd}[\text{S}_2\text{O}_7]_3]^{[59]}$ .

In der vorliegenden Arbeit konnte die Hydrolyse der Fluorschwefelsäure auch dazu genutzt werden, Verbindungen darzustellen, die Sulfatspezies und freie Fluoridanionen enthalten. Als Beispiele solcher fluoridterminierten Verbindungen mit komplexen schwefelhaltigen Anionen sind bisher lediglich die beiden Verbindungen  $\text{Al}[\text{SO}_4]\text{F} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^{[60]}$  und  $\text{Pb}_{10}\text{O}_7(\text{OH})_2\text{F}_2[\text{SO}_4]^{[61]}$  bekannt. Im Bereich der Metallorganischen Chemie finden sich darüber hinaus einige Vertreter, wie zum Beispiel eine Cu(II)-Verbindung mit dem komplexen Kation  $[\text{Cu}(\text{TMPA})\text{F}]_n^{n+}$  mit  $n = 1, 2$  in der

Literatur.<sup>[62]</sup> Ebenso sind Komplexe mit den Nebengruppenelementen Platin<sup>[63]</sup>, Rhenium<sup>[64]</sup>, Gold<sup>[65]</sup> und anderen<sup>[66]</sup> bekannt, um nur einige Beispiele zu nennen. Außerdem zeigen Erdalkalitionen und andere Hauptgruppenelemente<sup>[67]</sup> solche Komplexe, zum Beispiel  $[\text{Tp}^{\text{t-Bu, Me}}]\text{MgF}$ .<sup>[68]</sup> Für Seltenerdmetalle sind ebenfalls organische Komplexe mit terminalem Fluoratom bekannt, wie beispielsweise in  $\text{CeF}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ <sup>[69]</sup>. Desweiteren sind Uranfluorid- und andere Actinid-Komplexe bereits gut erforscht.<sup>[70]</sup>

Vergleichbare Verbindungen, die  $\text{Cl}^-$  anstelle von  $\text{F}^-$  als terminalen Liganden enthalten, sind dagegen kaum beschrieben worden. Hier sind vor allem die Verbindungen  $\text{SnCl}_2[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  und  $\text{TiCl}_2[\text{CH}_3\text{SO}_3]$  von *Neuschulz* zu nennen.<sup>[32]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten neuartige Verbindungen der oben genannten Säuren dargestellt und charakterisiert werden. Dies sollte über außergewöhnliche Reaktionsmedien und die Entwicklung innovativer Syntheserouten geschehen, indem für die Amidoschwefelsäurederivate beispielsweise in extrem basischen anorganischen Lösungsmitteln wie gesättigter Natron- und Kalilauge gearbeitet wurde. Flüssiges Ammoniak wurde als Solvens verwendet, um wässrige Milieus vollständig vermeiden zu können. Die Synthesen in alkalischem Milieu wurden in PTFE-Reaktionsröhrchen durchgeführt, da die sonst im Arbeitskreis üblichen Duranglasampullen sich für Reaktionen in alkalischem Milieu aufgrund fehlender Inertheit als ungeeignet herausgestellt haben. Für die Reaktionen der übrigen genannten Säuren konnten Duranglasampullen jedoch verwendet werden, auch die Ansätze mit Fluorschwefelsäure zeigten keine Anätzung der Glaswand durch entstehenden Fluorwasserstoff.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Zugang zu bisher kaum oder gar nicht bekannten Verbindungen mit Sulfatderivaten zu erhalten und diese einkristallographisch zu charakterisieren. Die zum Teil sehr beschränkte Datenlage zu Verbindungen der in dieser Arbeit vorgestellten Sulfatderivate ließ den Schluss zu, dass diese Verbindungen nicht über herkömmliche Syntheserouten zugänglich sind, weswegen auf die Entwicklung ungewöhnlicher und neuer Synthesewege Wert gelegt wurde.

## II Grundlagen

### II.1 Analysemethoden

#### II.1.1 Röntgenstrukturanalyse

##### II.1.1.1 Einkristallanalyse

Da die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden, soll diese Methode im Folgenden genauer erläutert werden. <sup>[71]</sup>

Für die Kristallstrukturbestimmung muss zunächst ein geeigneter Einkristall vorliegen, der eine Größe von ungefähr 0,5 mm nicht überschreiten sollte. Die Kristallauswahl erfolgt in einer inerten Flüssigkeit, zum Beispiel in perfluoriertem Öl, worin unter einem Lichtmikroskop die Kristalle unter polarisiertem Licht betrachtet werden. Abhängig vom Kristallsystem und damit von den optischen Achsen dreht der Kristall die Polarisationssebene, was ihn hell vor dunklem Hintergrund erscheinen lässt. Wenn er nun selbst in der Bildebene gedreht wird, erscheint er je nach Drehwinkel dunkel, das heißt, er löscht aus. Risse und Verwachsungen im Kristall können so festgestellt und ein qualitativ guter Einkristall ausgewählt werden. Dieser kann nun mit etwas perfluoriertem Öl auf einem Glasfaden oder einem so genannten MicroMount™ aus röntgenamorphem Polymer befestigt werden. Nachdem der MicroMount™ auf dem Goniometerkopf aufgesetzt und im Strahlengang des Diffraktometers zentriert wurde (Abbildung 2), kann die eigentliche röntgenographische Untersuchung des Kristalls begonnen werden. Diese findet für gewöhnlich unter Kühlung durch einen Stickstoffstrom statt.

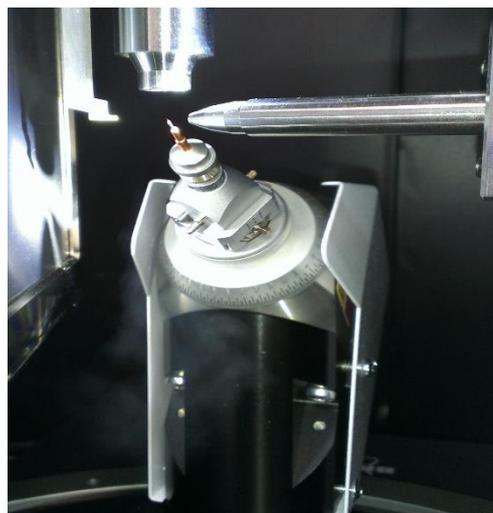


Abbildung 2: Goniometerkopf mit MicroMount™.

Während einer Messung wird eine Vielzahl von Reflexen mit Hilfe eines Flächendetektors aufgenommen. Durch Drehung des Kristalls im Raum können einzelne Netzebenen ermittelt werden, für die die Braggsche Gleichung

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

erfüllt wird. Die Detektion der Reflexe wird heutzutage normalerweise mit CCD-Detektoren (engl. „charged couple device“) oder CMOS-Sensoren (engl. „complementary metal-oxide-semiconductor“) durchgeführt. Diese werden auch in Digitalkameras eingesetzt und ermöglichen eine sehr schnelle Messung in Echtzeit, so dass nach wenigen Orientierungsaufnahmen die Bestimmung der Elementarzelle möglich ist. Die aufgenommenen Reflexe müssen indiziert werden,

hierbei wird der zu jedem Reflex gehörige reziproke Streuvektor berechnet. Aus diesen Streuvektoren lassen sich zunächst die reziproken Basisvektoren und die Gitterkonstanten ermitteln. Diese führen dann zum gesuchten Kristallsystem. Anschließend können anhand dieser Ergebnisse weitere Messparameter wie die Belichtungszeit pro Aufnahme, der Drehwinkelbereich, der Detektorabstand und das Winkelinkrement festgelegt werden und die eigentliche Datensammlung kann gestartet werden.

Nachdem die Aufnahme der Daten abgeschlossen ist, kann der Datensatz integriert werden, wobei für jeden Reflex  $hkl$  die Beträge aus den einzelnen Beugungsaufnahmen zur Gesamtintensität aufsummiert werden. Im Anschluss wird eine Absorptionskorrektur vorgenommen, hier gibt der lineare Absorptionskoeffizient  $\mu$  an, wie groß die Absorptionseffekte sind, die die Röntgenstrahlung auf dem Weg durch den Kristall schwächen. Üblich und am genauesten ist die numerische Absorptionskorrektur, um für jeden Reflex Weglänge und Orientierung des ein- und ausfallenden Röntgenstrahls berechnen und korrigieren zu können.

Um nun eine Aussage über die Raumgruppe treffen zu können, wird zunächst die Lauegruppe über die Suche nach symmetrieäquivalenten Reflexen bestimmt. Im Anschluss werden systematische Reflexauslöschungen betrachtet und so die Möglichkeiten der richtigen Raumgruppe weiter eingeschränkt.

Im Anschluss kann mit einem Programm wie SHELXS<sup>[72]</sup> oder SHELXT<sup>[73]</sup> die Strukturlösung durchgeführt werden, um die Lage der Atome in der asymmetrischen Einheit zu bestimmen. Eine Strukturverfeinerung des so erhaltenen Strukturmodelles wird daraufhin mit Programmen wie SHELXL<sup>[72]</sup> realisiert.

### II.1.1.2 Pulverdiffraktometrie

Röntgenbeugung ermöglicht neben der Einkristallstrukturanalyse auch die Untersuchung von kristallinen Pulvern. Hierbei wird die Methode der Pulverdiffraktometrie<sup>[74]</sup> angewandt. In einem Pulver liegen viele kleine statistisch verteilte Kristallite vor, die die Röntgenstrahlung an denjenigen Netzebenen beugen, die die Bragg-Gleichung erfüllen. Die Messung wird üblicherweise über eines von zwei Verfahren durchgeführt. Im Transmissionsverfahren wird die feingemörserte Probe auf eine Adhäsivfolie aufgebracht, welche in einem Flachbettprobenträger fixiert und in einer Vorrichtung im Pulverdiffraktometer eingesetzt wird (Abbildung 3). Durch Rotation um die Probenachse wird sichergestellt, dass alle Gitterebenen der Probe erfasst werden. Unter Verwendung des Debye-Scherrer-Verfahrens werden luftempfindliche oder hygroskopische Substanzen feingemörsert unter Schutzgas in ein Markröhrchen aus Glas mit einem Durchmesser von 0,2 – 0,5 mm eingeschmolzen. Die Kapillare wird bei der Messung um ihre eigene Achse rotiert. Die Intensitäten des Röntgenstrahls werden hinter der Probe von einem Detektor aufgenommen und verarbeitet.

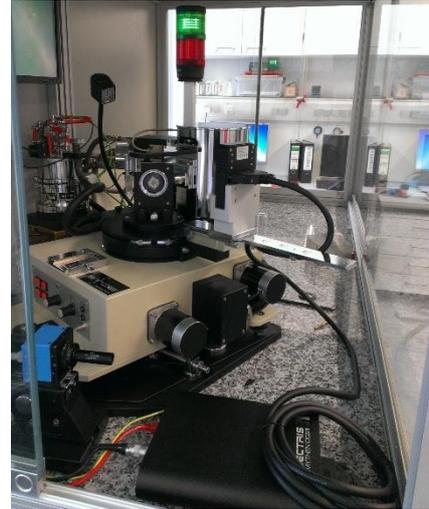


Abbildung 3: Pulverdiffraktometer von STOE.

### II.1.2 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse

Um spezifische physikalische oder chemische Eigenschaften eines Materials wie die Wärmekapazität, Phasenübergänge oder Massenverluste durch Zersetzungsreaktionen zu messen, hat sich die thermische Analyse<sup>[74b, 75]</sup> in der Festkörperchemie bewährt. Grundsätzlich können zwei verschiedene Messprinzipien unterschieden werden.

Die Thermogravimetrie (TG) dient zur Feststellung von Massenänderungen einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur. Für die Messung werden wenige mg der Probe in einen Korundtiegel gegeben und mit einer konstanten Heizrate von etwa  $5 - 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  erwärmt. Eine Mikrowaage registriert Massenänderungen, die durch Zerfallsreaktionen oder Prozesse wie Schmelzen, Verdampfung, Sublimation oder Ähnliches hervorgerufen werden. Die Temperatur der Probe wird mit einem Thermoelement überprüft, das nahe am Tiegel angebracht ist. Durch die Gewichtsänderung können Berechnungen angestellt werden, um die Zusammensetzung der Probe während der Heizphase ableiten zu können.

Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz der Probe und einer Referenzprobe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Findet eine exo- oder endotherme Reaktion statt, weicht die Proben-temperatur von der Referenz ab. Diese Temperaturdifferenz wird als Messsignal verwendet. Moderne Geräte können auch die Differenz zwischen Ofen- und Proben-temperatur messen, diese Methode wird Single Differential Thermal Analysis (SDTA) genannt. Da diese Methode nur qualitative Aussagen über Enthalpieänderungen zulässt, bedient man sich der Differential Scanning Calorimetry (DSC), um die von der Probe aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge quantitativ über den Wärmestrom angeben zu können. Möglich ist auch die Erwärmung der Probe unter einem Schutzgasstrom, um Reaktionen mit Luftsauerstoff zu verhindern und um feuchtigkeitsempfindliche Stoffe zu schützen. In Abbildung 4 ist ein Proben-träger mit einem Referenztiegel dargestellt.

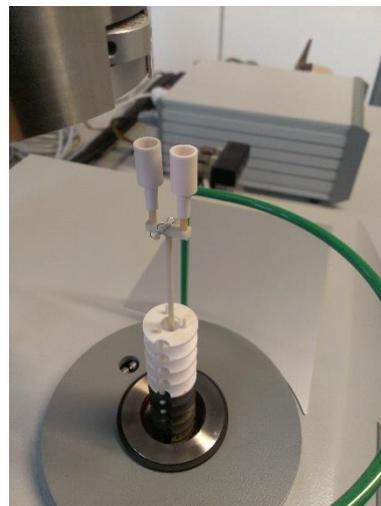


Abbildung 4: Probenhalter mit Referenztiegel einer SDTA/TG-Apparatur.

### II.1.3 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie<sup>[76]</sup> beruht auf der Grundlage, dass Molekülschwingungen und –rotationen durch Absorption infraroter Strahlung angeregt werden. So lassen sich funktionelle Gruppen charakteristischen Banden im IR-Spektrum zuordnen. Bei der Schwingungsanregung gehen die Moleküle vom Grundzustand  $v = 0$  in den ersten angeregten Zustand  $v = 1$  über. Hier treten Grund-, Eigen- und Normalschwingungen auf, diese liegen üblicherweise in einem Wellenzahlbereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Anzahl der Grundschnwingungen können aus den Schwingungsfreiheitsgraden eines Moleküls berechnet werden. Lineare Moleküle besitzen  $n = 3 \cdot N - 5$  Freiheitsgrade, für nichtlineare Moleküle gilt  $n = 3 \cdot N - 6$ , wobei  $N$  die Zahl der Atome angibt.

Es kann bei den Grundschnwingungen zwischen symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen  $\nu$  und Deformationsschnwingungen  $\delta$  unterschieden werden. Im ersten Fall ändert sich die Bindungslänge, im zweiten Fall der Bindungswinkel in einem Molekül.

Molekülschnwingungen sind dann IR-aktiv, wenn die Schnwingung eine Änderung des Dipolmomentes hervorruft. Dies führt im Umkehrschluss dazu, dass funktionelle Gruppen mit starker Polarität besonders intensive Banden im Spektrum hervorgerufen. Im Gegenzug können Schnwingungen, die aufgrund der fehlenden Dipolmomentänderung IR-verboten sind, über die Ramanspektroskopie<sup>[76]</sup> detektiert werden.

Ein Ramanspektrum ist im Gegensatz zum IR-Spektrum kein Absorptions-, sondern ein Emissionsspektrum, da bei der Ramanspektroskopie die Schwingungsanregung indirekt stattfindet. Es erfolgt eine Wechselwirkung zwischen dem eingestrahlten monochromatischen Licht und der Elektronenhülle eines Atoms, indem ein Teil des Lichtes an Elektronen inelastisch gestreut wird, wobei die im Molekül verbleibende Energie eine Schwingung anregt. Da jedoch ein großer Teil der Strahlung keine Wechselwirkung mit der Probe eingeht und ein weiterer Teil elastisch gestreut wird, ist die eigentliche Ramanstrahlung relativ schwach. Es ist möglich, durch Auswahlregeln, die die Symmetrie eines Moleküls betreffen, die IR- und Ramanaktivität vorherzusagen. Schwingungen, bei denen das Symmetriezentrum nicht verloren geht, sind nicht IR-aktiv, tauchen dafür aber im Ramanspektrum auf. Umgekehrt gilt das Alternativ-Verbot und antisymmetrische Schwingungen sind im Raman-Spektrum nicht sichtbar, im IR-Spektrum jedoch schon.

Durch einfache Probenpräparation und schnelle Messung sowie großen Informationsgehalt des erhaltenen Spektrums ist die Infrarotspektroskopie eine beliebte Methode, um funktionelle Gruppen einer Verbindung zu bestimmen. Die Ramanspektroskopie kann zur Ergänzung herangezogen werden.

## III Praktischer Teil

### III.1 Verwendete Geräte, Computerprogramme und Chemikalien

#### III.1.1 Geräte

Tabelle 1: Verwendete Geräte.

Gerät	Typ	Hersteller
Blockthermostat	Gefran 800P	Liebisch Labortechnik, Deutschland
Einkristalldiffraktometer	APEX-II	Bruker, Karlsruhe, Deutschland
Einkristalldiffraktometer	D8 Venture	Bruker, Karlsruhe, Deutschland
Handschuh-Box	Unilab	Braun, Garching, Deutschland
IR-Spektrometer	Tensor 27	Bruker, Karlsruhe, Deutschland
Polarisationsmikroskop	Stemi 508	Zeiss, Göttingen, Deutschland
Pulverdiffraktometer	STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland
Raman-Spektrometer	SENTERRA	Bruker, Karlsruhe, Deutschland
Röhrenöfen	-	Eigenbau, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Deutschland
SDTA/TG	STA 409 PC Luxx	Netzsch, Selb, Deutschland
Temperaturregler	2416	Eurotherm, Limburg an der Lahn, Deutschland
Wärmeschrank	UNP 400	Memmert, Schwabach, Deutschland

#### III.1.2 Computerprogramme

Tabelle 2: Verwendete Computerprogramme.

Eingesetztes Programm	Beschreibung
APEX3 v2015.5-2 <sup>[77]</sup>	Programm zur Datenreduktion, Integration und Absorptionskorrektur
SHELXS-2013 <sup>[72]</sup>	Programm zur Strukturlösung aus Intensitätsdaten unter Verwendung von Direkten Methoden oder Pattersonmethoden
SHELXT-2013 <sup>[73]</sup>	Programm zur Strukturlösung aus Intensitätsdaten
SHELXL-2013 <sup>[72]</sup>	Programm zur Strukturverfeinerung mithilfe des „least square“-Verfahrens
Olex2 1.2.8 <sup>[78]</sup>	Oberfläche, auf der Strukturlösung und Strukturverfeinerung ausgeführt werden können
Diamond 4.1.3 <sup>[79]</sup>	Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen
STOE Win X-POW 2.20 <sup>[80]</sup>	Programm zur Auswertung und graphischen Darstellung von Pulverdiffraktogrammen
OriginPro 2016G <sup>[81]</sup>	Programm zur Erstellung von Diagrammen und Analyse wissenschaftlicher Daten
FindIt 1.9.6 <sup>[82]</sup>	Datenbankprogramm für Literaturdaten von Kristallstrukturen
Match! 1.11i <sup>[83]</sup>	Programm zum Vergleich von Pulverdiffraktometriedaten

## III.1.3 Chemikalien

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien.

Name	Reinheit	Hersteller
Amidoschwefelsäure	> 99,5 %	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Ammoniak (wasserfrei)	≥ 99,98 %	Air Liquide GmbH, Düsseldorf, Deutschland
Ammoniak-Lösung wässrig	≥ 25 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland
Ammoniumchlorid	≥ 99,5 %	Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz
Bariumhydroxid	95 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland
Cadmiumcarbonat	> 97 %	Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz
Calciumhydroxid	≥ 96,0 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland
Diethylether	p.a.	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Eisen(III)chlorid Hexahydrat	≥ 99 %	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Ethanol	p.a.	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Fluorschwefelsäure	dreifach destilliert	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland
Germanium(IV)oxid	99,98 %	abcr GmbH, Karlsruhe
Kaliumamidosulfat	-	Hergestellt im Arbeitskreis Wickleder
Kaliumhydroxid	p.a.	Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz
Kupfer(I)chlorid	≥ 97,0 %	Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz
Kupfer(II)chlorid	> 98 %	Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Deutschland
Mangan(II)fluorid	99 %	Strem Chemicals, Inc., Kehl, Deutschland
Methansulfonsäure	≥ 99,8 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland
Natriumhydroxid	p.a.	Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz
Oleum (65 % SO <sub>3</sub> )	-	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Phosphor(V)oxid	99 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland
Samarium(III)nitrat	-	Hergestellt im Arbeitskreis Wickleder
Silber(I)nitrat	≥ 99,8 %	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Terbium(III)nitrat Pentahydrat	-	Hergestellt im Arbeitskreis Wickleder
Zink(II)sulfat Heptahydrat	≥ 99,0 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland

## III.2 Präparative und apparative Methoden

### III.2.1 Duranglasampullen, PTFE-Röhrchen

Die meisten Reaktionen wurden in Duranglasampullen durchgeführt. Diese sind mit einer Verjüngung und einem Normschliff versehen, sodass sie an einer Abschmelzapparatur befestigt werden können. Unter Vakuum und Kühlung der Ampulle in flüssigem Stickstoff wurden diese mit einem Erdgas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen (vgl. Abbildung 5, links).

Für die Arbeiten in stark basischen Lösungen wurden aufgrund der nicht ausreichenden Inertheit der Duranglasampullen Röhrchen mit Schraubverschluss aus PTFE (Abbildung 5, rechts) verwendet. Der Schraubverschluss wurde mit PTFE-Dichtband versehen, um sowohl ein Entweichen als auch ein Eindringen von Gasen zu vermeiden.

Um das Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen zu ermöglichen, können beide Arten von Reaktionsgefäßen unter Schutzgas, zum Beispiel in einer Handschuhbox, befüllt werden.

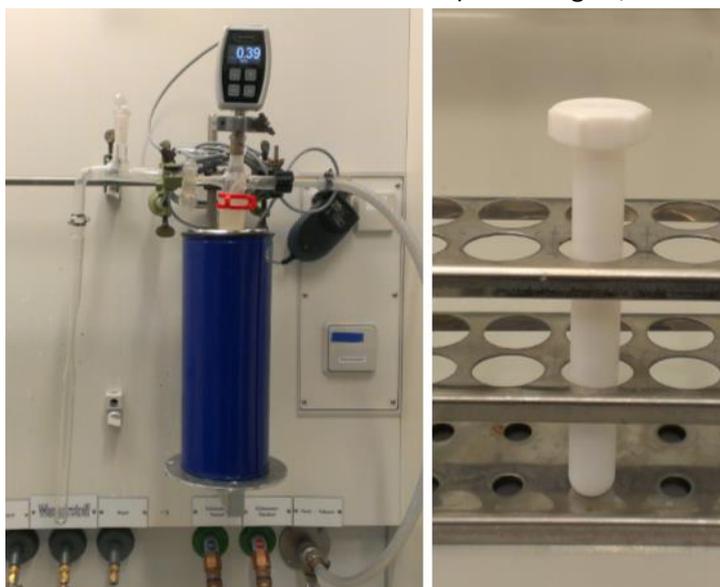


Abbildung 5: Links: Abschmelzapparatur mit Ampulle. Rechts: PTFE-Röhrchen.

### III.2.2 Gewinnung von flüssigem Ammoniak

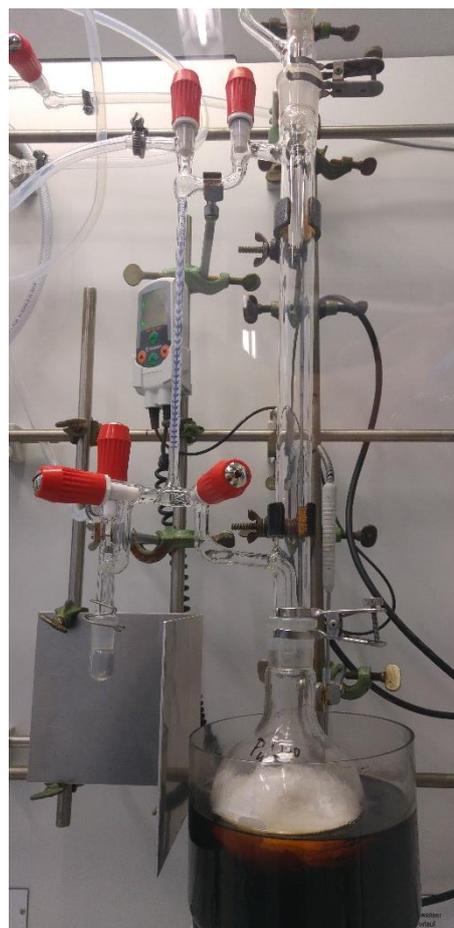
Um möglichst wasserfreies flüssiges Ammoniak zu erhalten, wurde eine Apparatur entwickelt, in der gasförmiges Ammoniak in einen Kolben geleitet, dort mithilfe eines Kältebades verflüssigt wird und daraus mit einer Pipette aufgezogen und in Ampullen überführt werden kann. Die Apparatur ist in Abbildung 6 gezeigt. Das Ammoniakgas wird gemeinsam mit Stickstoffgas durch zwei Gaswaschflaschen geleitet, wovon eine mit KOH-Plätzchen zum Entfernen von Restfeuchte gefüllt ist. Anschließend passiert der Gasstrom einen Kolben, der mit einer Kältemischung aus Ethanol und flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von etwa  $-40$  bis  $-50$  °C gekühlt wird, wo das Ammoniak verflüssigt wird. Dem Kolben angeschlossen sind zwei weitere Gaswaschflaschen, von denen eine verdünnte Essigsäure zur Neutralisation des überschüssigen Ammoniaks enthält.



Abbildung 6: Apparatur zur Gewinnung von flüssigem Ammoniak.

### III.2.3 Gewinnung von reinem $\text{SO}_3$

Das benötigte  $\text{SO}_3$  wurde mithilfe der in unserem Arbeitskreis von *David van Gerven* entwickelten Apparatur aus Abbildung 7 hergestellt. In einem 500 ml Kolben wird Phosphor(V)oxid vorgelegt, zu dem über einen Tropftrichter mit Oleum (65 %  $\text{SO}_3$ ) zugetropft wird. Bei einer Arbeitstemperatur des Ölbades von  $120\text{ }^\circ\text{C}$  reagieren die beiden Stoffe unter Bildung von gasförmigem  $\text{SO}_3$  und Phosphorsäure, wobei das  $\text{SO}_3$  aufgrund der hohen Temperatur entweicht und im Bürettenkörper (links im Bild) in flüssiger Form aufgefangen wird. Nun ist es möglich, eine Glasampulle am linken Schliff zu befestigen, zu evakuieren bzw. mit Schutzgas zu füllen und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff definierte Mengen  $\text{SO}_3$  hineinfließen zu lassen. Anschließend kann die Ampulle noch an der Apparatur mit einem Erdgas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen werden. Durch den Anschluss an eine Schlenkapparatur kann gewährleistet werden, dass die Apparatur nicht unter Überdruck steht und weder Sauerstoff noch Feuchtigkeit in die Ampulle gelangt.

Abbildung 7: Apparatur zur Gewinnung von reinem  $\text{SO}_3$ .

### III.2.4 Öfen und Blockthermostaten

Die Reaktionen in Duranglasampullen wurden entweder in Röhrenöfen (Abbildung 8, links oben) oder Blockthermostaten mit Sprengschutz (Abbildung 8, rechts oben) durchgeführt. Ein daran angeschlossener Temperaturregler (Abbildung 8, links unten) ermöglicht das Anlegen eines definierten Temperaturprofils mit Aufheiz-, Halte- und Abkühlphasen. Bei der Verwendung von PTFE-Röhrchen wurde ein Wärmeschrank (Abbildung 8, rechts unten) verwendet, der ebenso einem Temperaturprogramm unterzogen werden kann.

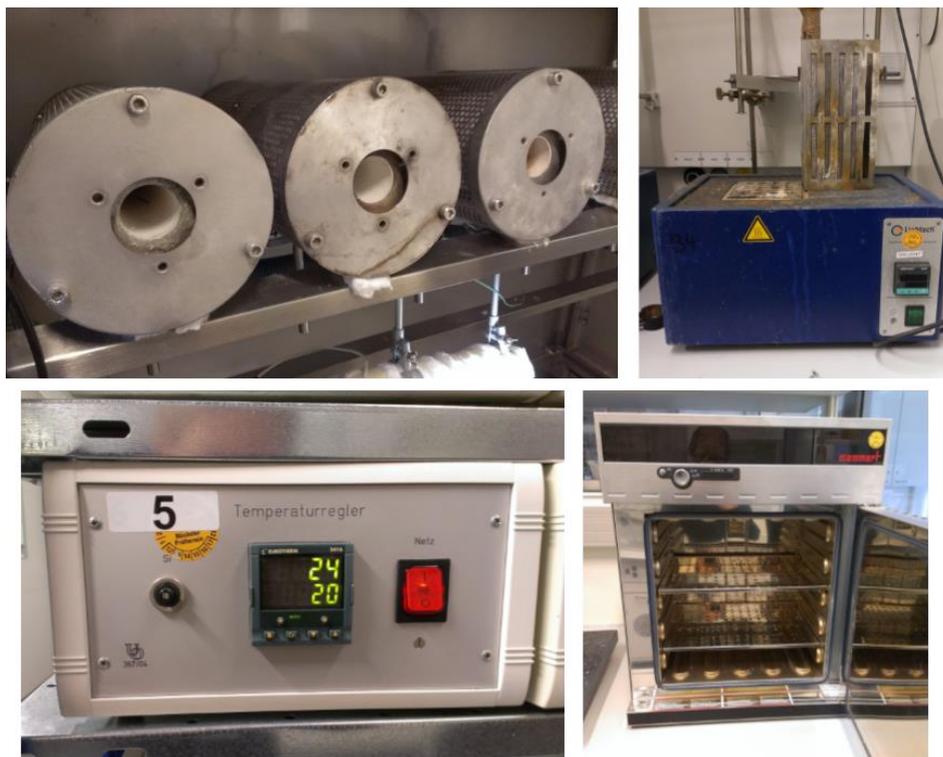


Abbildung 8: Links oben: Röhrenöfen. Links unten: Temperaturregler. Rechts oben: Blockthermostat mit Sprengschutz. Rechts unten: Programmierbarer Wärmeschrank.

### III.2.5 Handschuhbox

Eine Handschuhbox (Abbildung 9) wurde verwendet, wenn mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen hantiert wurde. Sie besteht aus einem großen Kasten mit Plexiglasfront, der mit einem Schutzgas wie beispielsweise Stickstoff oder Argon gefüllt ist. Chemikalien, Geräte und sonstiges Material können über Schleusen verschiedener Größe, die evakuiert und mit Schutzgas geflutet werden können, in die Handschuhbox eingebracht werden. Das Arbeiten im Inneren der Handschuhbox ist über feste Gummihandschuhe möglich, welche an die Front angebracht sind und die im Falle einer Beschädigung ausgewechselt werden können. Der Gasdruck in der Handschuhbox kann geregelt und während des Arbeitens angepasst werden. Üblicherweise herrscht ein geringer Überdruck in der Handschuhbox, der ein Eindringen von Luft bei einem Leck

verhindert. In und an der Handschuhbox können weitere Geräte, zum Beispiel ein Polarisationsmikroskop in der Frontscheibe, verbaut sein. Ebenso enthält eine Handschuhbox normalerweise ein Reinigungssystem, das eintretendes Schutzgas von Restfeuchtigkeit befreit.



Abbildung 9: Handschuhbox mit zwei Schleusen rechts am Boxenkörper.

## IV Ergebnisse

### IV.1 Salze der Amidoschwefelsäure und ihrer Derivate

Während die Amidosulfate ein mittlerweile recht breit erforschtes Gebiet darstellen, liegen im Bereich der deprotonierten Verbindungen, also der Imidosulfate mit dem Anion  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$  und der Nitridosulfate  $[\text{NSO}_3]^{3-}$ , bislang fast keine Erkenntnisse über die Strukturchemie dieser Verbindungen vor. Da die Anionen  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$  und  $[\text{NSO}_3]^{3-}$  isoelektronisch zu  $[\text{SO}_4]^{2-}$  und  $[\text{PO}_4]^{3-}$  sind, welche bereits sehr gut strukturchemisch bekannt sind, ist eine Überprüfung auf ähnliche strukturelle Eigenschaften wichtig und sinnvoll.

#### IV.1.1 Imidosulfate

##### IV.1.1.1 Synthese von $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ , $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ , $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ und $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Die Synthese der hier besprochenen Imidosulfate  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  und  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  erfolgte in PTFE-Röhrchen ( $d = 10 \text{ mm}$ ,  $l = 100 \text{ mm}$ ) mit Drehkappe, deren Gewinde zusätzlich mit PTFE-Dichtband umwickelt wurde. Alle Ansätze wurden in einem Wärmeschrank folgendem Temperaturprogramm unterworfen: Innerhalb von 12 h wurden die Edukte auf  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt, 24 h auf dieser Temperatur gehalten und anschließend über 120 h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Für die Darstellung von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  wurden 24 mg (0,25 mmol) Amidoschwefelsäure und 0,5 ml gesättigte Natronlauge ( $31,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in ein PTFE-Röhrchen gegeben und in einem Wärmeschrank nach dem oben beschriebenen Temperaturprogramm behandelt. Es wurden luftempfindliche farblose Kristallnadeln erhalten.  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  wurde aus einem Ansatz bestehend aus 24 mg (0,25 mmol) Amidoschwefelsäure und 0,5 ml gesättigter Kalilauge ( $20,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) erhalten. Die Edukte wurden in einem PTFE-Röhrchen im Wärmeschrank dem obigen Temperaturprogramm unterworfen, wobei sich luftempfindliche farblose Kristalle in Blockform bildeten. Für die Synthese von  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  wurden 24 mg (0,25 mmol) Amidoschwefelsäure, 86 mg (0,50 mmol)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und 0,5 ml gesättigte Natronlauge ( $31,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in ein PTFE-Röhrchen gegeben. Nachdem das oben beschriebene Temperaturprofil abgeschlossen war, konnten sehr luftempfindliche, farblose Blöcke erhalten werden.

Für die Darstellung von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  wurden 24 mg (0,25 mmol) Amidoschwefelsäure, 108 mg (0,375 mmol)  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  und 0,5 ml gesättigte Natronlauge ( $31,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in einem PTFE-Röhrchen dem beschriebenen Temperaturprofil unterzogen. Aus diesem Ansatz wurden feuchtigkeitsempfindliche, farblose Kristalle erhalten.

Die Kristalle aller genannten Verbindungen sind in Abbildung 10 gezeigt.

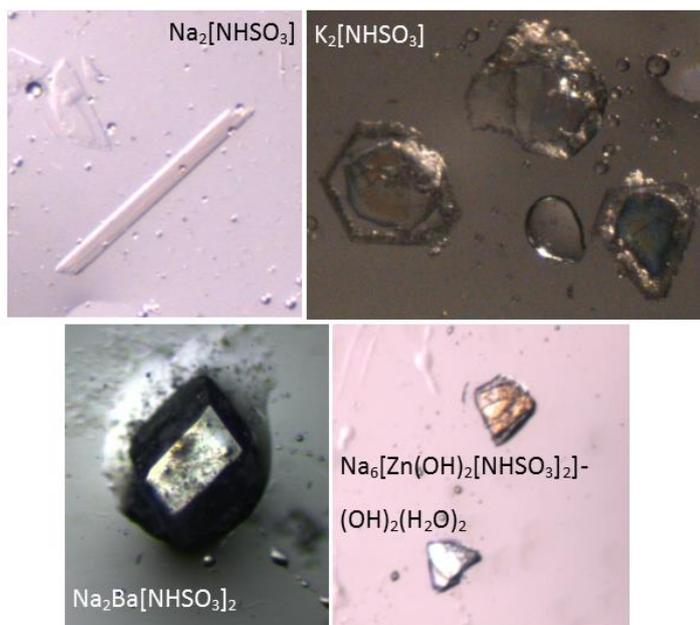


Abbildung 10: Lichtmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Imidosulfatkristalle.

#### IV.1.1.2 Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$

$\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pccn* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 4). Alle Atome liegen auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage 8e. Weitere wichtige kristallographische Daten und Güteparameter finden sich in Tabelle 33 im Anhang.

Tabelle 4: Ausgewählte kristallographische Daten von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ .

$\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$	$a = 811,93(2) \text{ pm}$	$b = 1667,64(5) \text{ pm}$	$c = 581,05(2) \text{ pm}$
orthorhombisch, <i>Pccn</i>			
CSD-Nr. 427714	$V = 786,75(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 8$	

In dieser Verbindung liegen zwei kristallographisch unterscheidbare  $\text{Na}^+$ -Ionen vor. Beide werden siebenfach von  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Ionen koordiniert, Na1 in Form eines stark verzerrten einfach überkappten trigonalen Prismas, Na2 in Form einer ebenfalls verzerrten pentagonalen Bipyramide. Die nächsten Abstände liegen im Bereich oberhalb von 348 pm. Na1 wird von insgesamt vier Imidosulfatanionen in Form eines  $[\text{NaO}_6\text{N}]$ -Polyeders koordiniert. Von den  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Ionen greifen drei chelatisierend an (Abbildung 11, links). Die Na-O-Abstände liegen mit 232,27(1) bis 288,58(2) pm im erwarteten Bereich<sup>[12b]</sup>, der Na-N-Abstand fügt sich mit 249,95(2) pm gut ein. An Na2 greifen fünf Imidosulfatanionen an, zwei davon zweizählig chelatisierend (Abbildung 11, rechts). Es ergibt sich ein  $[\text{NaO}_5\text{N}_2]$ -Polyeder mit Na-O-Abständen zwischen 236,66(1) und 253,72(1) pm, sowie Na-N-Abständen von 245,83(2) pm und 272,87(2) pm. Für Na2 ergeben sich für die Winkel in der

Äquatorialebene Abweichungen von bis zu  $15,8^\circ$  vom idealen Winkel ( $72^\circ$ ) einer pentagonalen Bipyramide. Der Winkel  $\angle O3-Na2-N1$  beträgt  $165,87(6)^\circ$  und weicht somit etwa  $14,13^\circ$  von idealen  $180^\circ$  ab.

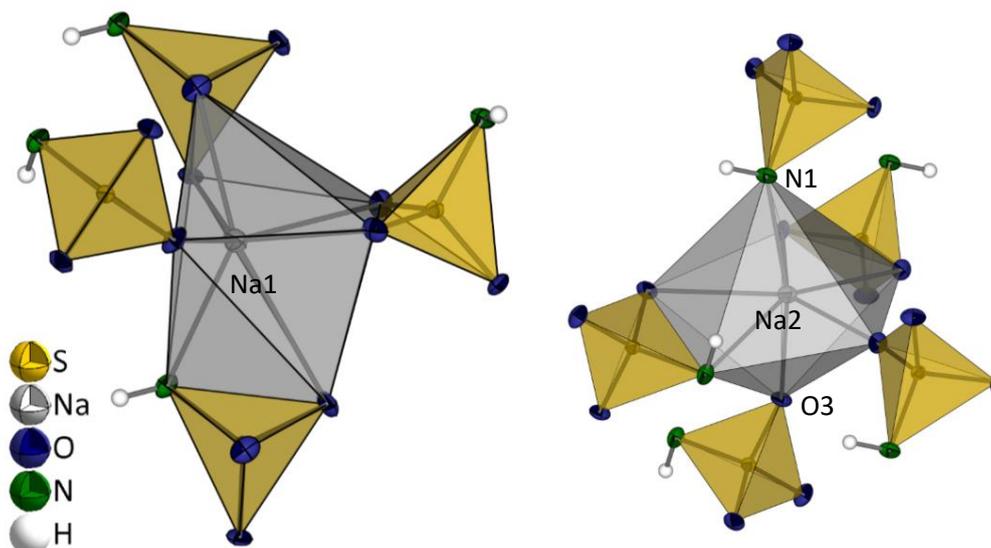


Abbildung 11: Umgebung von Na1 (links) und Na2 (rechts) in  $Na_2[NHSO_3]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Es gibt in der vorliegenden Verbindung ein kristallographisch unterscheidbares Imidosulfatanion  $[NHSO_3]^{2-}$ , welches ein leicht verzerrtes Tetraeder ausbildet (Abbildung 12). Die Verzerrung zeigt sich durch Tetraederwinkel  $\angle O-S-O$  von  $107,60(7)^\circ$  bis  $108,74(7)^\circ$  bzw.  $\angle O-S-N$  von  $106,41(7)^\circ$  bis  $112,72(7)^\circ$ , die maximale Abweichung vom idealen Tetraederwinkel beträgt damit  $3,3^\circ$ . Sie resultiert aus der langen S-N-Bindung mit  $156,76(1)$  pm ein, die gegenüber den S-O-Bindungen mit  $147,95(1)$  bis  $148,62(1)$  pm erwartungsgemäß größer ist. Das Proton des Anions konnte frei verfeinert werden, die röntgenographisch ermittelbare N-H-Bindungslänge beträgt  $88(4)$  pm.

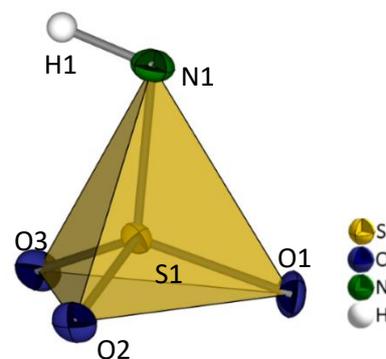


Abbildung 12: Darstellung des  $[NHSO_3]^{2-}$ -Tetraeders in  $Na_2[NHSO_3]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Kristallstruktur von  $Na_2[NHSO_3]$  zeigt wellenförmige Doppelschichten von Natriumkationen in der (010)-Ebene aus (Abbildung 13, links). Diese Schichten sind über die Koordination zwischen  $[NHSO_3]^{2-}$  und Na1 gemäß der *Niggli*-Formel  ${}^3_{\infty}\{Na1[NHSO_3]_{4/4}Na2[NHSO_3]_{5/5}\}$  dreidimensional miteinander verknüpft. Entlang der [001]-Achse bilden sich Kanäle, in deren Zentrum sich eine zweizählige Drehachse befindet (Abbildung 13, rechts).

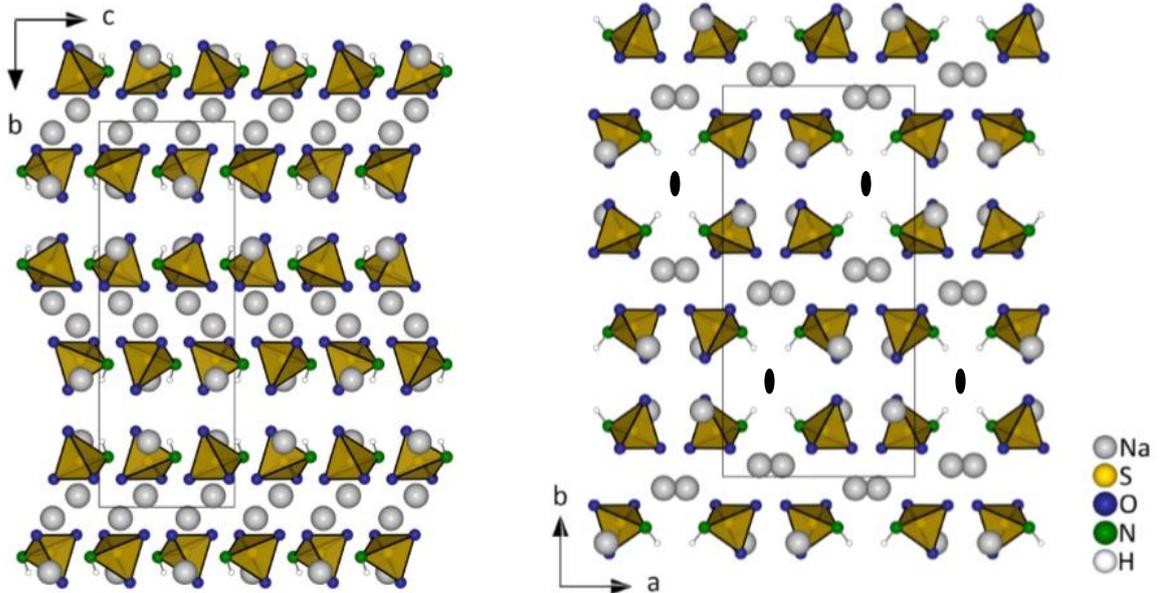


Abbildung 13: Links: Projektion auf die (100)-Ebene zur Darstellung der Doppelschichten von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ , rechts: Ansicht der (001)-Ebene mit Kanälen, die sich entlang [001] ausdehnen, und eingezeichneten Drehachsen.

Die Protonen der  $[\text{NHSO}_3]$ -Anionen weisen in diese Kanäle und bilden nach der Klassifizierung von Jeffrey<sup>[84]</sup> sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abbildung 14), welche sich durch einen D...A-Abstand von 318,4(2) bzw 350,4(2) pm und einen  $\angle\text{DHA}$ -Winkel von 88(3)° und 91(2)° auszeichnen (Tabelle 5).

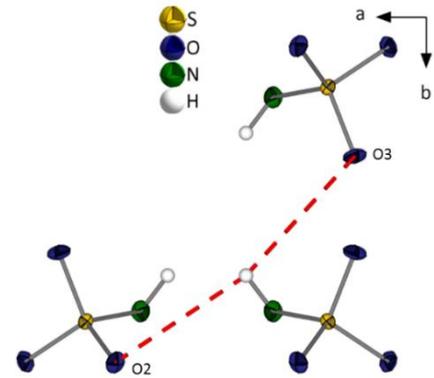


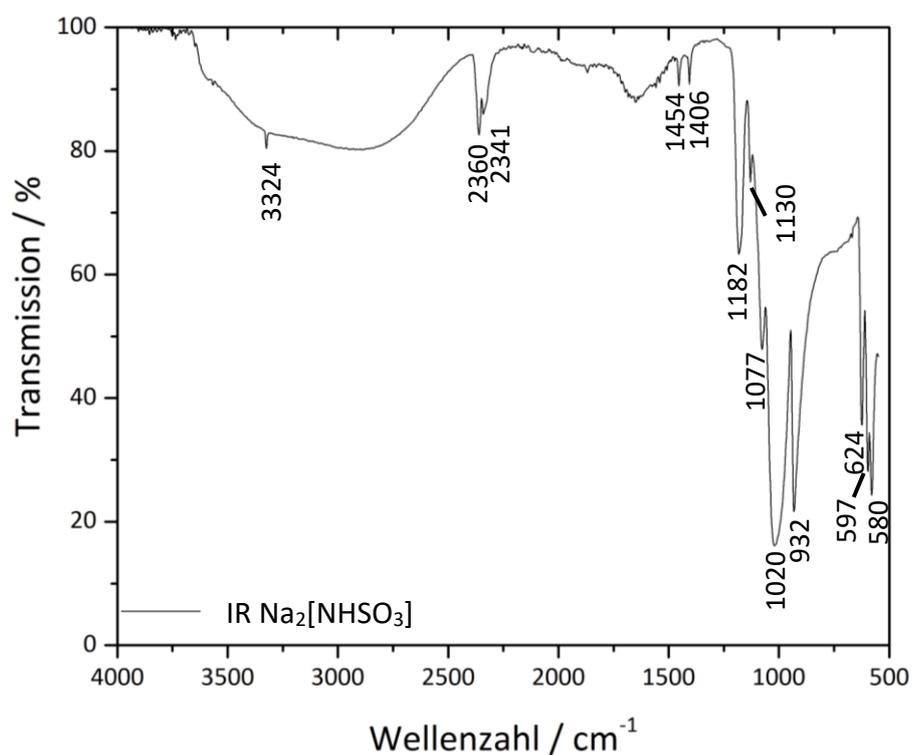
Abbildung 14: Wasserstoffbrückenbindungen (rot) in  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ .

D-H	A	D...A / pm	H...A / pm	$\angle\text{DHA} / ^\circ$
N1-H1	O2	318,4(2)	307,8(4)	88(3)
N1-H1	O3	350,4(2)	337,2(4)	91(2)

IV.1.1.2.1 IR-Spektrum von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ 

Das Infrarotspektrum von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  wurde bei Raumtemperatur mit der ATR-Methode auf einem TENSOR 27 Gerät zwischen  $500$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Zuordnung der Schwingungsbanden (Abbildung 15) erfolgte anhand der Literatur<sup>[8b, 76b, 85]</sup>. Sie sind in Tabelle 6 aufgeführt. Im Spektrum ist bei etwa  $3700 - 2500\text{ cm}^{-1}$  eine stark verbreiterte Bande sichtbar, die auf  $\text{OH}^-$ -Ionen aus anhaftender Mutterlauge zurück zu führen ist.

Abbildung 15: Infrarotspektrum von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ .Tabelle 6: Zuordnung der IR-Schwingungsbanden von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ .

Banden von $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$	Zuordnung
3324 (w)	$\nu_{\text{asym}}(\text{NH})$
2360 (w), 2341 (w)	$\nu_{\text{asym/sym}}(\text{NH})$
1454 (w), 1406 (w)	$\delta(\text{NH})$
1182 (m), 1130 (w)	$\nu_{\text{sym}}(\text{SO})$
1077 (m)	$\delta_{\text{sym}}(\text{SO})$
1020 (s)	$\nu(\text{SO})$
932 (s), 624 (m)	$\nu(\text{SN})$
597 (s), 580 (s)	$\nu(\text{SN}), \delta_{\text{asym}}(\text{SO})$

IV.1.1.3 Kristallstruktur von  $K_2[NHSO_3]$ 

$K_2[NHSO_3]$  kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma* und enthält vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wichtige kristallographische Daten der Verbindung finden sich in Tabelle 7, weitere kristallographische Daten und Güteparameter sind in Tabelle 33 im Anhang aufgeführt. Während die beiden Atome O2 und H1 auf der allgemeinen *Wyckoff*-Position *8d* liegen, befinden sich sowohl die Kationen als auch die übrigen Atome der Imidosulfatanionen auf der speziellen *Wyckoff*-Lage *4c* und damit auf einer Spiegelebene. Dadurch erscheint das Imidosulfatanion formal zweifach protoniert, für die Protonen H1 resultiert jedoch eine Besetzung von 0,5 und eine symmetriebedingte Fehlordnung über zwei Positionen.

Tabelle 7: Ausgewählte kristallographische Daten von  $K_2[NHSO_3]$ .

$K_2[NHSO_3]$	$a = 766,03(2) \text{ pm}$	$b = 569,82(2) \text{ pm}$	$c = 1017,57(3) \text{ pm}$
orthorhombisch, <i>Pnma</i>			
CSD-Nr. 428768	$V = 444,17(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 4$	

In  $K_2[NHSO_3]$  liegen zwei kristallographisch unterscheidbare  $K^+$ -Ionen – K1 und K2 – vor, wobei K1 von elf Atomen in Form eines  $[KO_9N_2]$ -Polyeders unregelmäßig koordiniert wird. Die neun koordinierenden Atome um K2 bilden einen unregelmäßigen  $[KO_6N_3]$ -Polyeder (Abbildung 16, rechts). Weitere K-O beziehungsweise K-N-Abstände sind erst über 400 pm zu sehen, das heißt diese sind nicht mehr an der Koordination der Kationen beteiligt. Abbildung 16 links zeigt die Koordination von K1, in der sowohl ein-, als auch zwei- und dreizählige Angriffe der insgesamt fünf koordinierenden Imidosulfatanionen auftreten. Die K-O-Abstände von 268,84(4) bis 316,26(6) pm liegen im erwarteten Bereich, wenn mit dem entsprechenden Amidosulfat  $K[NH_2SO_3]$  verglichen wird.<sup>[12c]</sup> Dies gilt ebenfalls für die K-N-Abstände mit 283,18(6) bis 319,94(3) pm.

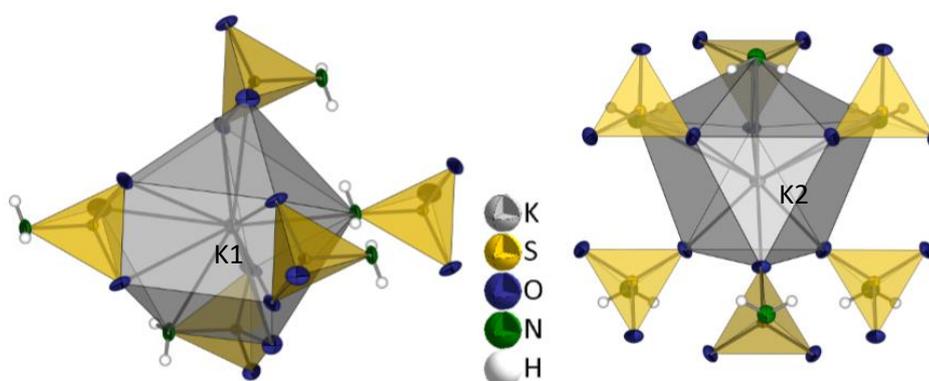


Abbildung 16: Koordinationsumgebung der Kaliumatome in  $K_2[NHSO_3]$ . Links die unregelmäßige Koordination um K1, rechts der Koordinationspolyeder um K2 (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das kristallographisch einzige unterscheidbare Imidosulfatanion  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ , welches als Tetraeder vorliegt (Abbildung 17), weist in  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  eine S-N-Bindung von 156,21(6) pm auf. Wie zu erwarten, sind die S-O-Bindungen (148,13(4) pm und 149,45(5) pm) etwas kürzer. Um die Verzerrung quantifizieren zu können, werden die Tetraederwinkel  $\angle\text{O-S-O}$  und  $\angle\text{O-S-N}$  herangezogen. Sie liegen bei 107,92(2) und 110,25(3)° beziehungsweise 109,25(2) und 112,25(3)° und weichen damit maximal 2,8° vom idealen Tetraederwinkel (109,47°) ab. Das Proton konnte frei verfeinert werden und der röntgenographisch ermittelbare N-H-Abstand beträgt 68(2) pm.

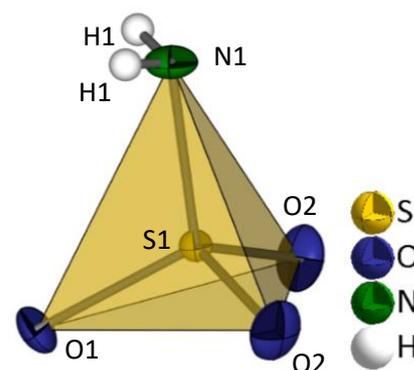


Abbildung 17: Darstellung des  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Tetraeders in  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ , Fehlordnung von H1 über zwei Positionen mit einer Besetzung von 0,5. (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Kristallstruktur von  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  zeigt eine Stapelung der Kaliumatome in  $[010]$ -Richtung (Abbildung 18). Dies gilt ebenso für die  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Anionen. Betrachtet man die  $(010)$ -Ebene, fallen die leicht gewellten Ketten der  $[\text{KO}_6\text{N}_3]$ -Polyeder auf (Abbildung 19), welche über je drei Sauerstoffatome flächenverknüpft werden. Über die Stickstoffatome der Koordinationspolyeder wiederum werden die Ketten untereinander in  $[010]$ - und  $[001]$ -Richtung zu Ringen verknüpft.

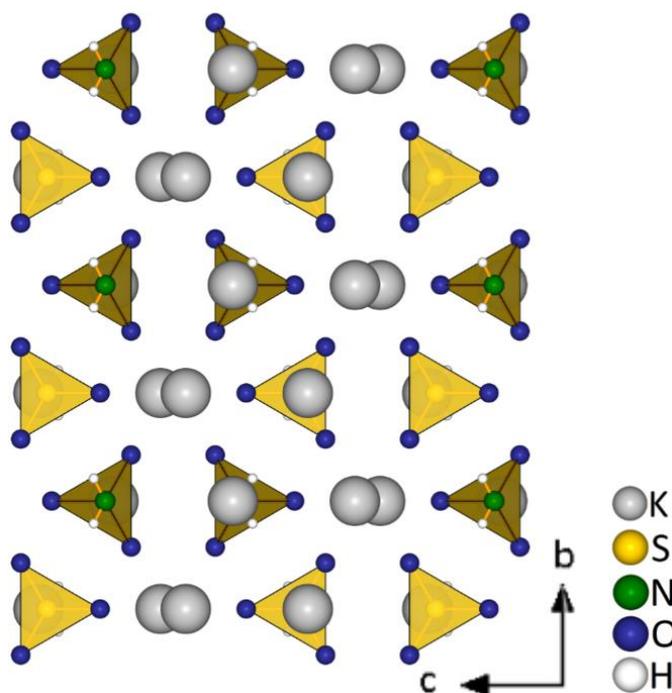


Abbildung 18: Ansicht der  $(100)$ -Ebene von  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  und die in  $[010]$  verlaufenden Stapel der Kationen und Anionen.

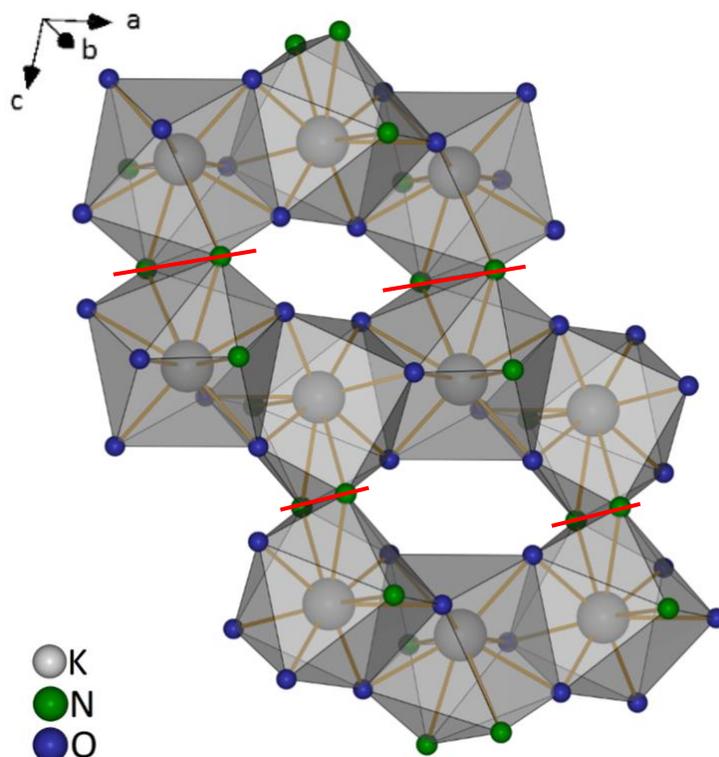


Abbildung 19: Darstellung der zu Ringen verknüpften gewellten Ketten der  $[KO_6N_3]$ -Polyeder in  $K_2[NHSO_3]$ . Die Kanten, über die die Ketten zu Ringen verknüpft werden, sind in rot hervorgehoben.

Folgend der Klassifikation von Jeffrey<sup>[84]</sup> bilden die Protonen der Anionen in dieser Verbindung lediglich schwache, gegabelte Wasserstoffbrücken aus (Abbildung 20). Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt etwa 370,6(7) b 381,5(5) pm, was für eine schwache Wasserstoffbrücke spricht, der Winkel  $\angle DHA$  mit  $136(2)^\circ$  und  $138(2)^\circ$  deutet allerdings auf eine stärkere Wechselwirkung hin (Tabelle 8).

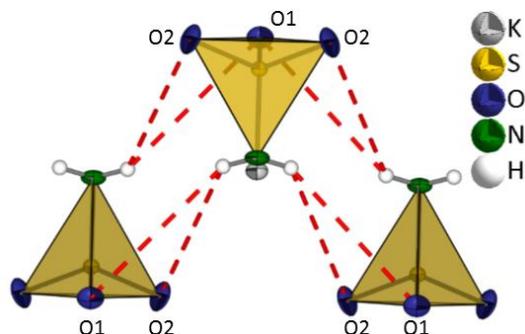


Abbildung 20: Wasserstoffbrücken (rot) in  $K_2[NHSO_3]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 8: Wasserstoffbrückenbindung in  $K_2[NHSO_3]$ .

D-H	A	D...A / pm	H...A / pm	$\angle DHA / ^\circ$
N1-H1	O2	370,6(7)	317,5(3)	136(2)
N1-H1	O1	381,5(5)	327,8(2)	138(2)

IV.1.1.4 Vergleich von  $K_2[NHSO_3]$  mit  $K_2[SO_4]$ 

$K_2[NHSO_3]$  ist isostrukturell zu  $K_2[SO_4]$ <sup>[86]</sup>.  $K_2[SO_4]$  wurde in der Raumgruppe  $Pm\bar{c}n$  gelöst und zur besseren Vergleichbarkeit mit der folgenden Matrix in  $Pnma$  transformiert:

$$(P, p) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Die Gitterkonstanten beider Verbindungen ähneln sich ( $K_2[SO_4]$ :  $a = 742.26$  pm,  $b = 572.24$  pm,  $c = 1000.00$  pm), wobei auffällt, dass die  $a$ -Achse in  $K_2[NHSO_3]$  verlängert ist ( $a = 766,03(2)$  pm), was an einem Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff im Sulfat- beziehungsweise Imidosulfat-tetraeder liegt (Abbildung 21). Werden die S-O-Bindungslängen verglichen, fallen leicht kürzere Bindungslängen im  $[SO_4]$ -Tetraeder auf (147,31 bis 148,51 pm) im Vergleich zum  $[NHSO_3]$ -Tetraeder (148,13(4) pm und 149,45(5) pm). Die Koordinationspolyeder um  $K^+$  in  $K_2[SO_4]$  gleichen denen in  $K_2[NHSO_3]$ ; K1 wird von einem  $[KO_{11}]$ -Polyeder mit ein-, zwei- und dreizählig angreifenden  $[SO_4]^{2-}$ -Anionen umgeben. K2 wird von einem  $[KO_9]$ -Polyeder umgeben (Abbildung 22). Die K-O-Abstände in  $K_2[SO_4]$  liegen zwischen 270,87 und 310,66 pm, in  $K_2[NHSO_3]$  können K-O-Abstände von 268,84(4) bis 316,26(6) pm gefunden werden.

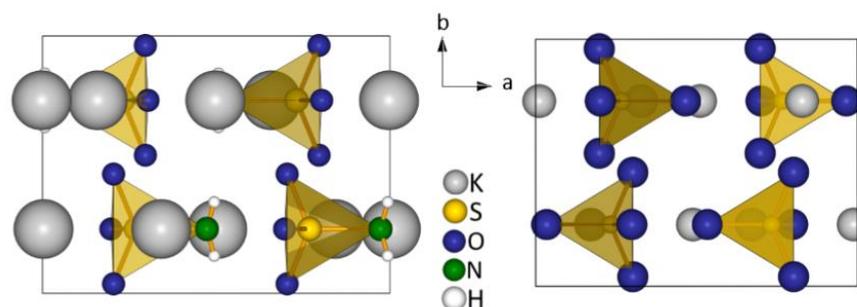


Abbildung 21: Vergleich zwischen  $K_2[NHSO_3]$  (links) und  $K_2[SO_4]$  (rechts) beim Blick auf die (001)-Ebene, zu sehen ist eine verlängerte  $a$ -Achse, die auf einen Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff zurück zu führen ist.

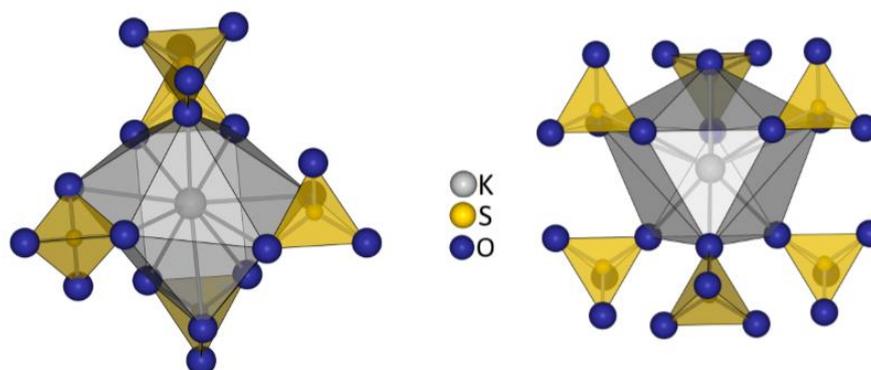


Abbildung 22: Koordinationsumgebung der Kaliumatome in  $K_2[SO_4]$ .

IV.1.1.5 Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ 

$\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. In Tabelle 9 sind wichtige kristallographische Daten aufgeführt. In Tabelle 33 im Anhang sind weitere kristallographische Daten und Güteparameter zu finden. Bis auf Barium, welches auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 4e liegt, besetzen alle Atome die allgemeine *Wyckoff*-Lage 8f.

Tabelle 9: Ausgewählte kristallographische Daten von  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ .

$\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$	$\alpha = 936,04(4)$ pm	$b = 588,33(2)$ pm	$c = 1385,49(6)$ pm
monoklin, $C2/c$		$\beta = 102,287(2)^\circ$	
CSD-Nr. 428728	$V = 745,51(5) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>	$Z = 4$	

Natrium wird in dieser Verbindung von fünf einzähnig angreifenden Imidosulfatanionen in Form einer trigonalen Bipyramide umgeben (Abbildung 23, links). Im resultierenden  $[\text{NaO}_4\text{N}]$ -Polyeder betragen die Na-O-Abstände 236,37(6) bis 242,34(6) pm, der Na-N-Abstand liegt bei 247,78(7) pm.

Im unregelmäßigen  $[\text{BaO}_8\text{N}_2]$ -Polyeder (Abbildung 23, rechts) werden die Ba-O-Abstände mit 276,00(5) bis 305,39(5) pm gemessen, der Ba-N-Abstand liegt mit 281,36(6) pm im gleichen Bereich. Die  $[\text{BaO}_8\text{N}_2]$ -Polyeder werden über sechs Imidosulfatanionen gemäß der *Niggli*-Formel  ${}^{2\infty}\{\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_{6/3}\}$  zweidimensional verknüpft.

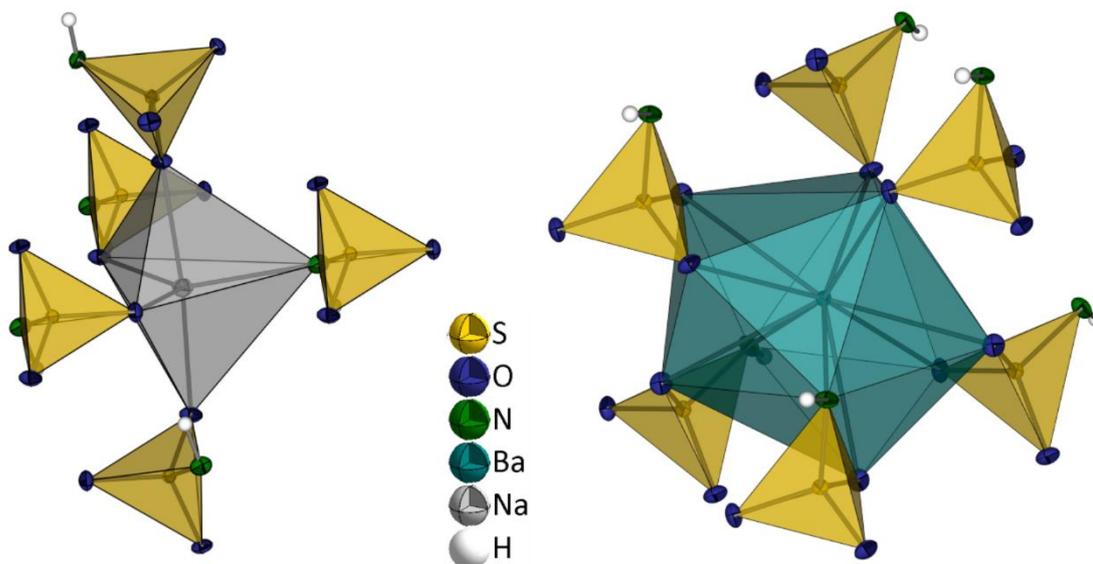


Abbildung 23: Links: Koordinationsumgebung mit fünf Imidosulfatanionen in Form einer trigonalen Bipyramide um Natrium. Rechts: unregelmäßige zehnfache Koordination von sechs Imidosulfatanionen um Barium in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Anion  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$  liegt als Tetraeder vor, es ergeben sich S-O-Bindungslängen von 148,15(5) bis 149,28(5) pm, wie erwartet ist die S-N-Bindung demgegenüber leicht verlängert und beträgt 156,01(6) pm, wodurch es zu einer leichten Verzerrung kommt (Abbildung 24). Diese Verzerrung manifestiert sich in Winkeln  $\angle\text{O-S-O}$  und  $\angle\text{O-S-N}$ , welche mit 105,18(3) bis 112,84(3)° bis zu 4,3° vom idealen Tetraederwinkel abweichen. In dieser Verbindung war es möglich, das Proton des Imidosulfatanions frei zu verfeinern. Es kann eine röntgenographisch ermittelbare Bindungslänge N-H von 87,7(2) pm angegeben werden.

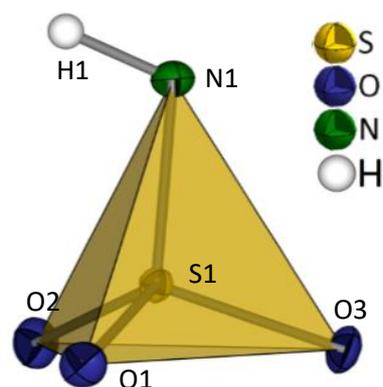


Abbildung 24: Darstellung des  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Tetraeders in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In der Struktur von  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  werden in der (001)-Ebene Schichten ausgebildet, in denen die Bariumionen pseudo-hexagonal angeordnet sind (Abbildung 25, links). Die Abstände der Bariumionen untereinander betragen 552,79(2) (viermal) und 588,33(2) pm (zweimal, entlang [010]). Die Schichten sind aufgrund von Inversionssymmetrie gegeneinander leicht verschoben. Um diese Bariumschichten sind Natriumkationen und Imidosulfatanionen ebenfalls schichtartig angeordnet. Für die Natriumatome gilt, dass die Atome innerhalb der Schichten hexagonal umeinander liegen und dass die Schichten mit Versatz zueinander liegen. Die Natriumionen haben innerhalb der Schichten zueinander die gleichen Abstände wie die Bariumionen, also 552,79(2) und 588,33(2) pm.

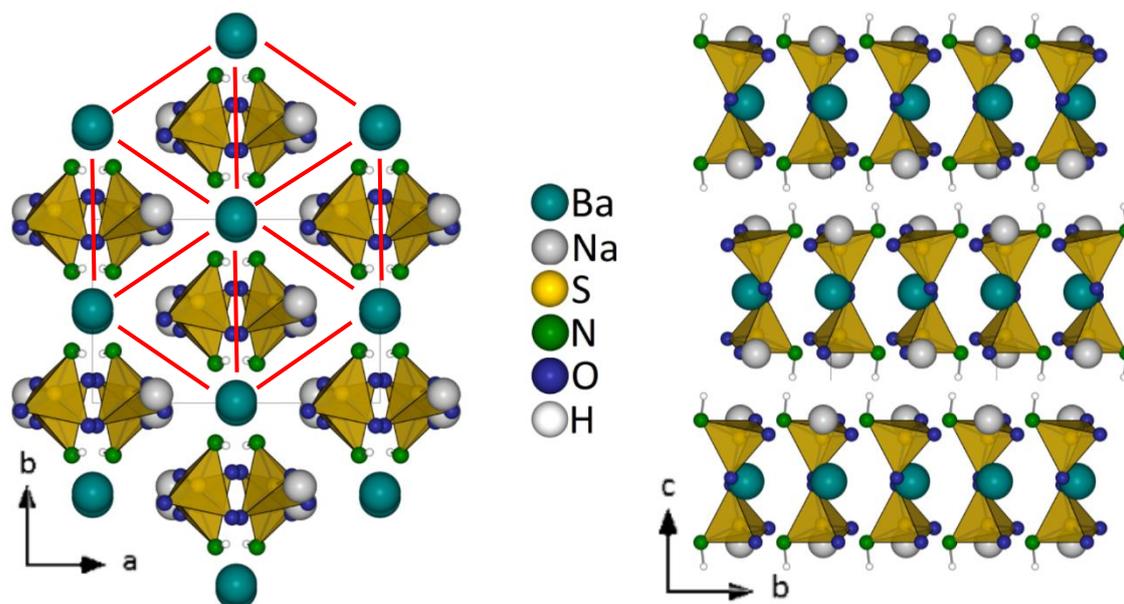


Abbildung 25: Links: Sicht auf (001) mit pseudo-hexagonal angeordneten Bariumkationen (rot hervorgehoben) in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . Rechts: Schichtstruktur von  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  aus [100]-Richtung mit Protonen in den Zwischenräumen.

Wie in Abbildung 25 rechts zu sehen, sind die Wasserstoffatome der komplexen Anionen in die Schichtzwischenräume ausgerichtet. Sie bilden Wasserstoffbrücken aus, die angesichts des langen Donor-Akzeptor-Abstandes von etwa 306,4(9) pm nach der Einteilung von Jeffrey<sup>[84]</sup> trotz des  $\angle$ DHA-Winkels von ungefähr 162(2)° als eher schwach bezeichnet werden müssen (Abbildung 26). In Tabelle 10 sind wichtige Angaben zur Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung dargestellt.

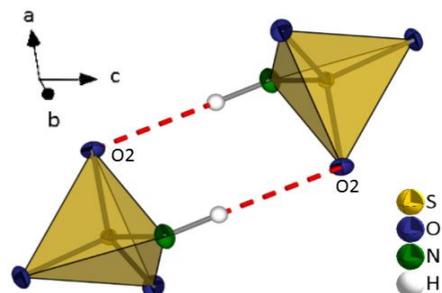


Abbildung 26: Wasserstoffbrückenbindungen (rot) in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 10: Angaben zur Wasserstoffbrückenbindung in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ .

D-H	A	D...A / pm	H...A / pm	$\angle$ DHA / °
N1-H1	O2	306,4(9)	221,6(2)	162(2)

Die Koordinationspolyeder um die Natriumatome sind dimerartig angeordnet (Abbildung 27), wobei die Verknüpfung über eine Kante zwischen zwei Sauerstoffatomen (jeweils O1) erfolgt. Im Zentrum der „Dimere“ befindet sich ein Inversionszentrum.

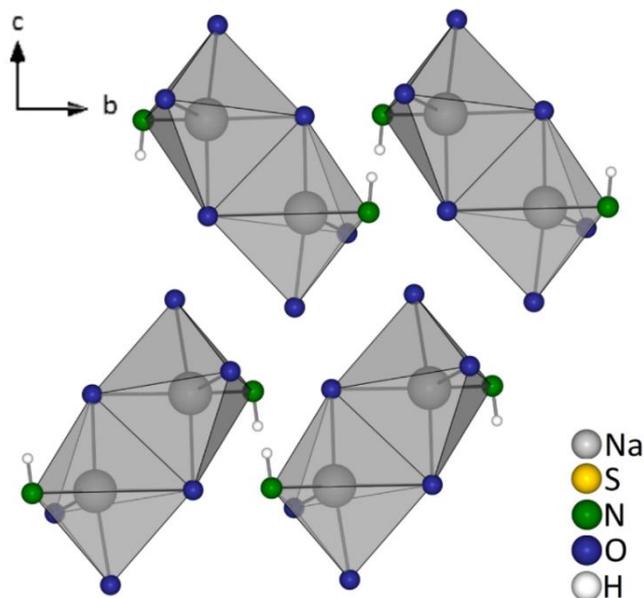


Abbildung 27:  $[\text{Na}_2\text{O}_6\text{N}_2]^-$ -„Dimere“ von  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  in der (100)-Ebene.

**IV.1.1.6 Kristallstruktur von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NH}\text{SO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$** 

$\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NH}\text{SO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/m$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Tabelle 11 finden sich ausgewählte kristallographische Daten der Verbindung. Im Anhang in Tabelle 33 sind ergänzende kristallographische Daten und Güteparameter gezeigt.

Tabelle 11: Ausgewählte kristallographische Daten von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NH}\text{SO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

$\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NH}\text{SO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$a = 1381,75(4) \text{ pm}$	$b = 989,80(3) \text{ pm}$	$c = 1196,67(6) \text{ pm}$
monoklin, $C2/m$	$\beta = 120,29(1)^\circ$		
CSD-Nr. 432176	$V = 1413,27(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 4$	

Da eine Vielzahl der Atome auf speziellen *Wyckoff*-Lagen liegt, sind alle Atome und ihre Zuordnung zu der jeweiligen *Wyckoff*-Lage in Tabelle 12 aufgeführt. In Abbildung 28 ist die asymmetrische Einheit mit der Benennung aller Atome gezeigt.

Tabelle 12: Zuordnung der Atome in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NH}\text{SO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , welche auf speziellen *Wyckoff*-Lagen liegen.

Atom	Spezielle <i>Wyckoff</i> -Lage	Allgemeine <i>Wyckoff</i> -Lage
Zn1, Na1, Na5, O1, O2, O3, H1A, H2, H3, H6A, H6B	$4i$	
Na3	$2b$	
Na4	$4f$	
Na6	$2a$	
O6	$2c$	
H5A	$2d$	
S1, N1, Na2, O11, O12, O13, O4, O5, H1, H4A, H4B, H5B		$8j$

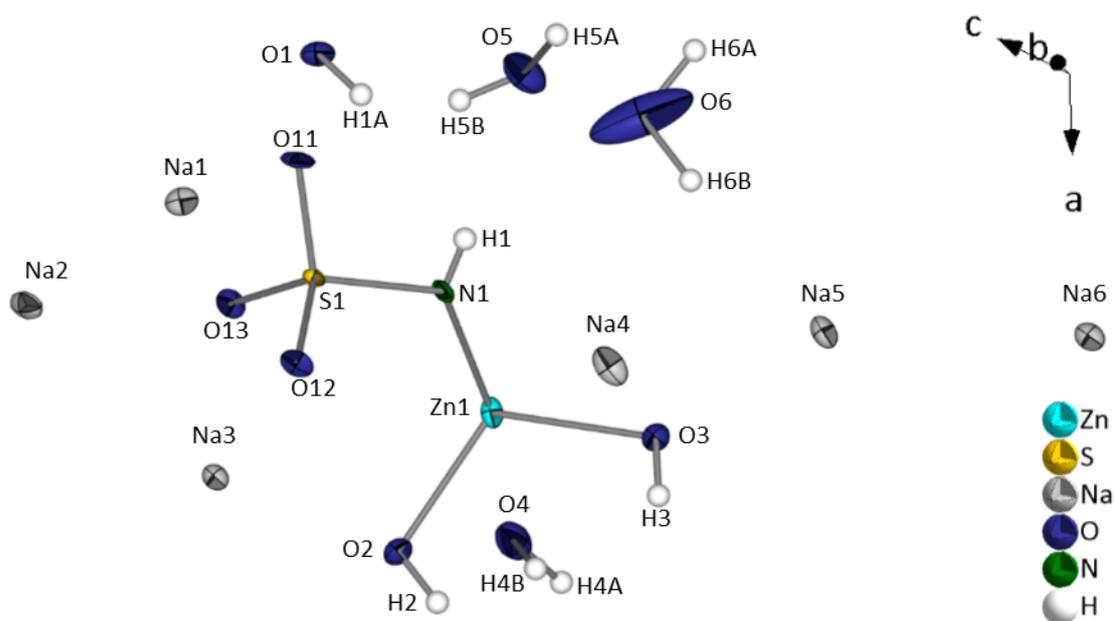


Abbildung 28: Asymmetrische Einheit mit Benennung aller Atome von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das kristallographisch einzige Zinkatom im komplexen  $[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2]^{4-}$ -Anion wird tetraedrisch von jeweils zwei Imidosulfatanionen und Hydroxidationen umgeben (Abbildung 29). Die Abstände des  $\text{Zn}^{2+}$ -Ions zu den Stickstoffatomen der  $\text{NHSO}_3^{2-}$ -Anionen betragen 201,2(2) pm, der Abstand Zn-O ist mit 195,1(2) bzw. 196,5(2) pm etwas kürzer. Mit den Tetraederwinkeln  $\angle\text{O-Zn-O}$  und  $\angle\text{O-Zn-N}$  von  $102,90(7)^\circ$  bis  $113,73(1)^\circ$  und somit einer maximalen Abweichung von  $6,6^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel kann von einem leicht verzerrten  $[\text{ZnO}_2\text{N}_2]$ -Tetraeder gesprochen werden. Die Protonen der zwei hier beteiligten Hydroxidationen konnten frei verfeinert werden und die röntgenographisch ermittelbaren Bindungslängen betragen für O2-H2 76(5) pm und für O3-H3 68(5) pm.

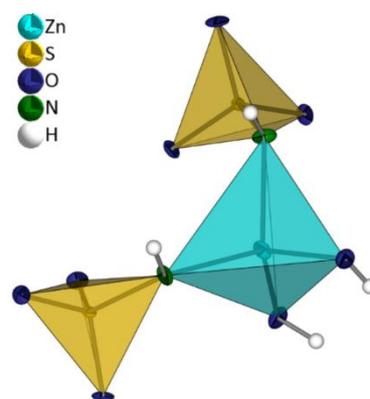


Abbildung 29: Koordination von Zn in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ebenfalls tetraedrisch aufgebaut ist das einzige kristallographisch unterscheidbare Imidosulfatanion dieser Verbindung (Abbildung 30). Die S-N-Bindungslänge beträgt 158,44(2) pm, die S-O-Bindungslängen schwanken zwischen 147,07(2) und 147,82(2) pm. Durch die längere S-N-Bindung gegenüber den S-O-Bindungen ist der Tetraeder lediglich sehr leicht verzerrt, was sich in einer Abweichung der Winkel  $\angle\text{O-S-O}$  und  $\angle\text{O-S-N}$  von maximal  $2,24^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel zeigt. Für das frei verfeinerte Wasserstoffatom kann eine röntgenographisch ermittelbare N-H-Bindungslänge von 67(3) pm angegeben werden.

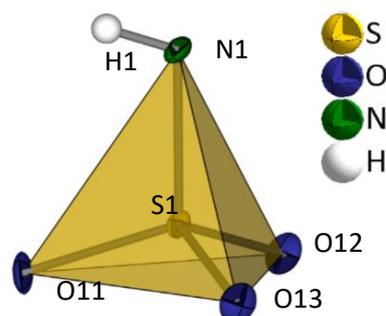


Abbildung 30: Darstellung des  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Tetraeders in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Kristallographisch können sechs Natriumatome unterschieden werden, wobei sich die Koordinationsumgebung für alle Natriumatome als mehr oder weniger stark verzerrter Oktaeder zeigt. Für Na1 bis Na3 und Na5 bis Na6 resultieren  $[\text{NaO}_6]$ -Polyeder, die Koordination um Na4 zeigt einen  $[\text{NaO}_4\text{N}_2]$ -Oktaeder (Abbildung 31), in Tabelle 13 sind die umgebenden Verbindungen aufgeführt. Die Na-O-Abstände liegen zwischen 230,0(3) und 290,5(3) pm. Die beiden vorhandenen Na-N-Abstände sind mit 255,14(2) pm gleich lang, da Na4 auf einem Inversionszentrum liegt. Die Oktaederwinkel weichen mit  $\angle\text{O-Na-O}$ -Werten zwischen  $72,89(4)^\circ$  bis  $111,95(7)^\circ$  und  $\angle\text{O-Na-N}$ -Werten von  $75,98(7)^\circ$  bis  $104,02(7)^\circ$  bis zu  $21,95^\circ$  von  $90^\circ$  ab.

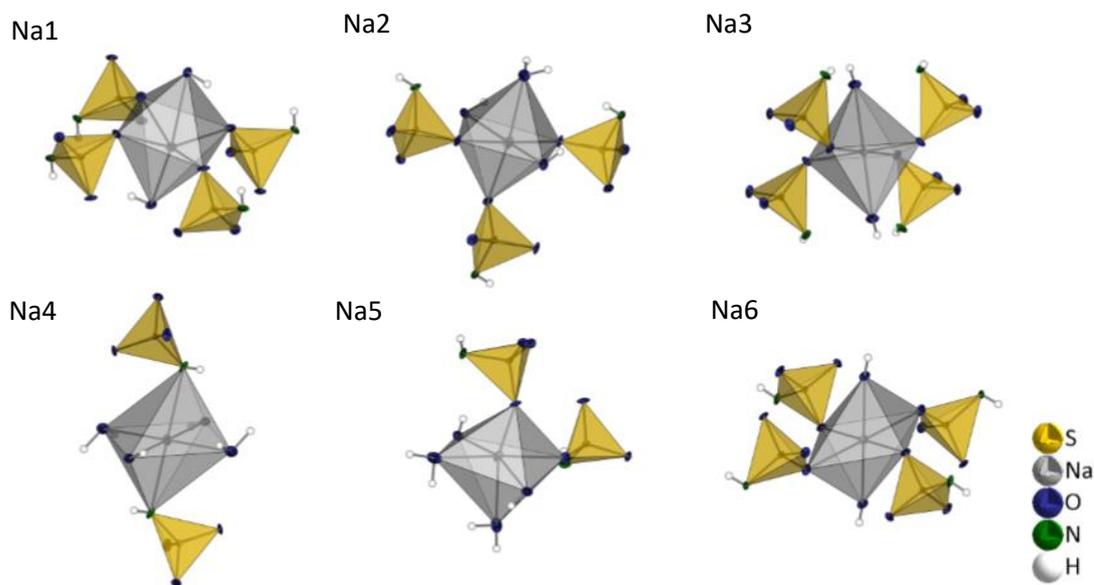
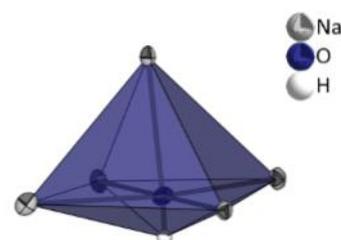
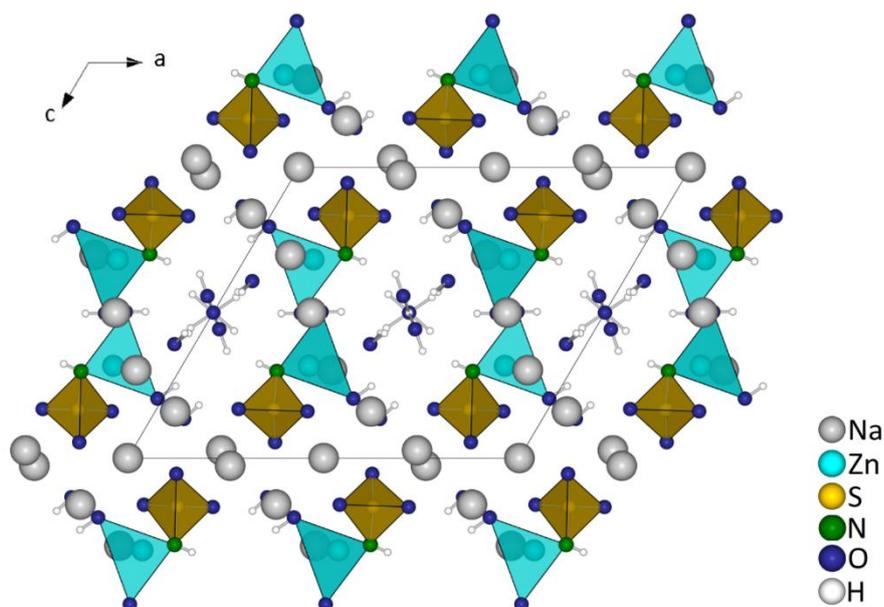


Abbildung 31: Koordination der kristallographisch unterscheidbaren Natriumatome in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 13: Koordinationsumgebungen der verschiedenen Natriumatome in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Zentralteilchen	$[\text{NHSO}_3]^{2-}$	$\text{OH}^-$
Na1	viermal	zweimal
Na2	dreimal	dreimal
Na3	viermal	zweimal
Na4	zweimal	viermal
Na5	zweimal	viermal
Na6	viermal	zweimal

Die Umgebung von O1 weist einen  $[\text{OHNa}_5]$ -Polyeder auf, wobei die Natriumkationen in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide um das Sauerstoffatom liegen. Das frei verfeinerte Wasserstoffatom dieses Hydroxid-anions vervollständigt die Koordinationsumgebung zu einem durch das Wasserstoffatom stark verzerrten Oktaeder (Abbildung 32). Der röntgenographisch ermittelbare Abstand O-H beträgt 70(4) pm. Blickt man auf die (010)-Ebene, fallen Kanäle in [010]-Richtung auf, in denen sich lediglich Kristallwassermoleküle und Hydroxid-anionen befinden (Abbildung 33, links). In dieser Ansicht zeigt sich ebenfalls eine deckungsgleiche Stapelung der Imidosulfatanionen in [010]-Richtung.

Abbildung 32: Umgebung von O1 in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  in Form einer verzerrten quadratischen Bipyramide (Ellipsoiden-Darstellung mit 75%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).Abbildung 33: Darstellung der Kanäle entlang [010] in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , die Wasser und Hydroxidionen enthalten.

Die in der Verbindung vorhandenen Wassermoleküle und Hydroxidionen sind zum Teil fehlgeordnet. Dies soll im Folgenden genauer betrachtet werden. Abbildung 34 zeigt die betreffenden isolierten Motive in ihrer genauen Lage innerhalb der Einheitszelle.

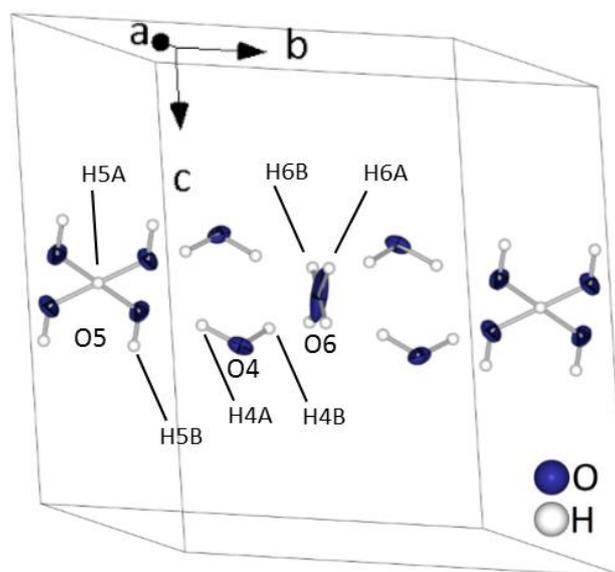


Abbildung 34: Darstellung der fehlgeordneten Wassermoleküle und Hydroxidionen in der Struktur von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Sauerstoffatom O4 bildet gemeinsam mit den umgebenden Protonen H4A und H4B, die über zwei Positionen fehlgeordnet sind und deren Besetzung jeweils 0,5 beträgt, ein Hydroxidion. Sowohl für das Sauerstoffatom O5, als auch für das zugehörige frei verfeinerte Proton H5B kann eine Fehlordnung über vier Positionen festgestellt werden. Die Besetzung beträgt in allen Fällen 0,5. Die röntgenographisch ermittelbare Bindungslänge O5-H5B beträgt 87(7) pm. Das Proton H5A, das zentral zwischen den fehlgeordneten Sauerstoff- und Wasserstoffatomen liegt, konnte ebenfalls frei verfeinert werden, woraus sich ein O5-H5A-Abstand von 121,4(3) pm röntgenographisch ermitteln lässt. Dies ist gegenüber reinem Wasser mit 95,7 pm<sup>[1]</sup> stark verlängert, was darauf hinweisen könnte, dass in diesem Motiv ein Wassermolekül realisiert wird, das um das Inversionszentrum, auf dem sich das Proton H5A befindet, rotiert. Durch die Schwankungen des zentralen Protons um den Mittelpunkt erscheint dieser aufgrund der gefundenen Elektronendichte als wahrscheinlichste Aufenthaltsposition. Eine Besetzung von 0,25, wie sie formal nötig wäre, ist nicht umsetzbar, weil eine zu geringe verbleibende Elektronendichte für das Sauerstoffatom und das Proton H5B resultieren würde, so dass diese Strukturverfeinerung nicht konvergierte. Theoretisch könnte dieses Strukturmotiv auch darauf hindeuten, dass zwei Wassermoleküle gleichzeitig realisiert werden, dieser Fall kann jedoch mit dem angenommenen Strukturmodell nicht in Einklang gebracht werden, da hier die beiden zentralen Protonen lediglich

einen maximalen Abstand von ungefähr 60 pm voneinander haben können.

Das Atom O6 ist von vier Wasserstoffatomen H6A und H6B umgeben, die symmetriebedingt jeweils über zwei Positionen fehlgeordnet und in beiden Fällen zu 0,5 besetzt sind, so dass sich formal ein Wassermolekül ergibt.

In der Kristallstruktur sind einige Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gegeben. Tabelle 14 listet diese auf, dort ist auch die Einstufung nach Jeffrey<sup>[84]</sup> aufgeführt. Zusammenfassend gilt, dass die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen im Rahmen von schwachen bis hin zu mäßig starken Wechselwirkungen liegen. Sie sind in Abbildung 35 gezeigt, wobei aus Übersichtsgründen unbeteiligte Ionen nicht gezeigt werden. Aufgrund der Fehlordnungen in den Wassermolekülen beziehungsweise Hydroxid-Ionen um O4, O5 und O6 gibt es zum Teil mehrere Möglichkeiten, wie die Wasserstoffbrücken ausgebildet werden können. Dadurch kommt es stellenweise zu gegabelten Wasserstoffbrücken, im Fall von H3 sogar zu einer vierfach aufgeteilten H-Brücke.

Tabelle 14: Angaben zu den Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

D-H	A	D...A / pm	H...A / pm	$\angle\text{DHA} / ^\circ$	Einteilung nach Jeffrey <sup>[84]</sup>
N1-H1	O5	340,58(4)	299,61(3)	123(4)	schwach
	O6	347,92(2)	292,29(3)	143(4)	schwach
O1-H1A	O4 (2x)	334,15(2)	307,23(3)	106(3)	schwach
O2-H2	O5 (2x)	344,28(5)	273,93(5)	152(8)	schwach
O3-H3	O5 (2x)	310,47(5)	247,71(6)	152(1)	mäßig stark
	O5 (2x)	350,56(5)	286,71(5)	155(9)	schwach
O4-H4A	O5	255,53(4)	166,74(4)	151(2)	mäßig stark
	O5	283,28(4)	191,48(4)	158(2)	mäßig stark
O4-H4B	O6	267,34(2)	171,07(3)	178(2)	mäßig stark
O5-H5B	O11	299,76(3)	221,52(5)	160(5)	mäßig stark
O6-H6A	N1 (2x)	347,92(2)	265,79(2)	142(5)	schwach
O6-H6B	O4 (2x)	267,34(2)	215,84(5)	112(5)	mäßig stark

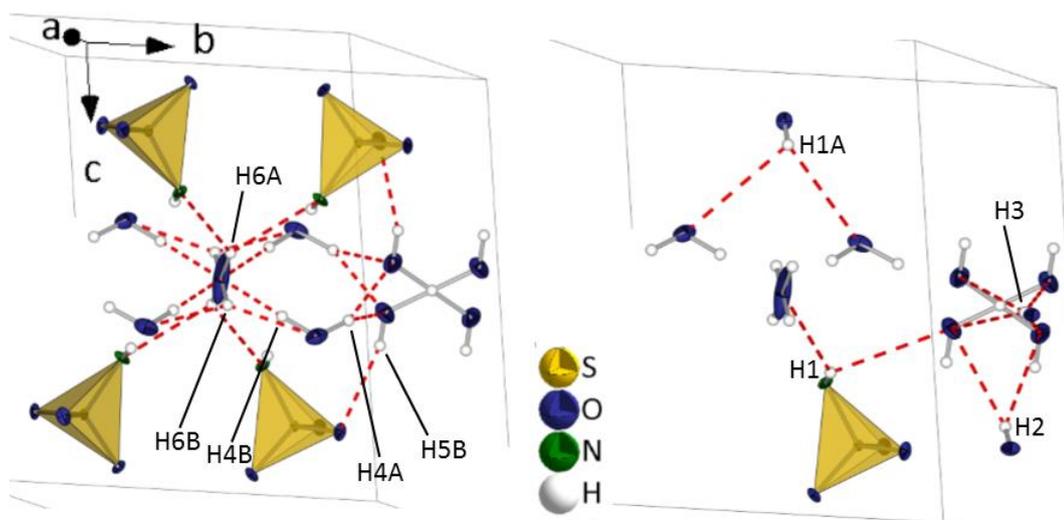


Abbildung 35: Wasserstoffbrückenbindungen (rot) in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

#### IV.1.1.7 Kurzzusammenfassung der Imidosulfate

Aus der Umsetzung von Amidoschwefelsäure mit verschiedenen Alkalilaugen und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  beziehungsweise  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  konnten Einkristalle der Verbindungen  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  und  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  erhalten und strukturell charakterisiert werden. Diesen Verbindungen gemein ist das Imidosulfatanion  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ , das leicht verzerrt tetraedrisch vorliegt. Die Verbindungen  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  und  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  zeigen Kanäle, die bei letzterer Verbindung mit Wasser- und Hydroxidmolekülen gefüllt sind.  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  zeigt Kationen- und Anionenstapel entlang der  $[010]$ -Richtung und die Polyeder um K2 bilden flächenverknüpfte, gewellte Ketten, die wiederum untereinander zu Ringen verknüpft sind. In der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  sind Doppelschichten in der  $(001)$ -Ebene sichtbar und die Bariumatome sind innerhalb dieser Schichten pseudohexagonal angeordnet. Während die Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  und  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  lediglich sehr schwach ausgeprägt sind, ergeben sich in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  eine Vielzahl von schwachen bis mäßig starken Wasserstoffbrücken.

Die Bindungslängen der  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Ionen in den vorgestellten Verbindungen werden in Tabelle 15 miteinander verglichen. Sie weichen nur geringfügig voneinander ab.

Tabelle 15: Vergleich der Bindungslängen im  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Ion.

	$\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$	$\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$	$\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$	$\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2]-$ $(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
S-N	156,76(1) pm	156,21(6) pm	156,01(6) pm	158,4(2) pm
S-O1	147,95(1) pm	149,45(5) pm	149,28(5) pm	147,09(2) pm
S-O2	148,61(1) pm	148,13(4) pm (2x)	149,02(5) pm	147,40(2) pm
S-O3	148,62(1) pm	-	148,18(5) pm	147,75(2) pm

### IV.1.2 Amidosulfate

In dieser Arbeit wurde versucht, weitere Imidosulfate darzustellen und dabei auf flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel und Edukt zurück zu greifen, um wässrige Lösungen zu umgehen und dennoch in anorganisch-basischem Milieu zu arbeiten. Aus diesen Umsetzungen konnten die beiden Verbindungen  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  und  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$  erhalten werden, das heißt, es hat keine Deprotonierung des  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$ -Ions stattgefunden.

#### IV.1.2.1 Synthese der Amidosulfate

Die hier diskutierten Amidosulfate wurden durch Reaktionen in abgeschmolzenen Duranglasampullen ( $d = 16 \text{ mm}$ ,  $l = 300 \text{ mm}$ ) erhalten. Die Ampullen wurden in einem Blockthermostaten einem definierten Temperaturprogramm unterworfen.

Die Synthese von  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  erfolgte, indem in einer Duranglasampulle zu 97 mg (1,0 mmol)  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  und 297 mg (3,00 mmol)  $\text{CuCl}$  3,0 ml flüssiges Ammoniak gegeben wurde. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurde die Ampulle evakuiert, abgeschmolzen und anschließend in einem Blockthermostat innerhalb von 24 h auf  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 48 h gehalten und im Anschluss über 120 h auf Raumtemperatur abgekühlt. In der Ampulle kristallisierten zwei verschiedene Verbindungen, die als tiefblaue, luftempfindliche beziehungsweise farblose Blöcke anfielen. Die tiefblauen, feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle (Abbildung 36) konnten nach dem Öffnen der Ampulle röntgenographisch untersucht werden, wohingegen die farblosen Kristalle beim Abkühlen der Ampulle, um sie gefahrlos öffnen zu können, eine Phasenumwandlung erfuhren und so nicht mehr einkristallin vorlagen.

$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$  wurde dargestellt, indem 97 mg (1,0 mmol)  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  zusammen mit 111 mg (1,50 mmol)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und 3,0 ml flüssigem Ammoniak in eine Duranglasampulle gegeben wurden. Die Ampulle wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert und abgeschmolzen. Im Anschluss erfolgte die Reaktion, indem die Ampulle folgendem Temperaturprogramm unterworfen wurde: Zunächst wurde innerhalb von 12 h auf  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt, anschließend wurde die Temperatur für 24 h gehalten und innerhalb von 150 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden luft- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose Kristalle erhalten (Abbildung 36).

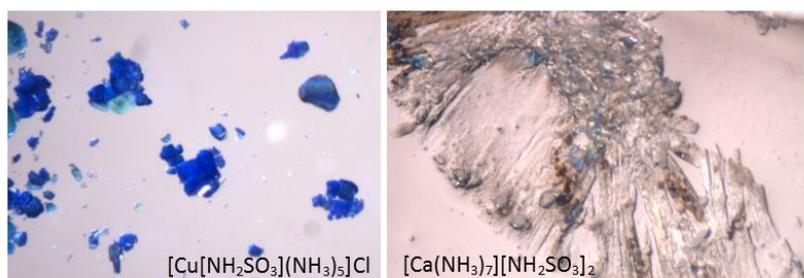


Abbildung 36: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Amidosulfatkristalle.

IV.1.2.2 Kristallstruktur von  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ 

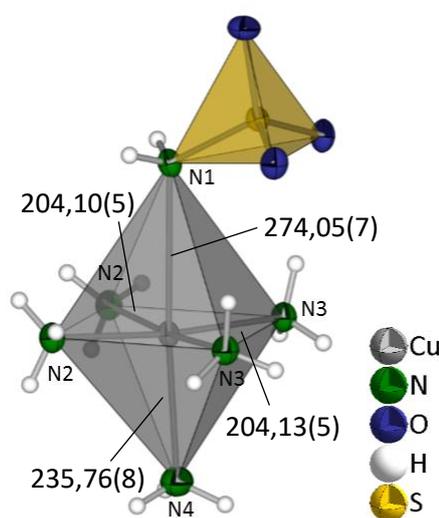
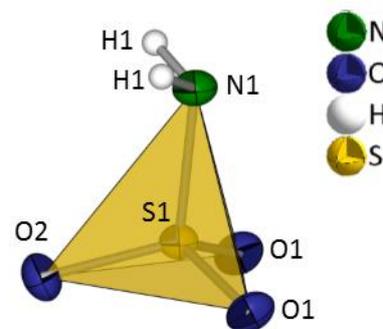
$[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pnma$  und enthält vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Tabelle 16 enthält ausgewählte kristallographische Daten, während in Tabelle 34 in Anhang weitere kristallographische Daten und Güteparameter zu finden sind. Die Atome Cu1, Cl1, S1, N1, N4, O2 und H4A liegen auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 4c, alle anderen Atome besetzen die allgemeine *Wyckoff*-Position 8d.

Tabelle 16: Ausgewählte kristallographische Daten von  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ .

$[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$	$a = 1322,78(3) \text{ pm}$	$b = 760,24(2) \text{ pm}$	$c = 1051,56(2) \text{ pm}$
orthorhombisch, $Pnma$			
CSD-Nr. 428563	$V = 1057,48(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 4$	

Das kristallographisch einzige Kupferkation in dieser Verbindung wird sechsfach von einem verzerrt-oktaedrischen  $[\text{CuN}_6]$ -Polyeder umgeben. Die Cu-N-Abstände variieren zwischen 204,10(5) und 274,05(7) pm, wobei der längste Abstand zu demjenigen Stickstoffatom ausgebildet wird, das dem komplexen Amidosulfatanion angehört. Die Winkel  $\angle\text{N-Cu-N}$  liegen bei 87,05(2)° bis 95,56(2)° und weichen mit maximal 5,56° nur sehr gering vom idealen Winkel bei 90° ab. Die restlichen fünf Koordinationsstellen sind mit Stickstoffatomen besetzt, die zu Ammoniakmolekülen gehören (Abbildung 37).

Das Amidosulfatanion,  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$ , ist von tetraedrischer Form mit S-O-Bindungslängen zwischen 146,12(6) pm und 146,38(4) pm sowie einer S-N-Bindungslänge von 164,99(7) pm (Abbildung 38). Die Tetraederwinkel  $\angle\text{O-S-O}$  und  $\angle\text{O-S-N}$  reichen von 104,82(2)° bis zu 112,59(3)° und weichen somit maximal 4,65° vom idealen Tetraederwinkel ab. Die beiden Protonen dieses Anions sind aufgrund der durch das Anion verlaufenden Spiegelebene kristallographisch nicht unterscheidbar. H1 konnte frei verfeinert werden, röntgenographisch lässt sich eine N-H-Bindungslänge von 85,7(1) pm ermitteln. In dieser Kristallstruktur sind drei Ammoniakmoleküle kristallographisch unterscheidbar. In diesen konnten alle Wasserstoffatome frei verfeinert werden und es ergeben sich

Abbildung 37: Oktaedrische Koordinationsumgebung von  $\text{Cu}^{2+}$  in  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ , Abstände in pm (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).Abbildung 38: Darstellung des  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$ -Tetraeders in  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

N-H-Bindungslängen zwischen 82,1(1) bis 87,4(1) pm. Die  $\angle$ H-N-H Winkel zeigen Werte von 106,7(1)° bis 110,9(1)° und weichen damit im Maximum nur 3,6° von 107,3°, dem Winkel in reinem Ammoniak, ab.<sup>[1]</sup>

Die Kristallstruktur ist aus dem kationischen Komplex  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]^+$  und dem Anion  $\text{Cl}^-$  aufgebaut. Betrachtet man die (001)-Ebene, können deckungsgleiche Stapelungen der kationischen Einheiten beobachtet werden, die Chloridionen liegen in den Lücken (Abbildung 39).

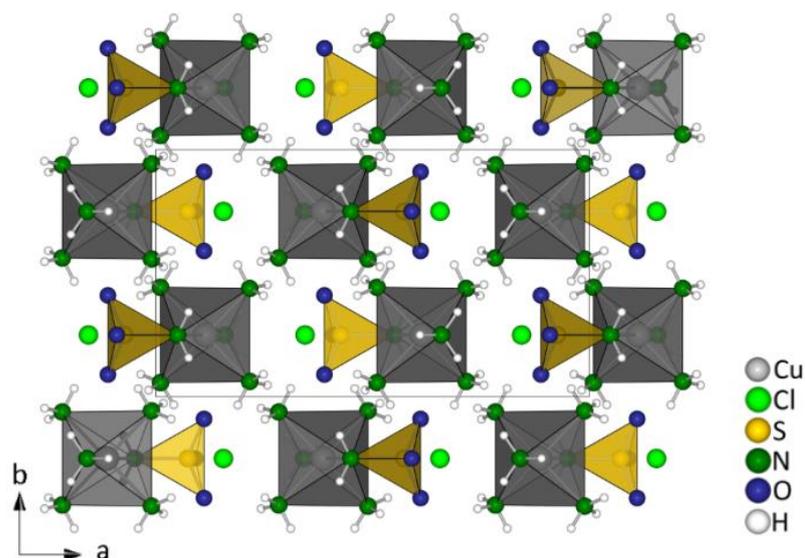


Abbildung 39: Blick auf die (001)-Ebene von  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ .

Auch in  $[100]$ -Richtung bilden sich Stapel der komplexen Kationen, in diesem Fall jedoch mit alternierender Ausrichtung der Amidosulfatgruppe, wodurch eine leichte Verschiebung der Stapel auftritt. In dieser Ansicht bilden die gestapelten Kationen eine Stäbchenpackung (Abbildung 40).

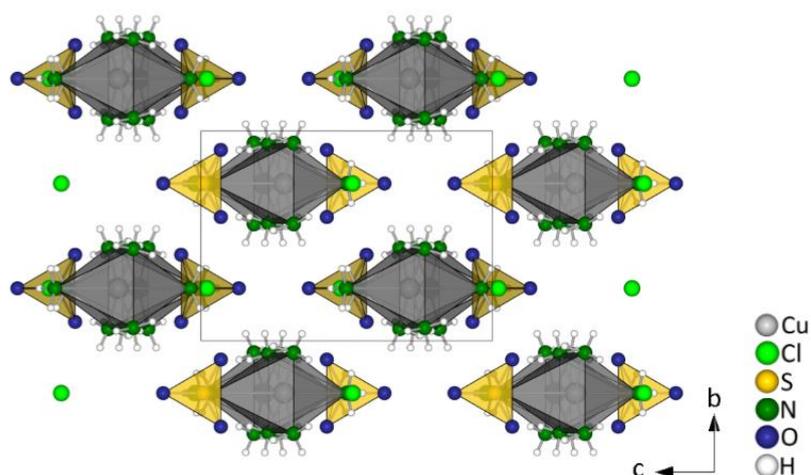


Abbildung 40: Stapel von  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]^+$ -Ionen entlang  $[100]$  in  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ .

Die Protonen der Amidosulfatgruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen O1 der komplexen Anionen auf. Der D-A-Abstand ist mit 292,60(5) pm mäßig lang, auch der  $\angle$ DHA-Winkel bestätigt die Klassifizierung als mäßig starke Wasserstoffbrücken nach Jeffrey<sup>[84]</sup>. Wichtige Abstände und Winkel dazu sind in Tabelle 17 dargestellt, in Abbildung 41 sind die Wasserstoffbrückenbindungen zu sehen, die entlang der [010]-Richtung die Stapel aus Abbildung 40 miteinander verknüpfen.

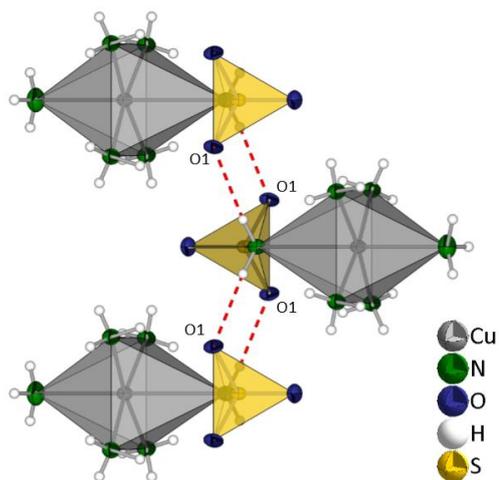


Abbildung 41: Wasserstoffbrückenbindungen (rot) in  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 17: Angaben zur Wasserstoffbrückenbindung in  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ .

D-H	A	D...A / pm	H...A / pm	$\angle$ DHA / °
N1-H1	O1	292,60(5)	208,17(1)	169(9)

### IV.1.2.3 Kristallstruktur von $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$

$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$  kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{3}$ . Jede Elementarzelle beinhaltet drei Formeleinheiten. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 18 aufgeführt. In Tabelle 34 im Anhang sind weitere kristallographische Daten und Güteparameter zu finden. Eines der zwei kristallographisch unterscheidbaren Calciumatome, Ca1, liegt auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 2d, dies trifft auch auf N3 zu, das einem Ammoniakmolekül angehört. Die beiden Atome Ca2 und N6 liegen auf der speziellen *Wyckoff*-Position 2c. Alle anderen Atome liegen auf der allgemeinen Lage 6g.

Tabelle 18: Ausgewählte kristallographische Daten von  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ .

$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$	$a = 1344,86(4) \text{ pm}$	$b = 1344,86(4) \text{ pm}$	$c = 743,70(2) \text{ pm}$
trigonal, $P\bar{3}$			
CSD-Nr. 428714	$V = 1164,88(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 3$	

In  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$  liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Calciumatome vor, die in beiden Fällen in Form eines einfach überkappten, trigonalen Prismas von Ammoniakmolekülen umgeben sind. Die Ca1-N-Abstände variieren von 254,26(5) über 254,55(8) bis zu 257,17(5) pm, wobei der kürzeste und der längste Abstand jeweils dreimal vorliegen (Abbildung 42). Die weiteren Abstände werden erst oberhalb von 300 pm beobachtet, weshalb sie nicht mehr in die Koordinationsumgebung einbezogen werden. Die Winkel  $\angle\text{N-Ca-N}$  liegen zwischen  $74,49(2)^\circ$  und  $116,39(8)^\circ$ .

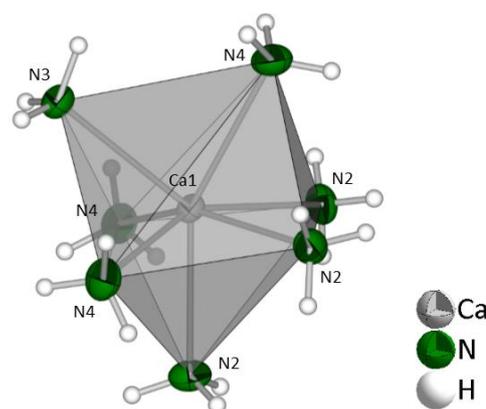


Abbildung 42: Koordination der Ammoniakmoleküle um Ca1 in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas in  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ca2 besitzt eine translationssymmetriebedingte Fehlordnung über zwei Positionen, die jeweils eine Besetzung von 0,5 aufweisen, die Besetzung von 0,5 gilt auch für alle sieben das Ca2 umgebenden Ammoniakmoleküle. Die Lagen der beiden Besetzungen samt ihrer Koordinationsumgebungen innerhalb der Elementarzelle sind in Abbildung 43 dargestellt. Für die Koordination gilt Ähnliches wie für Ca1. In diesem Fall gibt es jeweils drei Ca-N-Abstände mit 250,86(1) bzw. 255,04(1) pm und einen Ca-N-Abstand mit 262,3(2) pm. Die Winkel  $\angle\text{N-Ca-N}$  reichen von  $77,32(5)^\circ$  bis  $111,79(3)^\circ$ .

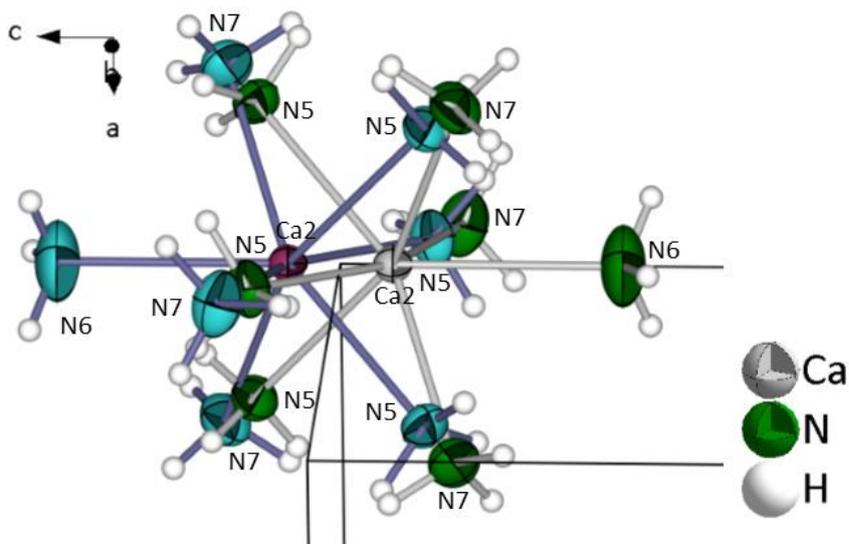


Abbildung 43: Fehlordnung von Ca2 und seiner Koordinationsumgebung in  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ , wobei die beiden Calciumlagen und die Abstände zu den jeweiligen umgebenden Ammoniakmolekülen in grau beziehungsweise violett dargestellt sind (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Amidosulfatanion  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$  ist tetraedrisch aufgebaut und weist S-O-Bindungslängen von 144,43(5) bis 145,77(6) pm auf. Die S-N-Bindungslänge ist demgegenüber etwas verlängert mit 164,03(5) pm, was in einem lediglich leicht verzerrten Tetraeder mit Tetraederwinkeln  $\angle\text{O-S-O}$  von 111,60(4) bis 112,99(4)° und

$\angle\text{O-S-N}$  im Bereich von 103,92(4) bis 109,47(3)° resultiert (Abbildung 44). Damit beträgt die maximale Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (109,47°) 5,55°.

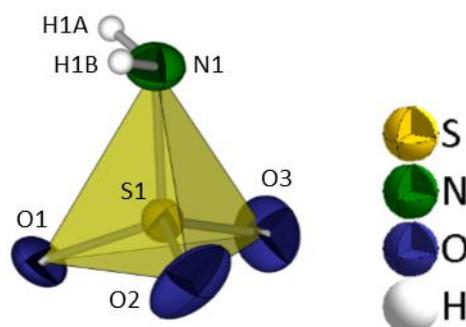
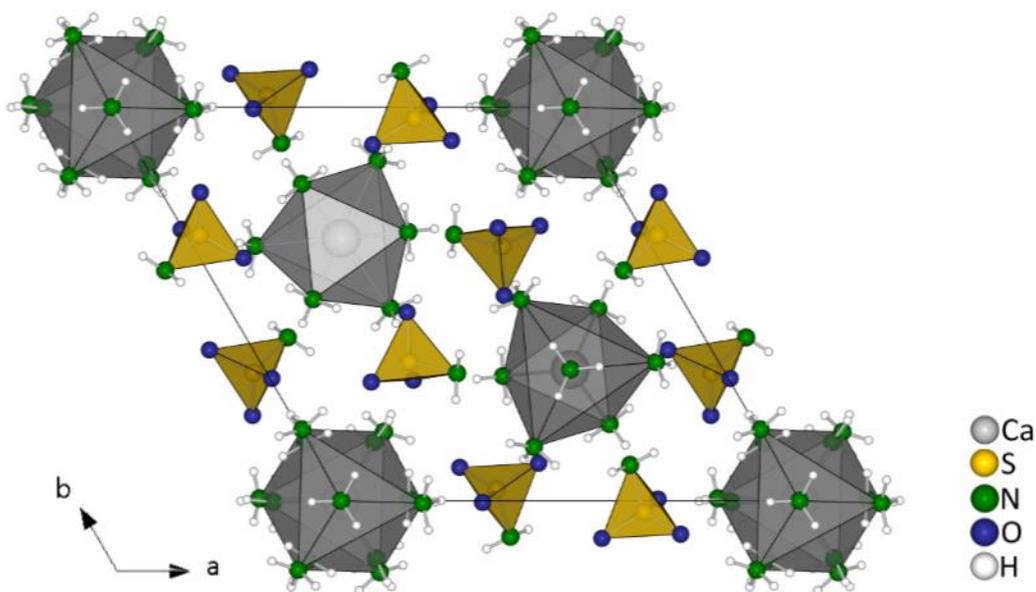


Abbildung 44: Darstellung des  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$ -Tetraeders in  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Es gibt keine Verknüpfung zwischen den verschiedenen Strukturelementen, die Kristallstruktur ist ionisch aufgebaut. Wird die (001)-Ebene der Kristallstruktur betrachtet, können Stapel der  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$ - und  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$ -Einheiten beobachtet werden, die als Packung beschrieben werden können. Die Calciumatome liegen auf dreizähligen Drehachsen, wobei die Atome Ca1 im Inneren der Elementarzelle auf den Koordinaten  $(2/3 \ 1/3 \ 0,13268(2))$  liegen, während die Ca2-Atome auf der Kante der Elementarzelle angeordnet sind (Abbildung 45). Die Amidosulfattetraeder sind nicht in die Koordination der Kationen einbezogen und erscheinen in dieser Ansicht so, dass jeweils sechs Stück gleichmäßig um einen  $[\text{CaN}_7]$ -Polyeder liegen und diese räumlich voneinander trennen. Eine Überstruktur, die die Fehlordnung des Ca2-Kations auflösen könnte, ist nicht zu beobachten.

Abbildung 45: Projektion auf die (001)-Ebene in  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ .

#### IV.1.2.4 Kurzzusammenfassung der Amidosulfate

In diesem Kapitel wurden zwei neue komplexe Amidosulfate vorgestellt. Beide Verbindungen sind aus Reaktionen, die in flüssigem Ammoniak durchgeführt wurden, entstanden und enthalten Ammoniakmoleküle, die die Kationen koordinieren. Die Eigenschaften von Ammoniak, besonders die Wirkung als wasserfreie Base und damit verbunden die Vermeidung der Fällung schwerlöslicher Hydroxide ließen darauf hoffen, die starke Amidoschwefelsäure deprotonieren zu können. Die Nitridosulfate  $\text{Ag}_3[\text{NSO}_3] \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_3[\text{NSO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_3[\text{NSO}_3] \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden bereits in der Vergangenheit in ammoniakalischer Lösung dargestellt.<sup>[8a, 87]</sup>

Sowohl  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  als auch  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$  sind als kationische Komplexe aufgebaut, wobei sich für  $\text{Cu}^{2+}$  als Koordinationsumgebung ein typisches Oktaeder zeigt, während  $\text{Ca}^{2+}$  von sieben Ammoniakmolekülen einfach überkappt oktaedrisch koordiniert wird. In beiden Kristallstrukturen bilden sich Stapel, die dicht gepackt sind.

## IV.2 Salze der Methansulfonsäure

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, zwei neue, isotype Seltenerdmetansulfonate zu synthetisieren,  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ . Diese sind als Salpetersäure-Addukte bisher die einzigen Vertreter in dieser Substanzklasse, weisen aber strukturelle Ähnlichkeiten mit dem wasserfreien  $\text{Nd}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$  auf, das von *Wickleder* dargestellt werden konnte und welches ebenfalls Schichten in der (001)-Ebene aufweist.<sup>[88]</sup>

### IV.2.1 Synthese der Methansulfonate

Die Synthese der hier besprochenen Methansulfonate erfolgte in Duranglasampullen ( $d = 16 \text{ mm}$ ,  $l = 200 \text{ mm}$ ), die mit den Edukten befüllt, unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert und abgeschmolzen wurden. Die Ampullen wurden im Anschluss in einem Blockthermostaten zunächst über 5 h auf  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt, bei dieser Temperatur 24 h gehalten und danach in einem Zeitraum von 120 h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden in beiden Ansätzen farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle erhalten (Abbildung 46).

Als Edukte wurden für  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  336 mg (1,00 mmol)  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  und 2,0 ml Methansulfonsäure ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) eingesetzt. Für  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  wurden 218 mg (0,50 mmol)  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  und 2,0 ml Methansulfonsäure genutzt.

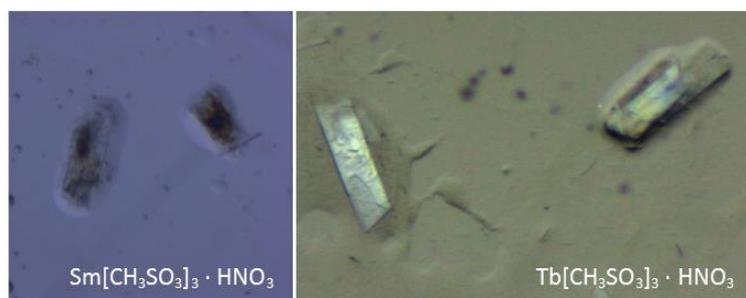


Abbildung 46: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ .

### IV.2.2 Kristallstrukturen von $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ und $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$

$\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  sind isotyp und kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Tabelle 19 sind ausgewählte kristallographische Daten gelistet, weitere wichtige kristallographische Daten sind in Tabelle 35 im Anhang aufgeführt. Alle Atome in beiden Verbindungen liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 2i.

Tabelle 19: Ausgewählte kristallographische Daten von  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ .

$\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$	$a = 496,23(2) \text{ pm}$	$b = 1034,13(3) \text{ pm}$	$c = 1351,80(5) \text{ pm}$
triklin, $P\bar{1}$	$\alpha = 108,56(2)^\circ$	$\beta = 92,77(2)^\circ$	$\gamma = 92,60(2)^\circ$
CSD-Nr. 431219	$V = 655,51(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 2$	
$\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$	$a = 493,02(4) \text{ pm}$	$b = 1023,90(8) \text{ pm}$	$c = 1360,42(1) \text{ pm}$
triklin, $P\bar{1}$	$\alpha = 108,69(5)^\circ$	$\beta = 92,74(5)^\circ$	$\gamma = 92,59(5)^\circ$
CSD-Nr. 431220	$V = 648,45(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 2$	

Die Kristallstruktur beider Verbindungen weist ein kristallographisch unterscheidbares Kation ( $\text{Sm}^{3+}$  beziehungsweise  $\text{Tb}^{3+}$ ) auf, welches in einem  $[\text{SEO}_8]$ -Polyeder in Form eines leicht verzerrten quadratischen Antiprismas von acht Methansulfonatgruppen einzähnig koordiniert wird (Abbildung 47). Die SE-O-Abstände liegen zwischen  $228,5(3) \text{ pm}$  und  $245,7(3) \text{ pm}$ .

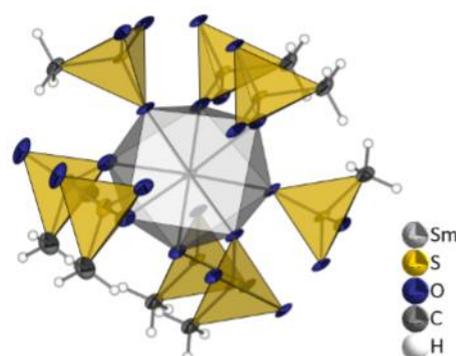


Abbildung 47: Quadratisch-antiprismatische Koordination von  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In beiden Verbindungen liegen drei kristallographisch unterscheidbare Methansulfonatanionen vor, in denen die S-O-Bindungslängen von  $145,1(4)$  bis  $147,6(7) \text{ pm}$  reichen (Literaturwerte für  $\text{La}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}^{[34]}$ :  $143,0(4)$  bis  $146,8(3) \text{ pm}$ ), die S-C-Bindungslängen sind demgegenüber mit  $175,0(1)$  bis  $176,0(5) \text{ pm}$  erwartungsgemäß verlängert (Lit.:  $175,7(4)$  bis  $176,8(5) \text{ pm}^{[34]}$ ). Dadurch ergeben sich verzerrte  $[\text{SO}_3\text{C}]$ -Tetraeder; die Tetraederwinkel  $\angle\text{O-S-O}$  und  $\angle\text{O-S-C}$  liegen zwischen  $106,3(5)^\circ$  und  $113,0(4)^\circ$  und weichen so bis zu  $3,53^\circ$  vom Idealwert ab.

Zudem existiert ein freies  $\text{HNO}_3$ -Molekül, das N-O-Bindungslängen zwischen  $109,0(3) \text{ pm}$  (SE = Tb) und  $118,7(1) \text{ pm}$  (SE = Sm) aufweist. Die N-OH-Bindung zu O1 ist mit  $136,9(2)$  (Sm) und  $151,0(4) \text{ pm}$  (Tb) erwartungsgemäß länger. Dennoch fällt auf, dass die N-O-Bindungslängen in dieser Verbindung zum Teil deutlich kürzer sind als die in der Literatur angegebenen  $120,6 \text{ pm}$ , auch die N-OH-Bindungslängen weichen vom Literaturwert ( $140,5 \text{ pm}$ ) ab.<sup>[1]</sup> Das Proton konnte in der Strukturlösung nicht verfeinert werden, die unterschiedlichen Bindungslängen deuten jedoch darauf hin, dass es sich hier tatsächlich um ein Salpetersäuremolekül handeln muss. Durch die freie Beweglichkeit innerhalb der Schichtzwischenräume ergeben

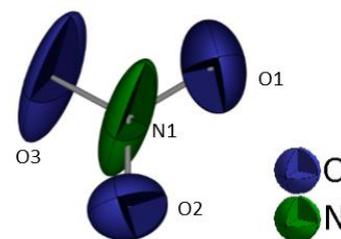


Abbildung 48:  $\text{HNO}_3$ -Molekül in  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

sich sehr große Auslenkungsparameter, eine Fehlordnung kann jedoch nicht aufgelöst werden (Abbildung 48).

Beim Blick auf die (001)-Ebene fällt die Schichtstruktur der Verbindung auf.  $\text{SE}^{3+}$ -Kationen und Methansulfonatanionen bilden Schichten, in deren Zwischenraum sich die freien  $\text{HNO}_3$ -Moleküle befinden (Abbildung 49). Die Schichten sind leicht gewellt und werden von den nicht koordinierenden  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Methansulfonatanionen begrenzt, während die  $\text{SE}^{3+}$ -Kationen im Zentrum der Schichten liegen. Die Schichten sind gemäß *Niggli*-Formel  ${}^2_{\infty}\{\text{SE}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{3/3}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{3/3}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{2/2}\}$  zu formulieren.

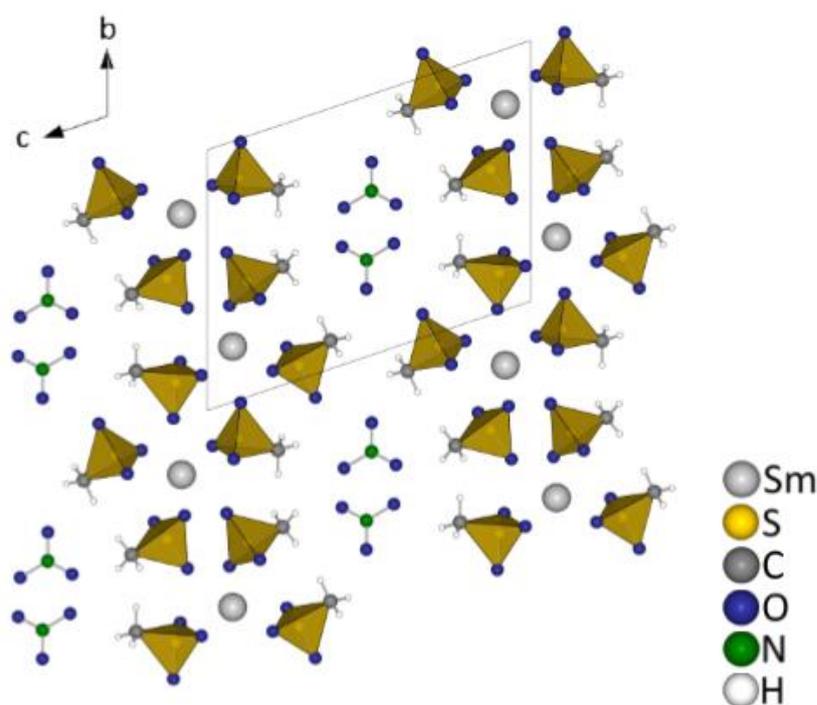


Abbildung 49: Sicht auf (100)-Ebene mit Schichten von  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$  und interkalierten  $\text{HNO}_3$ -Molekülen.

### IV.2.3 Vergleich mit $\text{Nd}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$

$\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  sind der von *Wickleder* dargestellten Verbindung  $\text{Nd}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$ <sup>[88]</sup> ähnlich. Letztere kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  und weist Schichten in der Kristallstruktur auf. In diesen Schichten sind die  $\text{Nd}^{3+}$ -Kationen in Form eines  $[\text{NdO}_8]$ -Polyeders von acht Methansulfonatanionen umgeben. Diese bilden ein stark verzerrtes quadratisches Antiprisma (Abbildung 50, links). Wie in den Verbindungen mit Samarium beziehungsweise Terbium auch, verknüpfen sechs der koordinierenden Methansulfonatanionen über drei Sauerstoffatome drei Neodymkationen, während zwei Methansulfonatgruppen lediglich an zwei weitere Neodymkationen koordinieren. Dies spiegelt sich in der *Niggli*-Formel  ${}^2_{\infty}\{\text{SE}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{3/3}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{3/3}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{2/2}\}$  ( $\text{SE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ) wider. Die Bindungslängen im  $[\text{SO}_3\text{C}]$ -Tetraeder betragen für S-O zwischen 140,4(2) und 154,3(2) pm und für S-C 175,8(2) bis

185,2(3) pm, was in guter Übereinstimmung mit anderen literaturbekannten Seltenerdmetansulfonaten<sup>[34]</sup> und den hier vorgestellten Verbindungen steht. Ähnlich sieht es mit den gegenüber Sm-O und Tb-O leicht verlängerten Abständen von Nd-O aus, für die Werte zwischen 241,8(2) und 251,9(1) pm gefunden wurden, was im Einklang mit dem größeren Ionenradius von Nd<sup>3+</sup> steht.

Die Kristallstruktur von Nd[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> bildet Schichten in der (001)-Ebene aus (Abbildung 50, rechts), die Schichten in Sm[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · HNO<sub>3</sub> und Tb[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · HNO<sub>3</sub> sind ebenfalls parallel zu dieser Ebene ausgerichtet.

Einzig die interkalierten Salpetersäuremoleküle führen zu einer leichten Wellung der Schichten in den hier vorgestellten Verbindungen, während die Schichten in Nd[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> kaum gewellt sind.

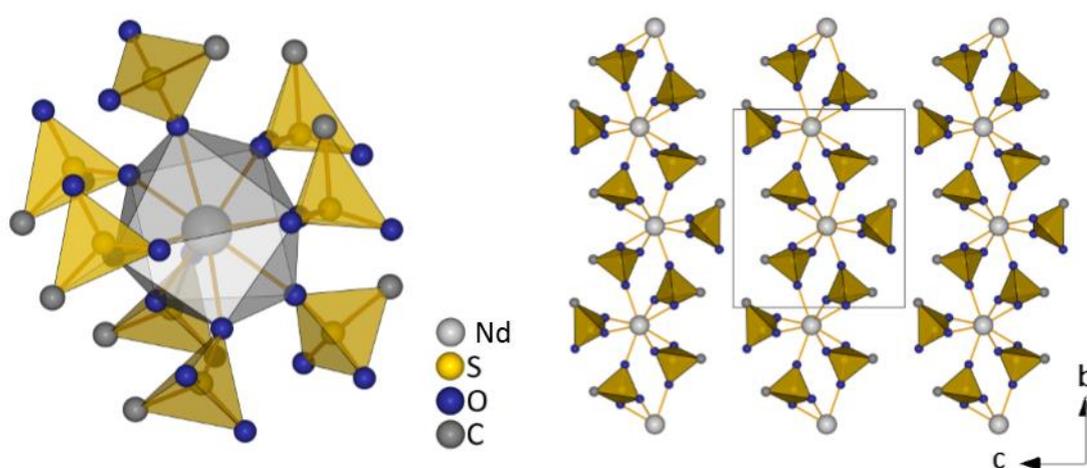


Abbildung 50: Links: Koordinationsumgebung von Nd<sup>3+</sup> in Nd[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>. Rechts: Sicht auf die (100)-Ebene zeigt die Schichtstruktur von Nd[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>.

#### IV.2.4 Kurzzusammenfassung der Methansulfonate

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit neuen Schichtverbindungen der Methansulfonsäure. Bisher sind vergleichsweise wenige Seltenerdmetansulfonate bekannt, dazu gehören die wasserfreien Verbindungen M[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (M = La<sup>[34]</sup>, Yb<sup>[35]</sup>, Nd<sup>[88]</sup>) sowie die wasserhaltigen Verbindungen M[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (M = La, Nd, Er<sup>[38]</sup>, M = Ce, Sm, Tb<sup>[35]</sup>). In den letzten 20 Jahren gab es auf diesem Gebiet jedoch keine nennenswerte Weiterentwicklung. Dies konnte nun geändert werden und es gelang, die zwei isostrukturellen Verbindungen SE[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · HNO<sub>3</sub> (SE = Sm, Tb) zu synthetisieren, röntgenographisch zu untersuchen und einem Vergleich mit Nd[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> zu unterziehen. Die Schichtstruktur in den neuen Verbindungen ist mit Salpetersäuremolekülen interkaliert. Innerhalb der Schichten sind die SE<sup>3+</sup>-Kationen quadratisch antiprismatisch von einem [SEO<sub>8</sub>]-Polyeder umgeben und die Verknüpfung innerhalb der Schichten lässt sich mit der *Niggli*-Formel  ${}^2_{\infty}\{SE[CH_3SO_3]_{3/3}[CH_3SO_3]_{3/3}[CH_3SO_3]_{2/2}\}$  ausdrücken.

### IV.3 Salze der Chlorschwefelsäure

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, Ammoniumchlorsulfat  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  aus einer Additionsreaktion von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und reinem  $\text{SO}_3$  zu synthetisieren, seine Kristallstruktur zu bestimmen und die Verbindung raman-spektroskopisch zu untersuchen. Diese Verbindung ist somit das dritte Chlorsulfat, das bislang überhaupt kristallographisch charakterisiert werden konnte. Durch Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit konnte gewährleistet werden, dass keine Bildung von  $\text{HCl}$  stattfindet und so die Kristallisation des Chlorsulfates erfolgen konnte.

#### IV.3.1 Synthese von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$

Die Synthese von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  erfolgte aus 54 mg (1 mmol)  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ , welches mit 0,2 ml (5 mmol) flüssigem  $\text{SO}_3$  zusammen in einer evakuierten, abgeschmolzenen Duranglasampulle ( $d = 16$  mm,  $l = 200$  mm) im Röhrenofen einem definierten Temperaturprogramm mit 12 h Aufheizphase auf  $120$  °C, 24 h Haltephase bei dieser Temperatur und einem langsamen Abkühlvorgang über 120 h auf Raumtemperatur ausgesetzt wurde. Das flüssige  $\text{SO}_3$  wurde wie in III.2.3 beschrieben gewonnen. Das Produkt fiel in farblosen, äußerst feuchtigkeitsempfindlichen Brocken an (Abbildung 51).

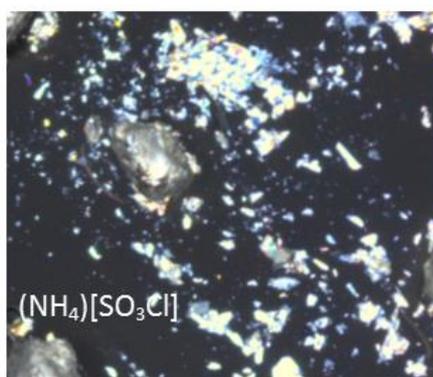


Abbildung 51: Lichtmikroskopische Aufnahmen der farblosen Kristalle von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .

#### IV.3.2 Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$

$(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Tabelle 20 sind ausgewählte kristallographische Parameter aufgeführt. Weitere wichtige Daten und Güteparameter finden sich in Tabelle 36 im Anhang. Alle Atome liegen auf der allgemeinen *Wyckoff*-Position 4e.

Tabelle 20: Ausgewählte kristallographische Daten von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .

$(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$	$a = 846,19(3)$ pm	$b = 590,30(2)$ pm	$c = 1852,29(7)$ pm
monoklin, $P2_1/c$		$\beta = 100,52(1)^\circ$	
CSD-Nr. 432179	$V = 909,69(6) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>	$Z = 8$	

In  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  liegen zwei kristallographisch unterscheidbare  $\text{NH}_4^+$ -Kationen vor, deren Protonen frei verfeinert werden konnten. Röntgenographisch konnten N-H-Bindungslängen von 79,5(2) bis 89,1(2) pm ermittelt werden (Abbildung 52).

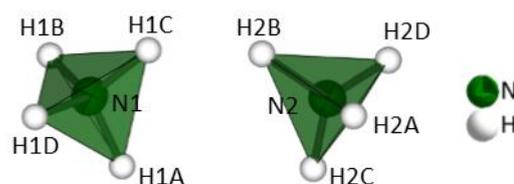


Abbildung 52: Kristallographisch unterscheidbare  $\text{NH}_4$ -Ionen in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

N1 ist von einem unregelmäßigen  $[\text{NO}_7\text{Cl}]$ -Polyeder

(Abbildung 53, links) mit N-O-Abständen zwischen 292,13(9) pm und 321,69(9) pm und einem N-Cl-Abstand von 346,43(7) pm umgeben, während N2 von einem  $[\text{NO}_7\text{Cl}_2]$ -Polyeder koordiniert wird (Abbildung 53, rechts). Die N-O-Abstände liegen zwischen 293,06(1) und 301,13(1) pm, die N-Cl-Abstände zeigen Werte von 325,85(8) und 349,61(7) pm.

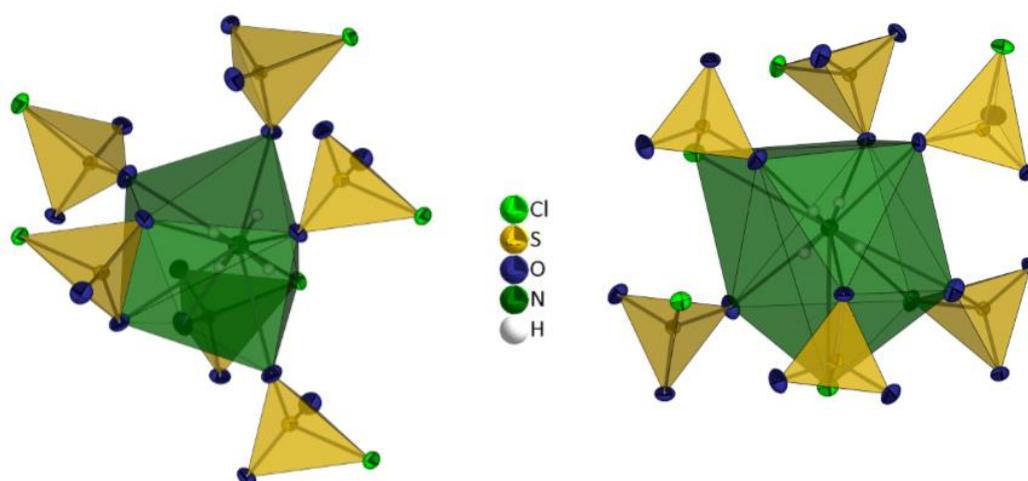


Abbildung 53: Links: Koordination um N1 in Form eines  $[\text{NO}_7\text{Cl}]$ -Polyeders in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ . Rechts:  $[\text{NO}_7\text{Cl}_2]$ -Polyeder um N2 in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ebenso können zwei Chlorsulfatanionen kristallographisch unterschieden werden, welche in Abbildung 54 gezeigt sind. Die S-O-Bindungslängen liegen zwischen 143,61(6) und 144,97(6) pm, während die S-Cl-Bindungslängen mit 207,09(3) und 207,63(3) pm deutlich länger sind. Daraus resultieren verzerrte Tetraeder, was sich in stark voneinander abweichenden Winkeln  $\angle\text{O-S-O}$  ( $113,80(4)^\circ$  bis  $115,53(4)^\circ$ ) und  $\angle\text{O-S-Cl}$  ( $103,09(3)^\circ$  bis  $104,09(3)^\circ$ ) manifestiert.

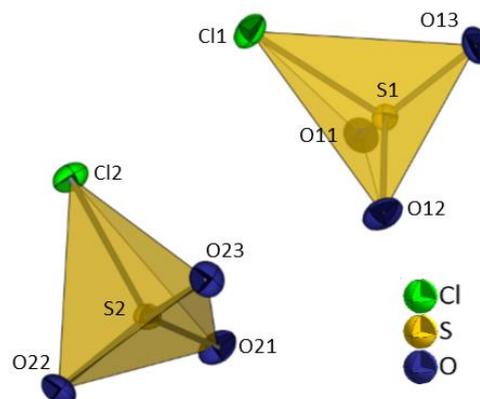


Abbildung 54: Kristallographisch unterscheidbare  $[\text{SO}_3\text{Cl}]$ -Ionen in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Kristallstruktur ist salzartig aufgebaut und weist deckungsgleiche Stapel der  $[\text{SO}_3\text{Cl}]^-$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen

parallel zu [010] auf (Abbildung 55, links), wodurch sich eine schichtartige Abfolge von  $[\text{SO}_3\text{Cl}]^-$  und  $\text{NH}_4^+$  ergibt (Abbildung 55, rechts).

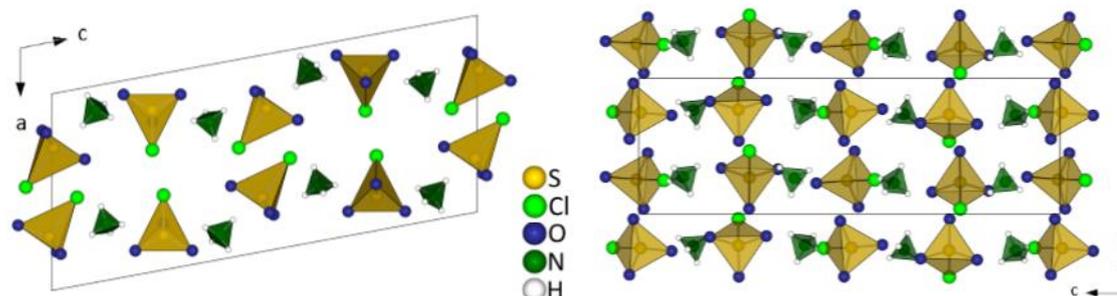


Abbildung 55: Links: Stapel der komplexen Kationen und Anionen parallel zur [010]-Richtung in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .

Rechts: Schichtartige Abfolge der komplexen Kationen und Anionen von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .

Die Protonen der Ammoniumionen in dieser Verbindung weisen Wasserstoffbrückenbindungen zu den umgebenden Sauerstoffatomen auf, welche nach der Einteilung von Jeffrey<sup>[84]</sup> durchgehend als mäßig stark bezeichnet werden können. In Tabelle 21 sind die zur Klassifizierung herangezogenen Abstände und Winkel gelistet. Im Falle der Protonen H1D und H2C kann von einer gegabelten Wasserstoffbrückenbindung ausgegangen werden. Die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 56 gezeigt.

Tabelle 21: Angaben zu Wasserstoffbrückenbindungen in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .

D-H	A	D...A / pm	H...A / pm	$\angle\text{DHA} / ^\circ$	Einteilung nach Jeffrey <sup>[84]</sup>
N1-H1A	O13	292,88(1)	209,09(2)	174(2)	mäßig stark
N1-H1B	O23	292,69(9)	210,60(2)	169(2)	mäßig stark
N1-H1C	O11	292,13(9)	211,98(2)	161(2)	mäßig stark
N1-H1D	O21	298,53(1)	230,94(2)	133(2)	mäßig stark
	O23	298,37(1)	253,34(2)	112(1)	mäßig stark bis schwach
N2-H2A	O22	297,10(1)	214,77(2)	172(2)	mäßig stark
N2-H2B	O11	290,29(9)	210,71(2)	177(2)	mäßig stark
N2-H2C	O12	301,13(1)	223,07(2)	162(2)	mäßig stark
	O23	299,06(1)	257,77(2)	113(1)	mäßig stark bis schwach
N2-H2D	O21	293,06(1)	210,76(2)	166(2)	mäßig stark

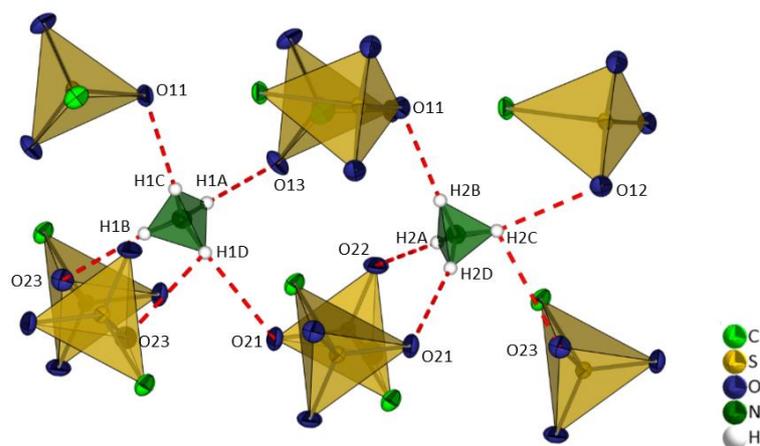
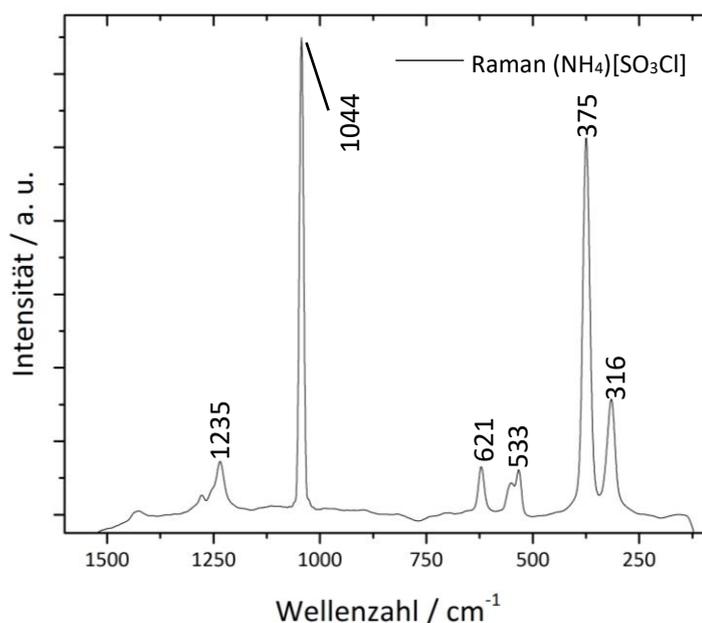


Abbildung 56: Wasserstoffbrückenbindungen in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

#### IV.3.2.1 Ramanspektroskopie von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$

Die Verbindung  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  wurde mittels Ramanspektroskopie unter Raumtemperatur und Normaldruck mit einem Spektrometer des Typs SENTERRA der Firma Bruker untersucht. Das Spektrum wurde von  $80 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, wobei das intensivste Signal bei etwa  $1044 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Die Schwingungen und ihre Zuordnung sind in Tabelle 22 aufgeführt. Bereits 1971 wurden Raman- und IR-Untersuchungen an Chlorsulfaten von *Auger et al.* durchgeführt. Das damals aufgenommene Spektrum von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  konnte in guter Übereinstimmung reproduziert werden. Für das  $[\text{SO}_3\text{Cl}]^-$ -Ion gilt zwar im Kristall  $C_1$ -Symmetrie, im Hinblick auf die Abstände kann jedoch näherungsweise von  $C_{3v}$ -Symmetrie ausgegangen werden, was neun Normalschwingungen erwarten lässt, die sich in die Typen  $A_1$ ,  $A_2$  und E aufspalten. Sowohl die Schwingungen der Charaktere  $A_1$  (3x) als auch E (3x) sind Raman-aktiv<sup>[89]</sup> und somit im Spektrum sichtbar, während die Torsionsschwingungen von  $A_2$  Raman-inaktiv sind. Das Spektrum ist in Abbildung 57 dargestellt.

Abbildung 57: Ramanspektrum von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .Tabelle 22: Zuordnung der Raman-Schwingungsbanden von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .<sup>[89]</sup>

Schwingungen von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$	Zuordnung
316	$\nu_6$ (E), $\delta(\text{S-Cl})$
375	$\nu_3$ ( $A_1$ ), $\delta(\text{S-Cl})$
533	$\nu_5$ (E), $\delta(\text{SO}_3)$
621	$\nu_2$ ( $A_1$ ), $\delta(\text{SO}_3)$
1044	$\nu_1$ ( $A_1$ ), $\nu(\text{SO}_3)$
1235	$\nu_4$ (E), $\nu(\text{SO}_3)$

### IV.3.3 Kurzzusammenfassung von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$

Das in dieser Arbeit vorgestellte  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  kristallisiert wie  $\text{NO}[\text{SO}_3\text{Cl}]$  auch in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .  $\text{Ca}[\text{SO}_3\text{Cl}]_2$  kristallisiert hingegen in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ . Die Bindungslängen im Chlorsulfatanion liegen für S-Cl mit 205 pm ( $\text{NO}[\text{SO}_3\text{Cl}]$ <sup>[40]</sup>) und 199,9(6) bis 200,8(6) pm ( $\text{Ca}[\text{SO}_3\text{Cl}]_2$ <sup>[41]</sup>) im ähnlichen Bereich wie die des  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  (207,09(3) bis 207,63(3) pm). Dies gilt auch für die S-O-Bindungslängen, die in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  zwischen 143,61(6) und 144,97(6) pm liegen (143 pm für  $\text{NO}[\text{SO}_3\text{Cl}]$ <sup>[40]</sup> und 141(1) bis 145(1) pm in  $\text{Ca}[\text{SO}_3\text{Cl}]_2$ <sup>[41]</sup>).

#### IV.4 Salze mit S-N-S- und S-O-S-haltigen Anionen

Während der Arbeiten zu dieser Dissertation entstand eine Verbindung mit dem bisher kaum bekannten Nitrido-*bis*-sulfatanion  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ . Außerdem konnten die Verbindungen  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ ,  $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  und eine neue Modifikation von  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$  mit der Raumgruppe *Pbca* synthetisiert werden, wobei die Strukturverfeinerungen von  $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  und  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$  keine endgültig zufriedenstellenden Ergebnisse erbrachten, das Strukturmodell ist jedoch grundsätzlich in Ordnung. So war für diese Verbindungen lediglich die Bestimmung der Raumgruppe möglich, sie werden in Abschnitt IV.4.4.2 einem Vergleich mit der bereits bekannten Verbindung  $\text{Hf}[\text{P}_2\text{O}_7]$ , welche isotop zu  $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  und  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$  ist, unterzogen.  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnte darüber hinaus infrarotspektroskopisch und thermoanalytisch untersucht werden. Diese Verbindungen konnten durch Reaktionen von Amido- und Fluorschwefelsäure erhalten werden. Durch Abspaltung von  $\text{NH}_4^+$  beziehungsweise HF konnten so gezielt S-N-S-, respektive S-O-S-Bindungen geknüpft werden.

##### IV.4.1 Synthese von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}[\text{S}_2\text{O}_7]$ mit $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Cd}$

Die Verbindung  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde gemäß einer Vorschrift von *Paetzold et al.*<sup>[8b]</sup> hergestellt, führte jedoch nicht zu der in der Literatur genannten Zielverbindung  $\text{Ag}_3[\text{NSO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Dazu wurden in einem Kolben unter Schutzgas (Ar) 900 mg (6,66 mmol)  $\text{K}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$  in 99 ml entgastem, vollentsalztem Wasser gelöst und mit 3 ml wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung (25 %) versetzt. Nach Zugabe von etwa 90 ml wässriger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (10 %) wurde ein gelber Feststoff gefällt, der nach etwa dreißigminütigem Rühren in gelbe Kristalle überging. Diese wurden abfiltriert, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Exikkator über KOH getrocknet. Es wurden gelb-braune nadel-förmige Kristalle erhalten (Abbildung 58).

$\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$  wurde erhalten, indem 134 mg (1,00 mmol)  $\text{CuCl}_2$  mit 1 ml  $\text{HSO}_3\text{F}$  in einer evakuierten und abgeschmolzenen Duranglasampulle ( $d = 16$  mm,  $l = 200$  mm) im Röhrenofen einem Temperaturprogramm unterworfen wurde. Die Ampulle wurde über 12 h auf  $135$  °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur 24 h belassen und über 120 h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde in Form von sehr feuchtigkeits- und luftempfindlichen, nadelförmigen und farblosen Kristallen erhalten (Abbildung 58).

$\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  und  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$  wurden ebenfalls durch Synthese in evakuierten und abgeschmolzenen Duranglasampullen ( $d = 16$  mm,  $l = 200$  mm) dargestellt, jedoch wurden diese Ampullen über 12 h im Blockthermostaten auf  $180$  °C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und ebenfalls innerhalb 120 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Edukte dienten 93 mg (1,0 mmol)  $\text{MnF}_2$  beziehungsweise 172 mg (1,00 mmol)  $\text{CdCO}_3$  und jeweils 1 ml  $\text{HSO}_3\text{F}$ .

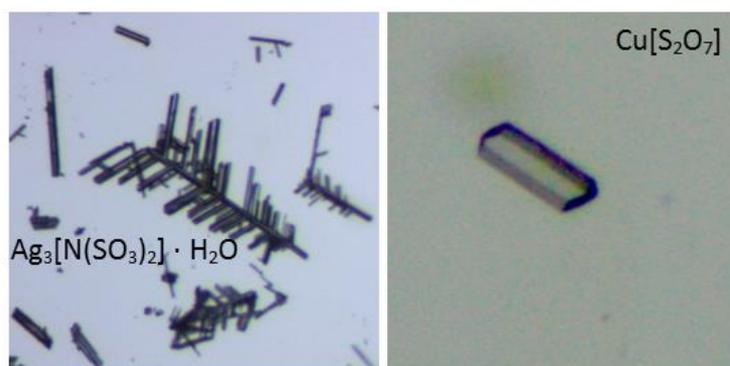


Abbildung 58: Lichtmikroskopische Aufnahmen der hellbraunen Kristalle von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und der farblosen Kristalle von  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ .

#### IV.4.2 Kristallstruktur von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Cmc2_1$ . Pro Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tabelle 23 gezeigt. In Tabelle 37 im Anhang sind ergänzende kristallographische Daten und Güteparameter zu finden. Alle drei kristallographisch unterscheidbaren Silberatome sind auf der speziellen *Wyckoff*-Lage  $4a$  lokalisiert, dies gilt ebenso für die Atome N1 und O1, welches zum Kristallwassermolekül gehört.

Tabelle 23: Ausgewählte kristallographische Daten von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$a = 802,30(4) \text{ pm}$	$b = 1739,12(8) \text{ pm}$	$c = 551,51(3) \text{ pm}$
orthorhombisch, $Cmc2_1$			
CSD-Nr. 431309	$V = 769,52(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 4$	

Betrachtet man die drei kristallographisch unterscheidbaren Silberatome, fallen die drei unterschiedlichen Koordinationsumgebungen auf (Abbildung 59). Für Ag1 zeigt sich mit einer Koordination von sechs Sauerstoffatomen ein trigonales Prisma, Ag2 wird von fünf Atomen in Form einer quadratischen  $[\text{AgO}_4\text{N}]$ -Pyramide umgeben. Ag3 zeigt die für Ag(I) typische Koordinationszahl zwei in einer linearen  $[\text{OAgN}]$  Koordination. Die Ag-O-Abstände liegen zwischen 219,0(7) und 257,1(4) pm, was sich mit Abständen der literaturbekannten Verbindung  $\text{Ag}_3[\text{SO}_3\text{N}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[87a]</sup> deckt (231,4(2) pm bis 261,7(2) pm). Für die zwei in den Koordinationsumgebungen vorhandenen Ag-N-Abstände finden sich Werte von 220,4(6) pm und 231,6(6) pm (Lit.<sup>[87a]</sup>: 215,7(2) und 222,2 pm). Die effektiven Koordinationszahlen der Silberatome wurden mit Hilfe der Software MAPLE verifiziert.

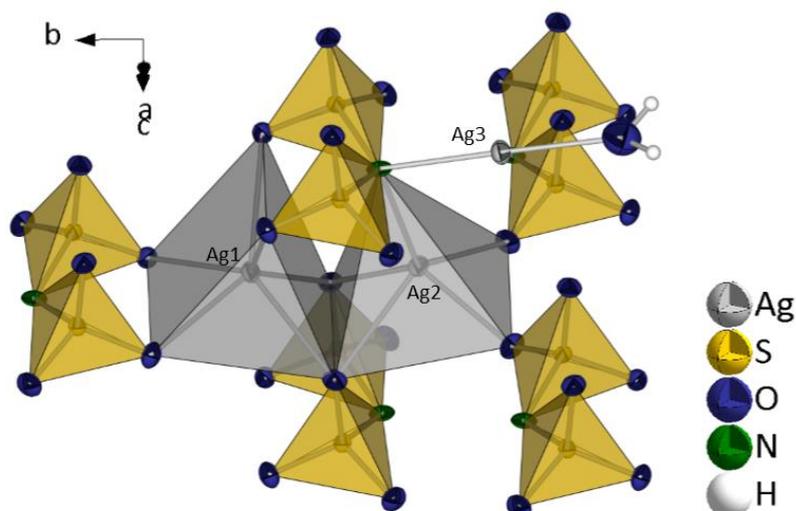


Abbildung 59: Kristallographisch unterscheidbare  $\text{Ag}^+$ -Ionen in der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Nitrido-*bis*-sulfatanion  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  zeigt S-O-Bindungslängen zwischen 145,1(4) pm und 147,2(4) pm. Die Bindungslänge zum verbrückenden Stickstoffatom beträgt 165,6(3) pm. Dadurch ergeben sich zwei leicht verzerrte Tetraeder mit  $\angle\text{O-S-O}$  von  $111,1(2)^\circ$  bis  $113,2(2)^\circ$  und  $\angle\text{O-S-N}$  von  $103,3(2)^\circ$  bis  $108,9(3)^\circ$  (Abbildung 60). Damit weichen die Winkel maximal  $6,17^\circ$

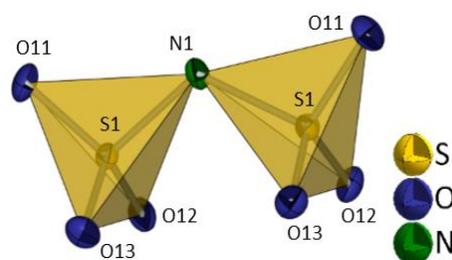
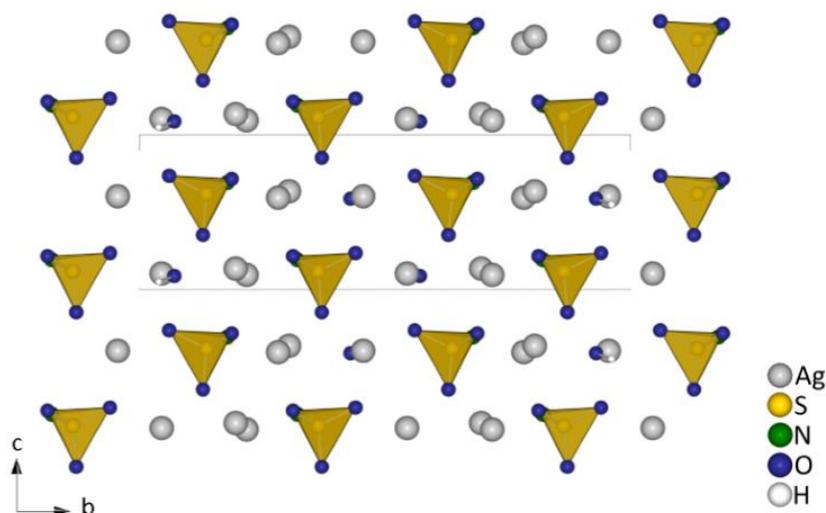
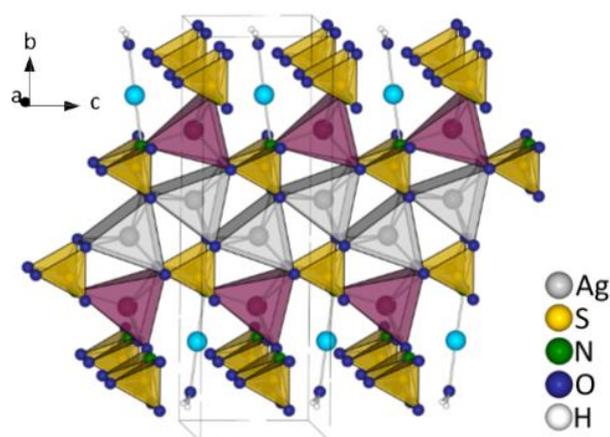


Abbildung 60: Das komplexe Anion  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  in  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

vom idealen Tetraederwinkel ab. Der  $\angle\text{S-N-S}$ -Bindungswinkel liegt bei  $118,4(4)^\circ$ . Das Anion liegt in ekliptischer Konformation vor, was sich in den Torsionswinkeln  $\angle\text{O11-S1-S1-O11}$  mit  $0,0(3)^\circ$ ,  $\angle\text{O12-S1-S1-O12}$  mit  $0,0(2)^\circ$  und  $\angle\text{O13-S1-S1-O13}$  mit  $0,0(2)^\circ$  zeigt.

Beim Blick auf die (100)-Ebene fällt die hexagonale Anordnung der Silberatome auf, wobei jede zweite Lage leicht versetzt ist (Abbildung 61). Die Silberatome bilden „graphenähnliche“ Schichten in dieser Ebene aus. Die komplexen Anionen sind in den Lücken deckungsgleich in [100]-Richtung gestapelt. Die Silberatome bilden zusammen mit den  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ -Anionen Stränge aus, die sich in [001]-Richtung gemäß der *Niggli*-Formel  $1_\infty\{\text{Ag}_1[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_{6/2}\text{Ag}_2[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_{5/4}\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_{1/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}\}$  ausdehnen (Abbildung 62).

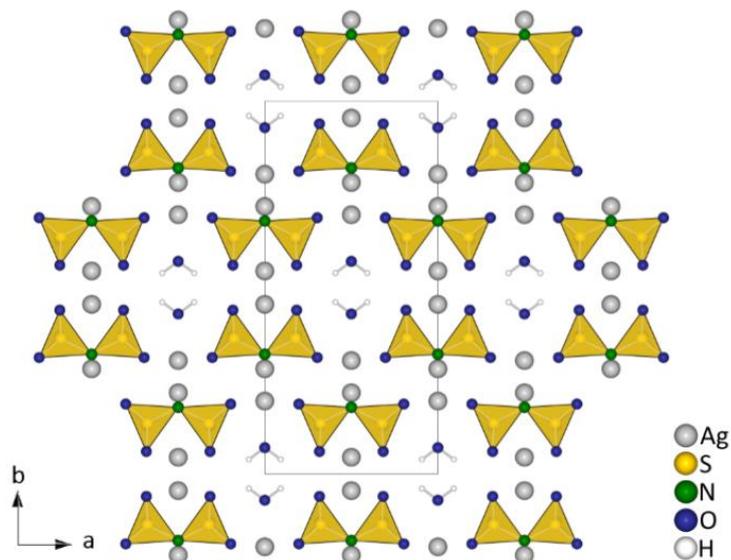
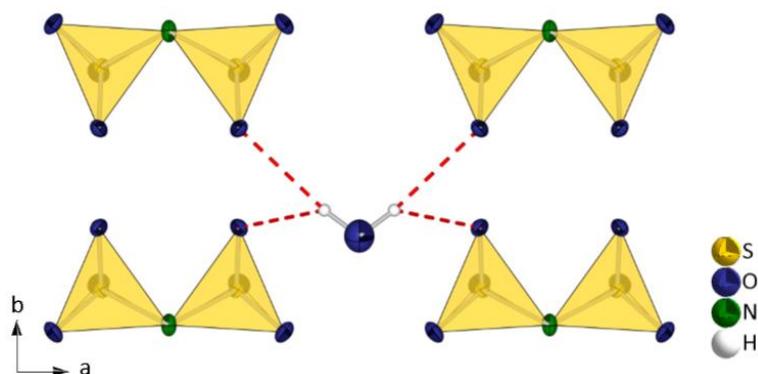
Abbildung 61: Hexagonale Anordnung der  $\text{Ag}^+$ -Ionen in der (100)-Ebene der Verbindung  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .Abbildung 62: Stränge der verknüpften Koordinationsumgebungen von Silber gemäß der *Niggli*-Formel  ${}^1_{\infty}\{\text{Ag1}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_{6/2}\text{Ag2}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_{5/4}\text{Ag3}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_{1/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}\}$  in  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die Silberatome sind unterschiedlich eingefärbt: Ag1 grau, Ag2 rot, Ag3 hellblau.

Im Zentrum und an den Ecken der Elementarzelle bilden sich Kanäle entlang [001], die jeweils das Kristallwasser enthalten (Abbildung 63). Die Protonen dieser Wassermoleküle weisen Wasserstoffbrückenbindungen auf, die gegabelt zu je zwei Sauerstoffatome der komplexen Anionen ausgebildet werden und mit Donor-Akzeptor-Abständen von 319,78(7) pm beziehungsweise 350,39(6) pm nach *Jeffrey*<sup>[84]</sup> als eher schwach einzustufen sind (Tabelle 24). Die Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Abbildung 64 gezeigt.

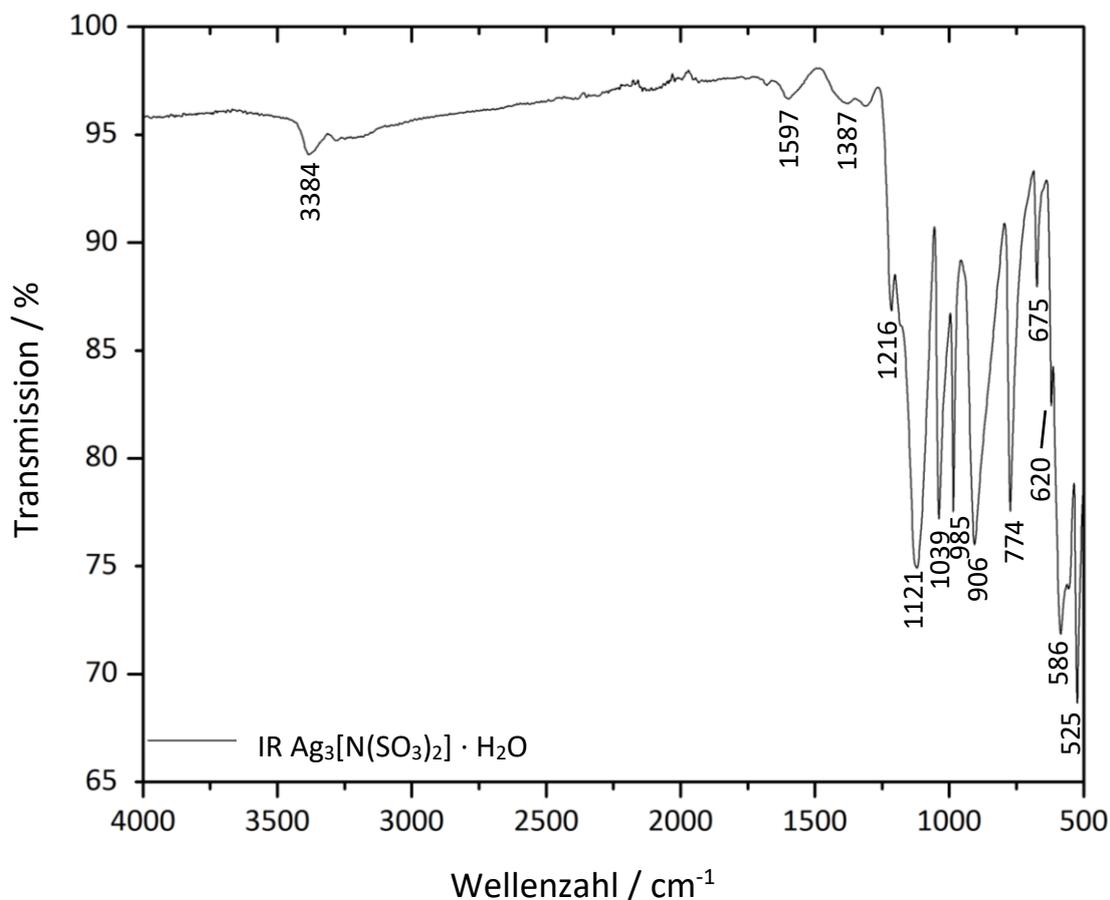
Tabelle 24: Angaben zu Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

D-H	A	D...A / pm	H...A / pm	$\angle\text{DHA} / ^\circ$	Einteilung nach <i>Jeffrey</i> <sup>[84]</sup>
O1-H1A	O12 (2x)	319,78(7)	252,57(1)	128(9)	schwach
O1-H1A	O12 (2x)	350,39(6)	269,38(1)	144(8)	schwach

## IV.4 Salze mit S-N-S- und S-O-S-haltigen Anionen

Abbildung 63: Blick auf die (001)-Ebene in der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .Abbildung 64: Wasserstoffbrückenbindungen der Protonen im Kristallwassermolekül von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).IV.4.2.1 IR-Spektrum von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Von der Verbindung  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde bei Raumtemperatur ein Infrarotspektrum mittels ATR-Methode mit einem ALPHA-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen  $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingungsbanden sind in Abbildung 65 gezeigt, sie wurden anhand der Literatur<sup>[8b, 43, 76b]</sup> zugeordnet, siehe hierzu Tabelle 25.

Abbildung 65: Infrarotspektrum von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .Tabelle 25: Zuordnung der IR-Schwingungsbanden von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Banden von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
3384 (w)	$\nu(\text{OH})$
1597 (w), 1387 (m), 1216 (m)	$\delta(\text{OH})$
1121 (m)	$\nu(\text{SO})$
1039(m), 774	$\nu(\text{SN})$
985 (m)	$\nu(\text{SO})$
906 (m)	-
675 (w), 620 (w), 586 (m), 525 (m)	$\delta(\text{SO})$

#### IV.4.2.2 Thermoanalyse von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Um das thermische Verhalten von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu untersuchen, wurde eine TG/DTA-Analyse durchgeführt. Hierzu wurden 44,7 mg der Probe in einen Korundtiegel eingewogen und unter Argonstrom mit einer Heizrate von 5 K/min von 30 °C bis 1100 °C aufgeheizt. In Abbildung 66 ist das TG/DTG-Diagramm gezeigt, Abbildung 67 zeigt das Pulverdiffraktogramm des verbliebenen

Rückstandes im Vergleich mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm von elementarem Silber.

Tabelle 26 listet Details zur thermischen Zersetzung von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf.

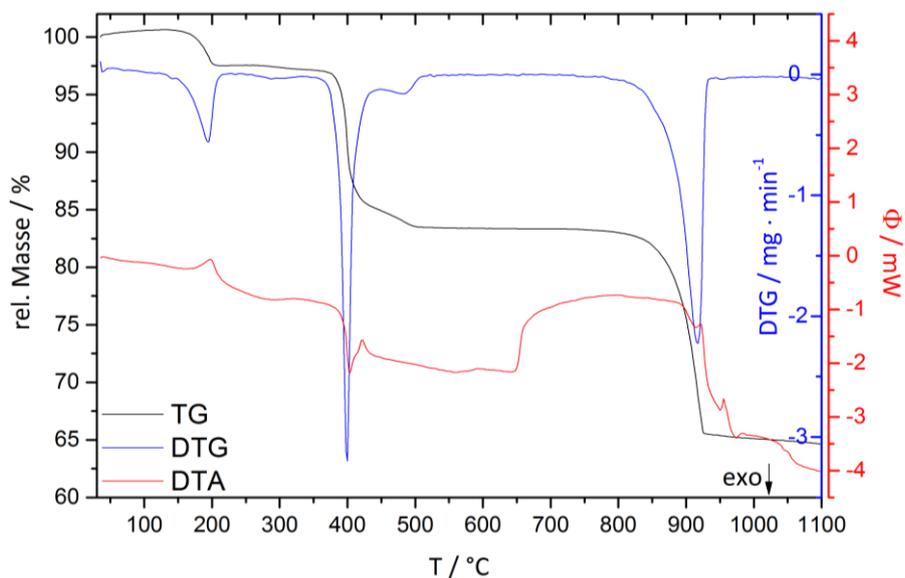


Abbildung 66: TG/DTG-Diagramm der Zersetzung von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

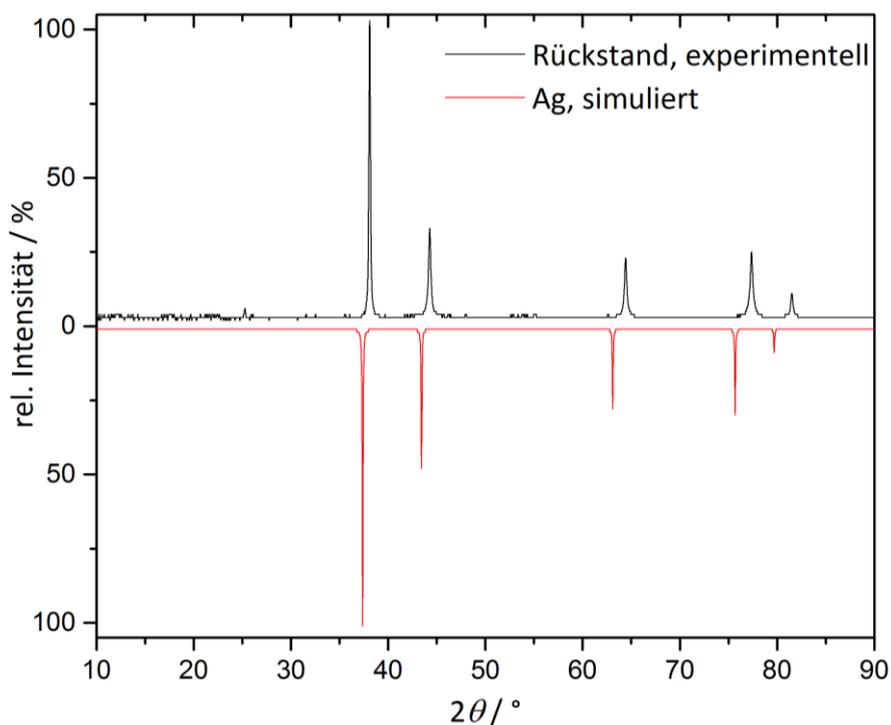


Abbildung 67: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Vergleich mit simulierten Daten von elementarem Silber.

$\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  zeigt eine Zersetzung über drei Stufen, zunächst unter Abgabe eines Moleküls Kristallwasser, einhergehend mit einem Massenverlust von  $\Delta m = 2,8\%$  und Bildung von

$\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2]$ , welches bei einer Temperatur von 215 °C bis etwa 365 °C stabil vorliegt. In den zwei nachfolgenden Stufen findet bis zur Endtemperatur von 930 °C eine Zersetzung des Anions  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  statt, sodass elementares Silber zurückbleibt. Dies wurde mit pulverdiffraktometrischen Untersuchungen bestätigt, wobei die simulierten Daten aus Daten, die bei tiefen Temperaturen aufgenommen wurden, berechnet wurden, was in einer leichten Verschiebung der Reflexe resultiert (Abbildung 66). Der experimentell bestimmte Gesamtmassenverlust beträgt 35,3 % und weicht damit 1,9 % vom berechneten Verlust (37,2 %) ab.

Tabelle 26: Details zum thermischen Abbau von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Stufe	T <sub>Beginn</sub> /°C	T <sub>Ende</sub> /°C	T <sub>max</sub> /°C	Massenverlust (experimentell)	Massenverlust (berechnet)	Zersetzungsprodukt
I	170	215	195	2,8 %	3,5 %	$\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2]$
II	365	550	400	13,7 %	15,5 %	$\text{Ag}_3[\text{NSO}_3]$
III	855	930	917	18,8 %	18,2 %	Ag
Σ	170	930	-	35,3 %	37,2 %	Ag

#### IV.4.3 Kurzzusammenfassung von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Es war möglich, in der beinahe unbekanntenen Substanzklasse der Nitrido-*bis*-sulfate die bislang erst zweite Verbindung,  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , darzustellen und umfassend kristallographisch sowie IR-spektroskopisch zu charakterisieren und ihr thermisches Zersetzungsverhalten zu analysieren. Das Anion  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  liegt in ekliptischer Konformation vor. Die Verbindung konnte gezielt aus Amidoschwefelsäure im alkalischen Medium synthetisiert werden, wobei eine S-N-S-Bindung aufgebaut wurde.

#### IV.4.4 Kristallstruktur von $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$

$\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Tabelle 27 sind ausgewählte kristallographische Daten zusammengestellt. Weitere Daten und Güteparameter finden sich in Tabelle 37 im Anhang. Das kristallographisch einzige Kupferatom dieser Verbindung liegt auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 4d, während das Brückensauerstoffatom O121 des Disulfatanions die spezielle *Wyckoff*-Lage 4e besetzt.

Tabelle 27: Ausgewählte kristallographische Daten von  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ .

$\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$	$a = 662,54(4) \text{ pm}$	$b = 871,63(4) \text{ pm}$	$c = 905,74(5) \text{ pm}$
monoklin, $C2/c$		$\beta = 104,81(3)^\circ$	
CSD-Nr. 432177	$V = 505,67(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 4$	

Das  $\text{Cu}^{2+}$ -Kation wird oktaedrisch von vier  $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Anionen umgeben, wobei zwei Disulfateinheiten äquatorial jeweils zweizählig chelatisierend über terminale Sauerstoffatome koordiniert werden (Abbildung 68), zwei weitere  $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Einheiten koordinieren einzählig. Die Cu-O-Abstände variieren dabei zwischen 194,9(2) und 229,3(2) pm, wobei der längste Abstand erwartungsgemäß axial auftritt. Daraus ergibt sich ein durch den Jahn-Teller-Effekt erwartetes gestrecktes Oktaeder mit Oktaederwinkeln  $\angle\text{O-Cu-O}$ , die zwischen 88,08(9) und 91,92(9)° liegen.

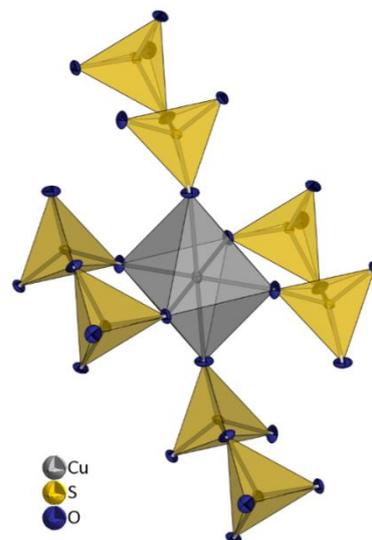


Abbildung 68: Oktaedrische Umgebung von  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$  liegt nur ein kristallographisch unterscheidbares Disulfatanion vor, welches S-O-Bindungslängen von 142,23(3) bis 145,89(2) pm für terminale Sauerstoffatome und eine verlängerte Bindung mit 163,40(2) pm für das verbrückende Sauerstoffatom zeigt (Abbildung 69).

Die Tetraederwinkel  $\angle\text{O-S-O}$  zeigen Werte zwischen 103,9(1) und 115,7(1)° und verdeutlichen so die leicht verzerrt-tetraedrische Anordnung, die durch die verlängerte S-O<sub>Brücke</sub>-Bindung zustande kommt. Innerhalb dieser Brücke bildet sich ein Bindungswinkel  $\angle\text{S-O-S}$  von 118,34(2)° aus.

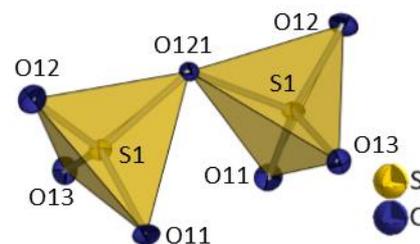


Abbildung 69: Das  $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Anion in  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_7)$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Torsionswinkel  $\angle\text{O11-S1-S1-O13}$  mit 27,5(1)° (zweimal) und  $\angle\text{O12-S1-S1-O12}$  mit 38,9(2)° zeigen eine gestaffelte Konformation im Disulfatanion.

Die dreidimensionale Verknüpfung der Kupferatome kann über die *Niggli*-Formel  ${}^3_{\infty}\{\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]_{4/4}\}$  beschrieben werden, somit koordinieren alle terminalen Sauerstoffatome an weitere Kupferatome. Dabei greift jedes Disulfatanion jeweils zweimal zweizählig chelatisierend und zweimal einzählig an umgebende Kupferatome an. Parallel zur (001)-Ebene der Kristallstruktur bilden sich abwechselnd kationen- beziehungsweise anionenreiche Schichten aus (Abbildung 70, links). Entlang [001] ergibt sich ein stapelartiger Aufbau der Kationen und Anionen. Die Kupferatome sind in dieser Ansicht ebenfalls deckungsgleich entlang [001] angeordnet (Abbildung 70, rechts). Daraus resultiert eine Struktur, die Lücken auf den Kanten der Elementarzelle zeigt.

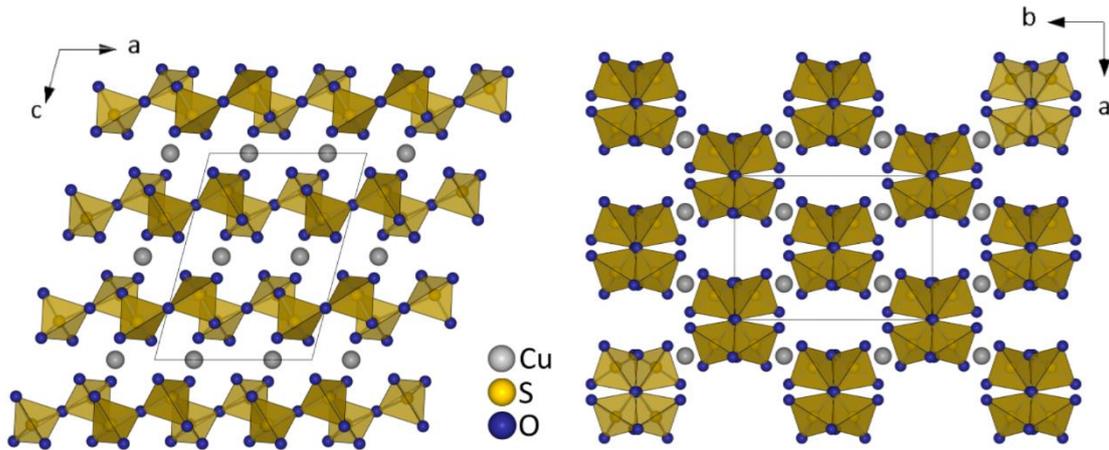


Abbildung 70: Links: Schichten von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$  parallel zur  $(001)$ -Ebene. Rechts: Stapel der Kationen und Anionen entlang  $[001]$  in  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ .

#### IV.4.4.1 Kurzzusammenfassung von $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$

Mit dem hier vorgestellten  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$  gelang es, den wenigen bisher bekannten Disulfaten der Nebengruppenelemente eine weitere Verbindung hinzuzufügen. Besonders die Synthese aus Fluorschwefelsäure unter potentieller Abspaltung von HF ist hier herauszustellen. Die Struktur von  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$  ist jener von  $\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_7]$  ähnlich. Auch in  $\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_7]$  liegen Kationen und Anionen gestapelt entlang  $[001]$  vor und es bilden sich Lücken in der Kristallstruktur (Abbildung 71, rechts). Ebenfalls gibt es einen schichtartigen Aufbau (Abbildung 71, links), wobei die Kaliumkationen jedoch nicht genau zwischen den anionenreichen Schichten liegen, sondern zu den Anionen hin verschoben sind.

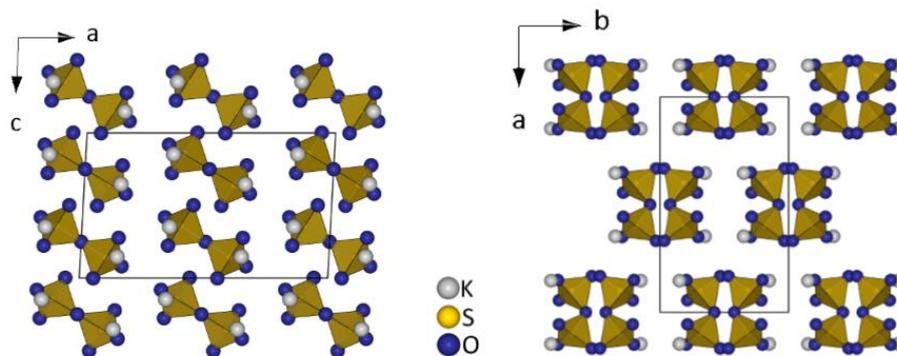


Abbildung 71: Links: Schichtartige Struktur von  $\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_7]$  parallel zu  $(100)$ . Rechts: Kationen- und Anionenstapel entlang  $[001]$  in  $\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_7]$ .

**IV.4.4.2 Vergleich von  $M[S_2O_7]$  ( $M = Mn, Cd$ ) mit  $Hf[P_2O_7]$** 

Die Verbindungen  $M[S_2O_7]$  ( $M = Mn, Cd$ ) konnten zwar in kristalliner Form erhalten werden, allerdings war in beiden Fällen die Kristallqualität nicht gut genug, um eine endgültig zufriedenstellende Strukturverfeinerung zu erhalten. Die Zellkonstanten der beiden Verbindungen konnten jedoch bestimmt werden, diese sind in Tabelle 28 gezeigt, weitere Daten finden sich im Anhang in Tabelle 37. Sie sind denen der isotypen Verbindung  $Hf[P_2O_7]$ <sup>[90]</sup> sehr ähnlich.

Tabelle 28: Vergleich der Kristalldaten von  $M[S_2O_7]$  ( $M = Mn, Cd$ ) mit der literaturbekannten Verbindung  $Hf[P_2O_7]$ .

Mn[S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] orthorhombisch, <i>Pbca</i>	$a = 2425,71(8) \text{ pm}$ $b = 2422,21(7) \text{ pm}$ $c = 2426,40(8) \text{ pm}$  $V = 14256,5(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 108$
Cd[S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] orthorhombisch, <i>Pbca</i>	$a = 2452,56(8) \text{ pm}$ $b = 2450,98(8) \text{ pm}$ $c = 2456,34(1) \text{ pm}$  $V = 14765,5(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 108$
Hf[P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] orthorhombisch, <i>Pbca</i> CSD-Nr. 172201	$a = 2465,2(2) \text{ pm}$ $b = 2462,96(6) \text{ pm}$ $c = 2465,1(1) \text{ pm}$  $V = 14967,32 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 108$

Die pseudokubischen Strukturen zeigen in allen Fällen eine oktaedrische Umgebung des Kations. Bis auf jeweils ein Kation, das auf der speziellen *Wyckoff*-Position *4b* (Mn) beziehungsweise *4a* (Cd, Hf) liegt, liegen alle Atome auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage *8c*. Die Struktur kann als verzerrter NaCl-Typ beschrieben werden, wobei die [MO<sub>6</sub>]-Oktaeder auf den Natriumpositionen liegen, während die [S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]- beziehungsweise [P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Anionen die Chloridpositionen besetzen.<sup>[90]</sup>

#### IV.5 Salze von Schwefelsäurederivaten mit terminalen Halogenidliganden

In dieser Arbeit gelang es,  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  darzustellen und zu charakterisieren, wobei sowohl die Sulfatspezies als auch Fluoridanionen an das Kation koordinieren. Außerdem konnte aus Eisen(III)chlorid und Methansulfonsäure eine ähnliche, chloridterminierte Verbindung synthetisiert werden,  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ . Nicht-verbrückende Halogenidionen werden in salzartigen Verbindungen sehr selten beobachtet. Für sulfathaltige Verbindungen sind lediglich  $\text{Al}[\text{SO}_4]\text{F} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[60]</sup> und  $\text{Pb}_{10}\text{O}_7(\text{OH})_2\text{F}_2[\text{SO}_4]$ <sup>[61]</sup> bekannt, für chloridterminierte Methansulfonate sind die beiden Verbindungen  $\text{SnCl}_2[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  und  $\text{TlCl}_2[\text{CH}_3\text{SO}_3]$  bekannt, die im Arbeitskreis *Wickleder* dargestellt wurden.<sup>[32]</sup>

##### IV.5.1 Synthese von $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ und $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$

Beide Synthesen erfolgten in Duranglasampullen ( $d = 16 \text{ mm}$ ,  $l = 300 \text{ mm}$ ), die in einem Röhrenofen beziehungsweise Blockthermostat einem Temperaturprogramm unterzogen wurden.

$\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  wurde dargestellt, indem 105 mg (1,00 mmol)  $\text{GeO}_2$  mit 1 ml  $\text{HSO}_3\text{F}$  in einer evakuierten, abgeschmolzenen Duranglasampulle in einem Röhrenofen über 12 h auf  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt, dort 24 h belassen und anschließend innerhalb von 120 h auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Es wurden farblose, feuchtigkeitsempfindliche Nadeln erhalten, die in Abbildung 72 zu sehen sind.

$\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  konnte wie folgt dargestellt werden: 250 mg (92,5 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden mit 3 ml  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  in eine Duranglasampulle gefüllt, diese wurde evakuiert und abgeschmolzen. Die Reaktion erfolgte anschließend, indem die Ampulle in einem Blockthermostat 12 h lang auf  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, auf dieser Temperatur 24 h gehalten und danach 120 h lang wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das Produkt wurde in Form von gelben Blöcken erhalten (Abbildung 72).



Abbildung 72: Lichtmikroskopische Aufnahmen der farblosen Kristalle von  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  und der gelben Kristalle von  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ .

### IV.5.2 Kristallstruktur von $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$

Die Verbindung  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und enthält vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Tabelle 29 zeigt wichtige kristallographische Daten der Verbindung. In Tabelle 38 im Anhang sind weitere kristallographische Daten und Güteparameter aufgeführt.

Tabelle 29: Ausgesuchte kristallographische Daten von  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ .

$\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$	$a = 591,33(3) \text{ pm}$	$b = 837,99(5) \text{ pm}$	$c = 1268,01(8) \text{ pm}$
monoklin, $P2_1/n$		$\beta = 95,14(3)^\circ$	
CSD-Nr. 432175	$V = 625,81(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 4$	

Das einzige kristallographisch unterscheidbare  $\text{Ge}^{4+}$ -Kation dieser Verbindung wird in Form eines  $[\text{GeFO}_5]$ -Polyeders oktaedrisch koordiniert (Abbildung 73). Für den Abstand Ge-F kann ein Wert von  $172,03(1) \text{ pm}$  bestimmt werden, wohingegen die Abstände zu den Sauerstoffatomen mit  $186,74(2)$  bis  $189,68(1) \text{ pm}$  erwartungsgemäß größer sind. Innerhalb dieser Abstände lässt sich noch zwischen  $\text{Ge-O}_{\text{SO}_4}$  ( $186,74(2)$  bis  $187,70(1) \text{ pm}$ ) und  $\text{Ge-O}_{\text{HSO}_4}$  ( $188,91(2)$  bis  $189,68(1) \text{ pm}$ ) unterscheiden. Die Sauerstoffatome

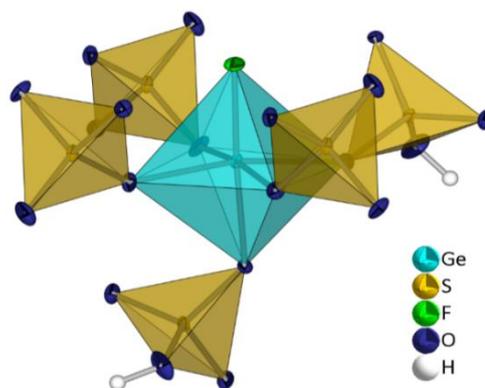


Abbildung 73: Koordinationsumgebung von  $\text{Ge}^{4+}$  in  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

um das Germaniumatom gehören zu drei Sulfat- und zwei Hydrogensulfatanionen, die alle einzählig angreifen. Das leicht verzerrte Oktaeder wird durch die Winkel  $\angle\text{O-Ge-O}$ , die zwischen  $80,98(6)$  und  $90,68(7)^\circ$  liegen, beziehungsweise  $\angle\text{O-Ge-F}$  ( $93,66(6)$  bis  $96,22(6)^\circ$ ) bestätigt.

Im  $[\text{SO}_4]^{2-}$ -Tetraeder zeigen sich S-O-Bindungslängen von  $141,05(2)$  und  $149,87(2)$  bis  $150,27(2) \text{ pm}$ , was den Angaben in der Literatur entspricht (S-O-Bindungslängen von  $142 - 151 \text{ pm}$  für  $[\text{SO}_4]^{2-}$ -Tetraeder).<sup>[1]</sup> Die Abstände im Hydrogensulfatanion bewegen sich im Bereich von  $142,24(2)$  bis  $148,10(2) \text{ pm}$  für die S-O-Bindung und

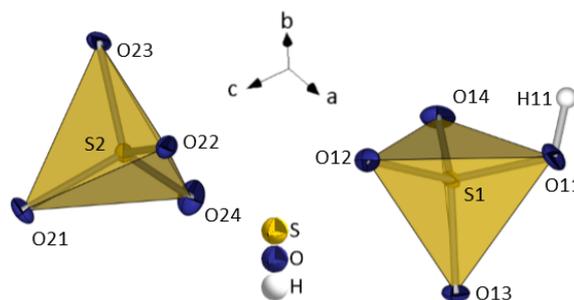


Abbildung 74:  $[\text{SO}_4]^{2-}$ - und  $[\text{HSO}_4]$ -Tetraeder in ihrer Anordnung in der Kristallstruktur von  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

$152,45(2) \text{ pm}$  für S-OH (Abbildung 74). Hier fallen die verkürzten Bindungslängen auf (Lit.: S-O  $147 \text{ pm}$ , S-OH:  $156 \text{ pm}$ )<sup>[1]</sup>. Diese unterschiedlichen Bindungslängen sind auf die Umgebung der Tetraeder zurück zu führen. Die kurzen Bindungslängen gehören zu terminalen Sauerstoffatomen,

die nicht an weitere Germaniumatome koordinieren. Die *Niggli*-Formel für die Verknüpfung der Kationen über die Anionen sieht folgendermaßen aus:  ${}^3_{\infty}\{\text{Ge}[\text{SO}_4]_{3/3}[\text{HSO}_4]_{2/2}\text{F}_{1/1}\}$ . Die Tetraederwinkel  $\angle\text{O-S-O}$  im Sulfatanion reichen von  $102,20(9)^\circ$  bis  $115,16(9)^\circ$  und weichen somit maximal  $7,27^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel von  $109,47^\circ$  ab. Für das Hydrogensulfatanion finden sich Winkel  $\angle\text{O-S-O}$  von  $107,66(9) - 115,67(9)^\circ$ , auch die Winkel  $\angle\text{O-S-OH}$  liegen mit  $102,97(9)$  bis  $111,73(1)^\circ$  in einem ähnlichen Bereich, womit eine Abweichung von maximal  $6,50^\circ$  auftritt.

Die zentrale Baueinheit der Kristallstruktur wird durch zwei  $[\text{GeO}_5\text{F}]$ -Oktaeder gebildet, die über zwei Sulfatgruppen miteinander verknüpft sind. Die umgebenden Hydrogensulfatanionen verknüpfen diese Baueinheiten in der (100)-Ebene. Darüber hinaus bilden die Sulfatgruppen auch Verknüpfungen der  $[\text{GeO}_5\text{F}]$ -Polyeder in [100]-Richtung. Die terminal an das Germaniumatom koordinierenden Fluoratome sind im zentralen Strukturmotiv alternierend angeordnet.

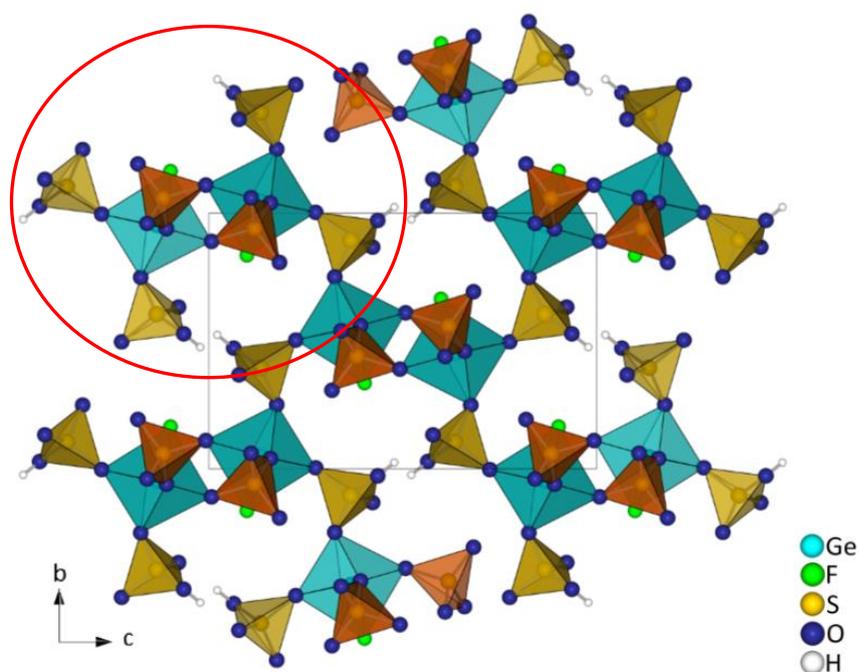


Abbildung 75: Ansicht der (100)-Ebene von  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ , Hydrogensulfatanionen sind mit gelben Polyedern dargestellt, Sulfatanionen mit orange-farbenen, das zentrale Strukturmotiv ist rot umrandet.

Die Protonen der Hydrogensulfatanionen bilden in den oben beschriebenen Doppelanordnungen Wasserstoffbrückenbindungen zum benachbarten Hydrogensulfatanion aus (Abbildung 76). Diese werden durch einen Donor-Akzeptorabstand O11-O14 von 265,30(2) pm und einen H-A-Abstand von 186,19(4) pm charakterisiert. Der Winkel  $\angle$ DHA beträgt  $175(4)^\circ$ , was in der Gesamtheit nach der Klassifizierung von *Jeffrey*<sup>[84]</sup> zu einer mäßig starken bis starken Wasserstoffbrückenbindung führt (Tabelle 30).

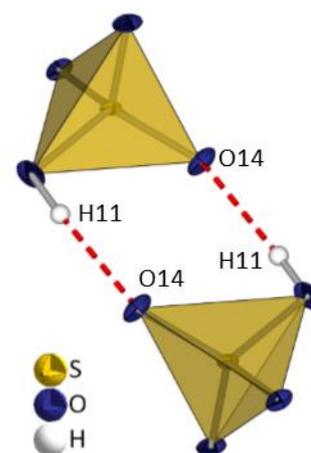


Abbildung 76: Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 30: Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ .

D-H	A	D...A / pm	H...A / pm	$\angle$ DHA / °	Einteilung nach <i>Jeffrey</i> <sup>[84]</sup>
O11-H11	O14	265,30(2)	186,19(4)	175(4)	mäßig stark – stark

### IV.5.3 Kristallstruktur von $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$

$\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Pro Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. In Tabelle 31 sind ausgesuchte kristallographische Daten gezeigt. Weitere kristallographische Daten und Güteparameter sind im Anhang in Tabelle 38 gelistet.

Tabelle 31: Ausgewählte kristallographische Daten von  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ .

$\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$	$a = 1033,90(3) \text{ pm}$	$b = 884,84(2) \text{ pm}$	$c = 930,44(2) \text{ pm}$
monoklin, $P2_1/c$		$\beta = 96,44(1)^\circ$	
CSD-Nr. 432178	$V = 845,83(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$Z = 4$	

Die Koordination des hier vorliegenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Kations führt zu einem  $[\text{FeClO}_5]$ -Oktaeder mit einem Chloridanion und Sauerstoffatomen von fünf einzähnig angreifenden Methansulfonatanionen (Abbildung 77). Die Fe-O-Abstände liegen im Bereich von 198,13(1) bis 208,12(1) pm, der Fe-Cl-Abstand ist demgegenüber mit 223,33(4) pm verlängert. Die koordinierenden Atome weisen Winkel  $\angle\text{O-Fe-O}$  von 81,79(5) bis 91,09(5) $^\circ$  und  $\angle\text{O-Fe-Cl}$  zwischen 94,26(4) und 97,76(4) $^\circ$  auf. Damit weichen sie maximal 8,21 $^\circ$  von idealen 90 $^\circ$  ab.

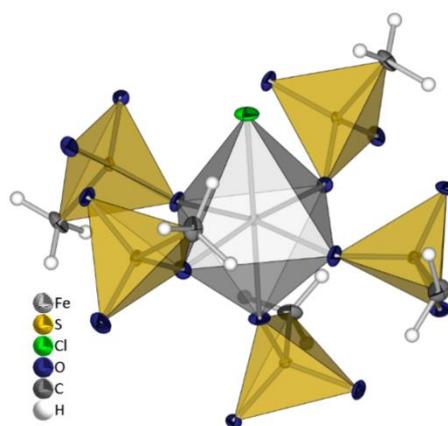


Abbildung 77: Koordinationsumgebung von  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  existieren zwei kristallographisch unterscheidbare Methansulfonatanionen, die in Abbildung 78 in ihrer räumlichen Anordnung in der Kristallstruktur dargestellt sind. Die S-O-Bindungslängen liegen zwischen 143,39(1) und 148,48(1) pm, während die S-C-Bindungslängen 174,54(2) und 175,50(2) pm betragen. Der kürzeste S-O-Abstand gehört zur Bindung S2-O23, wobei O23 als terminales Sauerstoffatom keine weiteren Eisenatome koordiniert. Die resultierenden verzerrten Tetraeder weisen Winkel  $\angle\text{O-S-O}$  und  $\angle\text{O-S-C}$  im Bereich von 104,35(8) bis 114,13(7) $^\circ$  auf und weichen so maximal 5,12 $^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel (109,47 $^\circ$ ) ab.

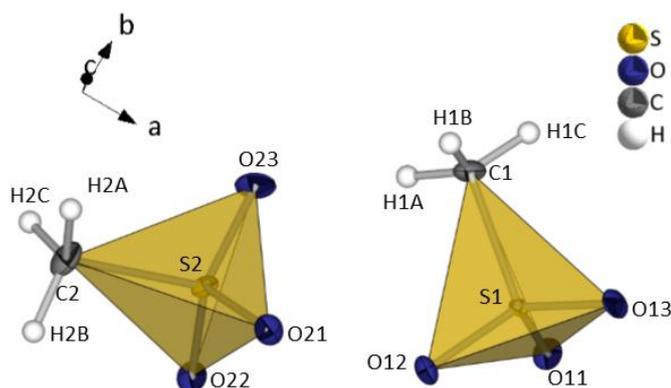


Abbildung 78: Die kristallographisch unterscheidbaren  $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$  Tetraeder in ihrer Anordnung innerhalb der Kristallstruktur von  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Kristallstruktur von  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  zeigt sandwichartige Schichten, die sich in der (100)-Ebene gemäß der *Niggli*-Formel  ${}^2_{\infty}\{\text{Fe}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{3/3}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{2/2}\}$  ausbreiten (Abbildung 79, links). Dabei liegen die Methansulfonatgruppen um S1 im Zentrum, während sich Eisenkationen, Chloridionen und Methansulfonatanionen um S2 im Randbereich der Schichten befinden. Die Methylgruppen begrenzen die Schichten und tragen zu keiner Koordination bei. Der Blick entlang [001] zeigt, dass vorgenannte Strukturelemente alternierend in der (100)-Ebene um die zentralen  $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ -Anionen angeordnet sind (Abbildung 79, rechts).

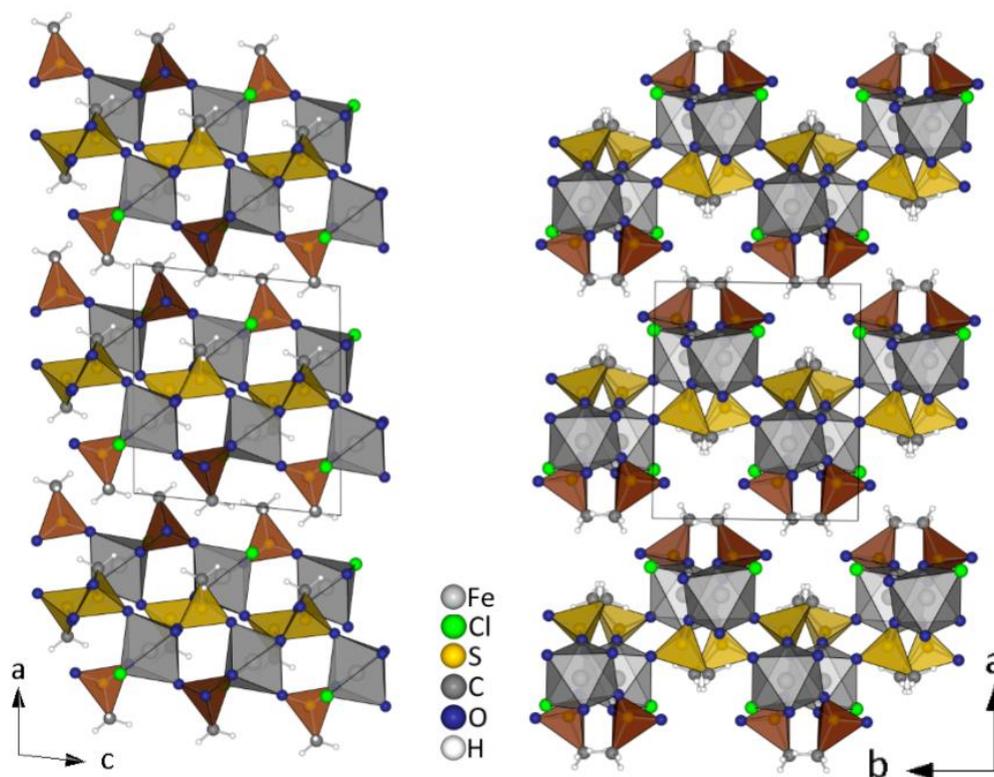


Abbildung 79: Links: Schichtstruktur von  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  in der Ansicht auf (010), die Verknüpfung erfolgt gemäß  ${}^2_{\infty}\{\text{Fe}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{3/3}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{2/2}\}$  (Tetraeder um S1 in gelb und um S2 in orange). Rechts: Darstellung der alternierenden Tetraeder um S2 (orange) beim Blick auf die (001)-Ebene.

#### IV.5.4 Kurzzusammenfassung der halogenidterminierten Sulfatderivate

Es konnten zwei neue Sulfat-Derivate mit terminalen Halogenidliganden am Metallzentrum dargestellt und kristallographisch untersucht werden:  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  und  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ . Die Salze wurden in Reaktionen mit Fluorschwefelsäure beziehungsweise Methansulfonsäure erhalten, wobei im ersten Fall die Dissoziationsfähigkeit der Säure genutzt wurde, um ein freies Fluoridanion zu erhalten. Ge(IV) wird in  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  oktaedrisch von einem Fluoridanion, zwei Hydrogensulfat- und drei Sulfatanionen koordiniert, wodurch sich insgesamt eine dreidimensional verknüpfte Struktur ausbildet, die sich über folgende *Niggli*-Formel beschreiben lässt:  ${}^3_{\infty}\{\text{Ge}[\text{SO}_4]_{3/3}[\text{HSO}_4]_{2/2}\text{F}_{1/1}\}$ .

Auch  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  zeigt eine oktaedrische Koordinationsumgebung, gebildet von einem Chloridanion und fünf Methansulfonatanionen. In dieser Kristallstruktur bilden sich sandwich-artige Schichten, die sich parallel zur (100)-Ebene ausbilden.

## V Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden neue Schwefelsäurederivate und deren vornehmlich kristallographische Charakterisierung präsentiert. Besonderes Augenmerk lag auf der Entwicklung innovativer Synthesewege, die auch drastische Reaktionsbedingungen nicht vermeiden, um neue komplexe Anionen und deren Salze zu erschließen. Zunächst wurden zahlreiche Versuche mit Amidoschwefelsäure unternommen. Sie wurde beispielsweise mit verschiedenen stark konzentrierten Alkalilaugen oder ammoniakalischen Lösungen umgesetzt. Dabei wurde schnell deutlich, dass das im Arbeitskreis gängige Arbeiten in Duranglasampullen nicht zum gewünschten Erfolg führen würde, da Duranglas nicht ausreichend inert ist und mit konzentrierten Alkalilaugen bereits bei moderaten Temperaturen um 120 °C reagiert. In inertem PTFE-Röhrchen war das Arbeiten auch mit gesättigten Laugen hingegen problemlos möglich, wobei diese Röhrchen konventionell mit Schraubverschluss angeboten werden und dieser mit ausreichend PTFE-Dichtband versehen werden musste, um einen Gasaustausch zu vermeiden und eine genügende Dichtigkeit zu ermöglichen. Auf der Suche nach anderen stark basischen, aber wasserfreien Lösungsmitteln wurden Ansätze in flüssigem Ammoniak und versuchsweise auch in organischen Basen wie zum Beispiel Triethylamin durchgeführt. Reaktionen mit Ammoniak müssen vorsichtig gehandhabt werden, da hohe Explosionsgefahr der Glasampullen schon bei geringer Erwärmung auf etwa 50 – 80 °C besteht und diese stark von der Menge des eingesetzten Ammoniaks abhängt. Diese Ansätze wurden überwiegend mit Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle durchgeführt, stichprobenartig wurden aber auch andere Metallsalze eingesetzt.

Die Reaktionen mit Methansulfonsäure, Fluorschwefelsäure, Chlorschwefelsäure und flüssigem SO<sub>3</sub> konnten in evakuierten und abgeschmolzenen Duranglasampullen durchgeführt werden. Vom teilweise ausgeprägten Gefahrenpotential der genannten Säuren abgesehen bedurfte es präparativen Aufwandes, diese Ansätze zu jeder Zeit unter Feuchtigkeitsausschluss zu handhaben. Im Fall von Methansulfonsäure wurden auch einige Versuche durchgeführt, in denen zusätzlich Methansulfonsäureanhydrid hinzu gegeben wurde, um etwaiges Rest- oder Kristallwasser der Edukte abzufangen und zur entsprechenden Säure umzusetzen. Die Versuche mit diesen Säuren erfolgten sowohl mit Haupt- als auch mit Nebengruppenmetallen, deren Salzen und besonders im Fall der Methansulfonsäure auch mit Seltenerdelementen.

Im Bereich der Imidosulfate konnten aus der Umsetzung von Amidoschwefelsäure mit gesättigter Natron- beziehungsweise Kalilauge und dem Zusatz von Ba(OH)<sub>2</sub> oder ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O Einkristalle der Verbindungen Na<sub>2</sub>[NHSO<sub>3</sub>], K<sub>2</sub>[NHSO<sub>3</sub>], Na<sub>2</sub>Ba[NHSO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> sowie Na<sub>6</sub>[Zn(OH)<sub>2</sub>[NHSO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]- (OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> erhalten und strukturell charakterisiert werden. Na<sub>2</sub>[NHSO<sub>3</sub>] konnte überdies

infrarotspektroskopisch untersucht werden. Alle Verbindungen enthalten das bislang kristallographisch völlig unbekanntes Imidosulfatanion  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ , das leicht verzerrt tetraedrisch vorliegt.  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pccn$  und zeigt in seiner Kristallstruktur Doppelschichten von Natrium in der (010)-Ebene. Es bilden sich entlang [001] charakteristische Kanäle, in welche die verbliebenen Protonen am Anion weisen (Abbildung 80, links). Dies resultiert in sehr schwachen Wasserstoffbrückenbindungen, was sich auch in den Verbindungen  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  und  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  zeigt. Die infrarotspektroskopische Untersuchung bestätigt die ermittelte Kristallstruktur. In  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ , welches orthorhombisch mit der Raumgruppe  $Pnma$  kristallisiert, sind Kationen und Anionen entlang [010] gestapelt und die Polyeder um K2 bilden flächenverknüpfte, gewellte Ketten, die wiederum untereinander über Kanten verknüpft sind (Abbildung 80, rechts). Durch die spezielle Lage von N1 auf einer Spiegelebene ergibt sich ein Imidosulfatanion mit formal zweifacher Protonierung, die jedoch durch die symmetriebedingte Fehlordnung zustande kommt. Interessanterweise ist  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  isotyp zum Sulfat  $\text{K}_2[\text{SO}_4]$ , während die Struktur von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  keine Ähnlichkeit zu einer Modifikation von  $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$  hat.

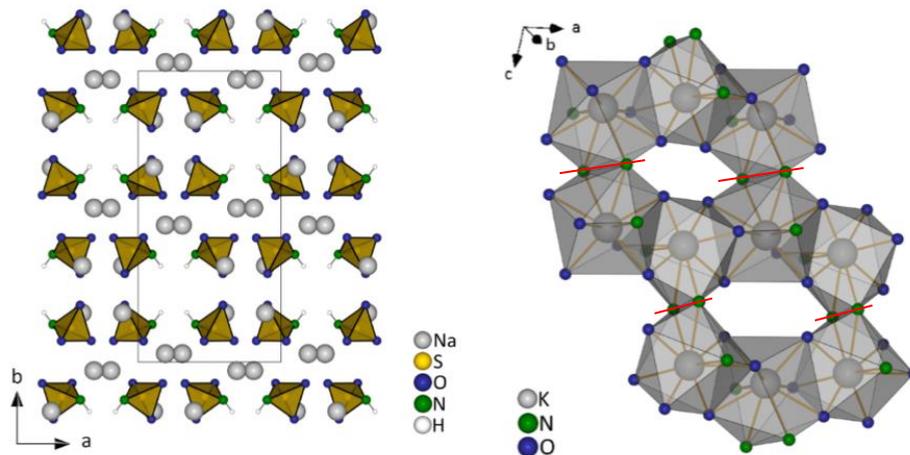


Abbildung 80: Links: Kanäle in  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  parallel zu [001]. Rechts: Darstellung der zu Ringen verknüpften gewellten Ketten der  $[\text{KO}_6\text{N}_3]$ -Polyeder in  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ . Die Kanten, über die die Ketten zu Ringen verknüpft werden, sind in rot hervorgehoben.

Das in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  kristallisierende  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  weist Doppelschichten in der (001)-Ebene auf, innerhalb derer die Kationen pseudo-hexagonal angeordnet sind (Abbildung 81, links). Die Protonen weisen in dieser Verbindung zwischen die Schichten und es bilden sich schwache Wasserstoffbrückenbindungen aus, die dimerartig jeweils zwei  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Anionen miteinander verbinden (Abbildung 81, Mitte). Dieses Dimerstrukturmotiv zeigt sich ebenfalls bei den trigonal-bipyramidal umgebenen Natriumatomen, wo jeweils zwei Koordinationspolyeder kantenverknüpft sind (Abbildung 81, rechts).

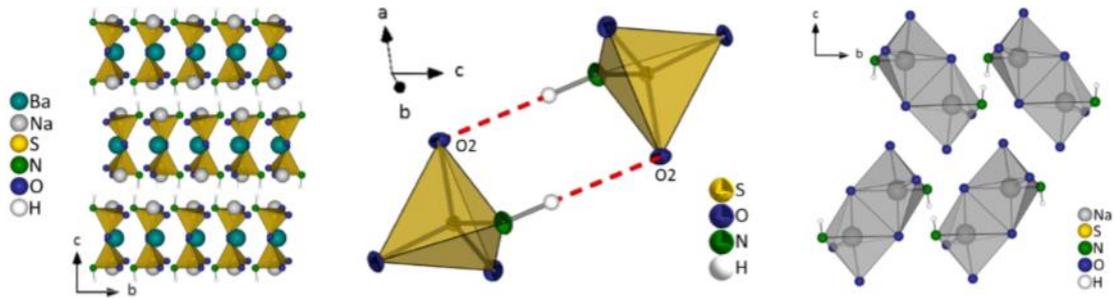


Abbildung 81: Links: Doppelschichtstruktur in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . Mitte: Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . Rechts: Dimerartige Koordinationspolyeder um Na in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ .

$\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  und zeigt ein tetraedrisch von jeweils zwei  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ - und zwei  $\text{OH}^-$ -Ionen umgebenes Zinkatom und sechs kristallographisch verschiedene, jedoch durchgehend verzerrt-oktaedrisch koordinierte Natriumatome. In der (010)-Ebene sind Kanäle entlang  $[010]$  sichtbar, die lediglich Wassermoleküle und Hydroxidationen beinhalten (Abbildung 82). Diese sind erheblich ungeordnet und es ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten der Wasserstoffbrückenbindungen, welche schwach bis mäßig starken sind.

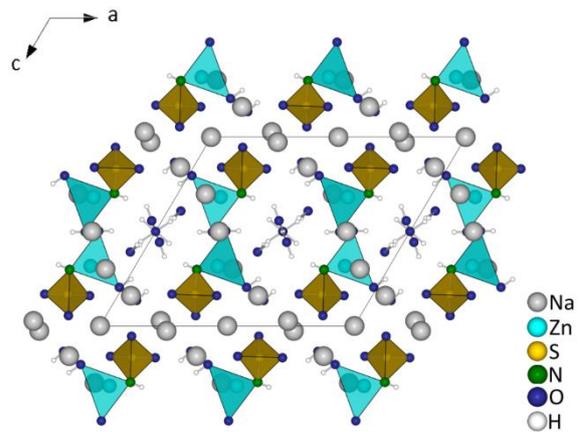


Abbildung 82: Kanäle entlang  $[010]$  mit enthaltenen Wassermolekülen und Hydroxidgruppen von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Es war möglich, einkristalline Amidosulfate aus Reaktionen mit flüssigem Ammoniak zu erhalten. Reaktionen in evakuierten Duranglasampullen im Blockthermostat bei 80 beziehungsweise 50 °C führten zu tiefblauen Kristallen von  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ , welche orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  kristallisieren, und zu farblosen  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ -Kristallen, die in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}$  kristallisieren.  $\text{Cu}^{2+}$  ist typisch durch den Jahn-Teller-Effekt verzerrt-oktaedrisch von fünf  $\text{NH}_3$ -Molekülen und einer Amidosulfatgruppe umgeben und es ergibt sich eine salzartig aufgebaute Kristallstruktur, in der deckungsgleiche Stapel der Kationen entlang  $[001]$  beobachtet werden können (Abbildung 83, links). Die Protonen der Amidosulfate bilden hier zu Sauerstoffatomen der nächstgelegenen Amidosulfatanionen Wasserstoffbrückenbindungen aus, die Ketten in  $[010]$  anlegen (Abbildung 83, rechts). In  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$  gibt es zwei kristallographisch unterscheidbare Calciumatome, die in beiden Fällen von sieben  $\text{NH}_3$ -Molekülen koordiniert werden, die einfach überkappte trigonale Prismen bilden. Durch die Lage von Ca2 nahe der Ecke der Elementarzelle ergibt sich eine translationssymmetriebedingte Fehlordnung von Ca2 über zwei Positionen (Abbildung 84, rechts), wobei aber keine Überstruktur existiert, die diese

Fehlordnung auflösen könnte. Die Ansicht der (001)-Ebene offenbart, dass die Calciumkationen auf dreizähligen Drehachsen liegen, was dazu führt, dass jeweils sechs Amidosulfatanionen windmühlenartig um die  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$  Polyeder angeordnet sind (Abbildung 84, links).

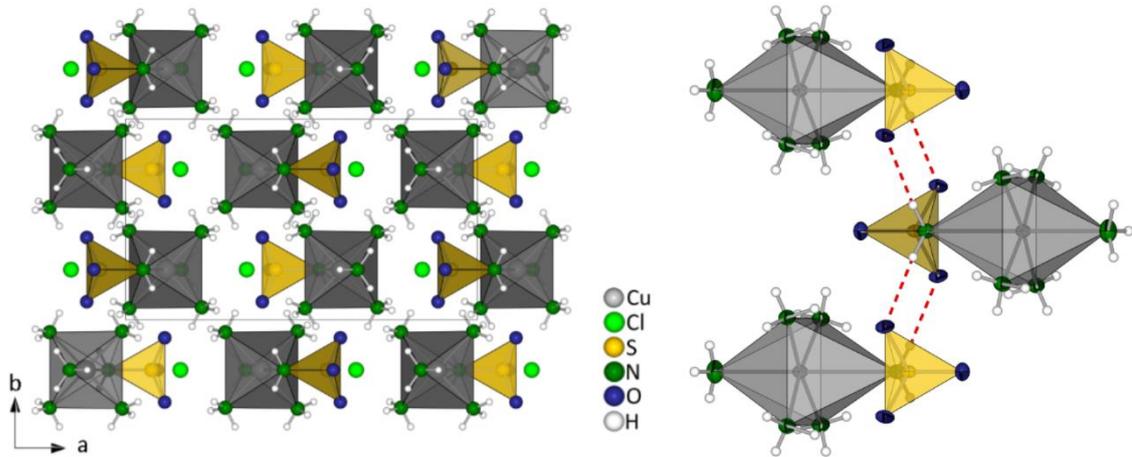


Abbildung 83: Links: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  in der (001)-Ebene. Rechts: Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ .

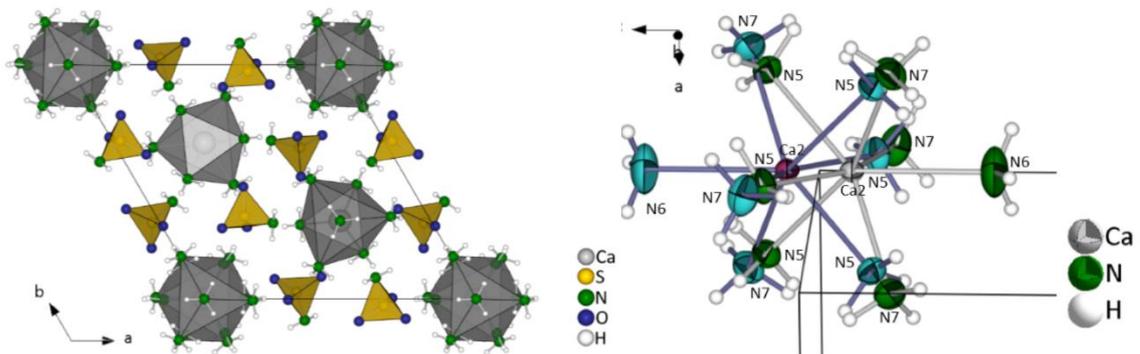


Abbildung 84: Links: Elementarzelle mit windmühlenartiger Anordnung von  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$  um  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]^{2+}$ -Polyeder. Rechts: Fehlordnung von  $\text{Ca}^{2+}$  in  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ .

Reaktionen von  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  oder  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  in Duranglasampullen im Blockthermostat konnten Einkristalle der Seltenerdmetansulfonate  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  erhalten werden. Die vorgestellten Salpetersäure-Addukte sind die ersten ihrer Art, wenngleich wasserhaltige Seltenerdmetansulfonate bereits gut bekannt sind. Sie kristallisieren isostrukturell in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und sind schichtartig aufgebaut, wobei die Schichten sich gemäß der *Niggli*-

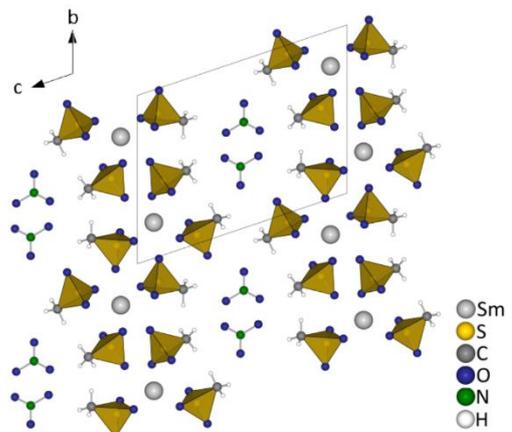


Abbildung 85: Schichten von  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$  mit interkalierten  $\text{HNO}_3$ -Molekülen.

Formel  ${}^{2-}\{\text{SE}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{3/3}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{3/3}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{2/2}\}$  in der (001)-Ebene ausbreiten. Innerhalb dieser Schichten werden die  $\text{SE}^{3+}$ -Ionen von acht Methansulfonatgruppen einzählig in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert. Die freien Salpetersäuremoleküle werden in den Zwischenräumen der Schichten interkaliert (Abbildung 85).

Als weitere sehr seltene Spezies konnte eine Verbindung mit einem Chlorsulfatanion, das Ammoniumchlorsulfat  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ , kristallographisch charakterisiert und so den erst zwei bisher bekannten Kristallstrukturen hinzugefügt werden. Diese Verbindung konnte aus einer Reaktion von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit reinem  $\text{SO}_3$  erhalten werden. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält tetraedrisch aufgebaute, durch die im Gegensatz zu S-O verlängerte S-Cl-Bindungs-länge verzerrte, Anionen und  $\text{NH}_4$ -Kationen. Parallel zu [010] zeigen sich Stapel von  $[\text{SO}_3\text{Cl}]^-$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen (Abbildung 86, links). Die Protonen der Ammoniumkationen weisen überwiegend mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen zu den umgebenden Sauerstoffatomen auf. Die ramanspektroskopische Untersuchung der Verbindung bestätigt die Messung von *Auger et al.*<sup>[89]</sup>. Sie weist bei  $1044\text{ cm}^{-1}$  das intensivste Signal auf, das der Valenzschwingung der  $\text{SO}_3$ -Gruppe entspricht. Ebenfalls sehr intensiv zeigt sich das Signal bei  $375\text{ cm}^{-1}$ , welches auf die Deformationsschwingung des S-Cl-Teiles im Anion hindeutet (Abbildung 86, rechts).

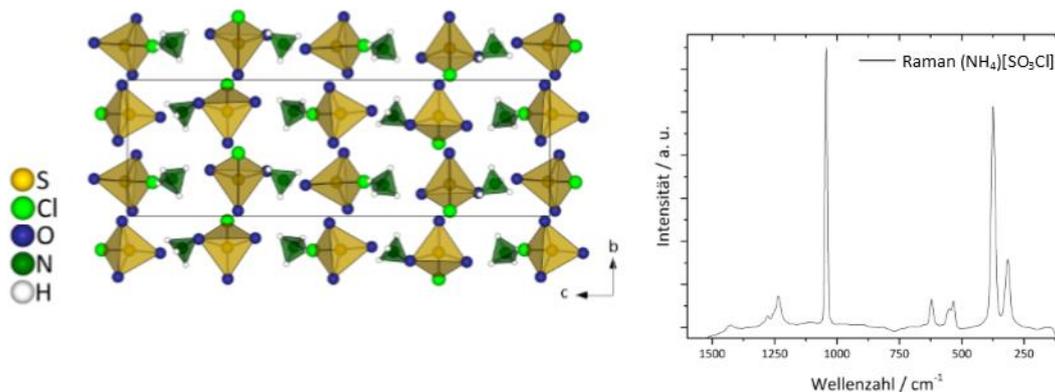


Abbildung 86: Links: Stapel von Kationen und Anionen in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  entlang [010]. Rechts: Ramanspektrum von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .

Des Weiteren war es möglich, neuartige Verbindungen aus Reaktionen von Schwefelsäurederivaten zu synthetisieren. Dazu gehört  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches aus  $\text{K}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$  in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden konnte und orthorhombisch in  $\text{Cmc}2_1$  kristallisiert. Das darin enthaltene Nitrido-bis-sulfatanion  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  konnte erstmalig 1979 in der Verbindung  $\text{K}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallographisch charakterisiert werden<sup>[43]</sup>, bis heute sind jedoch keine weiteren Verbindungen mit diesem Anion bekannt. Die Silberatome in  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bilden parallel zur (100) Ebene „graphenähnliche“ Schichten aus, die komplexen Anionen  $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  sind in den Lücken entlang [100] gestapelt (Abbildung 87 oben).

Die Kristallwassermoleküle der Struktur weisen schwache, gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Anionen auf (Abbildung 87, unten).

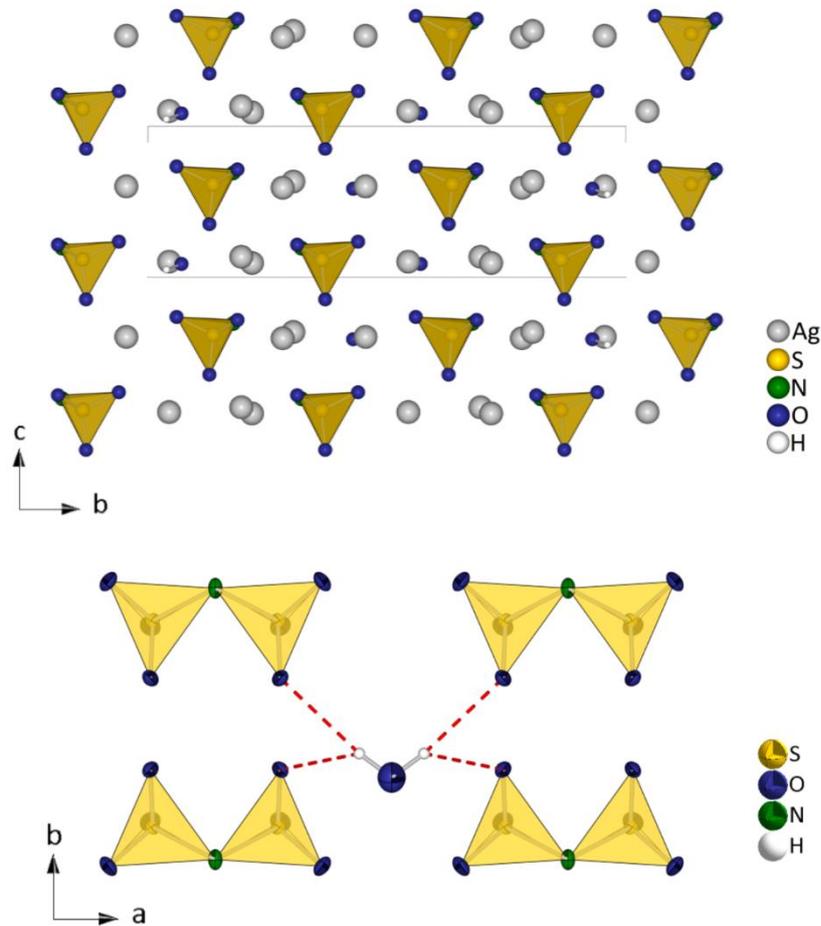


Abbildung 87: Oben: „Graphenähnliche“ Anordnung der Silberatome in  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
 Unten: Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Außerdem konnten die Verbindungen  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ ,  $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  und eine neue Modifikation von  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$  aus Fluorschwefelsäure und  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  beziehungsweise  $\text{CdCO}_3$  dargestellt und einkristallin erhalten werden. Die Struktur von  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$  konnte aufgeklärt werden; sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Für  $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  und  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$  konnte keine endgültig zufriedenstellende Strukturverfeinerung erhalten werden, weswegen lediglich die Zellkonstanten in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  bestimmt wurden.

Das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion in  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$  ist oktaedrisch von vier Disulfateinheiten umgeben, wobei zwei chelatisierend koordinieren. Es ergibt sich durch die erwartete Jahn-Teller-Verzerrung ein leicht verzerrtes Oktaeder. Die Ansicht der (010)-Ebene offeriert abwechselnde Schichten von  $\text{Cu}^{2+}$  und

$[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$  (Abbildung 88).  $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  und  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$  zeigen pseudokubische Elementarzellen, was so auch schon vom isotypen  $\text{Hf}[\text{P}_2\text{O}_7]^{[90]}$  bekannt ist.

In weiteren Untersuchungen wurde die Labilität von Fluorschwefelsäure genutzt, um eine Verbindung mit einem an das Metallkation koordinierenden terminalen Fluoridion mit Sulfatspezies als Anion zu erhalten. Einkristalle von  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ , welches in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisiert,

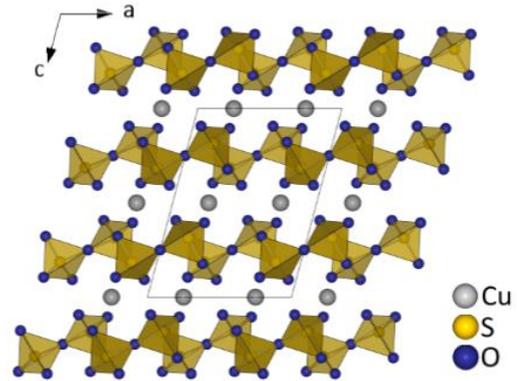


Abbildung 88: Schichtung von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$  in der (001)-Ebene in der Kristallstruktur von  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ .

konnten aus Fluorschwefelsäure und  $\text{GeO}_2$  erhalten werden. Eine weitere Verbindung wurde aus einer Reaktion von  $\text{FeCl}_3$  mit Methansulfonsäure in Form von gelben Blöcken erhalten.  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Beide Salze gehören zu raren Verbindungsklassen; im Bereich der sulfathaltigen, fluoridterminierenden Verbindungen sind lediglich  $\text{Al}[\text{SO}_4]\text{F} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^{[60]}$  und  $\text{Pb}_{10}\text{O}_7(\text{OH})_2\text{F}_2[\text{SO}_4]^{[61]}$  bekannt, während chloridterminierende Methansulfonate erstmalig 2015 im Arbeitskreis *Wickleder* mit den Verbindungen  $\text{SnCl}_2[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  und  $\text{TlCl}_2[\text{CH}_3\text{SO}_3]$  von *Neuschulz* charakterisiert werden konnten.<sup>[32]</sup>

Die Germaniumverbindung zeigt  $\text{Ge}(\text{IV})$  in oktaedrischer Umgebung, wo es von zwei Hydrogensulfat-, drei Sulfat- und einem Fluoridion koordiniert wird. Daraus ergibt sich ein zentrales Strukturmotiv, in dem zwei  $[\text{GeO}_5\text{F}]$ -Oktaeder über zwei Sulfatgruppen miteinander verknüpft sind. Die umgebenden Hydrogensulfatanionen verknüpfen diese Baueinheiten in der (100)-Ebene. Darüber hinaus bilden die Sulfatgruppen auch Verknüpfungen der  $[\text{GeO}_5\text{F}]$ -Polyeder in [100]-Richtung. Die terminal an das Germaniumatom koordinierenden Fluoratome sind im zentralen Strukturmotiv alternierend angeordnet (Abbildung 89, links oben). Wie schon in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  bilden sich auch hier durch Wasserstoffbrücken dimerartig verbundene Hydrogensulfateinheiten (Abbildung 89, links unten), wobei in dieser Verbindung deutlich stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. In  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  ist das Eisen ebenfalls oktaedrisch umgeben, in diesem Fall von fünf  $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ - und einem  $\text{Cl}^-$ -Anion. Die Kristallstruktur dieser Verbindung zeigt sandwichartige Doppelschichten von  $[\text{FeO}_5\text{Cl}]$  in der (100)-Ebene, wobei Methansulfonatgruppen im Inneren der Schichten liegen und diese ebenfalls nach außen begrenzen (Abbildung 89, rechts).

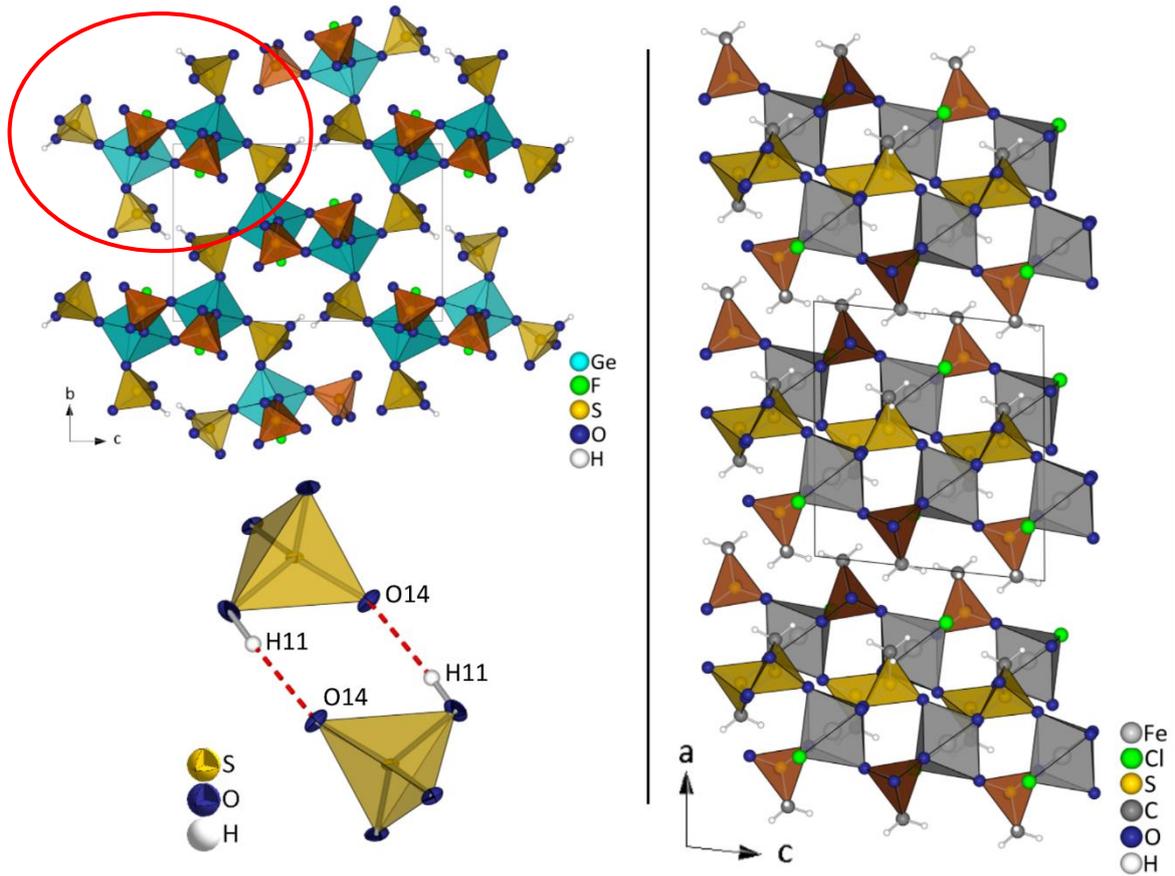


Abbildung 89: Links: Ansicht der (100)-Ebene von  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ , Hydrogensulfatanionen sind mit gelben Polyedern dargestellt, Sulfatanionen mit Orangenen, das zentrale Strukturmotiv ist rot umrandet (oben), Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  (unten). Rechts: Sandwichstruktur von  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  in (010).

Es konnte im Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden, dass es sich lohnt, Anstrengungen in die weitere Erforschung der diskutierten Sulfate und Sulfatderivate zu investieren, um vermeintlich einfache Verbindungen darzustellen und zu charakterisieren. Besonders die Reaktivität von Fluorschwefelsäure kann ausgenutzt werden, um weitere Disulfate, Nitrido-*bis*-sulfate und Fluorsulfate zu erhalten. Umgekehrt müssen Strategien entwickelt werden, um Chlorsulfate zu erhalten, wobei auf die Dissoziationsfähigkeit von Chlorschwefelsäure in Gegenwart von Feuchtigkeit besonders geachtet werden muss. Doch auch die Imido- und Nitridosulfate sollten weiter erforscht werden, grundsätzlich scheint ein Zugang möglich zu sein, dieser muss durch die weitere Variation von Reaktionsparametern wie beispielsweise pH-Wert, eingesetztes Lösungsmittel und anderer Edukte sowie gegebenenfalls Entwicklung besserer Synthesen weiter ausgebaut werden. Auch das Bild der interkalierten Methansulfonate bedarf noch einiger vervollständigender Arbeiten.

Tabelle 32: Übersicht aller besprochenen Kristallstrukturen und ihre wichtigsten kristallographischen Daten.

Na <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ] orthorhombisch, <i>Pccn</i> CSD-Nr. 427714	$a = 811,93(2) \text{ pm}$ $b = 1667,64(5) \text{ pm}$ $c = 581,05(2) \text{ pm}$  $V = 786,75(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 8$
K <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ] orthorhombisch, <i>Pnma</i> CSD-Nr. 428768	$a = 766,03(2) \text{ pm}$ $b = 569,82(2) \text{ pm}$ $c = 1017,57(3) \text{ pm}$  $V = 444,17(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$
Na <sub>2</sub> Ba[NHSO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> monoklin, <i>C2/c</i> CSD-Nr. 428728	$a = 936,04(4) \text{ pm}$ $b = 588,33(2) \text{ pm}$ $c = 1385,49(6) \text{ pm}$ $\beta = 102,287(2)^\circ$ $V = 745,51(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$
Na <sub>6</sub> [Zn(OH) <sub>2</sub> ][NHSO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> monoklin, <i>C2/m</i> CSD-Nr. 432176	$a = 1381,75(4) \text{ pm}$ $b = 989,80(3) \text{ pm}$ $c = 1196,67(6) \text{ pm}$ $\beta = 120,29(1)^\circ$ $V = 1413,27(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$
[Cu[NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ](NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl orthorhombisch, <i>Pnma</i> CSD-Nr. 428563	$a = 1322,78(3) \text{ pm}$ $b = 760,24(2) \text{ pm}$ $c = 1051,56(2) \text{ pm}$  $V = 1057,48(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$
[Ca(NH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> ][NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> trigonal, <i>P<math>\bar{3}</math></i> CSD-Nr. 428714	$a = 1344,86(4) \text{ pm}$ $b = 1344,86(4) \text{ pm}$ $c = 743,70(2) \text{ pm}$  $V = 1164,88(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 3$
Sm[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> · HNO <sub>3</sub> triklin, <i>P<math>\bar{1}</math></i> CSD-Nr. 431219	$a = 496,23(2) \text{ pm}$ $b = 1034,13(3) \text{ pm}$ $c = 1351,80(5) \text{ pm}$ $\alpha = 108,56(2)^\circ$ $\beta = 92,77(2)^\circ$ $\gamma = 92,60(2)^\circ$ $V = 655,51(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 2$
Tb[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> · HNO <sub>3</sub> triklin, <i>P<math>\bar{1}</math></i> CSD-Nr. 431220	$a = 493,02(4) \text{ pm}$ $b = 1023,90(8) \text{ pm}$ $c = 1360,42(1) \text{ pm}$ $\alpha = 108,69(5)^\circ$ $\beta = 92,74(5)^\circ$ $\gamma = 92,59(5)^\circ$ $V = 648,45(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 2$
(NH <sub>4</sub> )[SO <sub>3</sub> Cl] monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/c</i> CSD-Nr. 432179	$a = 846,19(3) \text{ pm}$ $b = 590,30(2) \text{ pm}$ $c = 1852,29(7) \text{ pm}$ $\beta = 100,52(1)^\circ$ $V = 909,69(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 8$
Ag <sub>3</sub> [N(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O orthorhombisch, <i>Cmc2<sub>1</sub></i> CSD-Nr. 431309	$a = 802,30(4) \text{ pm}$ $b = 1739,12(8) \text{ pm}$ $c = 551,51(3) \text{ pm}$  $V = 769,52(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$
Cu[S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] monoklin, <i>C2/c</i> CSD-Nr. 432177	$a = 662,54(4) \text{ pm}$ $b = 871,63(4) \text{ pm}$ $c = 905,74(5) \text{ pm}$ $\beta = 104,81(3)^\circ$ $V = 505,67(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$
Mn[S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] orthorhombisch, <i>Pbca</i>	$a = 2425,71(8) \text{ pm}$ $b = 2422,21(7) \text{ pm}$ $c = 2426,40(8) \text{ pm}$  $V = 14256,5(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 108$
Cd[S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] orthorhombisch, <i>Pbca</i>	$a = 2452,56(8) \text{ pm}$ $b = 2450,98(8) \text{ pm}$ $c = 2456,34(1) \text{ pm}$  $V = 14765,5(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 108$
GeF[HSO <sub>4</sub> ][SO <sub>4</sub> ] monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/n</i> CSD-Nr. 432175	$a = 591,33(3) \text{ pm}$ $b = 837,99(5) \text{ pm}$ $c = 1268,01(8) \text{ pm}$ $\beta = 95,14(3)^\circ$ $V = 625,81(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$
FeCl[CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> monoklin, <i>P2<sub>1</sub>/c</i> CSD-Nr. 432178	$a = 1033,90(3) \text{ pm}$ $b = 884,84(2) \text{ pm}$ $c = 930,44(2) \text{ pm}$ $\beta = 96,44(1)^\circ$ $V = 845,83(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$

## VI Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, *Green Chem.* **1999**, *1*, 127-140.
- [3] L. B. Clapp, *J. Chem. Educ.* **1943**, *20*, 189.
- [4] K. Yoshikubo, M. Suzuki, in *Encyclopedia of chemical technology: Sugar to thin films* (Eds.: R. E. Kirk, D. F. Othmer, J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant), Wiley, **1997**, pp. 1923-1925.
- [5] E. Divers, T. Haga, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1896**, *69*, 1634-1653.
- [6] K. A. Hofmann, E. Biesalski, E. Söderlund, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **1912**, *45*, 1731-1736.
- [7] L. Chaumeton, *C. r. hebd. séances Acad. sci.* **1936**, 1783-1786.
- [8] a) F. Belaj, C. Kratky, E. Nachbaur, A. Popitsch, *Monatsh. Chem.* **1987**, *118*, 349-354; b) R. Paetzold, K. Dostál, A. Růžička, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *348*, 1-11.
- [9] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1794-1798.
- [10] M. S. Wickleder, *J. Alloys Compd.* **2000**, *303-304*, 445-453.
- [11] M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr.* **2005**, 192-195.
- [12] a) J. Stade, P. Held, L. Bohatý, *Crystal Research and Technology* **2001**, *36*, 347-360; b) R. Manickavachagam, R. K. Rajaram, *Z. Kristallogr.* **1984**, *168*, 179-185; c) J. A. A. Ketelaar, E. L. Heilmann, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1941**, *103*, 41; d) J. Schreuer, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 307; e) J. Schreuer, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 306; f) J. Schreuer, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 305; g) V. K. Wadhawan, V. M. Padmanabi, *Acta Cryst.* **1971**, *B28*, 1903-1907.
- [13] A. Meinhart, E. Haussühl, L. Bohatý, E. Tillmanns, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2001**, *216*, 513.
- [14] P. Angerer, E. Tillmanns, M. Wildner, *Croat. Chem. Acta* **1999**, *72*, 295-310.
- [15] R. Manickavachagam, R. K. Rajaram, K. S. Chandrasekaran, *Curr. Sci.* **1983**, *52*, 420-421.
- [16] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2540-2543.
- [17] M. S. Wickleder, A. Mietrach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2110-2110.
- [18] F. Belaj, C. Kratky, E. Nachbaur, A. Popitsch, *Monatsh. Chem.* **1987**, *118*, 19-23.
- [19] J. H. R. Clarke, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 2226-2233.
- [20] K. Ebel, M. Eiermann, C. Tragut, Google Patents, **2003**.
- [21] W. Palitzsch, *Vol. DE 10 2014 112 952 A1* (Ed.: D. P.-u. Markenamt), **2015**.

- [22] a) F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 400-401; b) F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 2693-2694; c) F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 493-494.
- [23] C. Wei, *Acta Crystallogr. C* **1986**, *42*, 1839-1842.
- [24] C. H. Wei, B. E. Hingerty, *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 1992-1997.
- [25] J. K. Brandon, I. D. Brown, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 1385-1390.
- [26] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 2824-2826.
- [27] T. Trella, W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2367.
- [28] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 1478-1481.
- [29] Y. Garaud, F. Charbonnier, R. Faure, *J. Appl. Crystallogr.* **1980**, *13*, 190.
- [30] A. M. Preda, P. Kitschke, T. Ruffer, H. Lang, M. Mehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 467-471.
- [31] S. Gagelmann, Dissertation thesis, University of Oldenburg (Oldenburg), **2012**.
- [32] K. Neuschulz, Dissertation thesis, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2015**.
- [33] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1294-1301.
- [34] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1675-1681.
- [35] E. M. Aricó, L. B. Zinner, C. Apostolidis, E. Dornberger, B. Kanellakopoulos, J. Rebizant, *J. Alloys Compd.* **1997**, *249*, 111-115.
- [36] F. E. Genceli Guner, M. Lutz, T. Sakurai, A. L. Spek, T. Hondoh, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4327-4333.
- [37] T. Trella, W. Frank, *Acta Crystallogr. E* **2012**, *68*, m1136-m1137.
- [38] E. M. Aricó, L. B. Zinner, B. Kanellakopoulos, E. Dornberger, J. Rebizante, C. Apostolidis, *J. Alloys Compd.* **2001**, *323-324*, 39-44.
- [39] R. J. Cremllyn, *Chlorosulfonic Acid - a versatile reagent*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**.
- [40] T. Höhle, F. C. Mijlhoff, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 1153-1158.
- [41] S. Trojanov, V. Rybakov, E. Kemnitz, D. Hass, H. Worzala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 204-208.
- [42] A. W. Jache, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. Volume 16* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1974**, pp. 177-200.

- [43] P. Barbier, Y. Parent, G. Mairesse, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 1308-1312.
- [44] G. A. Jeffrey, D. W. Jones, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 283-289.
- [45] D. W. Jones, in *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, Vol. 122, **1965**, p. 131.
- [46] H. Lynton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5112-5118.
- [47] J. Douglade, R. Mercier, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1062-1067.
- [48] F. W. Einstein, A. C. Willis, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 218-220.
- [49] M. Jansen, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1055-1060.
- [50] K. Ståhl, T. Balic-Zunic, F. da Silva, K. Michael Eriksen, R. W. Berg, R. Fehrmann, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1697-1704.
- [51] U. Betke, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 306-317.
- [52] C. Logemann, H. Kleineberg, J. Ohlert, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2796-2803.
- [53] P. J. Malinowski, M. Derzsi, A. Budzianowski, P. J. Leszczyński, B. Gaweł, Z. Mazej, W. Grochala, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10524-10527.
- [54] S. Schwarzer, Dissertation thesis, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2010**.
- [55] M. A. Simonov, S. V. Shkovrov, S. I. Troyanov, *Kristallografiya* **1988**, *33*, 502-503.
- [56] J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2204-2207.
- [57] C. Logemann, M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2013**, *228*, 161-162.
- [58] C. Logemann, D. Gunzelmann, T. Klüner, J. Senker, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15495-15503.
- [59] J. Bruns, D. van Gerven, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8253-8256.
- [60] B. Bachet, F. Cesbron, R. Chevalier, *Bull. Minéral.* **1981**, *104*, 19-22.
- [61] S. V. Krivovichev, P. C. Burns, *Z. Kristallogr.* **2002**, *216*, 451-459.
- [62] R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, K. D. Karlin, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2035-2040.
- [63] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, A. M. Bond, A. J. Edwards, S.-X. Guo, S. H. Privér, A. D. Rae, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7752-7763.
- [64] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, P. M. B. Piccoli, C. M. Ramsey, A. J. Schultz, X. Wang, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718-1726.

- [65] D. Y. Melgarejo, G. M. Chiarella, J. P. Fackler, L. M. Perez, A. Rodrigue-Witchel, C. Reber, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4238-4240.
- [66] E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425-3468.
- [67] H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5934-5943.
- [68] M. Rauch, S. Rucolo, J. P. Mester, Y. Rong, G. Parkin, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 142-149.
- [69] U. J. Williams, J. R. Robinson, A. J. Lewis, P. J. Carroll, P. J. Walsh, E. J. Schelter, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 27-29.
- [70] a) R. K. Thomson, C. R. Graves, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6826-6831; b) H. Dorn, E. F. Murphy, S. A. A. Shah, H. W. Roesky, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *86*, 121-125.
- [71] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2 ed., B. G. Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [72] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [73] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [74] a) H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 4. ed., Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, **1990**; b) A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, 1. ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1992**.
- [75] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, 1st ed., Springer, Berlin/ Heidelberg, **1989**.
- [76] a) K. Schwetlick, *Organikum*, 23 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6 ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [77] *Apex3*, B. AXS: **2015**.
- [78] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [79] *Diamond 4.1.2*, K. Brandenburg: Bonn, **2016**.
- [80] *WinXPOW 2.20*, S. Cie: Darmstadt, **2006**.
- [81] *OriginPro 2016G*, O. Corporation: Northampton, **2016**.
- [82] *FindIT 1.9.8*, FIZKarlsruhe: Karlsruhe, **2016**.
- [83] *Match! 1.11g*, K. Brandenburg: Bonn, **2011**.
- [84] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, **1997**.
- [85] A. M. Vuagnat, E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 77-82.

- [86] K. Ojima, Y. Nishihata, A. Sawada, *Acta Crystallogr.* **1995**, *B51*, 287-293.
- [87] a) F. Belaj, C. Kratky, E. Nachbaur, A. Popitsch, *Monatsh. Chem.* **1986**, *118*, 947-954; b) C. Kratky, E. Nachbaur, A. Popitsch, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 654-656.
- [88] M. S. Wickleder, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [89] M. Y. Auger, P. Legrand, E. Puskaric, F. Wallart, S. Noël, *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 1351-1358.
- [90] G. W. Stinton, M. R. Hampson, J. S. O. Evans, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4352-4358.

## VII Anhang

Tabelle 33: Kristallographische Daten von  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  und  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2] \cdot (\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

	$\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$	$\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$	$\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$	$\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2] \cdot (\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
Summenformel	$\text{HNNa}_2\text{O}_3\text{S}$	$\text{HK}_2\text{NO}_3\text{S}$	$\text{BaH}_2\text{N}_2\text{Na}_6\text{O}_{12}\text{S}_2$	$\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_6\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Zn}$
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0,338 x 0,186 x 0,054	0,254 x 0,148 x 0,135	0,225 x 0,212 x 0,210	0,061 x 0,054 x 0,052
Kristallbeschreibung	farblose Nadeln	farblose Blöcke	farblose Blöcke	farblose Blöcke
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	141,06	173,28	379,49	497,54
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>Pnma</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/m</i>
Gitterparameter	$a = 811,93(2)$ pm $b = 1667,64(5)$ pm $c = 581,05(2)$ pm	$a = 766,03(2)$ pm $b = 569,82(2)$ pm $c = 1017,57(3)$ pm	$a = 936,04(4)$ pm $b = 588,33(2)$ pm $c = 1385,49(6)$ pm $\beta = 102,29(2)^\circ$	$a = 1381,75(4)$ pm $b = 989,80(3)$ pm $c = 1196,67(6)$ pm $\beta = 120,29(1)^\circ$
Zellvolumen / $\text{pm}^3$	$786,75(4) \cdot 10^6$	$444,17(2) \cdot 10^6$	$745,51(5) \cdot 10^6$	$1413,27(9) \cdot 10^6$
Z	8	4	4	4
Messtemperatur / K	100	100	100	100
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	0,897	2,476	5,999	2,285
Gemessene Reflexe	29112	24866	33318	22761
Unabhängige Reflexe	2076	1498	2471	1699
davon ( $I_o > 2\sigma(I)$ )	1903	1472	2465	1528
$R_{\text{int}}$	0,0306	0,0206	0,0193	0,0913
$R_\sigma$	0,0134	0,0075	0,0077	0,0312
$R1$ ; $wR2$ ( $I_o > 2\sigma(I)$ )	0,0446; 0,1152	0,0118; 0,0328	0,0091; 0,0211	0,0279; 0,0685
$R1$ ; $wR2$ (alle Daten)	0,0486; 0,1176	0,0122; 0,0329	0,0091; 0,0211	0,0341; 0,0713
Goodness of fit	1,159	1,224	1,415	1,123
max./min. Restelektronendichte	2,493 / -0,761	0,539 / -0,390	0,737 / -0,611	0,559 / -0,940
Diffraktometer	Bruker APEX-II	Bruker APEX-II	Bruker APEX-II	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å
CSD-Nr.	427714	428768	428728	432176

Tabelle 34: Kristallographische Daten von  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  und  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ .

	<b><math>[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}</math></b>	<b><math>[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2</math></b>
<b>Summenformel</b>	$\text{ClCuH}_{17}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$	$\text{CaH}_{25}\text{N}_9\text{O}_6\text{S}_2$
<b>Kristallgröße / <math>\text{mm}^3</math></b>	0,189 x 0,146 x 0,132	0,600 x 0,413 x 0,284
<b>Kristallbeschreibung</b>	blaue Blöcke	farblose Blöcke
<b>Molare Masse / <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	280,24	351,49
<b>Kristallsystem</b>	orthorhombisch	trigonal
<b>Raumgruppe</b>	<i>Pnma</i>	$P\bar{3}$
<b>Gitterparameter</b>	$a = 1322,78(3) \text{ pm}$ $b = 760,24(2) \text{ pm}$ $c = 1051,56(2) \text{ pm}$	$a = 1344,86(4) \text{ pm}$ $c = 743,70(2) \text{ pm}$
<b>Zellvolumen / <math>\text{pm}^3</math></b>	$1057,48(4) \cdot 10^6$	$1164,88(8) \cdot 10^6$
<b>Z</b>	4	3
<b>Messtemperatur / K</b>	100	100
<b><math>\mu</math> / <math>\text{mm}^{-1}</math></b>	2,502	0,706
<b>Gemessene Reflexe</b>	43439	85737
<b>Unabhängige Reflexe</b>	3507	4902
<b>davon (<math>I_o &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	3228	4475
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,0244	0,0222
<b><math>R_\sigma</math></b>	0,0113	0,0079
<b><math>R1</math>; <math>wR2</math> (<math>I_o &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0,0179; 0,0364	0,0233; 0,0630
<b><math>R1</math>; <math>wR2</math> (alle Daten)</b>	0,0152; 0,0372	0,0265; 0,0655
<b>Goodness of fit</b>	1,028	1,036
<b>max./min. Restelektronendichte</b>	0,407 / -0,432	0,701 / -0,427
<b>Diffraktometer</b>	Bruker APEX-II	Bruker APEX-II
<b>Strahlung</b>	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
<b>CSD-Nr.</b>	428563	428714

Tabelle 35: Kristallographische Daten von  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ .

	<b>Sm[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · HNO<sub>3</sub></b>	<b>Tb[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · HNO<sub>3</sub></b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>12</sub> S <sub>3</sub> Sm	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>12</sub> S <sub>3</sub> Tb
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0,091 x 0,076 x 0,023	0,228 x 0,045 x 0,036
<b>Kristallbeschreibung</b>	farblose Plättchen	farblose Nadeln
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	497,64	506,22
<b>Kristallsystem</b>	triklin	triklin
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<b>Gitterparameter</b>	<i>a</i> = 496,23(2) pm <i>b</i> = 1034,13(2) pm <i>c</i> = 1351,80(5) pm $\alpha$ = 108,56(2)° $\beta$ = 92,77(2)° $\gamma$ = 92,60(2)°	<i>a</i> = 493,02(4) pm <i>b</i> = 1023,90(8) pm <i>c</i> = 1360,42(1) pm $\alpha$ = 108,69(5)° $\beta$ = 92,74(5)° $\gamma$ = 92,59(5)°
<b>Zellvolumen / pm<sup>3</sup></b>	655,51(4) · 10 <sup>6</sup>	648,45(9) · 10 <sup>6</sup>
<b>Z</b>	2	2
<b>Messtemperatur / K</b>	100	100
<b><math>\mu</math> / mm<sup>-1</sup></b>	5,018	5,998
<b>Gemessene Reflexe</b>	30386	23889
<b>Unabhängige Reflexe</b>	2488	3667
<b>davon (<i>I</i><sub>o</sub> &gt; 2σ(<i>I</i>))</b>	2421	3101
<b><i>R</i><sub>int</sub></b>	0,0346	0,0909
<b><i>R</i><sub>σ</sub></b>	0,0143	0,0788
<b><i>R</i><sub>1</sub>; <i>wR</i><sub>2</sub> (<i>I</i><sub>o</sub> &gt; 2σ(<i>I</i>))</b>	0,0268; 0,0677	0,0696; 0,1468
<b><i>R</i><sub>1</sub>; <i>wR</i><sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,0278; 0,0683	0,0884; 0,1538
<b>Goodness of fit</b>	1,077	1,105
<b>max./min. Restelektronendichte</b>	2,788 / -0,893	7,216 / -4,842
<b>Diffraktometer</b>	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
<b>Strahlung</b>	Mo-Kα, λ = 0,7107 Å	Mo-Kα, λ = 0,7107 Å
<b>CSD-Nr.</b>	431219	431220

Tabelle 36: Kristallographische Daten von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .

	<b><math>(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]</math></b>
<b>Summenformel</b>	$\text{ClH}_4\text{NO}_3\text{S}$
<b>Kristallgröße / <math>\text{mm}^3</math></b>	0,417 x 0,201 x 0,166
<b>Kristallbeschreibung</b>	farblose Blöcke
<b>Molare Masse / <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	133,55
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>Gitterparameter</b>	$a = 846,19(3) \text{ pm}$ $b = 590,30(2) \text{ pm}$ $c = 1852,29(7) \text{ pm}$ $\beta = 100,52(1)^\circ$
<b>Zellvolumen / <math>\text{pm}^3</math></b>	$909,69(6) \cdot 10^6$
<b>Z</b>	8
<b>Messtemperatur / K</b>	100
<b><math>\mu / \text{mm}^{-1}</math></b>	1,169
<b>Gemessene Reflexe</b>	70486
<b>Unabhängige Reflexe</b>	7369
<b>davon (<math>I_o &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	5922
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,0481
<b><math>R_\sigma</math></b>	0,0350
<b><math>R1; wR2 (I_o &gt; 2\sigma(I))</math></b>	0,0386; 0,0657
<b><math>R1; wR2</math> (alle Daten)</b>	0,0591; 0,0702
<b>Goodness of fit</b>	1,093
<b>max./min. Restelektronendichte</b>	0,685 / -0,831
<b>Diffraktometer</b>	Bruker D8 Venture
<b>Strahlung</b>	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
<b>CSD-Nr.</b>	432179

Tabelle 37: Kristallographische Daten von  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ ,  $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$  und  $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$ .

	$\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$	$\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$	$\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$
Summenformel	$\text{Ag}_3\text{H}_2\text{NO}_7\text{S}_2$	$\text{CuO}_7\text{S}_2$	$\text{MnO}_7\text{S}_2$	$\text{CdO}_7\text{S}_2$
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0,136 x 0,048 x 0,039	0,116 x 0,588 x 0,833		
Kristallbeschreibung	gelbbraune Nadeln	farblose Nadeln	farblose Blöcke	farblose Blöcke
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	515,76	239,66	231,07	288,53
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$	$C2/c$	$Pbca$	$Pbca$
Gitterparameter	$a = 802,30(4)$ pm $b = 1739,12(8)$ pm $c = 551,51(3)$ pm	$a = 662,54(4)$ pm $b = 871,63(4)$ pm $c = 905,74(5)$ pm $\beta = 104,81(3)^\circ$	$a = 2425,71(8)$ pm $b = 2422,21(7)$ pm $c = 2426,40(8)$ pm	$a = 2452,56(8)$ pm $b = 2450,98(8)$ pm $c = 2456,34(1)$ pm
Zellvolumen / $\text{pm}^3$	$769,52(7) \cdot 10^6$	$505,67(5) \cdot 10^6$	$14256,5(8) \cdot 10^6$	$14765,5(9) \cdot 10^6$
Z	4	4	108	108
Messtemperatur / K	100	100	100	100
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	8,105	5,119		
Gemessene Reflexe	13057	9188		
Unabhängige Reflexe	997	1338		
davon ( $l_o > 2\sigma(l)$ )	974	968		
$R_{\text{int}}$	0,0436	0,0467		
$R_\sigma$	0,0188	0,0738		
$R1$ ; $wR2$ ( $l_o > 2\sigma(l)$ )	0,0176; 0,0387	0,0521; 0,0908		
$R1$ ; $wR2$ (alle Daten)	0,0186; 0,0390	0,0901; 0,1001		
Goodness of fit	1,065	1,071		
max./min. Restelektronendichte	0,768 / -0,500	1,201 / -2,181		
Flack-Parameter	-0,04(3)			
Diffraktometer	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å
CSD-Nr.	431309	432177		

Tabelle 38: Kristallographische Daten von  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  und  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ .

	<b>GeF[HSO<sub>4</sub>][SO<sub>4</sub>]</b>	<b>FeCl[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>
<b>Summenformel</b>	$\text{FGeHO}_8\text{S}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{ClFeO}_6\text{S}_2$
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0,296 x 0,073 x 0,035	0,102 x 0,077 x 0,039
<b>Kristallbeschreibung</b>	farblose Nadeln	gelbe Blöcke
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	284,72	281,49
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<b>Gitterparameter</b>	$a = 591,33(3)$ pm $b = 837,99(5)$ pm $c = 1268,01(8)$ pm $\beta = 95,14(3)^\circ$	$a = 1033,90(3)$ pm $b = 884,84(2)$ pm $c = 930,44(2)$ pm $\beta = 96,44(1)^\circ$
<b>Zellvolumen / pm<sup>3</sup></b>	$625,81(6) \cdot 10^6$	$845,83(4) \cdot 10^6$
<b>Z</b>	4	4
<b>Messtemperatur / K</b>	100	100
<b><math>\mu</math> / mm<sup>-1</sup></b>	5,597	2,579
<b>Gemessene Reflexe</b>	32877	64670
<b>Unabhängige Reflexe</b>	1542	4521
<b>davon (<math>I_o &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	1464	3445
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,0401	0,0612
<b><math>R_\sigma</math></b>	0,0132	0,0578
<b><math>R1</math>; <math>wR2</math> (<math>I_o &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0,0183; 0,0438	0,0437; 0,0618
<b><math>R1</math>; <math>wR2</math> (alle Daten)</b>	0,0201; 0,0444	0,0765; 0,0687
<b>Goodness of fit</b>	1,097	1,062
<b>max./min. Restelektronendichte</b>	0,692 / -0,443	0,912 / -0,984
<b>Diffraktometer</b>	Bruker D8 Venture	Bruker D8 Venture
<b>Strahlung</b>	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,7107$ Å
<b>CSD-Nr.</b>	432175	432178

**VIII Abkürzungsverzeichnis**

A	Akzeptor-Atom
asym.	asymmetrisch
a. u.	arbitrary units
CCD	charged couple device
CMOS	complementary metal-oxide-semiconductor
CSD	Cambridge Structural Database
d	Durchmesser
D	Donor-Atom
$\Delta$	Differenz
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differenz-Thermogravimetrie
exo	exotherm
IR	Infrarot
l	Länge
m	medium
M	Metall
Me	-methyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
rel.	relativ
s	strong
sym.	symmetrisch
SDTA	Single Differential Thermal Analysis
SE	Seltenerdelement
T	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
TMPA	tris[(2-pyridyl)methyl]amine
[Tp <sup>t-Bu, Me</sup> ]	tris(3- <i>tert</i> -butyl-5-pyrazolyl)hydroborat
w	weak

## IX Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht über ausgewählte Schwefelsäurederivate und ihre Anionen. _____	1
Abbildung 2: Goniometerkopf mit MicroMount™. _____	6
Abbildung 3: Pulverdiffraktometer von STOE. _____	8
Abbildung 4: Probenhalter mit Referenztiegel einer SDTA/TG-Apparatur. _____	9
Abbildung 5: Links: Abschmelzapparatur mit Ampulle. Rechts: PTFE-Röhrchen. _____	13
Abbildung 6: Apparatur zur Gewinnung von flüssigem Ammoniak. _____	14
Abbildung 7: Apparatur zur Gewinnung von reinem SO <sub>3</sub> . _____	14
Abbildung 8: Links oben: Röhrenöfen. Links unten: Temperaturregler. Rechts oben: Blockthermostat _____	15
Abbildung 9: Handschuhbox mit zwei Schleusen rechts am Boxenkörper. _____	16
Abbildung 10: Lichtmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Imidosulfatkristalle. _____	18
Abbildung 11: Umgebung von Na1 (links) und Na2 (rechts) in Na <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ] (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). _____	19
Abbildung 12: Darstellung des [NHSO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> -Tetraeders in Na <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ] (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). _____	19
Abbildung 13: Links: Projektion auf die (100)-Ebene zur Darstellung der Doppelschichten von Na <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ], rechts: Ansicht der (001)-Ebene mit Kanälen, die sich entlang [001] ausdehnen, und eingezeichneten Drehachsen. _____	20
Abbildung 14: Wasserstoffbrückenbindungen (rot) in Na <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ] (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). _____	20
Abbildung 15: Infrarotspektrum von Na <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ]. _____	21
Abbildung 16: Koordinationsumgebung der Kaliumatome in K <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ]. Links die unregelmäßige Koordination um K1, rechts der Koordinationspolyeder um K2 (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). _____	22
Abbildung 17: Darstellung des [NHSO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> -Tetraeders in K <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ], Fehlordnung von H1 über zwei Positionen mit einer Besetzung von 0,5. (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). _____	23
Abbildung 18: Ansicht der (100)-Ebene von K <sub>2</sub> [NHSO <sub>3</sub> ] und die in [010] verlaufenden Stapel der Kationen und Anionen. _____	23

- Abbildung 19: Darstellung der zu Ringen verknüpften gewellten Ketten der  $[\text{KO}_6\text{N}_3]$ -Polyeder in  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ . Die Kanten, über die die Ketten zu Ringen verknüpft werden, sind in rot hervorgehoben. \_\_\_\_\_ 24
- Abbildung 20: Wasserstoffbrücken (rot) in  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). \_\_\_\_\_ 24
- Abbildung 21: Vergleich zwischen  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$  (links) und  $\text{K}_2[\text{SO}_4]$  (rechts) beim Blick auf die (001)-Ebene, zu sehen ist eine verlängerte  $\alpha$ -Achse, die auf einen Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff zurück zu führen ist. \_\_\_\_\_ 25
- Abbildung 22: Koordinationsumgebung der Kaliumatome in  $\text{K}_2[\text{SO}_4]$ . \_\_\_\_\_ 25
- Abbildung 23: Links: Koordinationsumgebung mit fünf Imidosulfatanionen in Form einer trigonalen Bipyramide um Natrium. Rechts: unregelmäßige zehnfache Koordination von sechs Imidosulfatanionen um Barium in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). \_\_\_\_\_ 26
- Abbildung 24: Darstellung des  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Tetraeders in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). \_\_\_\_\_ 27
- Abbildung 25: Links: Sicht auf (001) mit pseudo-hexagonal angeordneten Bariumkationen (rot hervorgehoben) in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . Rechts: Schichtstruktur von  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  aus [100]-Richtung mit Protonen in den Zwischenräumen. \_\_\_\_\_ 27
- Abbildung 26: Wasserstoffbrückenbindungen (rot) in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). \_\_\_\_\_ 28
- Abbildung 27:  $[\text{Na}_2\text{O}_6\text{N}_2]$ -„Dimere“ von  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$  in der (100)-Ebene. \_\_\_\_\_ 28
- Abbildung 28: Asymmetrische Einheit mit Benennung aller Atome von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). \_\_\_\_\_ 30
- Abbildung 29: Koordination von Zn in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). \_\_\_\_\_ 30
- Abbildung 30: Darstellung des  $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Tetraeders in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). \_\_\_\_\_ 31
- Abbildung 31: Koordination der kristallographisch unterscheidbaren Natriumatome in  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). \_\_\_\_\_ 31

Abbildung 32: Umgebung von O1 in $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ in Form einer verzerrten quadratischen Bipyramide (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	32
Abbildung 33: Darstellung der Kanäle entlang [010] in der Kristallstruktur von $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , die Wasser und Hydroxidionen enthalten.	32
Abbildung 34: Darstellung der fehlgeordneten Wassermoleküle und Hydroxidionen in der Struktur von $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	33
Abbildung 35: Wasserstoffbrückenbindungen (rot) in $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	35
Abbildung 36: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Amidosulfatkristalle.	37
Abbildung 37: Oktaedrische Koordinationsumgebung von $\text{Cu}^{2+}$ in $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ , Abstände in pm (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	38
Abbildung 38: Darstellung des $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$ -Tetraeders in $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	38
Abbildung 39: Blick auf die (001)-Ebene von $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ .	39
Abbildung 40: Stapel von $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]^+$ -Ionen entlang [100] in $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ .	39
Abbildung 41: Wasserstoffbrückenbindungen (rot) in $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	40
Abbildung 42: Koordination der Ammoniakmoleküle um Ca1 in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas in $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	41
Abbildung 43: Fehlordnung von Ca2 und seiner Koordinationsumgebung in $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ , wobei die beiden Calciumlagen und die Abstände zu den jeweiligen umgebenden Ammoniakmolekülen in grau beziehungsweise violett dargestellt sind (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	42
Abbildung 44: Darstellung des $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$ -Tetraeders in $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	42
Abbildung 45: Projektion auf die (001)-Ebene in $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ .	43
Abbildung 46: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ und $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ .	44

Abbildung 47: Quadratisch-antiprismatische Koordination von $\text{Sm}^{3+}$ in $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	45
Abbildung 48: $\text{HNO}_3$ -Molekül in $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	45
Abbildung 49: Sicht auf (100)-Ebene mit Schichten von $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$ und interkalierten $\text{HNO}_3$ -Molekülen.	46
Abbildung 50: Links: Koordinationsumgebung von $\text{Nd}^{3+}$ in $\text{Nd}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$ . Rechts: Sicht auf die (100)-Ebene zeigt die Schichtstruktur von $\text{Nd}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$ .	47
Abbildung 51: Lichtmikroskopische Aufnahmen der farblosen Kristalle von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .	48
Abbildung 52: Kristallographisch unterscheidbare $\text{NH}_4$ -Ionen in $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	49
Abbildung 53: Links: Koordination um N1 in Form eines $[\text{NO}_7\text{Cl}]$ -Polyeders in $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ . Rechts: $[\text{NO}_7\text{Cl}_2]$ -Polyeder um N2 in $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	49
Abbildung 54: Kristallographisch unterscheidbare $[\text{SO}_3\text{Cl}]^-$ -Ionen in $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	49
Abbildung 55: Links: Stapel der komplexen Kationen und Anionen parallel zur [010]-Richtung in $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .	50
Abbildung 56: Wasserstoffbrückenbindungen in $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	51
Abbildung 57: Ramanspektrum von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ .	52
Abbildung 58: Lichtmikroskopische Aufnahmen der hellbraunen Kristalle von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und der farblosen Kristalle von $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ .	54
Abbildung 59: Kristallographisch unterscheidbare $\text{Ag}^+$ -Ionen in der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	55
Abbildung 60: Das komplexe Anion $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ in $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	55
Abbildung 61: Hexagonale Anordnung der $\text{Ag}^+$ -Ionen in der (100)-Ebene der Verbindung $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	56
Abbildung 62: Stränge der verknüpften Koordinationsumgebungen von Silber gemäß der <i>Niggli</i> -Formel ${}^\infty\{\text{Ag}_1[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_{6/2}\text{Ag}_2[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_{5/4}\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_{1/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}\}$ in $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die Silberatome sind	56

Abbildung 63: Blick auf die (001)-Ebene in der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	57
Abbildung 64: Wasserstoffbrückenbindungen der Protonen im Kristallwassermolekül von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	57
Abbildung 65: Infrarotspektrum von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	58
Abbildung 66: TG/DTG-Diagramm der Zersetzung von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	59
Abbildung 67: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich mit simulierten Daten von elementarem Silber.	59
Abbildung 68: Oktaedrische Umgebung von $\text{Cu}^{2+}$ in $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	61
Abbildung 69: Das $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Anion in $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_7)$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	61
Abbildung 70: Links: Schichten von $\text{Cu}^{2+}$ und $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ parallel zur (001)-Ebene. Rechts: Stapel der Kationen und Anionen entlang [001] in $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ .	62
Abbildung 71: Links: Schichtartige Struktur von $\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_7]$ parallel zu (100). Rechts: Kationen- und Anionenstapel entlang [001] in $\text{K}_2[\text{S}_2\text{O}_7]$ .	62
Abbildung 72: Lichtmikroskopische Aufnahmen der farblosen Kristalle von $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ und der gelben Kristalle von $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ .	64
Abbildung 73: Koordinationsumgebung von $\text{Ge}^{4+}$ in $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	65
Abbildung 74: $[\text{SO}_4]^{2-}$ - und $[\text{HSO}_4]^-$ -Tetraeder in ihrer Anordnung in der Kristallstruktur von $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	65
Abbildung 75: Ansicht der (100)-Ebene von $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ , Hydrogensulfatanionen sind mit gelben Polyedern dargestellt, Sulfatanionen mit orange-farbenen, das zentrale Strukturmotiv ist rot umrandet.	66
Abbildung 76: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{GeF}[\text{HSO}_4]-[\text{SO}_4]$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	67
Abbildung 77: Koordinationsumgebung von $\text{Fe}^{3+}$ in $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	68
Abbildung 78: Die kristallographisch unterscheidbaren $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ Tetraeder in ihrer Anordnung innerhalb der Kristallstruktur von $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ (Ellipsoiden-Darstellung mit 75 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	69

- Abbildung 79: Links: Schichtstruktur von  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  in der Ansicht auf (010), die Verknüpfung erfolgt gemäß  $2_{\infty}\{\text{Fe}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{3/3}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{2/2}\}$  (Tetraeder um S1 in gelb und um S2 in orange). Rechts: Darstellung der alternierenden Tetraeder um S2 (orange) beim Blick auf die (001)-Ebene. \_\_\_\_ 69
- Abbildung 80: Links: Kanäle in  $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$  parallel zu [001]. Rechts: Darstellung der zu Ringen verknüpften gewellten Ketten der  $[\text{K}_6\text{N}_3]$ -Polyeder in  $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ . Die Kanten, über die die Ketten zu Ringen verknüpft werden, sind in rot hervorgehoben. \_\_\_\_\_ 72
- Abbildung 81: Links: Doppelschichtstruktur in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . Mitte: Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . Rechts: Dimerartige Koordinationspolyeder um Na in  $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . \_\_\_\_\_ 73
- Abbildung 82: Kanäle entlang [010] mit enthaltenen Wassermolekülen und Hydroxidgruppen von  $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . \_\_\_\_\_ 73
- Abbildung 83: Links: Kristallstruktur von  $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  in der (001)-Ebene. \_\_\_\_\_ 74
- Abbildung 84: Links: Elementarzelle mit windmühlenartiger Anordnung von  $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^-$  um  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7]$ -Polyeder. Rechts: Fehlordnung von Ca2 in  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ . \_\_\_\_\_ 74
- Abbildung 85: Schichten von  $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3$  mit interkalierten  $\text{HNO}_3$ -Molekülen. \_\_\_\_\_ 74
- Abbildung 86: Links: Stapel von Kationen und Anionen in  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$  entlang [010]. Rechts: Ramanspektrum von  $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ . \_\_\_\_\_ 75
- Abbildung 87: Oben: „Graphenähnliche“ Anordnung der Silberatome in  $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . \_\_\_\_ 76
- Abbildung 88: Schichtung von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$  in der (001)-Ebene in der Kristallstruktur von  $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ . \_\_\_\_\_ 77
- Abbildung 89: Links: Ansicht der (100)-Ebene von  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ , Hydrogensulfatanionen sind mit gelben Polyedern dargestellt, Sulfatanionen mit Orangenen, das zentrale Strukturmotiv ist rot umrandet (oben), Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$  (unten). Rechts: Sandwichstruktur von  $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$  in (010). \_\_\_\_\_ 78

## X Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Geräte. _____	11
Tabelle 2: Verwendete Computerprogramme. _____	11
Tabelle 3: Verwendete Chemikalien. _____	12
Tabelle 4: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ . _____	18
Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ . _____	20
Tabelle 6: Zuordnung der IR-Schwingungsbanden von $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ . _____	21
Tabelle 7: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ . _____	22
Tabelle 8: Wasserstoffbrückenbindung in $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ . _____	24
Tabelle 9: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . _____	26
Tabelle 10: Angaben zur Wasserstoffbrückenbindung in $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ . _____	28
Tabelle 11: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . ____	29
Tabelle 12: Zuordnung der Atome in $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , welche auf speziellen <i>Wyckoff</i> -Lagen liegen. _____	29
Tabelle 13: Koordinationsumgebungen der verschiedenen Natriumatome in $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . _____	32
Tabelle 14: Angaben zu den Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . _____	34
Tabelle 15: Vergleich der Bindungslängen im $[\text{NHSO}_3]^{2-}$ -Ion. _____	36
Tabelle 16: Ausgewählte kristallographische Daten von $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ . _____	38
Tabelle 17: Angaben zur Wasserstoffbrückenbindung in $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ . _____	40
Tabelle 18: Ausgewählte kristallographische Daten von $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ . _____	41
Tabelle 19: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ und $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ . _____	45
Tabelle 20: Ausgewählte kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ . _____	48
Tabelle 21: Angaben zu Wasserstoffbrückenbindungen in $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ . _____	50
Tabelle 22: Zuordnung der Raman-Schwingungsbanden von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ . <sup>[89]</sup> _____	52
Tabelle 23: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . _____	54
Tabelle 24: Angaben zu Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . _____	56
Tabelle 25: Zuordnung der IR-Schwingungsbanden von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . _____	58

---

Tabelle 26: Details zum thermischen Abbau von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . _____	60
Tabelle 27: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ . _____	60
Tabelle 28: Vergleich der Kristalldaten von $\text{M}[\text{S}_2\text{O}_7]$ (M = Mn, Cd) mit der literaturbekannten Verbindung $\text{Hf}[\text{P}_2\text{O}_7]$ . _____	63
Tabelle 29: Ausgesuchte kristallographische Daten von $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ . _____	65
Tabelle 30: Details zu den Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ . _____	67
Tabelle 31: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ . _____	68
Tabelle 32: Übersicht aller besprochenen Kristallstrukturen und ihre wichtigsten kristallographischen Daten. _____	79
Tabelle 33: Kristallographische Daten von $\text{Na}_2[\text{NHSO}_3]$ , $\text{K}_2[\text{NHSO}_3]$ , $\text{Na}_2\text{Ba}[\text{NHSO}_3]_2$ und $\text{Na}_6[\text{Zn}(\text{OH})_2[\text{NHSO}_3]_2](\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . _____	85
Tabelle 34: Kristallographische Daten von $[\text{Cu}[\text{NH}_2\text{SO}_3](\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ und $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_7][\text{NH}_2\text{SO}_3]_2$ . ____	86
Tabelle 35: Kristallographische Daten von $\text{Sm}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ und $\text{Tb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_3 \cdot \text{HNO}_3$ . ____	87
Tabelle 36: Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)[\text{SO}_3\text{Cl}]$ . _____	88
Tabelle 37: Kristallographische Daten von $\text{Ag}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cu}[\text{S}_2\text{O}_7]$ , $\text{Mn}[\text{S}_2\text{O}_7]$ und $\text{Cd}[\text{S}_2\text{O}_7]$ . 89	
Tabelle 38: Kristallographische Daten von $\text{GeF}[\text{HSO}_4][\text{SO}_4]$ und $\text{FeCl}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$ . _____	90

## XI Publikationen und Präsentationen

Aus den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation sind folgende Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge hervorgegangen:

### Veröffentlichungen:

V. Zimmermann, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 18, 1037.

V. Zimmermann, M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr.* **2015**, Suppl. 35, 103.

V. Zimmermann, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 11, 2346.

V. Zimmermann, M. S. Wickleder, *Synthesis and crystal structure of Na<sub>2</sub>[NHSO<sub>3</sub>] and K<sub>2</sub>[NHSO<sub>3</sub>]*, in Vorbereitung.

V. Zimmermann, M. S. Wickleder, *Synthesis and crystal structure of Na<sub>2</sub>Ba[NHSO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>*, in Vorbereitung.

V. Zimmermann, M. S. Wickleder, *Crystal structure of [Cu[NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl*, in Vorbereitung.

V. Zimmermann, M. S. Wickleder, *Crystal structure of [Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>][NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>*, in Vorbereitung.

### Tagungsbeiträge:

Posterbeiträge:

„Intercalated HNO<sub>3</sub> Molecules in RE(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · HNO<sub>3</sub> (RE = Sm, Tb)“, 19. – 21.09.2016,

18. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Innsbruck, Österreich.

„The imidosulfates Na<sub>2</sub>(NHSO<sub>3</sub>), K<sub>2</sub>(NHSO<sub>3</sub>), and BaNa<sub>2</sub>(NHSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>“, 16. – 19.03.2015,

23. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Göttingen, Deutschland.

„Towards Nitrido-oxo-sulfates“, 15. – 17.09.2014, 17. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Dresden, Deutschland.

## **XII Lebenslauf**

*Der Lebenslauf wurde aus der elektronischen Version der Arbeit entfernt.*

## XIII Danksagung

Ich möchte allen Personen von Herzen danken, die mich während der Zeit meiner Promotion auf die eine oder andere Art unterstützt haben.

Zunächst gilt mein Dank *Herrn Prof. Dr. Mathias S. Wickleder* für die Bereitstellung des gleichsam spannenden und anspruchsvollen Themas, für die gute Betreuung während meiner Promotionszeit und für die vielen Freiheiten, die er mir in der Gestaltung meiner Arbeit gelassen hat.

Ebenfalls bedanke ich mich herzlich bei *Herrn Prof. Dr. Siegfried Schindler* für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Den *Herren Prof. Dr. Bernd Smarsly* und *Prof. Dr. Richard Göttlich* möchte ich sehr danken, dass sie als Prüfer agieren.

Ich danke allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Wickleder und der gesamten Anorganischen Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg für die schöne Zeit, die witzigen, unsinnigen und auch tiefsinnigen Gespräche und die gute Atmosphäre.

Für ihre unendliche Geduld mit mir und meinen Kristallen gilt mein besonderer Dank *Dr. Marc Schmidtmann*, *Dr. Christian Logemann*, *Lisa Schindler* und *David van Gerven*, die zahlreiche Stunden am Einkristalldiffraktometer für mich verbracht haben. Ebenso danke ich *Jan Peilstöcker* für pulverdiffraktometrische Messungen und *Dr. Christian Suchomski* für Raman-Messungen.

*Logo* steht mein ganzer Dank zu für all meine Fragen, die er unermüdlich beantwortet hat.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich *Dr. Christian Logemann*, *Dr. Friederike Machka* und *Lisa Schindler*.

*Sebastian Werner* und *Julian Schneemann* danke ich für ihr Interesse und den Eifer, den sie während ihrer Vertiefungspraktika an den Tag gelegt haben.

*Lisa Schindler* möchte ich außerordentlich für alle Teepausen, die guten Gespräche, das Versöhnen mit dem Umzug nach Gießen und ihre Freundschaft danken.

Ich danke von ganzem Herzen *Frau Anita Anders*, die mich schon in der Schule die Chemie lieben gelehrt hat.

Nicht zuletzt geht ein riesiges Dankeschön an meine Familie, vor allem an meine Eltern *Ingrid* und *Volker Oertel*, die mir mein Studium ermöglicht und mich jederzeit unterstützt haben.

Meinem Mann *Jonas Zimmermann* gilt ebenso uneingeschränkt mein Dank, da er mich auch in schwierigen Zeiten immer bedingungslos unterstützt, so vieles mitgemacht und an mich geglaubt hat. You are a fantastic mad man!

## **XIV Erklärung**

Versicherung nach §17 der Promotionsordnung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 31.01.2017

---

Vanessa Zimmermann