

Kristalline Cobalt(II)-carboxylate aus der Gasphase

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Jens Matthes

aus

Düsseldorf

2009

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Beck
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Glaum

Tag der Promotion: 02.03.2010
Erscheinungsjahr 2010

ΕΥΡΗΚΑ [heureka]; Ich habe es gefunden. (Archimedes)

Abstract

It is a known fact that cobalt(II)-acetate-tetrahydrate is volatile when heated in vacuo to 250 °C. Blue sublimates of still unknown composition are deposited. The mass spectra of the vapour have already been studied several times and the cluster ions $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$, $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_5]^+$ and $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]^+$ have been identified.

In this work, the thermal behaviour of several cobalt(II)-carboxylates is systematically studied by mass spectrometry, differential thermal analysis, thermogravimetry and by volatilisation *in vacuo* at temperatures up to 350 °C and compared with the behaviour of cobalt(II)-acetate-tetrahydrate.

Accordingly, cobalt(II)-trimethylacetate-trihydrate, cobalt(II)-dimethylacetate-trihydrate, cobalt(II)-butanoate-dihydrate, cobalt(II)-trifluoroacetate-tetrahydrate, cobalt(II)-propionate-trihydrate and cobalt(II)-benzoate-trihydrate also show the formation of multinuclear complexes $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+$, $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5]^+$ and $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ in their mass spectra. On heating to temperatures up to 150 °C these cobalt(II)-carboxylates are volatile and form solid sublimates. Single crystals could be deposited and the crystal structures of the sublimates were determined.

The sublimates of cobalt(II)-trimethylacetate-trihydrate and cobalt(II)-dimethylacetate-trihydrate turned out as hydrate free cobalt(II)-carboxylates, both crystallizing in a polymeric chain structure. The sublimate of cobalt(II)-butanoate-dihydrate is actually tetracobalt(II)-hexakis(butanoate)-oxide and crystallizes in a polymeric chain structure. The sublimate of cobalt(II)-trifluoroacetate-tetrahydrate is tetracobalt(II)-disodium(I)-octakis(trifluoroacetate)-hydroxide and crystallizes in a layer structure. The source of the sodium is unknown, but probably originates from a reaction with the wall of the used glass ampoule. There are two different compounds deposited in the sublimation of cobalt(II)-benzoate-trihydrate. Hydrate free cobalt(II)-benzoate was found to crystallize in a polymeric chain structure and tetracobalt(II)-hexakis(benzoate)-oxide crystallizes in a molecular structure. There are three different compounds deposited on the sublimation of cobalt(II)-propionate-trihydrate. Tetracobalt(II)-hexakis(propionate)-oxide and pentacobalt(II)-octakis(propionate)-oxide crystallize in polymeric chain structures. Hexacobalt(II)-undecakis(propionate)-hydroxide crystallizes with a layered structure.

The mass spectrometric fragmentation of mixed cobalt(II)-magnesium(II)-benzoate-hydrate shows the presence of mixed metal clusters $[\text{M}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$, $[\text{M}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$ and $[\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3]^+$, M represents cobalt and magnesium in different amounts. The sublimate of cobalt(II)-magnesium(II)-benzoate-hydrate is hydrate free cobalt(II)-magnesium(II)-tetrakis(benzoate), crystallizing in a polymeric chain structure.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	01
1.1 Metallcarboxylate.....	01
1.2 Metallcarboxylate in der Gasphase.....	04
1.3 Cobaltcarboxylate.....	07
1.4 Cobaltcarboxylate in der Gasphase.....	16
1.5 Heteronukleare Metall-Cobaltcarboxylate in der Gasphase.....	18
1.6 Ziel der Arbeit	20
2 Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat.....	21
2.1 Herstellung von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat.....	21
2.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat.....	21
2.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat.....	22
2.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat.....	23
2.5 Die Kristallstruktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium-hexadekakis (trifluoracetat)-dihydroxidoxid.....	24
2.5.1 Einkristallstrukturanalyse.....	24
2.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium- hexadekakis(trifluoracetat)-dihydroxidoxid.....	35
3 Cobalt(II)-propionat-trihydrat.....	46
3.1 Herstellung von Cobalt(II)-propionat-trihydrat.....	46
3.2.1 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-propionat-trihydrat.....	46
3.2.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-propionat-monohydrat.....	46
3.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-propionat-trihydrat.....	48
3.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-propionat-trihydrat.....	49
3.5 Die Kristallstruktur von Tetracobalt(II)hexakis(propionat)-oxid.....	50
3.5.1 Einkristallstrukturanalyse.....	50
3.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Tetracobalt(II)-hexakis (propionat)-oxid.....	67
3.6 Die Kristallstruktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid.....	89
3.6.1 Einkristallstrukturanalyse.....	89
3.6.2 Diskussion der Kristallstruktur von Hexacobalt(II)-undekakis (propionat)-hydroxid.....	100

3.7 Die Kristallstruktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid.....	111
3.7.1 Einkristallstrukturanalyse.....	111
3.7.2 Diskussion der Kristallstruktur von Pentacobalt(II)- oktakis(propionat)oxid.....	129
4 Cobalt(II)-butanoat-dihydrat.....	130
4.1 Herstellung von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat.....	130
4.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat.....	130
4.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat.....	131
4.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat.....	132
4.5 Die Kristallstruktur von Tetracobalt(II)hexakis(butanoat)-oxid.....	133
4.5.1 Einkristallstrukturanalyse.....	133
4.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Tetracobalt(II)-hexakis (butanoat)-oxid.....	142
5 Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat.....	151
5.1 Herstellung von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat.....	151
5.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat.....	151
5.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat.....	152
5.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat.....	153
5.5 Die Kristallstruktur von Cobalt(II)-dimethylacetat.....	154
5.5.1 Einkristallstrukturanalyse.....	154
5.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Cobalt(II)-dimethylacetat.....	161
6 Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat.....	166
6.1 Herstellung von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat.....	166
6.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat.....	166
6.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat.....	167
6.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat.....	168
6.5 Die Kristallstruktur von Cobalt(II)-trimethylacetat.....	169
6.5.1 Einkristallstrukturanalyse.....	169
6.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Cobalt(II)-trimethylacetat.....	176
7 Cobalt(II)-benzoat-trihydrat.....	182
7.1 Herstellung von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat.....	182
7.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat.....	182
7.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat.....	183
7.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat.....	184

7.5 Die Kristallstruktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid.....	185
7.5.1 Einkristallstrukturanalyse.....	185
7.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Tetracobalt(II)-hexakis (benzoat)-oxid.....	194
7.6 Die Kristallstruktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat.....	203
7.6.1 Einkristallstrukturanalyse.....	203
7.6.2 Diskussion der Kristallstruktur von Cobalt(II)-benzoat	210
7.7 Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat-hydrat.....	216
7.7.1 Herstellung von Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat-hydrat.....	216
7.7.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat.....	216
7.7.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat.....	218
7.7.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat.....	219
7.8 Die Kristallstruktur von Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat.....	220
7.8.1 Einkristallstrukturanalyse.....	220
7.8.2 Diskussion der Kristallstruktur von Cobalt(II)-magnesium(II) benzoat.....	226
8 Strukturelle Merkmale der Cobalt(II)-carboxylate.....	232
9 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-carboxylat-hydraten.....	245
10 Zusammenfassung.....	251
11 Methoden und Arbeitstechniken.....	254
11.1 Apparaturen.....	254
11.1.1 Schutzgas-Vakuumanlage.....	254
11.1.2 Schutzgashandschuhkasten.....	254
11.1.3 Reaktionsöfen.....	255
11.1.4 Reaktionsöfen.....	255
11.2 Analytik.....	255
11.2.1 Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen.....	255
11.2.2 Röntgenstrukturanalyse an Pulvern.....	255
11.2.3 Energiedispersive Röntgenstrukturanalyse (EDX).....	256
11.2.4 Infrarotspektroskopie.....	256
11.2.5 Differenz-Thermoanalyse.....	256
11.2.6 Massenspektrometrie.....	257
11.3 Arbeitstechniken.....	257

11.3.1 Befüllen und Abschmelzen der Vakuumampullen.....	257
11.3.2 Öffnen der Ampullen.....	257
11.3.3 Einkristallmanipulation.....	257
11.4 Verwendete Chemikalien.....	258
11.5 Verwendete Computerprogramme.....	258
12 Literaturverzeichnis.....	260

1 Einleitung

1.1 Metallcarboxylate^[1]

Metallcarboxylate sind eine lang bekannte und gut untersuchte Verbindungsklasse und werden von fast allen Metallen gebildet. Viele von ihnen sind auch kommerziell erhältlich.

Es gibt drei verschiedene Formen von Metallcarboxylaten. Die meisten Metallcarboxylate kommen in allen drei Formen vor, z. B. Zink(II)-acetat und Cobalt(II)-acetat.

Die erste Form sind die Metallcarboxylat-hydrate bzw. -Solvate. Diese werden durch Umsetzung der Metallcarbonyle oder Metallcarboxylate mit der entsprechenden Carbonsäure in wässriger Lösung dargestellt^[2], z. B. Nickel(II)-acetat-tetrahydrat oder Kupfer(II)-acetat-dihydrat.

Die zweite Form sind die hydratfreien bzw. solvatfreien Metallcarboxylate. Diese werden durch Umsetzung der Metallnitrate^[3] oder Metallchloride^[4] mit dem entsprechenden Anhydrid der Carbonsäure dargestellt. Weiterhin lassen sie sich in manchen Fällen durch Entwässern der entsprechenden Metallcarboxylat-hydrate darstellen^[5], z. B. Beryllium(II)-acetat oder Nickel(II)-acetat.

Die dritte Form sind die basischen Metallcarboxylate. Diese werden durch Umsetzung der Metalloxide^[6] oder Metallhydroxide^[7] mit der entsprechenden Carbonsäure dargestellt, z. B. basisches Beryllium(II)-acetat oder basisches Magnesium(II)-acetat.

Für Metallcarboxylate gibt es fünf verschiedene Strukturmöglichkeiten:

1: ionisch, wie in Abbildung 1.1 gezeigt (z. B. Natriumformiat).^[8]

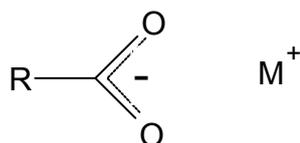


Abb. 1.1: Aufbauprinzip eines ionischen Metallcarboxylats

- 2: η^1 -terminal wie in Abb. 1.2. gezeigt: Das Carboxylation ist über ein einziges Sauerstoffatom mit einem Metallion verbunden (z. B. Nickel(II)-acetat-tetrahydrat, Lithium(I)-acetat-dihydrat).^[9]

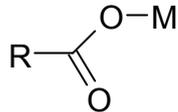


Abb. 1.2: Aufbauprinzip eines η^1 -terminalen Metallcarboxylats

- 3: μ_2 -syn-verbrückend, wie in Abb. 1.3. gezeigt. Bei dieser Anordnung ist eine Bindung zwischen den Metallatomen prinzipiell möglich (z. B. Kupfer(II)-acetat-tetrahydrat).^[10]

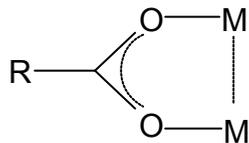


Abb. 1.3: Aufbauprinzip eines μ_2 -syn-verbrückenden Metallcarboxylats

- 4: μ_2 -anti-verbrückend, wie in Abb. 1.4. gezeigt. Hier können die Metallatome keine Bindung untereinander eingehen (z. B. Kupfer(II)-acetat-monohydrat in seiner dimeren Form).^[11]

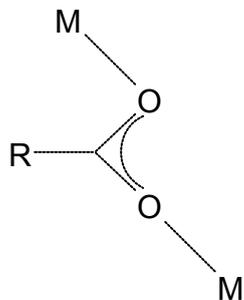


Abb. 1.4: Aufbauprinzip eines μ_2 -anti-verbrückenden Metallcarboxylats

- 5: chelatisierend, wie in Abb. 1.5. gezeigt. Die beiden Sauerstoffatome der Carboxylatliganden bilden mit dem Metallatom einen Chelatkomplex, so dass sich ein Vierring mit dem Metall und der Carboxylgruppe ergibt, (z. B. Zink-(II)-acetat-dihydrat).^[12]

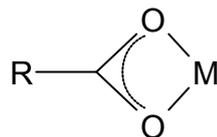


Abb. 1.5: Aufbauprinzip eines Metallcarboxylats, bei dem die Sauerstoffatome mit dem Metallion einen Chelatkomplex bilden

Von den Metallen Cobalt, Zink, Magnesium und Beryllium existiert noch eine weitere spezielle Form, die eines basischen Metallcarboxylats.^[13] Es handelt sich dabei um Tetrametall(II)- μ_4 -oxo-hexa- μ -carboxylat $M_4O(O_2CR)_6$. Hierbei umgeben die Metallatome tetraedrisch das Oxidion. Die Carboxylatgruppen verbrücken über die Sauerstoffatome die Metallatome, wie in Abb. 1.6. gezeigt.

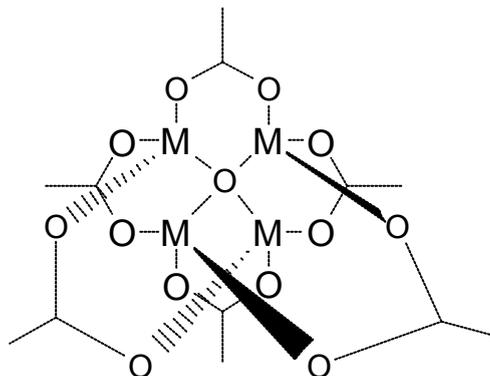


Abb. 1.6: Aufbauprinzip eines Tetrametall(II)- μ_4 -oxo-hexa- μ -carboxylats

Von Chrom und Eisen ist darüber hinaus die Struktur von Trimetalltriacetatoxid $[M_3O(OCCH_3)_3]$ ($M = Cr$ oder Fe) bekannt.^[14] Hierbei ist die M_3O -Baueinheit planar und das Oxidion ist trigonal von den Metallatomen umgeben, wie in Abb. 1.7. gezeigt.

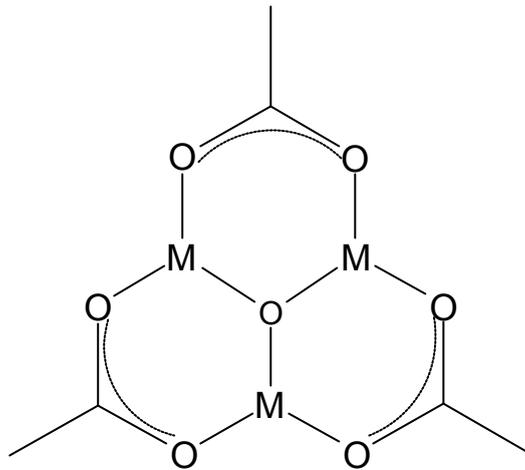


Abb. 1.7: Aufbauprinzip eines Trimetalltriacetatoxids

1.2 Metallcarboxylate in der Gasphase

Dass manche Metallcarboxylate flüchtig sind und über die Gasphase wandern können ist schon seit rund hundert Jahren bekannt.

Die ersten Metallcarboxylate, die in der Gasphase untersucht wurden, waren zu Beginn des 20. Jahrhunderts Kupfercarboxylate. Man erhielt als Sublimationsprodukt Kupferformiate^[15] und Kupferacetate^[16] aus der Gasphase.

Allerdings führte erst die Aufklärung der zweikernigen Struktur von Kupferacetat^[17] und die Entdeckung von dessen Sublimation ohne Zersetzung^[18] dazu, dass seit Beginn der 1970er Jahre weitere Metallcarboxylate mit massenspektrometrischen Methoden untersucht wurden.

Es zeigte sich, dass Kupfer(I)-acetat sublimiert^[18] und dass Kupfer(II)-acetat^[19] als dimeres Molekül $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CH}_3)_4$ in die Gasphase übergeht. Kupfer(II)-acetat zersetzt sich hierbei teilweise in elementares Kupfer.

Die Kupfercarboxylate^[19] lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe lässt sich aus den entsprechenden Kupfer(II)-Verbindungen in die Kupfer(I)-Verbindungen in der Gasphase überführen, während aus der zweiten Gruppe keine Kupfer(I)-Verbindungen in der Gasphase entstehen. Zur ersten Gruppe gehören das Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Trimethylacetat und Benzoat. Zur zweiten Gruppe gehören Formiat, Trichloracetat und p-Chlorbenzoat.

Weiterhin zeigen die Kupfercarboxylate beim Übergang in die Gasphase Unterschiede, je nachdem, ob es sich bei dem Carboxylatrest um einen Alkyl- oder Arylrest handelt. Wenn der Carboxylatrest von $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_2^{+\bullet}$ ein Alkylrest ist, spaltet sich ein Carboxylradikal ab, so dass $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})^+$ entsteht. Wenn der Carboxylatrest von $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_2^{+\bullet}$ ein Arylrest ist, spaltet sich neben einem Carboxylradikal auch CO_2 ab, so dass neben $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})^+$ auch Cu_2R_2^+ und Cu_2R^+ entstehen.

Neben Kupfer führten Untersuchungen an den Carboxylaten von Zink^[21], Magnesium^[22], Mangan^[22], Cobalt^[21,22,23] und Beryllium^[24] zu interessanten Erkenntnissen. Alle diese Metalle bilden Cluster der Zusammensetzung $\text{M}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$, die in der Gasphase durch Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnten.

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen von $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$ ^[21] erhielt man verschiedene Cluster. Allerdings lassen sich diese Cluster auch ausgehend von Zink(II)-acetat-dihydrat in der Massenspektrometrie nachweisen.^[22] Durch Abspaltung eines Carboxylatradikals aus dem Molekülion $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCCH}_3)_6]^+$ entsteht $[\text{Zn}_3\text{O}(\text{OCCH}_3)_5]^+$, welches in allen Fällen der intensivste Peak im Massenspektrum ist. Die Abspaltung eines weiteren Carboxylatliganden führt zu $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCCH}_3)_4]^{+\bullet}$. Eine weitere Abspaltungsmöglichkeit von $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCCH}_3)_5]^+$ ist die Abspaltung von $\text{Zn}(\text{RCO}_2)_2$ wobei $[\text{Zn}_3\text{O}(\text{OCCH}_3)_3]^+$ entsteht. Dieses Ion ist sehr beständig, was möglicherweise an der planaren Struktur liegt, wie man sie für $[\text{M}_3\text{O}(\text{OCCH}_3)_3]$ mit $\text{M} = \text{Cr}$ und Fe kennt. Das Sauerstoffatom ist dabei trigonal von den Metallatomen umgeben. Die weitere Fragmentierung von $[\text{Zn}_3\text{O}(\text{OCCH}_3)_3]^+$ hängt von der Art der Carboxylatliganden ab. Im

Fall des Acetats tritt CO₂-Abspaltung ein, während bei den anderen Carboxylaten Ketenspaltung eintritt und das Hydroxid $[\text{Zn}_3\text{O}(\text{OH})(\text{OCCH}_3)_2]^+$ entsteht.^[22]

Neben Zink(II)-acetat wurden die Tetrazink(II)- μ_4 -oxo-hexakis- μ -carboxylate mit Propionat, Butanoat und Dimethylacetat durch Massenspektrometrie untersucht.^[22]

Erstaunlicherweise ist das Abspaltungsschema im Massenspektrum von Zink(II)-Acetat-tetrahydrat nahezu identisch zu dem von Tetrazink(II)- μ_4 -oxo-hexakis- μ -acetat.^{[22][21]}

Zuerst wird vom Molekülion $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$ ein Acetylradikal abgespalten und $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_5]^+$ gebildet. Im zweiten Schritt wird Zinkacetat abgespalten wobei $[\text{Zn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]^+$ zurückbleibt. Im nächsten Schritt wird wieder ein Acetatradikal abgespalten und es bleibt $[\text{Zn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^+$ zurück. Nach Abspaltung von Keten erhält man $[\text{Zn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OH})]^+$.

Auch von Tetraberyllium(II)-hexakis(carboxylat)oxid^[24] ($\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$) und Tetraberyllium(II)-pentakis(carboxylat)methoxyoxid ($\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5(\text{OCH}_3)$) wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Bei beiden Verbindungen wurde kein Molekülpeak gefunden. Das größte Molekülion, welches im Massenspektrum von $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$ gefunden wurde, ist $[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5]^+$. Dieses Ion entsteht aus der Abspaltung eines Carboxylradikals. Für $[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5]^+$ gibt es zwei Abspaltungswege. Entweder es wird ein Säureanhydrid abgespalten und es entsteht $[\text{Be}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ oder es wird $\text{Be}(\text{O}_2\text{CR})_2$ abgespalten und $[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ gebildet. Aus $[\text{Be}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ bildet sich unter mehrfacher Abspaltung von (R-H)CO und Wasser $[\text{Be}_4\text{O}_3(\text{OH})]^+$. Aus $[\text{Be}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ bildet sich unter mehrfacher Abspaltung von (R-H)CO und Wasser $[\text{Be}_3\text{O}_2(\text{OH})]^+$. Hierbei kann unter Abspaltung von BeO auch $[\text{Be}_2\text{O}(\text{OH})]^+$ als Endprodukt entstehen.

Von $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5(\text{OCH}_3)$ kann im ersten Schritt die Methoxygruppe abgespalten und $[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5]^+$ gebildet werden. Von da an verläuft die Fragmentierung genauso wie bei $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$. Ein anderer Abbauweg für $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5(\text{OCH}_3)$ besteht in der Abspaltung eines Carboxylradikals wobei zunächst $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{OCH}_3)$ entsteht. Erst im nächsten Schritt wird die Methoxygruppe abgespalten und zwar entweder als Ester

$\text{RCO}_2(\text{CH}_3)$ oder als Methoxyberylliumcarboxylat $\text{Be}(\text{RCO}_2)\text{OCH}_3$. Von da an verläuft die Fragmentierung von $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5(\text{OCH}_3)$ genauso wie die von $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$.

Im Massenspektrum von Magnesium(II)-acetat^[22] werden sowohl vom Tetrahydrat als auch von seiner basischen Form $\text{Mg}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$ neben Essigsäure $[\text{Mg}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5]^+$ und $[\text{Mg}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ gefunden. Ein Abspaltungsweg wurde hier aber nicht angegeben.

Im Massenspektrum von Mangan(II)-acetat-tetrahydrat^[22] wird neben $[\text{Mn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_5]^+$ und $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ das Radikalkation $[\text{Mn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^{\bullet+}$ gefunden. Auch in dieser massenspektrometrischen Studie wurde kein Abspaltungsweg angegeben

Interessanterweise konnte bisher kein Nickelcarboxylat^[22] in der Gasphase durch Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

1.3 Cobaltcarboxylate

Im Jahre 1780, rund 50 Jahre nach der Entdeckung und Reindarstellung des Elements, wurde Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat durch Auflösen von Cobaltoxid in wässriger Essigsäure erstmals dargestellt.^[25] Im Jahre 1878 wurde erstmals kristallines Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat aus Cobaltcarbonat und Essigsäure dargestellt. Nach dieser Methode wird es noch heute erhalten. Es kristallisiert in Form von rosaroten Nadeln.^[2] Im Jahre 1953 wurde die erste Kristallstrukturanalyse durchgeführt.^[26] Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 4,77 \text{ \AA}$; $b = 11,85 \text{ \AA}$; $c = 8,42 \text{ \AA}$; $\beta = 94^\circ$. Eine Neubestimmung der Struktur wurde 1998 von B. Nicolai et al. durchgeführt.^[27] Die Kristallstruktur besteht aus diskreten Komplexen, in denen die Cobaltatome verzerrt oktaedrisch von zwei Sauerstoffatomen der Acetatgruppen und vier Sauerstoffatomen der Aqualiganden umgeben sind. Die Acetatgruppen sind ausschließlich mit einem Sauerstoffatom an das Cobaltatom koordiniert, die Chelatisierung des Cobaltatoms über beide Sauerstoffatome der Acetatgruppen ist nicht vorhanden. Im Jahre 2003 konnte bei einer erneuten Kristallstrukturbestimmung von Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat durch A. N. Sobolev et al. die exakte Lage der Wasserstoffatome bestimmt werden. Weiterhin wurden die genaueren

Gitterkonstanten $a = 4,7744(3) \text{ \AA}$; $b = 11,8425(8) \text{ \AA}$; $c = 8,2904(6) \text{ \AA}$; $\beta = 93,142(2)^\circ$ mitgeteilt.^[28]

Reines, wasserfreies, rosafarbenes Cobalt(II)-acetat entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat.^[5]

Durch Entwässern von Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ entsteht ein wasserfreies, basisches Salz von Cobalt(II)-acetat als violetteres Pulver.^[5]

1999 wurde von Kolis et al. die Kristallstruktur des basischen Cobalt(II)-acetats $\text{Co}_5(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{CH}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches bei der Zersetzung von Cobalt(III)-acetylacetonat unter Solvothormalbedingungen entstanden war, aufgeklärt.^[29] In der Struktur sind die Cobaltatome oktaedrisch von den Sauerstoffatomen der Acetatgruppen umgeben. Diese CoO_6 -Oktaeder bilden über Kantenverknüpfung ein dreidimensionales Netz (siehe Abb. 1.8). Die Acetatgruppen befinden sich in den Kanälen der kantenverknüpften Oktaeder (Abb. 1.9 und 1.10).

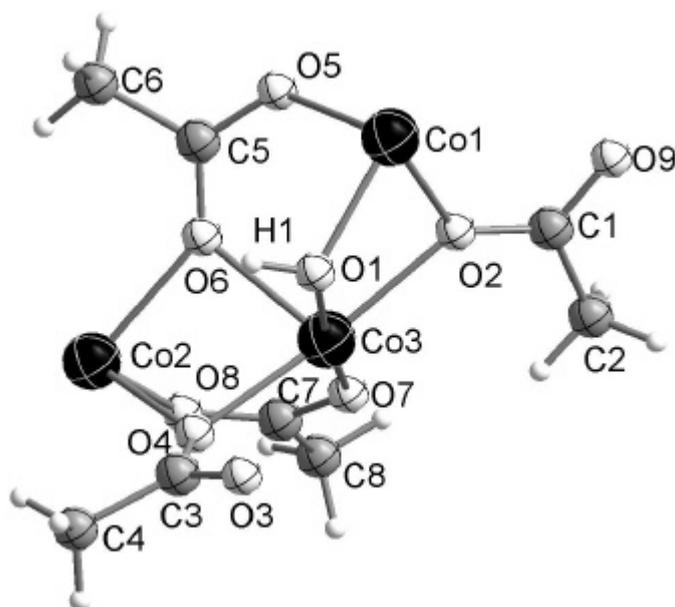


Abb. 1.8: Asymmetrische Einheit in der Struktur von basischem Cobalt(II)-acetat $\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die nicht koordinierten H_2O -Moleküle sind nicht abgebildet.

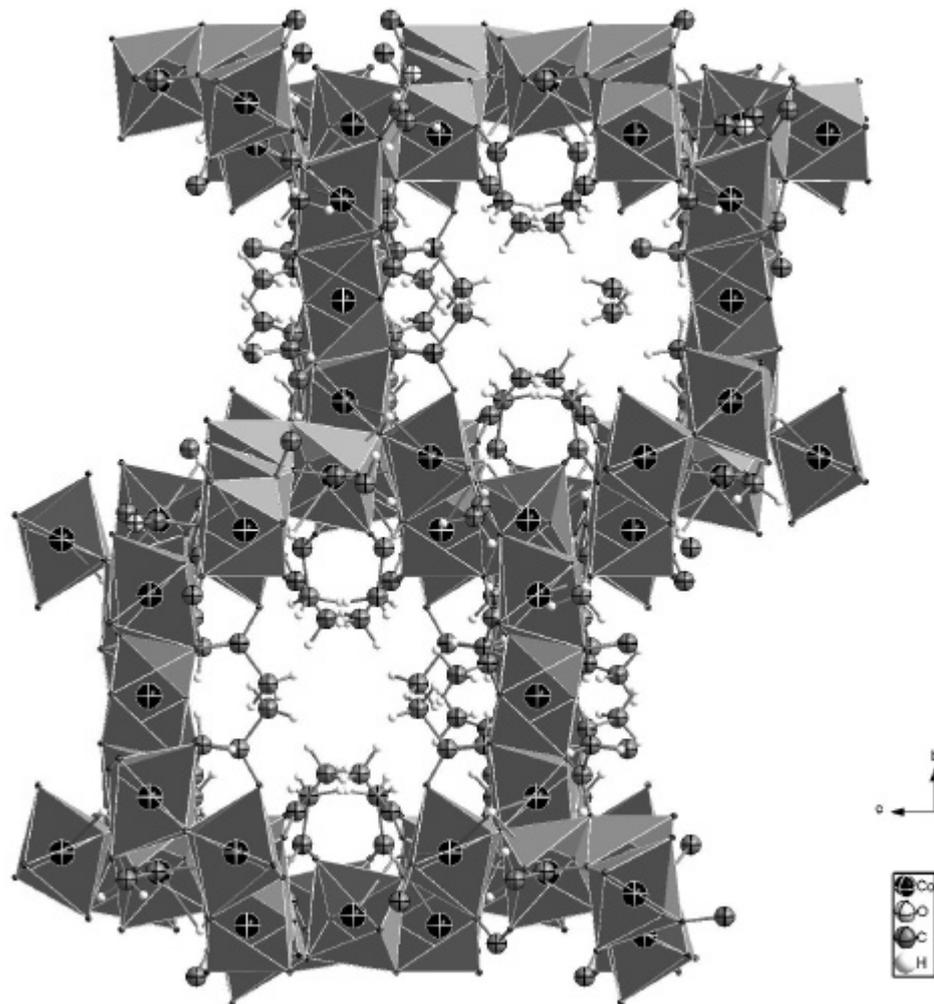


Abb. 1.9: In der Struktur des basischen Cobalt(II)-acetats $\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind die kantenverknüpften CoO_6 – Oktaeder zu einem dreidimensionalen Netz verbunden. Gezeigt ist die Struktur im Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

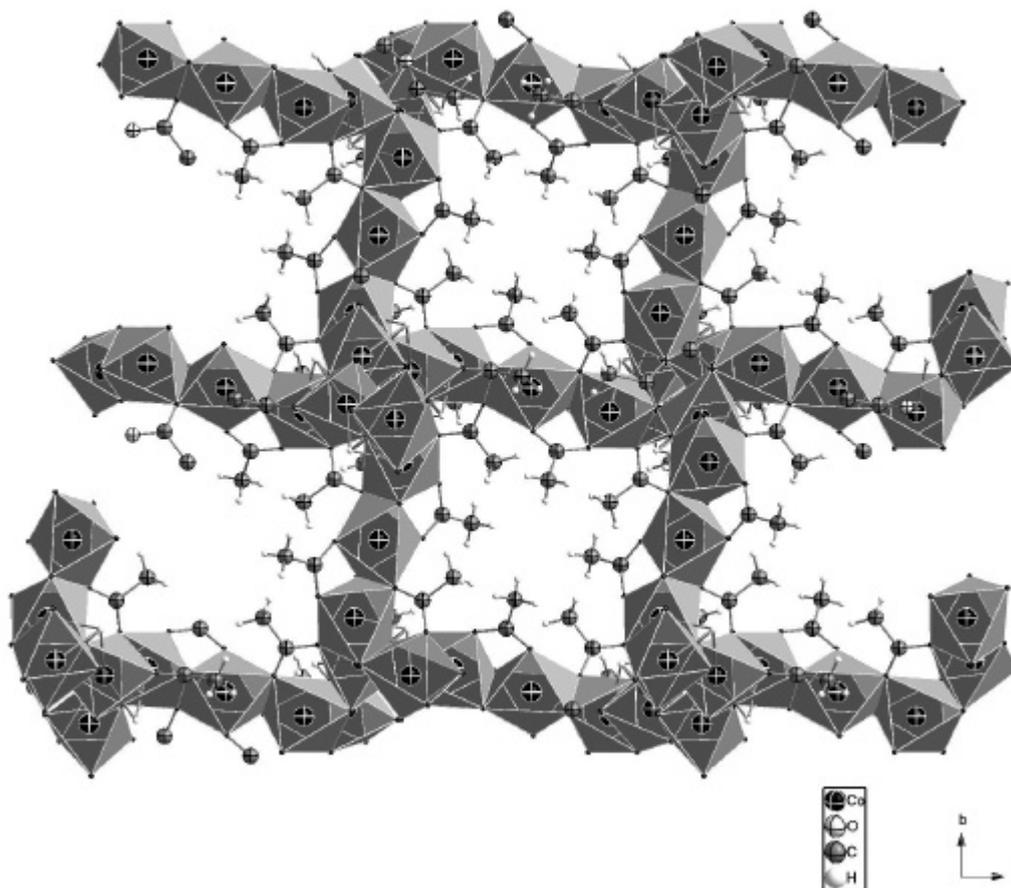


Abb. 1.10: Die Struktur des basischen Cobalt(II)-acetats $\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Blick entlang der kristallographischen c -Achse.

Weiterhin gibt es noch zwei Strukturbestimmungen an Cobalt(II)-benzoaten. Bei dem einen handelt es sich um wasserfreies Cobalt(II)-benzoat, welches durch Erhitzen von Cobalt(III)-acetylacetonat mit Benzoesäure unter reduzierenden Bedingungen dargestellt wurde.^[37] Bei der zweiten Struktur handelt es sich um ein basisches Cobalt(II)-benzoat, welches durch Umsetzen von Cobalt(II)-nitrat mit Benzaldehyd dargestellt wurde.^[38] Das wasserfreie Cobalt(II)-benzoat $\text{Co}(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 17.392 \text{ \AA}$, $b = 14.138 \text{ \AA}$, $c = 10.453 \text{ \AA}$, $\beta = 96.26^\circ$.^[37] Die Struktur enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Cobaltatome. Beide

Cobaltatome sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen der Benzoatgruppen umgeben (Abb. 1.11). Das Koordinationspolyeder von $\text{Co}(2)$ lässt sich aber aufgrund der Bindungswinkel und -längen besser als zweifach überdachtes Tetraeder beschreiben. Die Koordinationspolyeder sind über gemeinsame Kanten verknüpft und bilden eindimensionale Ketten (Abb. 1.11).

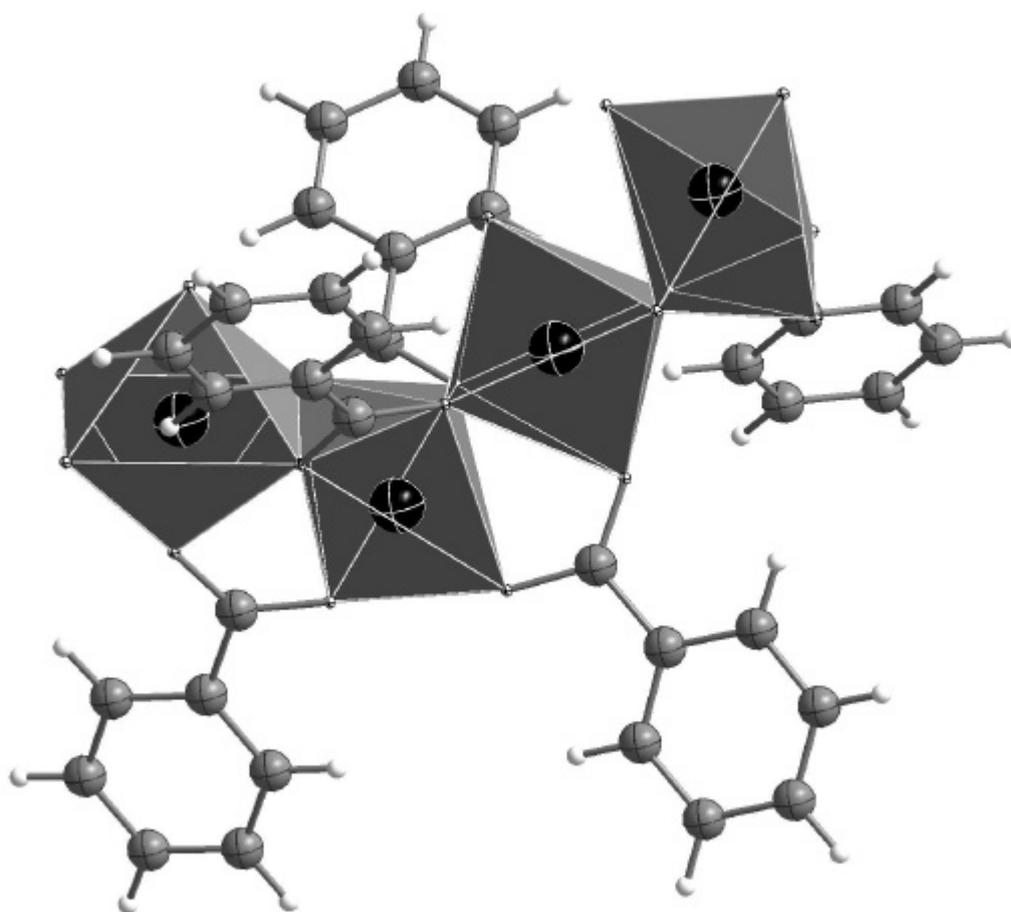


Abb. 1.11: Die CoO_6 -Polyeder und ihre Verknüpfung in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat.

Die Struktur des basischen Cobalt(II)-benzoats $\text{Co}_5(\text{OH})_3(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_6$ wurde von K. Gavrilenko et al. aufgeklärt. Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pcab$ mit den Gitterkonstanten $a= 10.5031 \text{ \AA}$, $b= 18.9228 \text{ \AA}$, $c= 25.0747 \text{ \AA}$.^[38]

Die Struktur weist drei kristallographisch verschiedene Cobaltatome auf. Die Cobaltatome Co(2) und Co(3) sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, während das Cobaltatom Co(1) fünffach von Sauerstoffatomen koordiniert ist (Abb. 1.12). Die Co-O-Polyeder sind ausschließlich über das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe miteinander verknüpft (Abb. 1.12). Zwei der asymmetrischen Einheiten sind zu einem Cluster aus sechs Cobaltatomen verknüpft (Abb.1.13).

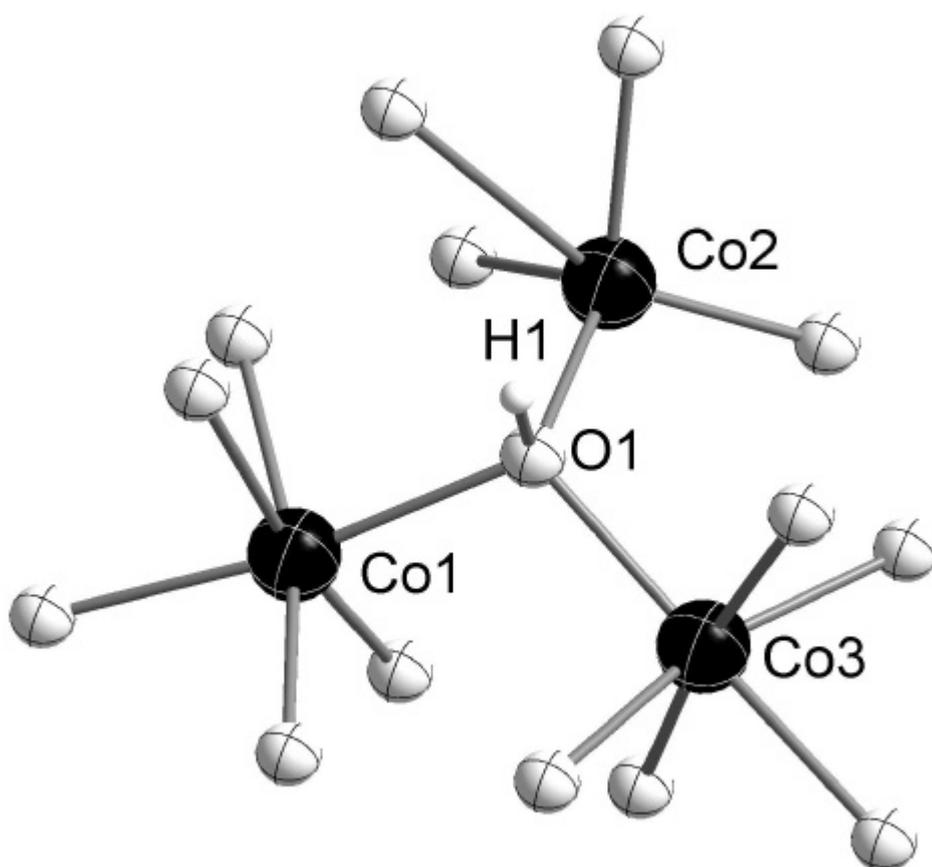


Abb.

1.12: Verknüpfung der Cobaltatome über das Sauerstoffatom O(1) der Hydroxidgruppe in der Struktur von basischem Cobalt(II)-benzoat $\text{Co}_5(\text{OH})_3(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_2$. Gezeigt ist die Umgebung der drei unabhängigen Co-Atome durch O-Atome der Benzoatgruppen.

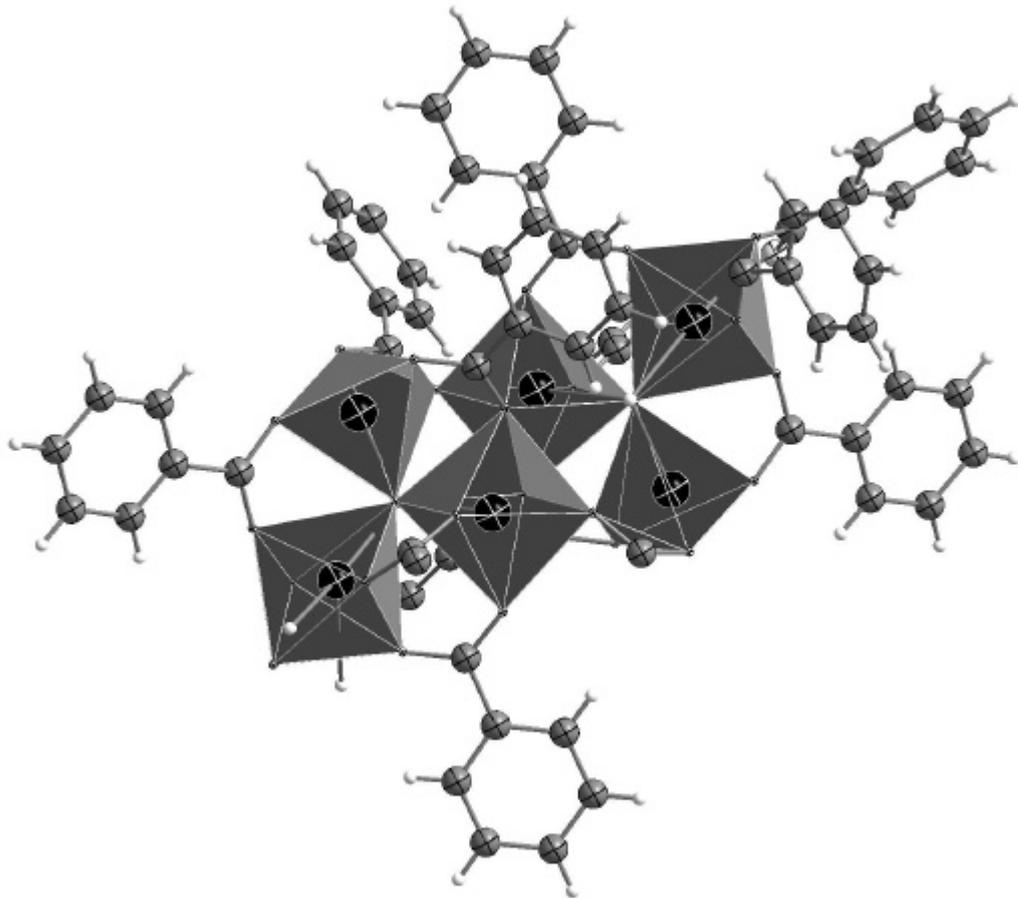


Abb. 1.13: Verknüpfung der Co-O-Koordinationspolyeder in der Struktur von basischem Cobalt(II)-benzoat $\text{Co}_5(\text{OH})_3(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_2$, die durch die Sauerstoffatome der Benzoatgruppen und dem Sauerstoffatom der Hydroxygruppe gebildet werden.

Weiterhin ist noch die Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat-trimethylelessigsäure-hydrat $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4]$, welches durch Reaktion von Cobalt(II)-carbonat mit Trimethylelessigsäure dargestellt wurde, bekannt.^[39] Dieses Dicobalt(II)-tetrakis(carboxylat)-tetracarbonsäure-monohydrat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a= 12.149 \text{ \AA}$, $b= 20.027 \text{ \AA}$, $c= 23.097 \text{ \AA}$, $\beta= 103.410^\circ$. In der Struktur gibt es zwei kristallographisch verschiedene Cobaltatome, die beide oktaedrisch von Sauerstoffatomen der Trimethylacetatgruppen, der

Trimethyllessigsäure und der Aqualiganden umgeben sind (Abb. 1.14). Die Cobaltatome sind über das Hydratsauerstoffatom und die μ_2 -verbrückenden Carboxylatgruppen verbrückt. Somit ergeben sich Paare von eckenverknüpften Oktaedern (Abb. 1.14). Dieses Cobaltpivalat ist aus diskreten zweikernigen Komplexen aufgebaut. Der Co – Co-Abstand beträgt 3.427 Å.

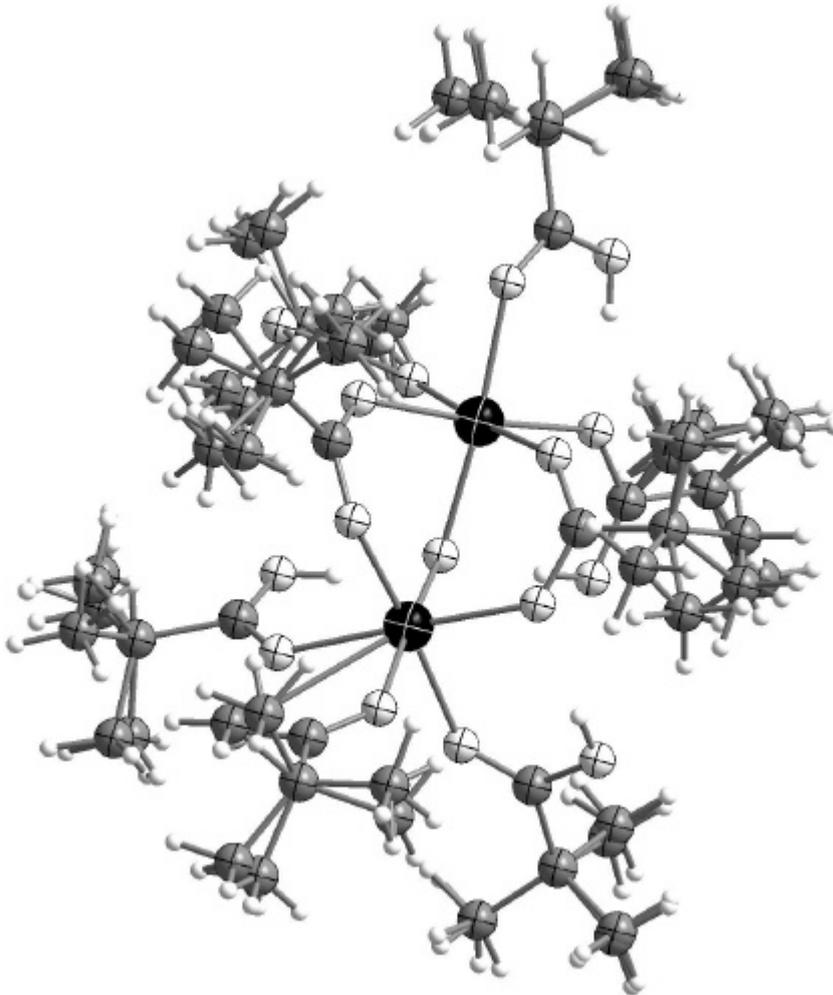


Abb. 1.14: Der zweikernige Komplex in der Struktur von Dicobalttetratrimethylacetat-tetratrimethyllessigsäure-monohydrat.

Die thermische Zersetzung von Cobalt(II)-carboxylaten hat auf Grund der elektronischen Eigenschaften sowie der Oberflächenbeschaffenheit der Zersetzungsprodukte eine große

Bedeutung zur Gewinnung und zur Untersuchung von Katalysatoren in der organischen Chemie.^[30] Cobalt(II)-carboxylate werden als Katalysatoren für die Oxidation sowohl zur Herstellung von 1-2 Diolen aus Ethanol^[40] als auch zur Herstellung von Benzoessäurederivaten aus den entsprechenden Benzaldehyden^[41] verwendet. Weiterhin finden sie Verwendung als Katalysator für die Dehydrierung von Cyclohexanon.^[42] Außerdem dienen sie als Katalysator zur Polymerisation organischer Spezies.^[43]

Am ausführlichsten wurde das thermische Verhalten von Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat untersucht. Von dieser Verbindung wurde eine Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) durchgeführt.^[31] Die DTA-Kurve zeigt sechs Peaks, die TG-Kurve zeigt vier Stufen. Der erste endotherme Schritt bei 30-140 °C mit einem Maximum bei 114.1 °C zeigt einen Massenverlust in der TG von 20-21% an, welcher aus der Abspaltung von drei Teilen Wasser resultiert. Somit bleibt nach dem ersten Schritt Cobalt(II)-acetat-monohydrat zurück. Der zweite Schritt bei 168-195 °C und einem Maximum bei 190.8 °C ist wiederum endotherm und zeigt einen Massenverlust von 1-2% an. Dieses deutet auf eine Umstrukturierung des Cobalt(II)-acetat-monohydrats, mit einer Abspaltung von etwas Essigsäure, hin. Der dritte Schritt bei 223-251 °C und einem Minimum bei 247.6 °C ist exotherm. Bei diesem Schritt handelt es sich um die Bildung von Acetylcobalt(II)-acetat, welches durch IR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie identifiziert wurde. Im vierten Schritt bei 250-290 °C, einem Maximum bei 272.3 °C und einem Massenverlust von 3-4% handelt es sich um die Bildung von Cobalt(II)-acetat-hydroxid. Der Massenverlust resultiert aus der Abspaltung von Acetaldehyd. Der fünfte Schritt zwischen 315 und 360 °C und einem Minimum bei 350.3 °C beinhaltet mit 31% den größten Massenverlust in diesem Prozess. Hierbei handelt es sich um die Abspaltung von Essigsäure, so dass nur noch Cobaltoxid verbleibt. Je nach Atmosphäre erhält man bei dieser Stufe unterschiedliche Produkte. CoO und elementares Cobalt erhält man im H₂-Strom, CoO erhält man im N₂-Strom, während man im O₂-Strom als Endprodukt Co₃O₄ erhält. Der letzte Schritt bei 370-390 °C resultiert aus der Rekristallisation des Cobaltoxids.

Auch an Cobalt(II)-propionat-trihydrat^[30] wurden die thermische Analysenmethoden DTA und TG angewandt. Die DTA-Kurve zeigt zwei endotherme Peaks bei 120 °C und bei 255

°C und zwei exotherme Peaks bei 330 °C und 400 °C. Der Peak bei 120 °C in der DTA-Kurve ist mit einem Massenverlust von 7% in der TG-Kurve verbunden und deutet auf die Abspaltung von einem Anteil Wasser hin. Die vollständige Wasserabspaltung findet bei 250 °C und wird durch einen Massenverlust von 20% in der TG Kurve angezeigt. Die vollständige Zersetzung zum Cobaltoxid beginnt bei 330 °C und endet bei 450 °C. Der Massenverlust beträgt insgesamt 68 % und resultiert aus der Abspaltung von Propionsäure und Propionsäureanhydrid.

An Cobalt(II)-benzoat-tetrahydrat^[32] wurden ebenfalls die thermischen Analysemethoden DTA und TG angewandt. Bei 75 °C beginnt die Dehydratisierung von Cobalt(II)-benzoat. Es werden jedoch zunächst nur drei Teile Wasser abgespalten. Ein weiterer Teil Wasser wird erst im nächsten Schritt abgespalten. Im Bereich zwischen 200 °C und 270 °C ist das wasserfreie Cobalt(II)-benzoat stabil. Ab 270 °C zersetzt es sich zu einer Mischung von Co_3O_4 und Co_2O_3 . Bei einer Temperatur von 610 °C ist die Zersetzung zu Cobaltoxid abgeschlossen.

1.4. Cobaltcarboxylate in der Gasphase

Cobaltcarboxylate wurden durch Elektronen-Ionisations-Massenspektrometrie sowohl in ihrer monomeren Form als Tetrahydrat^[22], als auch in ihrer basischen Form^[21] seit 1973 mehrfach untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Cobaltcarboxylate eine sehr komplexe Gasphasenchemie haben, bei der vor allem Cluster höherer Massen entstehen.

Wie bei Magnesium, Zink und Mangan konnten auch bei den Carboxylaten von Cobalt(II) durch Massenspektrometrie verschiedene Cluster von Tetracobalt(II)- μ_4 -oxo-hexa- μ -carboxylat gefunden werden. Wie beim Mangan konnte auch beim Cobalt der Molekülpeak $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+$ im Massenspektrum gefunden werden. G. L. Marshall postuliert, dass die Bildung von $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+$ durch die Möglichkeit des p-

Elektronenübergang von den Liganden in die leeren d-Orbitale des Cobaltatoms begünstigt wird.^[22] Beim Zink ist ein solcher Elektronenübergang nicht möglich, da Zink keine leeren d-Orbitale besitzt. Ferner besteht die Möglichkeit eines Elektronentransfers vom Liganden zum Metall

$[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+ \rightarrow [\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{I}}\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+$ sowie vom Metall zum Liganden
 $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+ \rightarrow [\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+$. Auf Grund dieser Effekte ist das Molekülion stabilisiert.

Das Fragmentierungsschema von Cobalt(II)-carboxylaten entspricht dem von Zinkcarboxylaten (vergl. Abschnitt 1.2). Zunächst wird ein Carboxylradikal vom Molekülion abgespalten und es entsteht $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_5]^+$, welches auch der Basispeak im Massenspektrum ist. Durch Abspaltung eines weiteren Carboxylradikals wird $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$ gebildet. Eine weitere Fragmentierungsmöglichkeit von $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_5]^+$ besteht in der Abspaltung von $\text{Co}(\text{O}_2\text{R})_2$, so dass $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]^+$ gebildet wird. $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]^+$ ist sehr beständig. Dieses liegt möglicherweise an der planaren Struktur, wie man sie für $\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR}_3)_3$ (für $\text{M} = \text{Fe}$ und Cr) kennt. Von $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3]^+$ wird außer im Fall des Acetats Keten abgespalten und es wird ein Hydroxid ($[\text{Co}_3\text{O}(\text{OH})(\text{OCCH}_3)_2]^+$) gebildet. Im Fall des Acetats wird CO_2 abgespalten und es verbleibt $[\text{Co}(\text{CH}_3)_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^+$

Neben Cobalt(II)-Acetat wurden die Tetracobalt(II) μ_4 -oxo-hexa- μ -carboxylate, und zwar das Propionat, Butanoat und das Dimethylacetat durch Massenspektrometrie untersucht.

Erstaunlicherweise ist das Abspaltungsschema im Massenspektrum von Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat^[22] nahezu identisch zu dem von Tetracobalt(II) μ_4 -oxo-hexakis- μ -acetat. Zuerst wird vom Molekülion ($[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$) ein Acetylradikal abgespalten und es entsteht $[\text{Co}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_5]^+$. Im zweiten Schritt wird Cobaltacetat abgespalten und es bleibt $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]^+$ zurück. Im nächsten Schritt wird wieder ein Acetylradikal abgespalten und es bleibt $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^+$ zurück. Nach Abspaltung von Keten erhält man $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OH})]^+$.

Zunächst konnten nur Cluster in der Massenspektrometrie nachgewiesen werden, die kleinere Massen als der Molekülpeak $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+$ hatten, nämlich $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OCCH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OCCH}_3)_3]^+$, $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OCCH}_3)_5]^+$ und $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OCCH}_3)_6]^+$.^[25]

1985 wurden durch eine erneute massenspektrometrische Untersuchung mit einem empfindlicheren Massendetektor und Hochauflösung in der Gasphase Cluster-Ionen der Zusammensetzung $[\text{Co}_7\text{O}_2(\text{OCCH}_3)_9]^+$, $[\text{Co}_7\text{O}_2(\text{OCCH}_3)_{10}]^+$ sowie einem Molekülion mit der doppelten Masse des Moleküls $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+$, $[\text{Co}_8\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_{12}]^+$ gefunden.^[23] Hierbei handelt es sich um Cluster, die größere Massen haben als der Molekülpeak. Diese durch Elektronenionisation entstanden Cluster-Ionen lassen auf Komplexgleichgewichte in der Gasphase über erhitztem Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat schließen. Weiterhin konnten die Cluster $[\text{Co}_4\text{O}(\text{OCCH}_3)]^+$ und $[\text{Co}_4\text{O}_2(\text{OCCH}_3)]^+$ nachgewiesen werden. Hierbei hat Cobalt die Oxidationsstufe +1. Hier wurde postuliert, dass Cobalt-Cobalt-Bindungen zur Stabilität dieser Ionen beitragen.^[23] Bei niedrigen Oxidationsstufen von Cobalt sind solche Cobalt-Cobalt-Bindungen bekannt, beispielweise im Cobaltcarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Außer Cobaltcarboxylatclustern konnten im Massenspektrum von Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat auch Cobaltoxidcluster nachgewiesen werden. Darunter Co_4O_4^+ , $\text{Co}_4\text{O}_4\text{H}^+$, $\text{Co}_4\text{O}_4\text{H}_2^+$, Co_3O_3^+ , $\text{Co}_3\text{O}_3\text{H}^+$ und $\text{Co}_3\text{O}_3\text{H}_2^+$.

Neben massenspektrometrischen Untersuchungen wurden 1984 von Schäfer et. al. Sublimationsreaktionen an Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat durchgeführt.^[33] Dafür wurde Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat bei 70 °C an der laufenden Pumpe teilweise entwässert. Das rosafarbene Salz wurde blauviolett und bei 250 °C entstand ein blauviolettes kristallines Sublimat. Dieses Sublimat wurde aber bisher nicht eingängiger untersucht. Bei stärkerem Erhitzen schied sich zwischen Ausgangssubstanz und Sublimat ein metallischer Beschlag ab.

1.5 Heteronukleare Metall-Cobaltcarboxylate in der Gasphase

Das erste gemischte Metallcarboxylat, welches in der Gasphase durch Massenspektrometrie nachgewiesen wurde, war $\text{CrMo}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$.^[34] Dargestellt wurde diese Verbindung durch Reaktion von Molybdänhexacarbonyl mit Dichromtetraacetatdihydrat. Hierbei erhielt man ein blassgelbes kristallines Produkt, welches in der

Massenspektrometrie einen Peak bei 384 m/e aufweist. Dieser Peak weist auf das gemischte Chrom-Molybdäntetraacetat in der Gasphase hin.

Von Cobalt sind bisher gemischte Metallcarboxylate in der Gasphase mit Zink^[23] und Magnesium^[22] bekannt. Aus einer wässrigen Lösung von Cobalt(II)-acetat und Magnesium(II)-acetat ließ man das gemischte Cobalt/Magnesiumacetat auskristallisieren und führte daran massenspektrometrische Untersuchungen durch.^[22] Bei 150 °C beobachtete man ausschließlich Peaks von Cobaltacetat. Ab 160 °C wurden Peaks von gemischten Cobalt-Magnesiumacetaten gefunden und folgende gemischte Metallcluster detektiert: $[\text{Co}_3\text{MgO}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$, $[\text{Co}_2\text{Mg}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$, $[\text{Co}_3\text{MgO}(\text{OCOCH}_3)_5]^+$, $[\text{CoMg}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$, $[\text{Co}_2\text{Mg}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_5]^+$, $[\text{CoMg}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_5]^+$, $[\text{Co}_3\text{MgO}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$, $[\text{Co}_2\text{MgO}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$, $[\text{CoMg}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$, $[\text{CoMgO}(\text{OCOCH}_3)_2]^+$.

Hierbei gibt es Analogien zu den Massenspektren des reinen Cobaltacetats, in welchem Magnesiumatome die Cobaltatome teilweise ersetzen. Diese gemischten Metallcluster entstehen durch Reaktionen der Ionen/Moleküle in der Gasphase durch die Einwirkung der Elektronenionisation. Insgesamt haben die gemischten Metallcluster maximal vier Metallatome.

Von $[\text{Co}_2\text{Zn}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_5]^+$ und $[\text{Co}_3\text{ZnO}(\text{OCOCH}_3)_5]^+$ konnten auch Fragmentierungsprodukte im Massenspektrum nachgewiesen werden.^[23] Aus $[\text{Co}_3\text{ZnO}(\text{OCOCH}_3)_5]^+$ entsteht zunächst $[\text{Co}_2\text{ZnO}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$ und $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$. Diese Produkte entstehen durch Abspaltung von Cobaltacetat oder Zinkacetat. Rein statistisch müsste das Abspaltungsverhältnis 3 : 1 betragen, so dass das Mengenverhältnis der Abspaltungsprodukte $[\text{Co}_2\text{ZnO}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$ und $[\text{Co}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$ 3 : 1 betragen müsste. Dieses ist jedoch nicht der Fall, da sich Zinkacetat leichter als Cobaltacetat aus $[\text{Co}_2\text{Zn}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_5]^+$ abspalten lässt.

Die Fragmentierungsprodukte von $[\text{Co}_2\text{Zn}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_5]^+$ sind $[\text{Co}_2\text{ZnO}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$ und $[\text{CoZn}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$. Auch hier wird entweder Cobaltacetat oder Zinkacetat abgespalten. Statistisch müsste hier das Verhältnis der Abspaltungsprodukte 1 : 1 betragen. Hier überwiegt jedoch $[\text{Co}_2\text{ZnO}(\text{OCOCH}_3)_3]^+$ im Massenspektrum. Die Ursache dafür

liegt auch hier in der leichteren Abspaltbarkeit von Zinkacetat aus $[\text{Co}_2\text{Zn}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_5]^+$.^[23]

Die leichtere Abspaltbarkeit von Zinkacetat lässt sich darauf zurückführen, dass die Co-O-Bindung stärker ist als die Zn-O-Bindung. Dieses steht auch mit der Erfahrung im Einklang, dass die Stabilität der Metall-Sauerstoffbindung bei den Nebengruppenelementen von links nach rechts abnimmt.

Im Gegensatz zu den gemischten Metallclustern von Cobalt und Magnesium wurden bei gemischten Metallclustern von Cobalt und Zink Cluster mit bis zu sieben Metallatomen gefunden. Ein Beispiel ist $[\text{CoZn}_6\text{O}(\text{OCOCH}_3)_9]^+$.^[23]

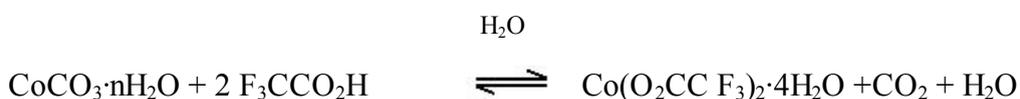
1.6 Ziel der Arbeit

Die Gasphasenreaktionen einiger Cobaltcarboxylate sind durch die Massenspektrometrie gut untersucht und die Bildung mehrkerniger Aggregate wurde nachgewiesen. Ihre Strukturen sind allerdings in weit geringerem Maß bekannt. Daher stellt sich die Aufgabe, die Cluster aus der Gasphase in die kondensierte Phase zu überführen und zu kristallisieren. Zunächst sollen die Reaktionen, die Schäfer et al. mit Cobalt(II)acetat-tetrahydrat durchgeführt haben und bei denen ein blaues Sublimationsprodukt entstanden ist, mit anderen Cobalt(II)-carboxylat-hydraten wie dem Trifluoracetat, Propionat, Butanoat, Dimethylacetat, Trimethylacetat und Benzoat durchgeführt werden und das Reaktionsverhalten mit denen des Cobalt(II)-acetats vor allem bezüglich des Sublimationsprodukts verglichen werden. Die Sublimationsprodukte sollen strukturell charakterisiert werden. Weiterhin sollen gemischte Phasen von Cobalt und Zink, welche K. L. Busch^[23] in der Gasphase durch Massenspektrometrie, und solche von Cobalt und Magnesium, welche Marshall^[22] ebenfalls in der Gasphase durch Massenspektrometrie nachgewiesen hat, als Sublimat hergestellt werden. Hierbei sollen die Strukturen und Reaktionsmechanismen geklärt werden.

2 Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat

2.1 Herstellung von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat^[2]

Zur Darstellung von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat werden 100 mg Cobaltcarbonat $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und mit etwa 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Dazu werden 100 mg Trifluoressigsäure hinzugegeben. Da die Trifluoressigsäure eine starke Säure ist, findet die Umsetzung schon bei Raumtemperatur statt. Die einsetzende Gasentwicklung in der Lösung zeigt an, dass CO_2 freigesetzt wird und die Reaktion abläuft.



Nach 48 Stunden kristallisiert aus einer roten Lösung rosarotes Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat aus.

2.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat

Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat verliert ab 97 °C sein Kristallwasser. Der Massenverlust beträgt 20.9 %, der berechnete Wert beträgt 20.1 %. Die DTA-Kurve zeigt bei 172.2 °C und 197.0 °C jeweils ein endothermes Maximum. Im zweiten Schritt erfolgt ein Massenverlust in der TG-Kurve von 53.0 %. Dieser Massenverlust erklärt sich mit der Abspaltung von Trifluoressigsäure-trifluoracetatester. Der berechnete Wert hierfür beträgt 54.3 %. Anschließend kristallisiert Cobalt(II)-oxid, wobei die DTA-Kurve ein exothermes Minimum bei 341.6 °C zeigt.

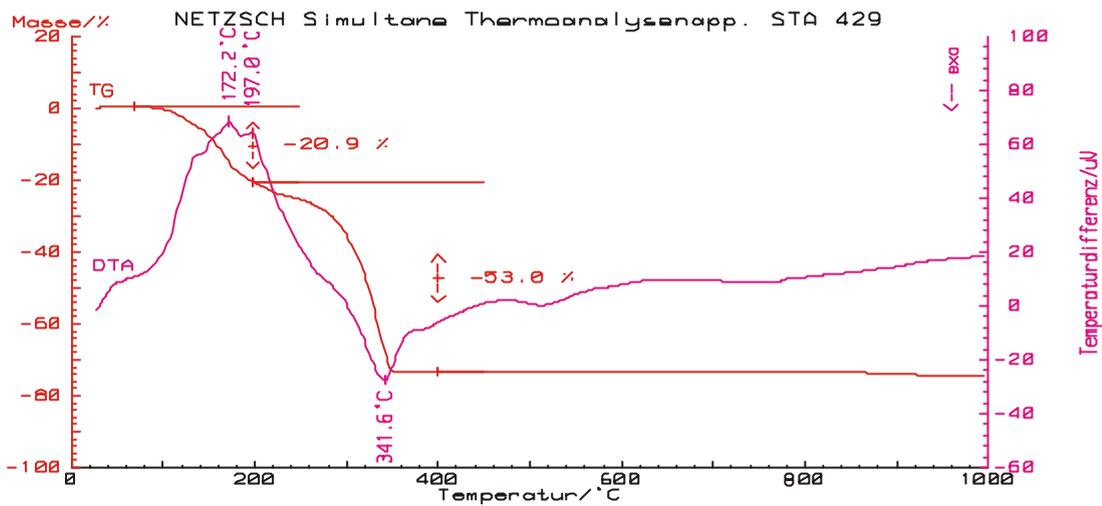


Abb. 2.1 DTA und TG von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat. Die Messung wurde mit einer Einwaage von 104.06 mg unter Argonatmosphäre in einem Korundtiegel und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt

2.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat

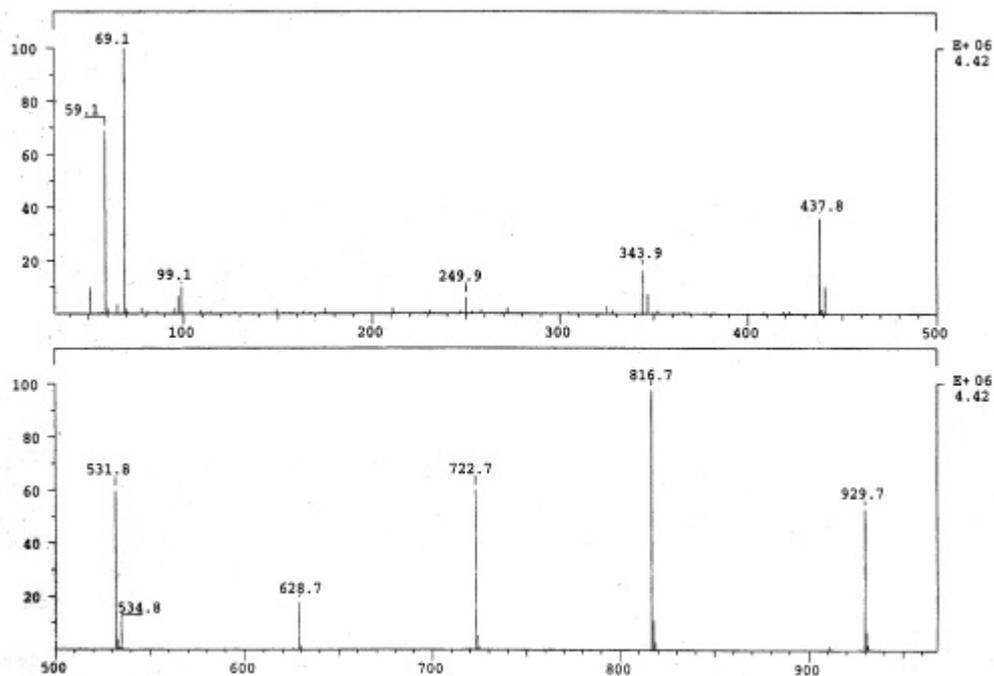


Abb. 2.2: EI-Massenspektrum von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat bei einer Einlasstemperatur von 280 °C

In der Massenspektrometrie von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat entstehen durch komplexe Reaktionen in der Gasphase Cobaltcluster. Die Bildung solcher Cluster wurde schon beim Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat beobachtet.^[21,22] Das größte Ion $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$ wird dort in der Literatur als Molekülon beschrieben^[21]. Im Massenspektrum des Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrats finden sich die Ionen $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_6]^+$ ($m/e = 929.7$), $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_5]^+$ ($m/e = 816.7$), $[\text{Co}_4\text{OF}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_4]^+$ ($m/e = 722.7$), $[\text{Co}_4\text{OF}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_3]^+$ ($m/e = 628.2$) $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_3]^+$ ($m/e = 531.8$) und $[\text{Co}_3\text{OF}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_2]^+$ ($m/e = 437.8$) $[\text{Co}_4\text{OF}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)]^+$ ($m/e = 343.9$). Vom Molekülon $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_6]^+$ wird ein Säureligand abgespalten und es entsteht $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_5]^+$. Von $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_5]^+$ wird $\text{Co}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_2$ abgespalten und es verbleibt $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_3)_3]^+$.

2.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat

Beim Erhitzen von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat im kontinuierlich gepumpten Vakuum bildete sich nach 12 Stunden bei 150 °C eine blaue Abscheidung an der Glaswand der Ampulle. Unter gleichen Bedingungen bildete sich ab 250 °C neben der blauen zusätzlich eine rosa Abscheidung an der Glaswand der Ampulle. Die rosa Abscheidung konnte durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Hierbei handelte es sich um Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid. Die Natriumatome müssen aus dem Ampullenglas stammen. Die Erklärung liegt im Angriff von HF auf das Glas. HF könnte durch die Reaktion der Trifluoressigsäure mit den Fluoratomen des Trifluoracetats entstehen. Diese Reaktionen wurde auch in Quarzglas durch geführt. Es entstand zwar eine rosa Abscheidung, es konnten jedoch keine Kristalle gebildet werden. Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid entstand durch Entwässern von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat bei 60 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum. Anschließend wurde der Rückstand 24 Stunden bei 280 °C in einer geschlossenen Ampulle erhitzt. Bei einer Abscheidetemperatur von 120 °C schieden sich an der Glaswand der Ampulle rosa Kristalle von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid ab.

2.5 Die Kristallstruktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid

2.5.1 Die Einkristallstrukturanalyse

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.4 \times 0.15 \times 0.2$ mm, dargestellt wie in Kapitel 2.4 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen. Die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine monokline Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 9.8078(2)$ Å, $b = 15.7607(4)$ Å, $c = 24.5085(4)$ Å, $\beta = 91.531(1)^\circ$. Die Zeit für die Aufnahme der Beugungsintensitäten betrug 2 Tage. Der aufgenommene Datensatz umfasste 16053 Reflexe, von denen 8034 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 8.89 %. Eine sinnvolle Lösung der Kristallstruktur gelang in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ (Nr. 14). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff-, der Kohlenstoff- und der Fluoratome zugeordnet werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang genau. Die Positionen der Kohlenstoff- und der Fluoratome waren mit ziemlich großen Fehlern behaftet. In Tabelle 2.1 sind die kristallographischen Daten und die Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 2.2, 2.3 und 2.4 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die Symmetrieoperationen zusammengefasst. In den Tabellen 2.5

und 2.6 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Dabei wurden die Symmetrioperationen aus Tabelle 2.4 verwendet.

Tab. 2.1: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid.

Summenformel	$C_{32}F_{48}Co_7Na_4O_{34}H_2$
Raumgruppe, Kristallsystem	$P 2_1/n$, monoklin (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 9.8078(2) \text{ \AA}$; $b = 15.7607(4) \text{ \AA}$; $c = 24.5085(2) \text{ \AA}$; $\beta = 105.107(1)^\circ$
Zellvolumen	8109.87 \AA^3
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet)	2.034 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	rosa/Stäbchen
Kristallabmessungen	$0.4 \times 0.15 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messtemperatur	123 K
Messbereich	$2\theta \text{ max} = 54.99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	16053
Zahl der unabhängigen Reflexe	8034
R_{int}	8.89 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	8034
Zahl der verfeinerten Parameter	565
Verhältnis Reflexe/Parameter	14.22
Absorptionskoeffizient	3.19 mm^{-1}

Gütefaktoren:

$R(F)$ für Reflexe mit $F_0 > 4s(F_0)$	5.66 %
$R(F)$ für alle Reflexe	14.02 %
$wR(F^2)$	14.94 %
GooF	0.79
max./min. Restelektronendichte	1.32/-1.18 e/Å ³

Tab. 2.2: Wyckoff-Symbol und Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid.

Atome	Wyckoff Symbol	x	y	z
Co(1)	4e	0.73205(7)	0.63993(5)	0.18526(3)
Co(2)	4e	1.03827(7)	0.58462(5)	0.12227(3)
Co(3)	2c	1.0	0.5	0.0
Co(4)	4e	0.90373(7)	0.45363(5)	0.22433(3)
Na(1)	4e	0.7079(3)	0.2764(2)	0.21759(9)
Na(2)	4e	0.3919(3)	0.6227(2)	0.14376(9)
O(1)	4e	1.0162(4)	0.7137(3)	0.1295(2)
O(2)	4e	0.8640(4)	0.7423(3)	0.1939(2)
O(3)	4e	0.8860(3)	0.5570(2)	0.1744(2)
O(4)	4e	0.7241(3)	0.6502(3)	0.1008(2)
O(5)	4e	0.8881(4)	0.5818(3)	0.0561(2)
O(7)	4e	1.0599(4)	0.4619(3)	0.0890(2)
O(8)	4e	0.9928(5)	0.3884(3)	0.1618(2)
O(10)	4e	0.4924(4)	0.5390(3)	0.1750(2)
O(11)	4e	0.7075(4)	0.4179(3)	0.1933(2)
O(13)	4e	0.5584(4)	0.7168(3)	0.1857(2)
O(14)	4e	0.9007(4)	0.3330(3)	0.2635(2)
O(16)	4e	0.7433(4)	0.6353(3)	0.2687(2)
O(17)	4e	0.8128(4)	0.5035(3)	0.2912(2)
O(19)	4e	1.0778(4)	0.5095(3)	0.2542(2)
O(20)	4e	1.1824(4)	0.5781(3)	0.1855(2)
O(22)	4e	0.8674(4)	0.4032(3)	0.0087(2)
O(23)	4e	1.2092(4)	0.6180(3)	0.0775(2)
C(1)	4e	0.9496(6)	0.7608(4)	0.1587(3)
C(2)	4e	0.9709(7)	0.8558(5)	0.1514(3)
C(4)	4e	0.7682(6)	0.6103(4)	0.0619(3)
C(5)	4e	0.6616(7)	0.5969(5)	0.0165(3)
C(7)	4e	0.0272(6)	0.3958(4)	0.1163(3)
C(8)	4e	1.0870(7)	0.3102(4)	0.0922(3)
C(10)	4e	0.6071(6)	0.4602(4)	0.1786(2)
C(11)	4e	0.4816(7)	0.4088(4)	0.1616(3)
C(13)	4e	0.5286(6)	0.7882(4)	0.2050(3)

C(14)	4e	0.3866(7)	0.8227(4)	0.1871(3)
C(16)	4e	0.7750(6)	0.5756(4)	0.3014(3)
C(17)	4e	0.763(1)	0.6003(5)	0.3614(3)
C(19)	4e	1.1642(6)	0.5556(4)	0.2344(3)
C(20)	4e	1.2695(7)	0.5930(5)	0.2756(3)
C(22)	4e	1.2020(6)	0.6342(4)	0.0275(3)
C(23)	4e	1.2856(7)	0.7098(5)	0.0074(3)
F(1)	4e	0.9740(6)	0.8972(3)	0.1978(2)
F(2)	4e	1.0821(5)	0.8752(3)	0.1260(2)
F(3)	4e	0.8661(5)	0.8878(3)	0.1226(3)
F(4)	4e	0.5489(4)	0.5662(3)	0.0360(2)
F(5)	4e	0.7020(4)	0.5456(3)	-0.0232(2)
F(6)	4e	0.6282(4)	0.6720(3)	-0.0073(2)
F(7)	4e	1.1032(4)	0.3116(3)	0.0390(2)
F(8)	4e	1.0004(5)	0.2493(3)	0.1026(2)
F(9)	4e	1.2067(5)	0.2894(3)	0.1157(2)
F(10)	4e	0.4869(5)	0.3297(3)	0.1750(3)
F(11)	4e	0.4615(9)	0.4087(7)	0.1130(3)
F(12)	4e	0.3741(5)	0.4335(5)	0.1807(5)
F(13)	4e	0.3153(4)	0.8450(3)	0.2293(2)
F(14)	4e	0.3144(4)	0.7637(3)	0.1597(2)
F(15)	4e	0.4000(4)	0.8889(3)	0.1548(2)
F(16)	4e	0.8403(7)	0.5542(4)	0.3934(2)
F(17)	4e	0.6342(7)	-0.5890(4)	0.3771(2)
F(18)	4e	0.7918(6)	0.6817(3)	0.3693(2)
F(19)	4e	1.3836(5)	0.4148(5)	0.2545(2)
F(20)	4e	1.2909(5)	0.5487(4)	0.3189(2)
F(21)	4e	1.2179(7)	0.6657(4)	0.2943(3)
F(22)	4e	1.2045(5)	0.7770(3)	0.0029(3)
F(23)	4e	1.3859(4)	0.7294(3)	0.0426(2)
F(24)	4e	1.3404(5)	0.6952(4)	-0.0402(2)

Tab. 2.3: Koeffizienten U^{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren der Atome in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetratrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co(1)	0.0209(5)	0.0195(5)	0.0267(4)	-0.0014(4)	-0.0009(3)	0.0003(4)	0.0224(2)
Co(2)	0.0206(5)	0.0218(5)	0.0254(4)	0.0006(4)	-0.0007(3)	-0.0001(4)	0.0227(2)
Co(3)	0.0282(7)	0.0298(7)	0.0270(6)	-0.0035(5)	0.0017(5)	-0.0022(6)	0.0283(3)
Co(4)	0.0236(5)	0.0201(5)	0.0285(5)	0.0025(4)	-0.0003(4)	0.0000(4)	0.0241(2)
Na(1)	0.049(2)	0.024(2)	0.045(2)	0.008(1)	0.011(2)	-0.005(2)	0.0396(6)
Na(2)	0.023(2)	0.030(2)	0.045(2)	-0.006(1)	-0.007(1)	-0.001(1)	0.0326(6)
O(1)	0.028(3)	0.021(3)	0.041(3)	-0.002(2)	0.004(2)	-0.002(2)	0.030(1)
O(2)	0.028(3)	0.026(3)	0.037(3)	-0.005(2)	0.004(2)	-0.004(2)	0.030(1)
O(3)	0.006(2)	0.004(2)	0.001(2)	0.002(1)	0.001(1)	0.003(1)	0.0071(7)
O(4)	0.031(3)	0.029(3)	0.022(2)	0.000(2)	-0.004(2)	0.004(2)	0.0274(9)
O(5)	0.020(2)	0.030(3)	0.028(2)	0.002(2)	0.002(2)	0.004(2)	0.0260(9)
O(7)	0.034(3)	0.019(3)	0.032(3)	0.002(2)	0.000(2)	0.003(2)	0.0283(9)
O(8)	0.043(3)	0.034(3)	0.037(3)	-0.001(2)	0.007(2)	0.006(2)	0.038(1)

O(10)	0.023(3)	0.021(3)	0.035(2)	-0.002(2)	-0.003(2)	-0.002(2)	0.0263(9)
O(11)	0.023(3)	0.034(3)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.004(2)	0.007(2)	0.0281(9)
O(13)	0.023(3)	0.024(3)	0.032(2)	-0.006(2)	0.000(2)	0.000(2)	0.0264(9)
O(14)	0.030(3)	0.023(3)	0.028(2)	0.007(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	0.0268(9)
O(16)	0.046(3)	0.022(3)	0.029(2)	0.002(2)	0.000(2)	0.006(2)	0.033(1)
O(17)	0.041(3)	0.024(3)	0.032(3)	0.001(1)	0.006(2)	0.002(2)	0.032(1)
O(19)	0.033(3)	0.031(3)	0.036(3)	0.009(2)	-0.005(2)	-0.009(2)	0.033(1)
O(20)	0.027(3)	0.032(3)	0.027(3)	-0.001(2)	-0.007(2)	-0.005(2)	0.0286(9)
O(22)	0.031(3)	0.038(3)	0.026(2)	-0.002(2)	0.002(2)	0.000(2)	0.031(1)
O(23)	0.026(3)	0.030(3)	0.026(2)	0.001(2)	0.002(2)	-0.009(2)	0.0272(9)
C(1)	0.026(4)	0.023(4)	0.034(4)	0.001(3)	-0.013(3)	0.001(3)	0.028(2)
C(2)	0.036(4)	0.030(4)	0.058(5)	0.004(4)	0.007(4)	0.004(4)	0.041(2)
C(4)	0.026(4)	0.025(4)	0.028(3)	0.005(3)	-0.006(3)	-0.003(3)	0.027(2)
C(5)	0.031(4)	0.065(6)	0.032(4)	-0.008(4)	0.002(3)	0.005(4)	0.043(2)
C(7)	0.024(4)	0.033(4)	0.027(4)	-0.005(3)	0.003(3)	0.003(3)	0.028(2)
C(8)	0.038(4)	0.035(4)	0.035(4)	0.002(3)	0.004(3)	0.004(4)	0.036(2)
C(10)	0.019(3)	0.029(4)	0.026(3)	0.000(3)	0.001(3)	-0.005(3)	0.024(2)
C(11)	0.029(4)	0.030(4)	0.046(4)	-0.002(3)	-0.012(3)	0.007(3)	0.035(2)
C(13)	0.026(4)	0.025(4)	0.026(3)	0.002(3)	-0.001(3)	-0.002(3)	0.026(2)
C(14)	0.033(4)	0.046(4)	-0.010(4)	-0.010(3)	-0.010(3)	0.005(3)	0.036(2)
C(16)	0.028(4)	0.028(4)	0.032(4)	-0.005(3)	-0.004(3)	-0.007(3)	0.030(2)
C(17)	0.106(7)	0.038(5)	0.031(4)	0.001(4)	0.005(5)	0.023(5)	0.058(3)
C(19)	0.025(4)	0.032(4)	0.029(4)	-0.005(3)	-0.009(3)	0.007(3)	0.029(2)
C(20)	0.048(5)	0.047(5)	0.035(4)	-0.001(4)	0.004(4)	-0.019(4)	0.044(2)
C(22)	0.023(4)	0.027(4)	0.034(4)	0.004(3)	0.009(3)	0.005(3)	0.028(2)
C(23)	0.036(4)	0.039(5)	0.067(5)	0.005(4)	-0.008(4)	0.001(4)	0.047(2)
F(1)	0.129(5)	0.035(3)	0.088(4)	-0.021(3)	0.035(3)	-0.027(3)	0.083(2)
F(2)	0.059(3)	0.035(3)	0.115(4)	0.010(3)	0.037(3)	-0.009(2)	0.069(2)
F(3)	0.076(4)	0.043(3)	0.134(4)	0.035(3)	-0.009(3)	0.134(3)	0.085(2)
F(4)	0.034(3)	0.083(4)	0.051(3)	-0.020(2)	0.012(2)	-0.018(3)	0.056(2)
F(5)	0.039(2)	0.056(3)	0.039(2)	-0.021(2)	-0.005(2)	0.011(2)	0.045(1)
F(6)	0.054(3)	0.068(3)	0.045(3)	0.004(2)	-0.010(2)	0.021(3)	0.056(1)
F(7)	0.062(3)	0.033(3)	0.035(2)	-0.003(2)	0.004(2)	0.010(2)	0.0431(9)
F(8)	0.095(4)	0.032(3)	0.085(3)	-0.015(2)	0.039(3)	0.024(3)	0.070(2)
F(9)	0.070(3)	0.056(3)	0.054(2)	-0.008(2)	-0.017(2)	0.037(3)	0.060(2)
F(10)	0.066(4)	0.042(3)	0.190(6)	0.026(3)	-0.063(4)	-0.028(3)	0.101(2)
F(11)	0.27(1)	0.29(1)	0.100(5)	0.095(6)	-0.132(6)	-0.232(9)	0.225(6)
F(12)	0.027(3)	0.106(6)	0.52(2)	-0.017(8)	0.029(6)	-0.018(3)	0.216(6)
F(13)	0.031(2)	0.046(3)	0.075(3)	0.019(2)	0.007(2)	0.006(2)	0.031(2)
F(14)	0.037(3)	0.036(3)	0.099(3)	-0.019(2)	0.007(2)	0.006(2)	0.058(2)
F(15)	0.051(3)	0.037(3)	0.059(3)	0.004(2)	-0.013(2)	0.012(2)	0.049(1)
F(16)	0.217(7)	0.085(4)	0.038(3)	-0.009(3)	-0.040(4)	0.061(5)	0.114(3)
F(17)	0.158(6)	0.077(4)	0.075(4)	-0.007(3)	0.067(4)	0.004(4)	0.102(2)
F(18)	0.155(5)	0.047(3)	0.040(3)	-0.012(2)	-0.014(3)	-0.001(3)	0.081(2)
F(19)	0.063(3)	0.207(7)	0.045(3)	0.005(3)	-0.014(3)	-0.080(4)	0.105(3)
F(20)	0.102(4)	0.117(5)	0.057(3)	0.042(3)	-0.046(3)	-0.062(4)	0.093(2)
F(21)	0.129(5)	0.010(5)	0.128(5)	-0.072(4)	-0.035(4)	0.001(4)	0.119(2)
F(22)	0.054(3)	0.042(3)	0.164(5)	0.040(3)	0.001(3)	-0.004(3)	0.086(2)
F(23)	0.041(3)	0.051(3)	0.067(3)	-0.003(2)	0.004(2)	-0.019(2)	0.053(1)
F(24)	0.061(3)	0.105(4)	0.049(3)	0.022(3)	0.017(2)	-0.029(3)	0.072(2)

Tab. 2.4: Symmetrieoperationen

I	$-x+3/2$	$y-1/2$	$-z+1/2$
II	$x-1$	y	z
III	$-x+3/2$	$y+1/2$	$-z+1/2$
IV	$x+1$	$y+1/2$	z
V	$-x+2$	$-y+1$	$-z$

Tab. 2.5: Interatomare Abstände in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid. Dabei wurden der Symmetrieoperationen aus Tabelle 2.4 verwendet.

Atom	Abstand [\AA]
Co(1) - O(3)	2.020(3)
Co(1) - O(16)	2.047(4)
Co(1) - O(4)	2.075(4)
Co(1) - O(2)	2.076(4)
Co(1) - O(10)	2.110(4)
Co(1) - O(13)	2.091(4)
Co(2) - O(3)	2.038(3)
Co(2) - O(1)	2.054(4)
Co(2) - O(20)	2.071(4)
Co(2) - O(23)	2.096(4)
Co(2) - O(7)	2.111(4)
Co(2) - O(5)	2.163(4)

Atom	Abstand [\AA]
Co(3) - O(22)	2.020(4)
Co(3) - O(22 ^V)	2.020(4)
Co(3) - O(5 ^V)	2.199(4)
Co(3) - O(5)	2.199(4)
Co(3) - O(7)	2.323(4)
Co(3) - O(7 ^V)	2.323(4)
Co(4) - O(19)	2.039(4)
Co(4) - O(3)	2.043(3)
Co(4) - O(17)	2.044(4)
Co(4) - O(8)	2.059(4)
Co(4) - O(11)	2.126(4)
Co(4) - O(14)	2.131(4)

Atome	Abstand [Å]
C(1) – O(1)	1.230(7)
C(1) – O(2)	1.255(7)
C(4) – O(4)	1.231(7)
C(4) – O(5)	1.271(7)
C(7) – O(7)	1.257(7)
C(7) – O(8)	1.226(7)
C(10) – O(10)	1.254(7)
C(10) – O(11)	1.235(7)
C(13) – O(14)	1.244(7)
C(13) – O(13)	1.257(7)
C(16) – O(16)	1.269(7)
C(16) – O(17)	1.223(7)
C(19) – O(19)	1.227(7)
C(19) – O(20)	1.269(7)
C(22) – O(22)	1.252(7)
C(22) – O(23)	1.251(7)

Atom	Abstand [Å]
Na(1) - O(16)	2.299(5)
Na(1) - O(11)	2.306(5)
Na(1) - O(14)	2.350(5)
Na(1) - O(2)	2.360(5)
Na(1) - F(10)	2.524(5)
Na(1) - F(18)	2.601(5)
Na(2) - O(23)	2.387(4)
Na(2) - O(13)	2.415(5)
Na(2) - O(20)	2.423(5)
Na(2) - O(10)	2.473(5)
Na(2) - F(14)	2.383(4)
Na(2) - F(19)	2.721(5)

Tab. 2.6: Bindungswinkel in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid. Dabei wurden der Symmetrieoperationen aus Tabelle 2.4 verwendet.

Atome	Winkel [°]
O(10) – Co(1) - O(13)	84.9(2)
O(10) – Co(1) - O(2)	177.8(2)
O(10) – Co(1) - O(4)	86.2(2)
O(10) – Co(1) - O(16)	96.3(2)
O(10) – Co(1) - O(3)	89.0(2)
O(13) – Co(1) - O(2)	93.1(2)
O(13) – Co(1) - O(4)	87.2(2)
O(13) – Co(1) - O(16)	92.2(2)
O(13) – Co(1) - O(3)	171.0(2)
O(2) – Co(1) - O(4)	92.8(2)
O(2) – Co(1) - O(16)	84.8(2)
O(2) – Co(1) - O(3)	92.9(2)
O(4) – Co(1) - O(16)	177.4(2)
O(4) – Co(1) - O(3)	85.8(2)
O(16) – Co(1) - O(3)	95.1(2)

Atome	Winkel [°]
O(5) – Co(2) - O(7)	76.4(2)
O(5) – Co(2) - O(23)	98.7(2)
O(5) – Co(2) - O(20)	176.0(2)
O(5) – Co(2) - O(1)	90.8(2)
O(5) – Co(2) - O(5)	88.3(2)
O(7) – Co(2) - O(23)	86.4(2)
O(7) – Co(2) - O(20)	99.8(2)
O(7) – Co(2) - O(1)	162.2(2)
O(7) – Co(2) - O(5)	97.4(2)
O(23) – Co(2) - O(20)	82.2(2)
O(23) – Co(2) - O(1)	83.4(2)
O(23) – Co(2) - O(5)	172.7(2)
O(20) – Co(2) - O(1)	93.2(2)
O(20) – Co(2) - O(5)	91.0(2)
O(1) – Co(2) - O(5)	94.4(2)

Atome	Winkel [°]
O(7 ^V) – Co(3) - O(7)	180.0(2)
O(7 ^V) – Co(3) - O(5)	108.5(2)
O(7 ^V) – Co(3) - O(5 ^V)	71.5(2)
O(7 ^V) – Co(3) - O(22 ^V)	81.6(2)
O(7 ^V) – Co(3) - O(22)	98.4(2)
O(7) – Co(3) - O(5)	71.5(2)
O(7) – Co(3) - O(5 ^V)	108.5(2)
O(7) – Co(3) - O(22 ^V)	98.4(2)
O(7) – Co(3) - O(22)	81.6(2)
O(5) – Co(3) - O(5 ^V)	180.0(2)
O(5) – Co(3) - O(22 ^V)	87.5(2)
O(5) – Co(3) - O(22)	92.5(2)
O(5 ^V) – Co(3) - O(22 ^V)	92.5(2)
O(5 ^V) – Co(3) - O(22)	87.5(2)
O(22 ^V) – Co(3) - O(22)	180.0(2)

Atome	Winkel [°]
O(14) – Co(4) - O(11)	84.3(2)
O(14) – Co(4) - O(8)	84.3(2)
O(14) – Co(4) - O(17)	88.3(2)
O(14) – Co(4) - O(3)	168.5(2)
O(14) – Co(4) - O(19)	104.2(2)
O(11) – Co(4) - O(8)	90.0(2)
O(11) – Co(4) - O(17)	88.7(2)
O(11) – Co(4) - O(3)	86.3(2)
O(11) – Co(4) - O(19)	169.7(2)
O(8) – Co(4) - O(17)	172.6(2)
O(8) – Co(4) - O(3)	89.1(2)
O(8) – Co(4) - O(19)	96.6(2)
O(17) – Co(4) - O(3)	98.2(2)
O(17) – Co(4) - O(19)	85.7(2)
O(3) – Co(4) - O(19)	85.9(2)

Atome	Winkel [°]
F(18) – Na(1) - F(10)	82.7(2)
F(18) – Na(1) - O(2)	128.9(2)
F(18) – Na(1) - O(14)	126.2(2)
F(18) – Na(1) - O(11)	110.1(2)
F(18) – Na(1) - O(16)	63.8(2)
F(10) – Na(1) - O(2)	100.5(2)
F(10) – Na(1) - O(14)	138.0(2)
F(10) – Na(1) - O(11)	65.0(2)
F(10) – Na(1) - O(16)	123.7(2)

Atome	Winkel [°]
O(2) – Na(1) - O(14)	84.4(2)
O(2) – Na(1) - O(11)	117.3(2)
O(2) – Na(1) - O(16)	73.2(2)
O(14) – Na(1) - O(11)	75.7(2)
O(14) – Na(1) - O(16)	97.8(2)
O(11) – Na(1) - O(16)	166.3(2)

Atome	Winkel [°]
F(19) – Na(2) - O(10)	73.2(2)
F(19) – Na(2) - O(20)	61.2(2)
F(19) – Na(2) - O(13)	69.0(2)
F(19) – Na(2) - O(23)	129.5(2)
F(19) – Na(2) - F(14)	82.1(2)
O(10) – Na(2) - O(20)	113.0(2)
O(10) – Na(2) - O(13)	70.9(2)
O(10) – Na(2) - O(23)	140.4(2)
O(10) – Na(2) - F(14)	134.5(2)
O(20) – Na(2) - O(13)	124.8(2)
O(20) – Na(2) - O(23)	69.4(2)
O(20) – Na(2) - F(14)	85.6(2)
O(13) – Na(2) - O(23)	142.7(2)
O(13) – Na(2) - F(14)	64.7(2)
O(23) – Na(2) - F(14)	84.5(2)

Atome	Winkel [°]
Co(2) – O(1) - C(1)	135.0(4)
Co(1) – O(2) - C(1)	122.4(4)
Na(1) – O(2) - C(1)	143.3(4)
Co(1) – O(4) - C(4)	136.7(4)
Co(2) – O(5) - C(4)	121.5(4)
Co(3) – O(5) - C(4)	139.2(4)
Co(2) – O(7) - C(7)	122.4(4)
Co(3) – O(7) - C(7)	132.5(4)
Co(4) – O(8) - C(7)	143.9(4)
Co(1) – O(10) - C(10)	131.7(4)

Atome	Winkel [°]
Na(2) – O(10) - C(10)	129.8(4)
Co(4) – O(11) - C(10)	131.9(4)
Na(1) – O(11) - C(10)	126.4(4)
Co(1) – O(13) - C(13)	135.9(4)
Na(2) – O(13) - C(13)	123.2(4)
Co(4) – O(14) - C(13)	140.5(4)
Na(1) – O(14) - C(13)	120.7(4)
Co(4) – O(16) - C(16)	131.5(4)
Na(1) – O(16) - C(16)	125.4(4)
Co(4) – O(17) - C(16)	131.5(4)
Co(2) – O(19) - C(19)	127.7(4)
Na(2) – O(19) - C(19)	128.5(4)
Co(2) – O(20) - C(19)	127.7(4)
Na(2) – O(20) - C(19)	128.5(4)
Co(3) – O(22) - C(22)	128.3(4)
Co(2) – O(23) - C(22)	122.6(4)
Na(2) – O(23) - C(22)	133.0(4)

Atome	Winkel [°]
O(1) – C(1) – O(2)	129.5(6)
O(4) – C(4) – O(5)	127.9(5)
O(7) – C(7) – O(8)	129.2(6)
O(10) – C(10) – O(11)	130.2(6)
O(13) – C(13) – O(14)	127.6(6)
O(16) – C(16) – O(17)	129.1(6)
O(19) – C(19) – O(20)	131.0(6)
O(22) – C(22) – O(23)	127.9(6)

Atome	Winkel [°]
O(1) – C(1) – C(2)	116.7(6)
O(2) – C(1) – C(2)	113.9(6)
O(4) – C(4) – C(5)	112.9(5)
O(5) – C(4) – C(5)	119.2(5)
O(7) – C(7) – C(8)	117.9(5)
O(8) – C(7) – C(8)	112.9(6)
O(10) – C(10) – C(11)	114.7(5)
O(11) – C(10) – C(11)	115.2(6)
O(13) – C(13) – C(14)	115.1(5)
O(14) – C(13) – C(14)	117.4(5)
O(16) – C(16) – C(17)	113.2(5)
O(17) – C(16) – C(17)	117.8(6)
O(19) – C(19) – C(20)	115.2(5)
O(20) – C(19) – C(20)	113.9(6)
O(22) – C(22) – C(23)	115.0(5)
O(23) – C(22) – C(23)	117.1(5)

2.5.2 Diskussion Kristallstruktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid

Die Kristallstruktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid enthält vier kristallographisch unabhängige Cobaltatome (Abb. 2.1). Das Cobaltatom Co(1) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 2.2). Die fünf Sauerstoffatome O(2), O(4), O(10), O(13) und O(16) gehören zu den Trifluoracetatgruppen, das Sauerstoffatom O(3) hingegen ist das Sauerstoffatom des Hydroxidions. Der Abstand der Sauerstoffatome zu Co(1) beträgt zwischen 2.022 Å und 2.109 Å, die Winkel O – Co – O betragen O(2) – Co(1) – O(13) 177.9°, für O(3) – Co(1) – O(13) 170.9° und für O(16) – Co(1) – O(4) 177.3°. Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 84.9° bis 96.4°. Somit handelt es sich beim Co(1)-O₆-Polyeder um einen nur leicht verzerrten Oktaeder.

Das Cobaltatom Co(2) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 2.2). Die fünf Sauerstoffatome O(1), O(5), O(7), O(20) und O(23) gehören zu den Trifluoracetatgruppen, das Sauerstoffatom O(3) hingegen ist das Sauerstoffatom des Hydroxidions. Der Abstand der Sauerstoffatome zu Co(2) beträgt zwischen 2.036 Å und 2.166 Å, die Winkel O – Co – O betragen für O(20) – Co(2) – O(5) 175.7°, für O(1) – Co(2) – O(7) 162.2° und für O(3) – Co(2) – O(23) 172.8°. Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 76.1° bis 98.8°. Somit handelt es sich beim Co(2)-O₆-Polyeder um einen verzerrten Oktaeder.

Das Cobaltatom Co(3) ist von sechs Sauerstoffatomen O(5), O(5^V), O(7), O(7^V), O(22) und O(22^V) der Trifluoracetatgruppen umgeben (Abb. 2.3). Der Abstand der Sauerstoffatome zu Co(3) beträgt zwischen 2.019 Å und 2.319 Å, die Winkel O – Co – O betragen für O(22) – Co(3) – O(22^V), O(5) – Co(3) – O(5^V) und für O(7) – Co(3) – O(7^V) aufgrund der speziellen Lage von Co(3) auf einem Symmetriezentrum jeweils 180.0°. Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 71.5° bis 108.5°. Somit handelt es sich beim Co(3)-O₆-Polyeder um einen verzerrten Oktaeder.

Das Cobaltatom Co(4) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 2.4). Die fünf Sauerstoffatome O(8), O(11), O(14), O(17) und O(19) gehören zu den

Trifluoracetatgruppen, das Sauerstoffatom O(3) hingegen ist das Sauerstoffatom des Hydroxidions. Der Abstand der Sauerstoffatome zu Co(4) beträgt zwischen 2.041 Å und 2.128 Å, die Winkel O – Co – O betragen für O(3) – Co(4) – O(11) 168.4°, für O(3) – Co(4) – O(19) 169.8° und für O(17) – Co(4) – O(8) 172.6°. Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 84.3° bis 104.1°. Somit handelt es sich beim Co(4)-O₆-Polyeder um einen verzerrten Oktaeder.

Weiterhin enthält die Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis (trifluoracetat)-dihydroxid zwei kristallographisch unabhängige Natriumatome. Das Natriumatom Na(1) ist von den vier Sauerstoffatomen O(2), O(11), O(14) und O(16) der Trifluoracetatgruppen umgeben (Abb. 2.4). Der Abstand der Sauerstoffatome zum Na(1)-Atom liegt zwischen 2.299 Å und 2.360 Å. Weiterhin ist Na(1) von den zwei Fluoratomen F(10) und F(18) der Trifluoracetatgruppen umgeben. Der Abstand Na(1) - F(10) bzw. F(18) beträgt 2.524 Å bzw. 2.601 Å. Die Winkel O – Na(1) – O bzw. O – Na(1) – F liegen weder im Bereich, der für eine oktaedrische Koordination, noch ohne Berücksichtigung der O – Na(1) – F-Bindungswinkel für eine tetraedrische Koordination am Na-Atom üblich ist. Dieses Strukturmerkmal mit Bindungen zwischen Natrium- und Fluoratomen der Trifluormethylengruppen wurden schon in der Literatur bei polyfluorierten Tris(pyrazolyl)boraten des Natriums beschrieben^[47]. Der Abstand Na – F beträgt dort 2.635 Å.

Na(2) ist von den vier Sauerstoffatomen O(10), O(13), O(20) und O(23) der Trifluoracetatgruppen umgeben (Abb. 2.4). Der Abstand der Sauerstoffatome zum Na(2) Atom liegt zwischen 2.383 Å und 2.473 Å. Weiterhin ist Na(2) von den drei Fluoratomen F(14), F(19) und F(23) der Trifluoracetatgruppen umgeben. Der Abstand Na(2) - F(14), F(19) bzw. F(23) beträgt 2.383 Å, 2.721 Å bzw. 2.994 Å. Die Winkel O – Na(2) – O bzw. O – Na(2) – F liegen weder im Bereich, der für eine oktaedrische Koordination, noch ohne Berücksichtigung der O – Na(2) – F - Bindungswinkel für eine tetraedrische Koordination am Na-Atom üblich ist.

Das Cobaltatom Co(1) ist über das Sauerstoffatom des Hydroxidions O(3) zu den Cobaltatomen Co(2) und Co(4) verknüpft (Abb. 2.5). Weiterhin ist es über die

Carboxylatgruppen O(1) – C(1) – O(2) und O(4) – C(4) – O(5) zum Co(2)-Atom, über die Carboxylatgruppen O(4) – C(4) – O(5), O(10) – C(10) – O(11), O(13) – C(13) – O(14) und O(16) – C(16) – O(17) zum Co(4)-Atom und über die Carboxylatgruppen O(10) – C(10) – O(11) und O(13) – C(13) – O(14) zum Na(1)-Atom verbrückt.

Das Cobaltatom Co(2) ist über das Sauerstoffatom des Hydroxidions O(3) zum Cobaltatom Co(4) verknüpft. Außerdem ist es zum Cobaltatom Co(3) über die Sauerstoffatome O(5) und O(7) und zum Na(2)-Atom über die Sauerstoffatome O(20) und O(23) verknüpft. Über die Carboxylatgruppen O(7) – C(7) – O(8) und O(19) – C(19) – O(20) ist Co(2) zum Co(4)-Atom und über die Carboxylatgruppe O(22) – C(22) – O(23) zum Co(3)-Atom verbrückt.

Das Co(4)-Atom ist über das Sauerstoffatom O(14) zum Na(1)-Atom verknüpft. Außerdem ist es über die Carboxylatgruppen O(19) – C(19) – O(20) und O(13) – C(13) – O(14) zum Na(2)-Atom und über die Carboxylatgruppe O(7) – C(7) – O(8) zum Co(3)-Atom verbrückt.

Das Co(3)-O₆-Oktaeder ist sowohl zum Co(2), als auch zum Co(2^V)-O₆-Oktaeder kantenverknüpft (Abb. 2.6). Das Co(2)-O₆-Oktaeder ist zu den Oktaedern Co(1)-O₆ und Co(4)-O₆ eckenverknüpft. Diese Oktaederkette wird vom Co(4)-O₆-Oktaeder über das Na(1)-Atom zum Co(1^{IV})-O₆-Oktaeder einer anderen Oktaederkette und vom Co(1)-O₆-Oktaeder über das Na(2)-Atom zum Co(2^{IV})-O₆-Oktaeder einer weiteren Oktaederkette verbrückt. Über diese Verbrückung von Polyederketten bildet sich eine Schicht zwischen der kristallographischen b- und c-Achse aus (Abb. 2.7, 2.8, 2.9 und 2.10). Für das Sauerstoffatom O(3) wurde die Valenzsummenkonzentration von 1.195 berechnet. Somit handelt es sich um ein Sauerstoffatom einer Hydroxidgruppe

Die Bindungslängen der C- und F-Atome betragen zwischen 1.237 Å und 1.337 Å, die Bindungswinkel F – C – F liegen zwischen 103.8° und 108.2°. Diese Werte liegen im Bereich, der für Trifluoacetatgruppen erwartet wird.

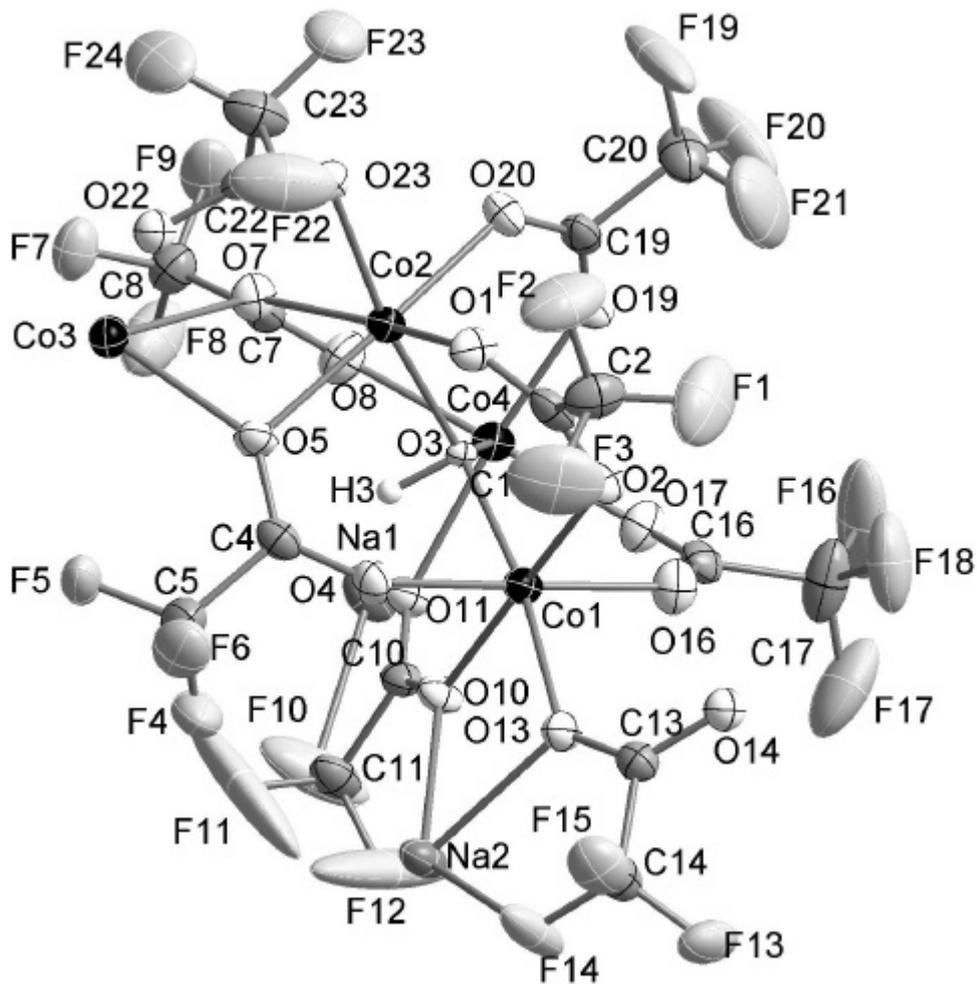


Abb. 2.3: Asymmetrische Einheit in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid. Die Auslenkungellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert.

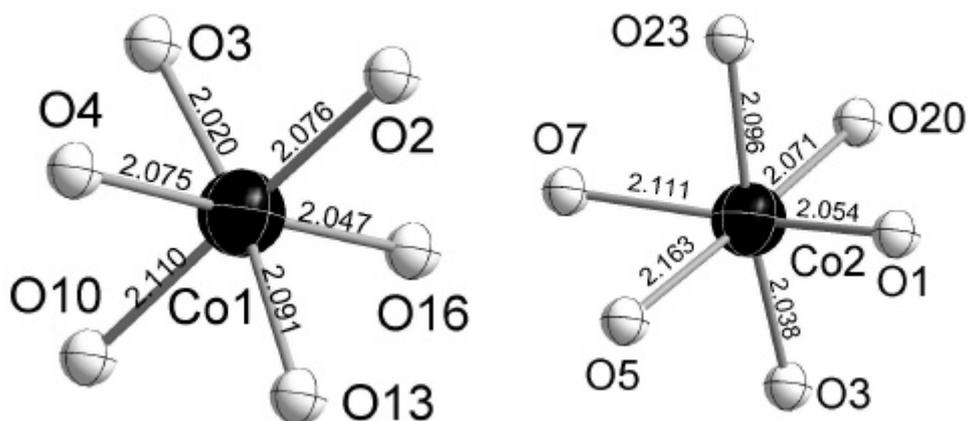


Abb. 2.4a: links das Co(1)-O₆-Oktaeder, rechts das Co(2)-O₆-Oktaeder in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid. Die Co – O-Abstände sind in Å angegeben.

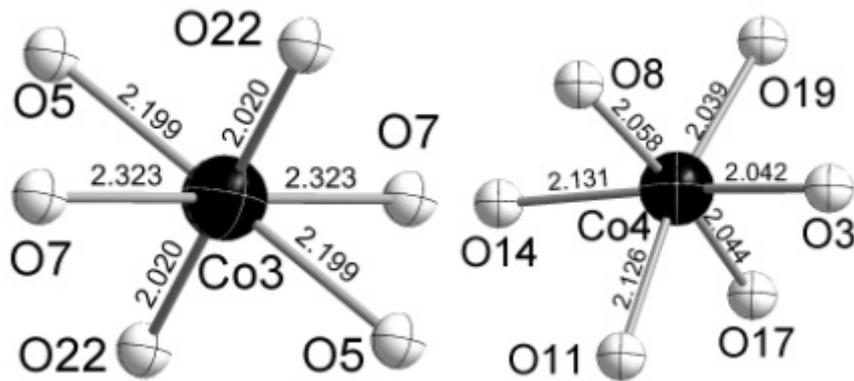


Abb. 2.4b: links das Co(3)-O₆-Oktaeder, rechts das Co(4)-O₆-Oktaeder in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid. Die Co – O–Abstände sind in Å angegeben.

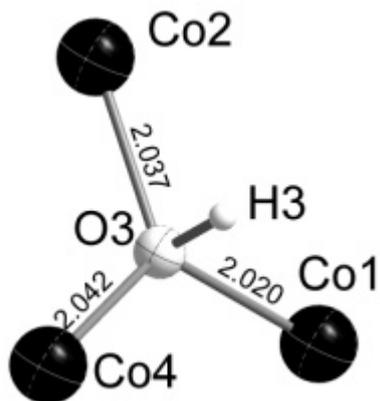


Abb. 2.5: Das Sauerstoffatom des Hydroxidions umgeben von Cobaltatomen in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid.

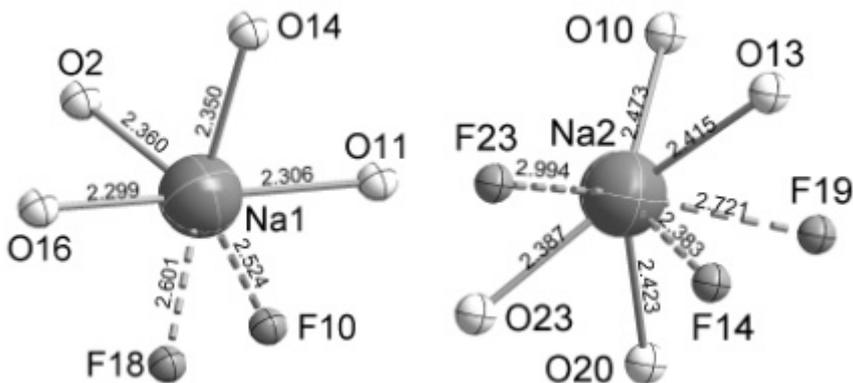


Abb. 2.6: links das Na(1)-O₄-F₂-Polyeder, rechts das Na(2)-O₄-F₂-Polyeder in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid. Die Na – O–Abstände sind in Å angegeben.

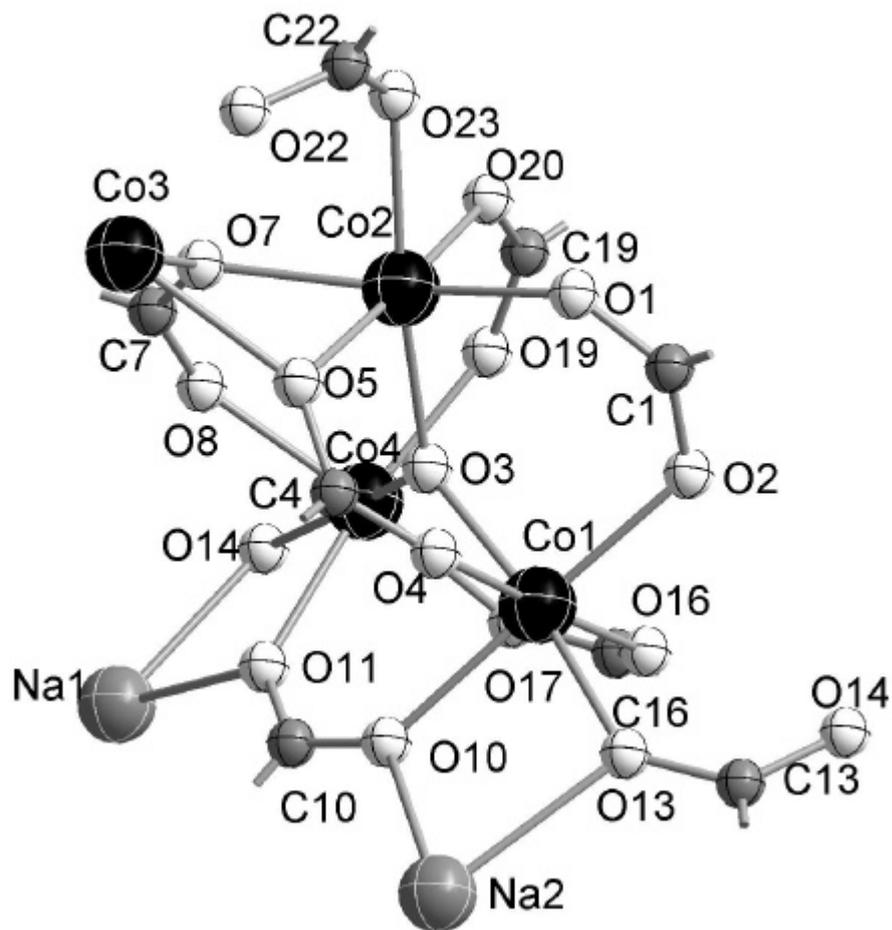


Abb. 2.7: Die Verbrückung der Natrium und Cobaltatome über die Carboxylatgruppen in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid.

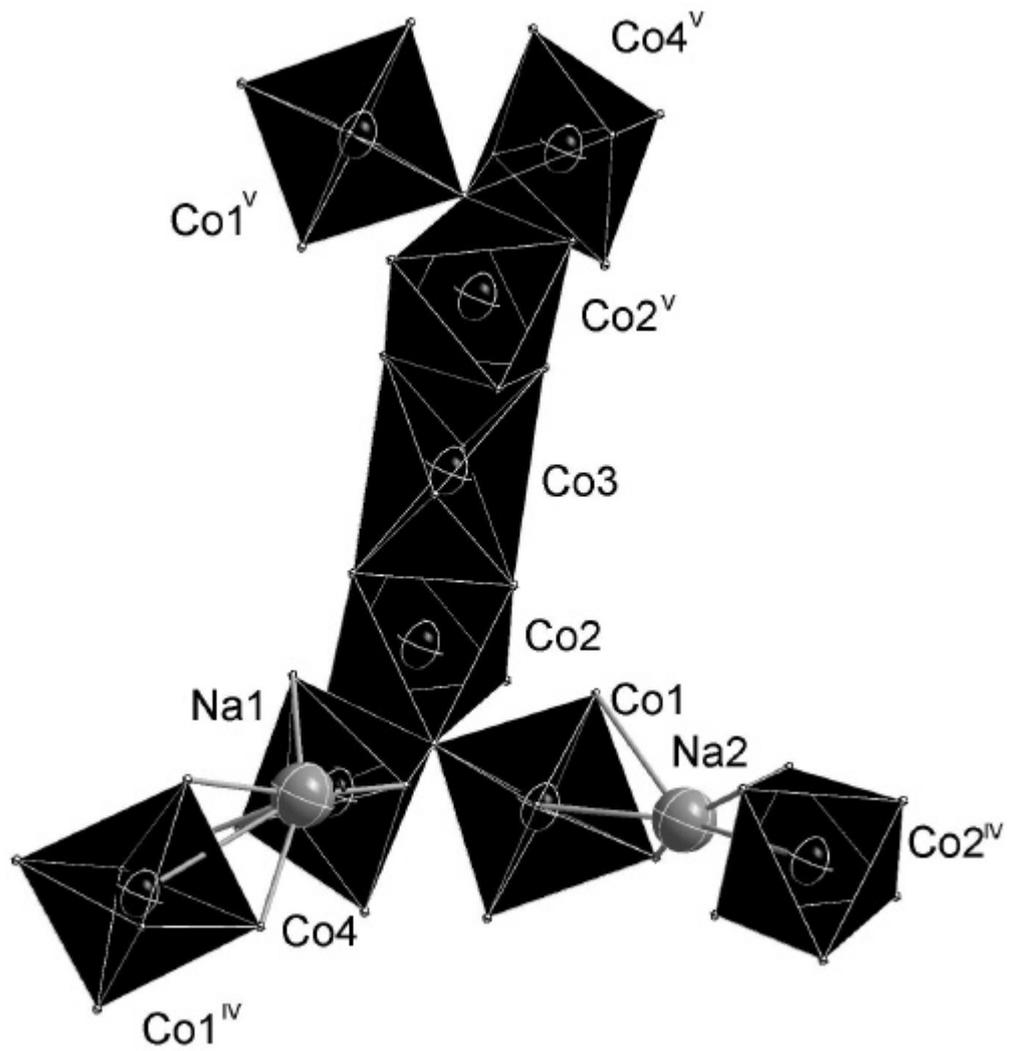


Abb. 2.8: Polyederkette aus CoO_6 -Oktaedern, die über die Natriumatome zu weiteren Polyederketten in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid verbrückt sind.

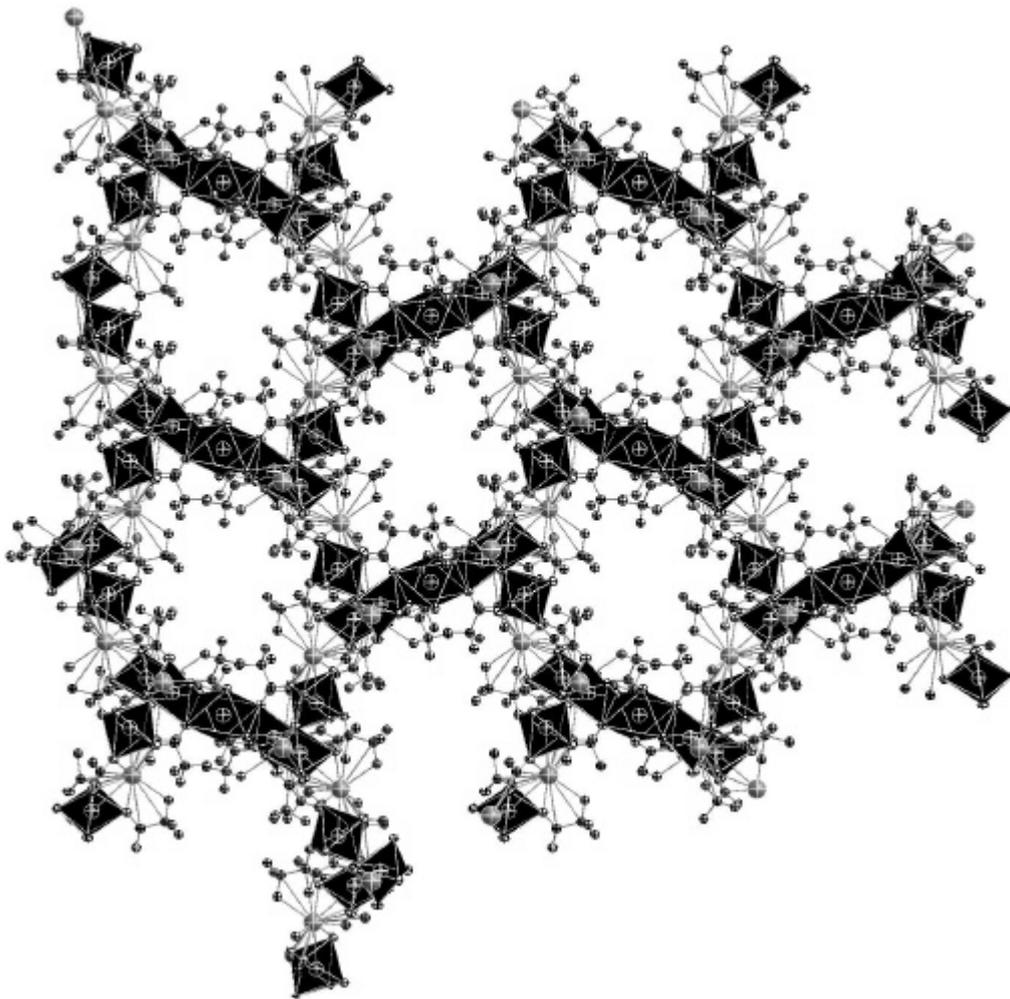


Abb. 2.10: Schicht aus Polyederketten in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid.

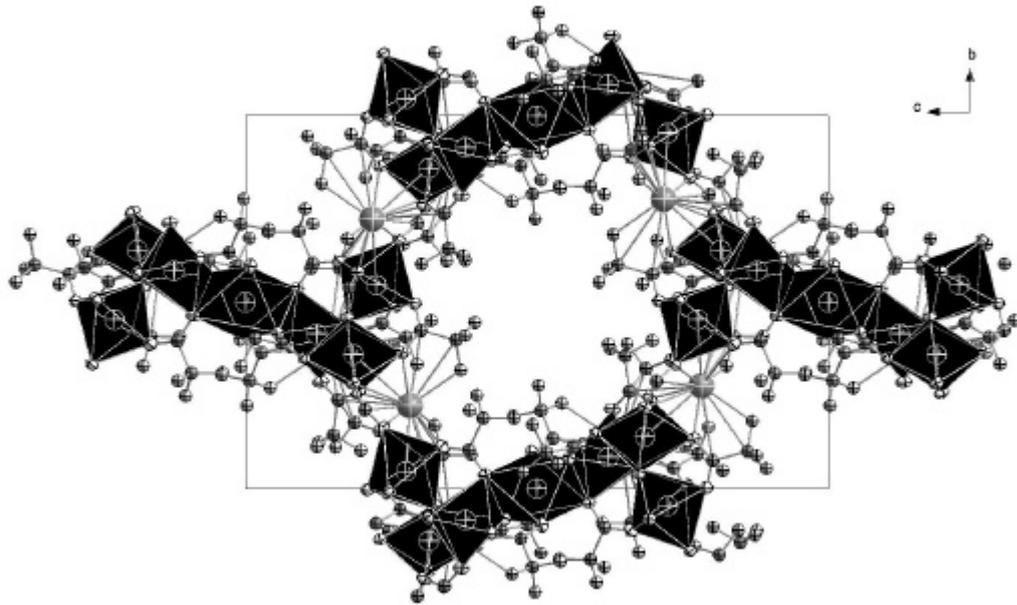


Abb. 2.9: Schicht aus Polyederketten mit Elementarzelle im Blick entlang der kristallographischen a -Achse in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid.

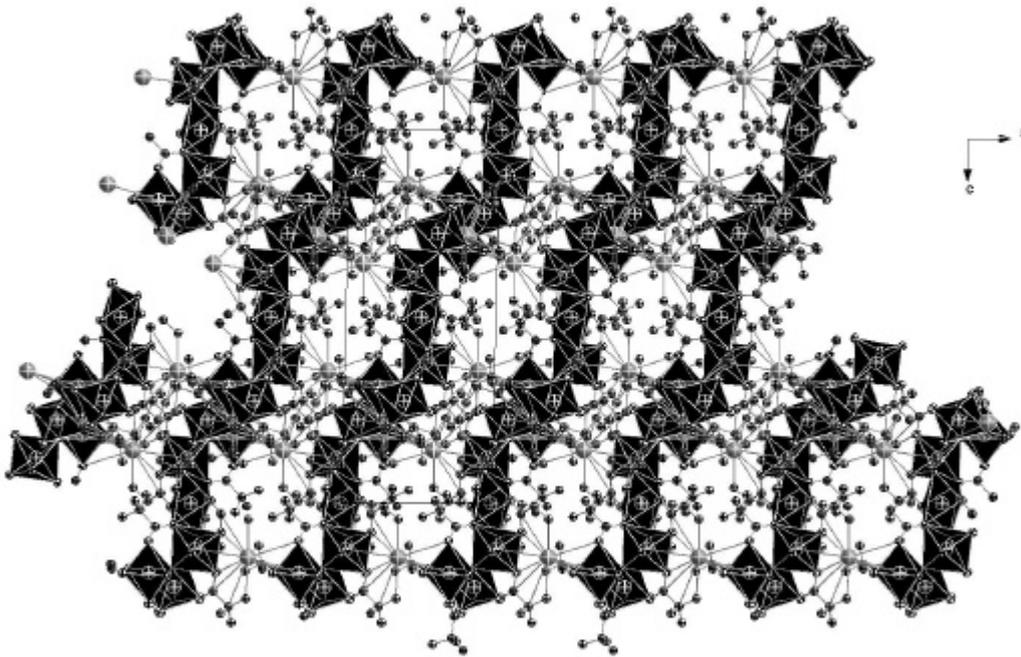


Abb. 2.11: Schicht aus Polyederketten mit Elementarzelle im Blick entlang der kristallographischen b-Achse in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoroacetat)-dihydroxid.

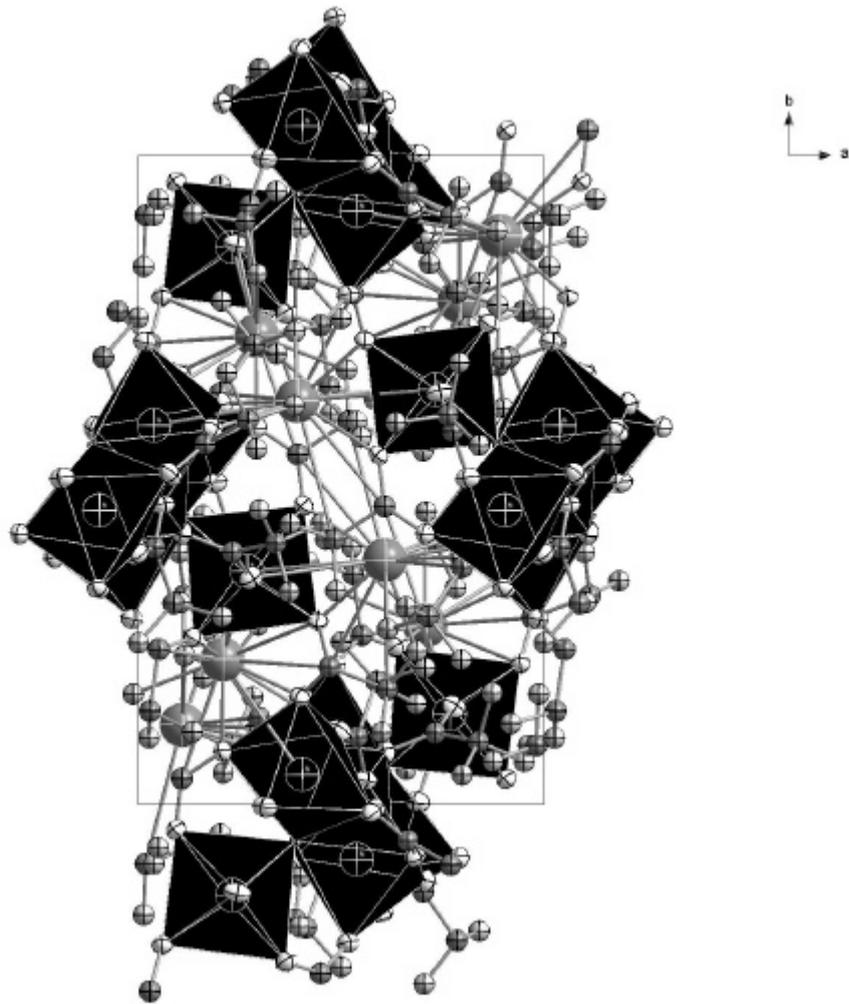
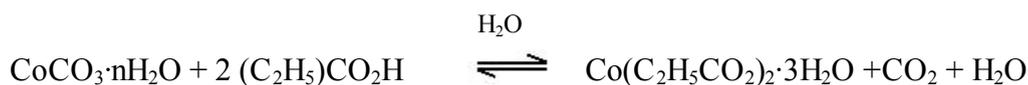


Abb. 2.12: Schicht aus Polyederketten mit Elementarzelle im Blick entlang der kristallographischen c -Achse in der Struktur von Heptacobalt(II)-tetranatrium(I)-hexadecakis(trifluoracetat)-dihydroxid.

3 Cobalt(II)-propionat-trihydrat

3.1 Herstellung von Cobalt(II)-propionat-trihydrat^[2]

Zur Darstellung von Cobalt(II)-propionat-trihydrat werden 100 mg Cobaltcarbonat $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und mit etwa 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Dazu werden 100 mg Propionsäure hinzugegeben. Da die Propionsäure eine schwache Säure ist, findet bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion statt. Daher wird die Lösung leicht erwärmt. Die einsetzende Gasentwicklung in der Lösung zeigt an, dass CO_2 freigesetzt wird und die Reaktion abläuft.



Nach etwa vier Stunden lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert ungelöstes Cobaltcarbonat ab. Nach 48 Stunden kristallisiert violettes Cobalt(II)-propionat-trihydrat aus. Bei fraktionierter Kristallisation erhält man neben rosarotem Cobalt(II)-propionat-trihydrat auch noch blaues Cobalt(II)-propionat-monohydrat. Aus der TG lässt sich ableiten, welches Cobalt(II)-propionat-hydrat entstanden ist. Für weitere Reaktionen wurde jedoch ausschließlich Cobalt(II)-propionat-trihydrat eingesetzt.

3.2.1 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-propionat-trihydrat

Anhand der Differenzthermoanalyse kombiniert mit Thermogravimetrie von Cobalt(II)-propionat-trihydrat erkennt man, dass sich alle drei Teile Hydratwasser in einem Schritt im Temperaturbereich zwischen 85 °C und 195 °C abspalten. Der endotherme Massenverlust hierfür beträgt 18.1 %. Der berechnete Wert beträgt 20.85 %. Die DTA-Kurve zeigt in diesem Bereich zwei Maxima, einen bei 123.3 °C, den zweiten bei 141.5 °C. Im zweiten Schritt, zwischen 210 °C und 360 °C spaltet sich Propionsäureanhydrid ab. Der

Massenverlust hierfür beträgt 50.8 %. Der berechnete Wert beträgt 50.20 %. Die DTA-Kurve zeigt auch hier zwei endotherme Maxima, einen bei 237.7 °C den zweiten bei 319.7 °C. Bei 360.9 °C hat die DTA-Kurve eine Minimum und es beginnt die Kristallisation von dem verbleibenden Cobalt(II)-oxid. Ein weiteres endothermes Maximum bei 882.6° mit einem Massenverlust in der TG von 1.22 % kann nicht zugeordnet werden.

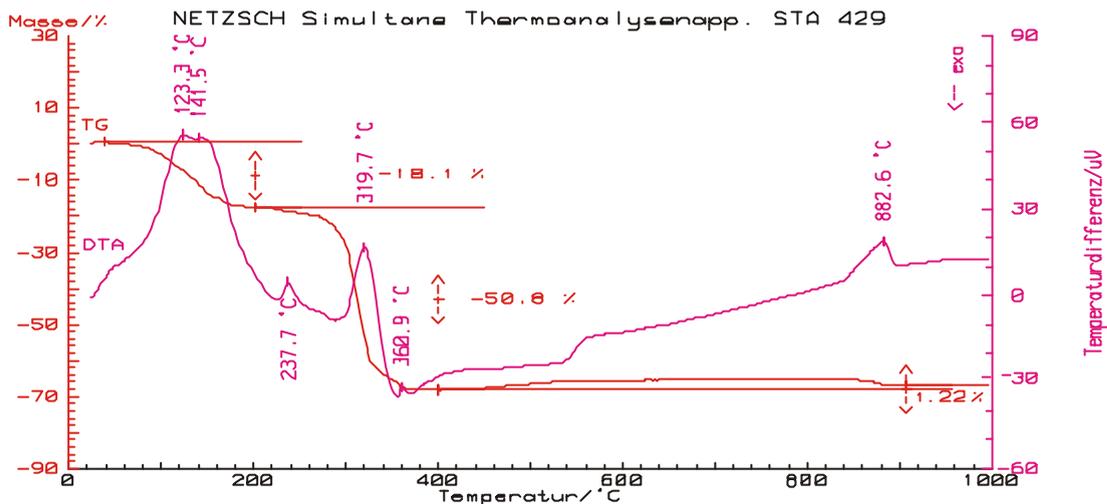


Abb. 3.1 DTA und TG von Cobalt(II)-propionat-trihydrat. Die Messung wurde mit einer Einwaage von 77.72 mg unter Argonatmosphäre in einem Korundtiegel und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt

3.2.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-propionat-monohydrat

Anhand der Differenzthermoanalyse in Kombination mit Thermogravimetrie von Cobalt(II)-propionat-monohydrat ergibt sich im ersten Schritt zwischen 75 °C und 220 °C die Abspaltung des einen Teil Hydratwassers. Der Massenverlust hierfür beträgt 6.13 %. Im zweiten Schritt zwischen 230 °C und 380 °C wird Propionsäureanhydrid abgespalten. Der Massenverlust hierfür beträgt 56.7 %. Ab 384.6 °C beginnt die Kristallisation des verbleibenden Cobalt(II)-oxid. Die DTA-Kurve hat bei 879.1 °C noch ein endothermes Maximum welches nicht zugeordnet werden kann.

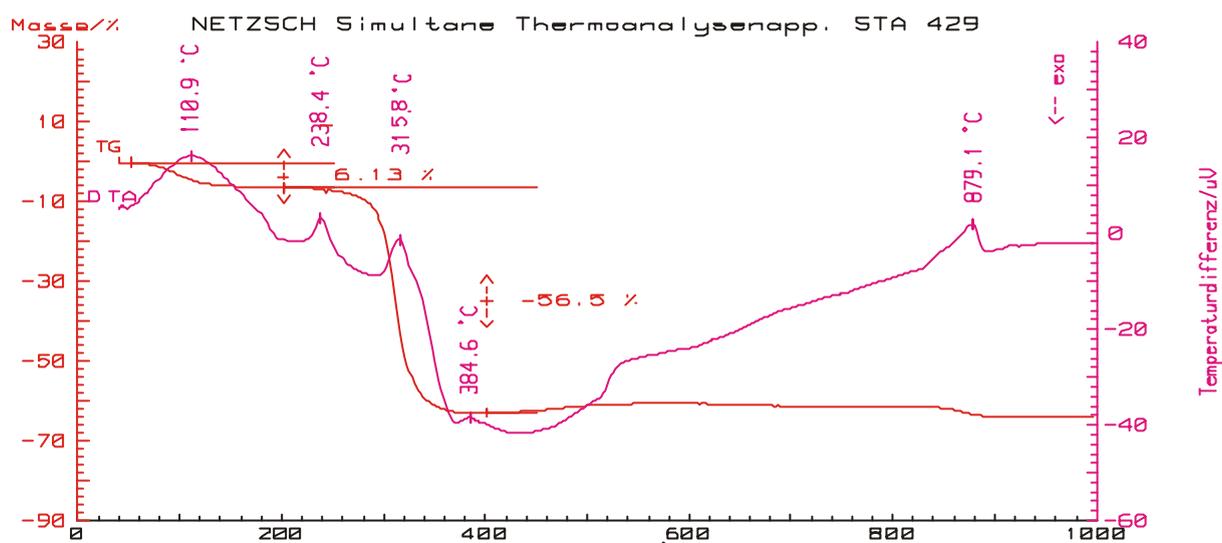


Abb. 3.2 DTA und TG von Cobalt(II)-propionat-monohydrat. Die Messung wurde mit einer Einwaage von 40.63 mg unter Argonatmosphäre in einem Korundtiegel und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt

3.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-propionat-trihydrat

In der Massenspektrometrie von Cobalt(II)-Propionat-trihydrat entstehen durch komplexe Reaktionen in der Gasphase Cobaltcluster. Die Bildung solcher Cluster wurde schon beim Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat beobachtet.^[21,22] Das größte Ion $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$ wird dort in der Literatur als Molekülion beschrieben.^[21]

Die Massenspektren von Cobalt(II)-propionat-monohydrat und Cobalt(II)-propionat-trihydrat sind identisch, daher wird hier nur das Massenspektrum von Cobalt(II)-propionat-trihydrat beschrieben. Im Massenspektrum des Trihydrats finden sich die Ionen $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6]^+$ ($m/e = 690.9$), $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_5]^+$ ($m/e = 621.9$), $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4]^+$ ($m/e = 486.9$), $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_3]^+$ ($m/e = 412.9$) und $[\text{Co}_3\text{O}_3(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)]^+$ ($m/e = 272.0$). Das Massenspektrum zeigt, dass es zwei Abspaltungsmöglichkeiten vom Molekülion $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6]^+$ gibt. Entweder kann ein Säureligand abgespalten werden und es entsteht $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_5]^+$ oder es wird $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_2$ abgespalten und es entsteht $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4]^+$. Von $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_5]^+$ wird $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_2$ abgespalten und es verbleibt

$[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_3]^+$. Vom $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4]^+$ wird ein Säureligand abgespalten und es verbleibt $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_3]^+$.

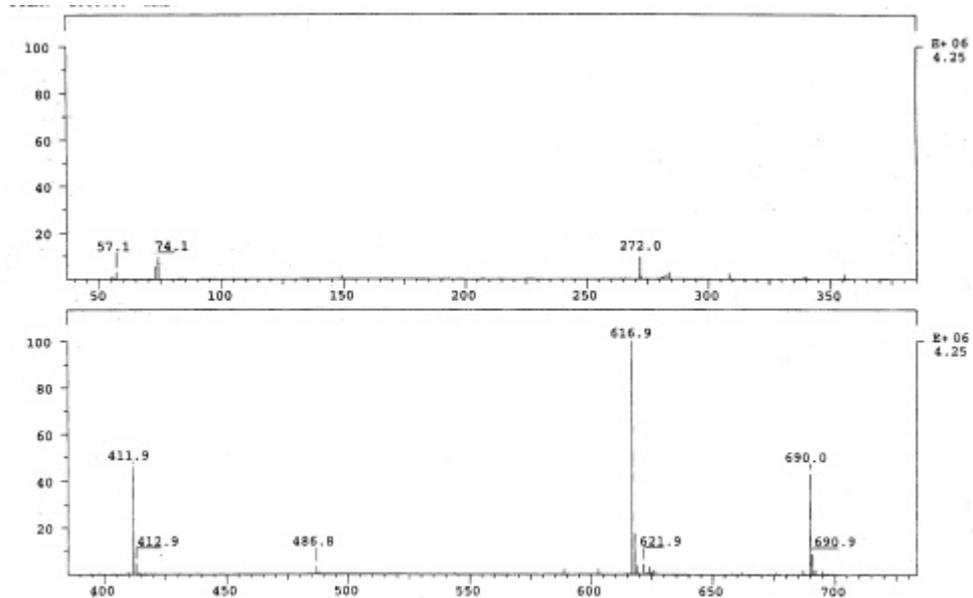


Abb. 3.3 EI-Massenspektrum von Cobalt(II)-propionat-trihydrat bei einer Einlasstemperatur von 280 °C

3.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-propionat-trihydrat

Beim Erhitzen von Cobalt(II)-propionat-trihydrat im kontinuierlich gepumpten Vakuum entsteht nach 12 Stunden bei 150 °C eine blaue Abscheidung an der Glaswand der Ampulle. Unter gleichen Bedingungen entsteht ab 200 °C neben der blauen Abscheidung auch noch eine rosarote und eine blau-violette Abscheidung an der Glaswand der Ampulle. Alle drei Abscheidungsprodukte konnten durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert werden.

Das rosarote Abscheidungsprodukt ist Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid und entsteht durch Entwässern von Cobalt(II)-propionat-trihydrat bei 90 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum. Anschließend wurde der Rückstand 24 Stunden bei 230 °C in einer geschlossenen Ampulle erhitzt. Bei einer Abscheidetemperatur von 160 °C schieden sich

an der Glaswand der Ampulle rosafarbene Kristalle von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid ab.

Das blau-violette Abscheidungsprodukt ist Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid und entsteht durch Entwässern von Cobalt(II)-propionat-trihydrat bei 120 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum. Anschließend wurde der Rückstand 24 Stunden bei 210 °C in einer geschlossenen Ampulle erhitzt. Bei einer Abscheidetemperatur von 140 °C schieden sich an der Glaswand der Ampulle blaue-violette Kristalle von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid ab.

Das blaue Abscheidungsprodukt ist Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid und entsteht durch Entwässern von Cobalt(II)-propionat-trihydrat bei 90 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum. Anschließend wurde der Rückstand 24 Stunden bei 250 °C in einer geschlossenen Ampulle erhitzt. Bei einer Abscheidetemperatur von 160 °C schieden sich an der Glaswand der Ampulle blaue Kristalle von Pentacobalt(II)-octapropionat-Oxid ab.

3.5 Die Kristallstruktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid

3.5.1 Die Einkristallstrukturanalyse von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.4 \times 0.15 \times 0.2$ mm, dargestellt wie in Kapitel 3.4 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen. Die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine monokline Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 121.9430(3)$ Å, $b = 33.2515(8)$ Å, $c = 21.1527(6)$ Å, $\beta = 108.61(2)^\circ$. Die Zeit für die Aufnahme der Beugungsintensitäten betrug 2 Tage. Der aufgenommene Datensatz umfasste 50847 Reflexe, von denen 13973 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 25.27 %. Eine sinnvolle

Lösung der Kristallstruktur gelang in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ (Nr. 14). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang genau. Die Positionen der Kohlenstoffatome waren mit ziemlich großen Fehlern behaftet. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

In Tabelle 3.1 sind die kristallographischen Daten und die Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 3.2, 3.3 und 3.4 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors und die Symmetrieoperationen zusammengefasst. In den Tabellen 3.5 und 3.6 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Dabei wurden die Symmetrieoperationen aus Tabelle 3.4 verwendet.

Tab. 3.1 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von Tetracobalthexapropionat-Oxid.

Summenformel	$C_{18}H_{30}Co_4O_{13}$
Kristallsystem, Raumgruppe	$P 2_1/n$, monoklin (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 11.943(1) \text{ \AA}$; $b = 33.252(1) \text{ \AA}$; $c = 21.153(1) \text{ \AA}$; $\beta = 105.107(1)^\circ$
Zellvolumen	8109.87 \AA^3
Zahl der Formeleinheiten	12
Dichte (berechnet)	2.034 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	blau/Stäbchen

Kristallabmessungen	$0.4 \times 0.15 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messtemperatur	295 K
Messbereich	$2\theta \text{ max} = 54.99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	50847
Zahl der unabhängigen Reflexe	13973
R_{int}	49.60 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	13973
Zahl der verfeinerten Parameter	949
Verhältnis Reflexe/Parameter	14.72
Absorptionskoeffizient	3.55 mm^{-1}
Gütefaktoren:	
$R(F)$ für Reflexe mit $F_0 > 4s(F_0)$	8.89 %
$R(F)$ für alle Reflexe	34.08 %
$wR(F^2)$	14.94 %
Goof	1.29
max./min. Restelektronendichte	$1.41/-0.49 \text{ e/\AA}^3$

Tab. 3.2: Wyckoff-Symbol und Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von Tetracobalthexapropionat-Oxid.

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z
Co(1)	4e	0.5483(3)	0.1723(1)	0.9458(2)
Co(2)	4e	1.0176(3)	0.1875(1)	0.9326(2)
Co(3)	4e	0.7818(3)	0.1794(1)	0.9381(2)

Co(4)	4e	1.2820(3)	0.1802(1)	0.9384(2)
Co(5)	4e	0.6517(3)	0.2637(1)	0.9371(2)
Co(6)	4e	0.9699(3)	0.1461(1)	1.0646(2)
Co(7)	4e	0.9107(3)	0.0960(1)	0.9331(2)
Co(8)	4e	0.5928(3)	0.2095(1)	0.8101(2)
Co(9)	4e	1.1924(3)	0.0182(1)	0.6351(2)
Co(10)	4e	1.1689(3)	-0.0695(1)	0.5784(2)
Co(11)	4e	0.7686(3)	-0.0030(1)	0.5127(2)
Co(12)	2b	1	0	0
Co(13)	2c	0.5	0	0.5
O(1)	4e	0.948(2)	0.0560(5)	1.000(1)
O(2)	4e	0.998(2)	0.0901(6)	1.0945(9)
O(3)	4e	0.928(1)	0.1484(4)	0.9119(6)
O(4)	4e	0.858(2)	0.1684(5)	1.1092(7)
O(5)	4e	0.713(2)	0.1783(4)	1.0216(8)
O(6)	4e	0.636(1)	0.2107(4)	0.9305(6)
O(7)	4e	0.900(1)	0.2260(5)	0.9727(8)
O(8)	4e	0.803(2)	0.2786(5)	0.9947(7)
O(10)	4e	0.443(1)	0.2122(5)	0.9836(7)
O(11)	4e	0.533(2)	0.2712(4)	0.9856(7)
O(13)	4e	0.852(2)	0.1826(5)	0.8578(8)
O(14)	4e	0.708(2)	0.1884(4)	0.7677(7)
O(16)	4e	0.516(2)	0.1238(4)	0.9950(7)
O(17)	4e	1.327(2)	0.1276(5)	0.9856(8)
O(19)	4e	1.177(1)	0.1904(4)	1.0073(8)
O(20)	4e	1.124(2)	0.1716(5)	1.0971(8)
O(22)	4e	1.022(2)	0.0902(4)	0.8812(7)
O(23)	4e	1.119(1)	0.1483(5)	0.8915(7)
O(25)	4e	0.616(2)	0.3030(5)	0.8644(9)
O(26)	4e	0.558(2)	0.2646(6)	0.7758(8)
O(28)	4e	0.661(2)	0.1320(7)	0.9078(7)
O(29)	4e	0.754(2)	0.0797(4)	0.8788(7)
O(31)	4e	1.238(2)	0.2213(4)	0.8888(7)
O(32)	4e	1.050(2)	0.2368(4)	0.8849(7)
O(34)	4e	0.386(1)	0.1690(4)	0.8720(8)
O(35)	4e	0.445(2)	0.1802(4)	0.7800(7)
O(37)	4e	0.644(1)	0.0435(5)	0.5077(7)
O(38)	4e	1.289(2)	-0.0934(5)	0.5417(8)
O(39)	4e	0.842(1)	0.0132(4)	0.4428(6)
O(40)	4e	0.753(2)	-0.0231(5)	0.5986(7)
O(41)	4e	0.437(2)	0.0239(4)	0.4118(7)
O(43)	4e	1.097(1)	0.0485(4)	0.4790(7)
O(44)	4e	1.024(2)	-0.1001(4)	0.5542(7)
O(46)	4e	1.069(2)	0.0537(5)	0.6495(7)
O(47)	4e	0.926(2)	0.0303(5)	0.5686(8)
O(49)	4e	1.333(2)	0.0510(4)	0.6360(8)
O(50)	4e	0.383(1)	0.0333(4)	0.5448(7)
O(52)	4e	1.233(2)	-0.0771(6)	0.675(1)
O(53)	4e	1.241(2)	-0.0155(6)	0.7141(8)
C(1)	4e	0.986(3)	0.0581(9)	1.060(2)
C(2)	4e	1.031(3)	0.0202(8)	1.102(2)
C(3)	4e	1.121(4)	0.020(1)	1.151(2)

C(4)	4e	0.758(2)	0.1777(7)	1.082(2)
C(5)	4e	0.682(2)	0.1892(8)	1.124(2)
C(6)	4e	0.701(3)	0.2318(9)	1.144(1)
C(7)	4e	0.897(2)	0.2593(8)	1.001(1)
C(8)	4e	1.004(2)	0.2766(6)	1.047(2)
C(9)	4e	1.006(2)	0.2731(8)	1.116(2)
C(10)	4e	0.457(2)	0.2490(8)	0.994(1)
C(11)	4e	0.366(2)	0.2715(7)	1.024(1)
C(12)	4e	0.359(2)	0.3168(7)	1.018(2)
C(13)	4e	0.819(3)	0.1829(7)	0.788(2)
C(14)	4e	0.898(2)	0.1777(7)	0.755(1)
C(15)	4e	0.863(3)	0.194(2)	0.692(2)
C(16)	4e	0.424(3)	0.1097(8)	1.006(2)
C(17)	4e	0.456(4)	0.057(2)	1.031(3)
C(18)	4e	0.346(6)	0.061(2)	1.045(2)
C(19)	4e	1.196(2)	0.1805(7)	1.068(2)
C(20)	4e	1.319(2)	0.1821(8)	1.112(1)
C(21)	4e	1.352(2)	0.154(1)	1.167(2)
C(22)	4e	1.107(2)	0.1118(8)	0.875(1)
C(23)	4e	1.193(2)	0.0928(7)	0.843(2)
C(24)	4e	1.202(3)	0.049(8)	0.846(2)
C(25)	4e	0.576(3)	0.298(1)	0.803(2)
C(26)	4e	0.546(3)	0.3338(9)	0.759(2)
C(27)	4e	0.559(4)	0.371(1)	0.783(2)
C(28)	4e	0.661(2)	0.0990(8)	0.879(1)
C(29)	4e	0.545(2)	0.0786(8)	0.848(2)
C(30)	4e	0.552(2)	0.0363(7)	0.825(2)
C(31)	4e	1.142(3)	0.2485(7)	0.872(1)
C(32)	4e	1.133(3)	0.2858(8)	0.833(2)
C(33)	4e	1.247(3)	0.3017(8)	0.825(2)
C(34)	4e	0.367(2)	0.1758(7)	0.811(2)
C(35)	4e	0.243(2)	0.1784(7)	0.768(2)
C(36)	4e	1.225(2)	0.1592(7)	0.702(1)
C(37)	4e	0.637(3)	0.0783(8)	0.482(2)
C(38)	4e	0.536(2)	0.1057(7)	0.487(2)
C(39)	4e	0.503(2)	0.1349(8)	0.430(2)
C(40)	4e	0.668(3)	-0.0300(6)	0.622(2)
C(41)	4e	0.685(2)	-0.0466(8)	0.690(1)
C(42)	4e	0.582(1)	-0.0528(4)	0.7166(6)
C(43)	4e	1.076(1)	0.0842(4)	0.4657(6)
C(44)	4e	1.177(1)	0.1132(4)	0.4709(6)
C(45)	4e	1.199(2)	0.1341(6)	0.538(1)
C(46)	4e	0.966(3)	0.0512(7)	0.618(2)
C(47)	4e	0.879(2)	0.0760(8)	0.642(2)
C(48)	4e	0.871(2)	0.0629(8)	0.707(2)
C(49)	4e	1.403(2)	0.0484(7)	0.601(2)
C(50)	4e	1.521(2)	0.0658(7)	0.636(1)
C(51)	4e	1.516(2)	0.1082(8)	0.661(2)
C(52)	4e	1.255(3)	-0.053(2)	0.722(2)
C(53)	4e	1.321(4)	-0.072(2)	0.789(2)
C(54)	4e	1.252(4)	-0.073(2)	0.822(2)

Tab. 3.3 Koeffizienten U^j der anisotropen Temperaturfaktoren der Atome in der Struktur von Tetracobalthexapropionat-Oxid.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co(1)	0.017(2)	0.033(2)	0.031(3)	-0.003(2)	0.008(2)	-0.002(2)	0.027(1)
Co(2)	0.019(2)	0.035(2)	0.034(3)	-0.002(2)	0.010(2)	0.002(2)	0.028(1)
Co(3)	0.016(2)	0.035(2)	0.029(2)	-0.001(2)	0.005(2)	0.001(2)	0.027(1)
Co(4)	0.019(2)	0.039(3)	0.034(2)	-0.004(2)	0.007(2)	-0.001(2)	0.031(1)
Co(5)	0.023(2)	0.033(2)	0.037(3)	-0.005(2)	0.008(2)	-0.001(2)	0.031(1)
Co(6)	0.028(2)	0.049(3)	0.033(3)	0.006(2)	0.008(2)	0.002(2)	0.036(1)
Co(7)	0.025(2)	0.031(3)	0.047(3)	-0.002(2)	0.011(2)	0.001(2)	0.034(1)
Co(8)	0.024(2)	0.046(3)	0.029(3)	-0.002(2)	0.009(2)	-0.002(2)	0.032(1)
Co(9)	0.026(2)	0.050(3)	0.037(3)	-0.007(2)	0.011(2)	-0.002(2)	0.037(1)
Co(10)	0.023(2)	0.034(3)	0.050(3)	0.008(2)	0.012(2)	0.002(2)	0.035(1)
Co(11)	0.015(2)	0.034(2)	0.032(3)	-0.001(2)	0.007(2)	0.000(2)	0.027(1)
Co(12)	0.013(3)	0.030(3)	0.040(3)	-0.002(3)	0.010(3)	-0.002(3)	0.029(2)
Co(13)	0.019(3)	0.033(3)	0.036(4)	-0.001(3)	0.007(3)	-0.002(3)	0.029(2)
O(1)	0.09(2)	0.05(2)	0.04(2)	-0.01(2)	0.00(2)	0.00(1)	0.064(6)
O(2)	0.06(2)	0.07(2)	0.05(2)	0.03(2)	0.00(2)	-0.01(2)	0.064(6)
O(3)	0.019(9)	0.032(9)	0.03(1)	0.001(8)	0.001(7)	-0.003(7)	0.028(4)
O(4)	0.03(1)	0.07(2)	0.04(2)	0.003(9)	0.003(9)	0.006(9)	0.047(5)
O(5)	0.016(9)	0.04(1)	0.03(1)	-0.006(9)	-0.005(8)	0.000(8)	0.029(4)
O(6)	0.012(8)	0.027(9)	0.034(1)	0.002(7)	0.014(7)	0.003(7)	0.023(4)
O(7)	0.015(9)	0.04(2)	0.04(2)	-0.008(9)	-0.003(8)	0.008(8)	0.037(5)
O(8)	0.02(1)	0.06(2)	0.06(2)	-0.008(9)	-0.001(9)	0.011(9)	0.048(5)
O(10)	0.022(9)	0.03(1)	0.03(1)	-0.007(9)	0.011(8)	-0.011(8)	0.028(4)
O(11)	0.04(1)	0.03(1)	0.06(2)	-0.007(9)	0.017(9)	-0.012(9)	0.040(2)
O(13)	0.07(2)	0.08(2)	0.01(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.01(1)	0.051(6)
O(14)	0.03(1)	0.05(1)	0.02(1)	-0.007(8)	0.013(9)	-0.001(9)	0.035(4)
O(16)	0.02(1)	0.04(1)	0.04(2)	0.012(8)	0.003(9)	0.004(8)	0.036(5)
O(17)	0.02(1)	0.05(2)	0.07(2)	0.009(9)	0.02(1)	-0.014(9)	0.044(5)
O(19)	0.009(9)	0.03(1)	0.04(2)	-0.003(9)	0.000(8)	-0.002(7)	0.029(4)
O(20)	0.002(1)	0.07(2)	0.05(2)	0.009(9)	0.024(9)	-0.13(9)	0.044(5)
O(22)	0.04(2)	0.04(1)	0.05(2)	-0.006(9)	0.025(9)	-0.007(9)	0.040(5)
O(23)	0.020(9)	0.02(1)	0.04(1)	-0.016(8)	0.010(8)	0.002(8)	0.027(4)
O(25)	0.07(1)	0.05(2)	0.04(2)	0.00(1)	0.01(1)	-0.008(9)	0.053(5)
O(26)	0.12(2)	0.05(2)	0.03(2)	0.01(1)	0.00(1)	0.01(2)	0.071(6)
O(28)	0.03(1)	0.03(1)	0.05(2)	-0.009(9)	0.022(9)	0.010(8)	0.037(5)
O(29)	0.03(1)	0.03(1)	0.06(2)	-0.021(9)	0.013(9)	0.002(9)	0.043(5)
O(31)	0.009(9)	0.04(1)	0.05(2)	0.005(8)	0.008(9)	-0.001(8)	0.034(5)
O(32)	0.02(1)	0.04(1)	0.05(2)	0.011(9)	0.016(9)	0.005(8)	0.034(4)
O(34)	0.02(1)	0.04(1)	0.03(2)	0.020(9)	0.007(9)	0.005(8)	0.032(5)

O(35)	0.02(1)	0.08(2)	0.02(1)	-0.005(9)	-0.007(8)	-0.009(9)	0.040(5)
O(37)	0.019(9)	0.03(1)	0.04(2)	-0.005(9)	0.019(8)	0.005(8)	0.028(4)
O(38)	0.04(2)	0.03(1)	0.07(2)	0.006(9)	0.03(1)	0.008(9)	0.045(5)
O(39)	0.015(9)	0.06(1)	0.02(1)	-0.002(8)	0.009(8)	0.007(8)	0.030(4)
O(40)	0.007(9)	0.06(1)	0.05(2)	0.009(9)	0.007(8)	0.007(8)	0.037(5)
O(41)	0.03(1)	0.04(1)	0.03(1)	0.003(8)	0.016(9)	-0.004(8)	0.032(4)
O(43)	0.016(9)	0.022(9)	0.05(2)	0.018(8)	0.015(8)	0.007(7)	0.029(4)
O(44)	0.03(1)	0.02(1)	0.07(2)	0.003(9)	0.014(9)	-0.005(8)	0.042(5)
O(46)	0.02(1)	0.07(2)	0.04(2)	-0.033(9)	-0.003(9)	-0.003(9)	0.046(5)
O(47)	0.016(9)	0.04(1)	0.04(2)	-0.007(9)	-0.002(8)	-0.002(8)	0.033(5)
O(49)	0.03(1)	0.04(1)	0.07(2)	-0.023(9)	0.025(9)	-0.004(8)	0.044(5)
O(50)	0.005(8)	0.03(1)	0.03(1)	-0.017(8)	0.013(8)	-0.004(7)	0.020(4)
O(52)	0.07(2)	0.06(2)	0.06(2)	0.03(1)	0.02(2)	0.01(1)	0.064(6)
O(53)	0.07(2)	0.09(2)	0.03(2)	0.01(2)	0.02(1)	0.02(2)	0.060(6)
C(1)	0.05(2)	0.03(3)	0.08(3)	0.00(3)	0.03(2)	0.00(2)	0.051(9)
C(2)	0.10(3)	0.03(2)	0.17(4)	0.03(3)	0.06(3)	-0.02(2)	0.10(2)
C(3)	0.03(6)	0.11(4)	0.21(5)	0.02(3)	-0.21(5)	0.04(4)	0.25(4)
C(4)	0.00(2)	0.08(2)	0.03(2)	0.02(2)	0.00(2)	0.03(2)	0.039(8)
C(5)	0.04(2)	0.09(3)	0.03(2)	-0.02(2)	-0.02(2)	0.00(2)	0.061(8)
C(6)	0.07(3)	0.13(3)	0.03(2)	-0.01(2)	0.02(2)	0.04(2)	0.074(9)
C(7)	0.01(2)	0.04(2)	0.03(2)	-0.01(2)	0.00(2)	-0.03(2)	0.028(7)
C(8)	0.03(2)	0.03(2)	0.07(3)	0.01(2)	0.01(2)	0.02(2)	0.044(7)
C(9)	0.05(2)	0.12(3)	0.03(2)	-0.01(2)	-0.02(2)	-0.02(2)	0.073(9)
C(10)	0.03(2)	0.04(2)	0.04(2)	-0.01(2)	0.01(2)	-0.01(2)	0.036(7)
C(11)	0.03(2)	0.07(2)	0.01(2)	-0.01(2)	0.02(2)	-0.01(2)	0.038(7)
C(12)	0.07(3)	0.04(2)	0.11(3)	0.01(2)	0.04(2)	0.01(2)	0.071(9)
C(13)	0.02(2)	0.02(2)	0.11(3)	-0.01(2)	0.06(2)	0.01(2)	0.046(9)
C(14)	0.03(2)	0.06(2)	0.05(2)	-0.00(2)	0.03(2)	-0.01(2)	0.042(7)
C(15)	0.17(4)	0.38(7)	0.17(5)	0.20(5)	0.15(4)	0.17(4)	0.22(3)
C(16)	0.01(4)	0.06(2)	0.05(2)	-0.01(2)	-0.01(2)	0.01(2)	0.043(8)
C(17)	0.26(7)	0.34(8)	0.17(5)	0.17(5)	-0.06(5)	-0.26(6)	0.28(5)
C(18)	0.7(2)	0.12(4)	0.11(4)	0.02(4)	-0.02(7)	0.32(7)	0.34(5)
C(19)	0.02(2)	0.03(2)	0.04(2)	-0.01(2)	-0.02(2)	-0.01(2)	0.033(7)
C(20)	0.03(2)	0.12(3)	0.02(2)	-0.01(2)	-0.01(2)	0.01(2)	0.056(8)
C(21)	0.05(2)	0.26(4)	0.04(3)	0.08(3)	-0.03(2)	-0.02(3)	0.12(2)
C(22)	0.02(2)	0.04(2)	0.03(2)	-0.01(2)	0.01(2)	-0.01(2)	0.030(7)
C(23)	0.05(2)	0.03(2)	0.11(3)	-0.02(2)	0.07(2)	-0.01(2)	0.054(8)
C(24)	0.08(3)	0.07(3)	0.17(4)	-0.05(3)	0.06(3)	-0.01(2)	0.01(1)
C(25)	0.07(3)	0.07(3)	0.06(3)	-0.03(3)	0.03(2)	0.00(2)	0.06(1)
C(26)	0.18(4)	0.04(3)	0.11(4)	0.05(4)	0.00(3)	0.03(3)	0.12(2)
C(27)	0.30(6)	0.06(3)	0.13(4)	0.07(3)	-0.07(4)	0.03(4)	0.19(3)
C(28)	0.04(2)	0.03(2)	0.03(2)	-0.01(2)	0.01(2)	0.02(2)	0.033(7)
C(29)	0.05(2)	0.08(3)	0.06(2)	-0.04(2)	0.03(2)	-0.03(2)	0.062(8)
C(30)	0.05(2)	0.08(3)	0.10(3)	-0.04(2)	0.01(2)	-0.01(2)	0.075(9)
C(31)	0.03(2)	0.05(2)	0.01(2)	-0.01(2)	0.02(2)	-0.02(2)	0.026(6)
C(32)	0.07(3)	0.06(2)	0.06(2)	0.02(2)	0.04(2)	-0.01(2)	0.061(8)
C(33)	0.15(4)	0.06(2)	0.07(3)	0.01(2)	0.03(3)	0.00(2)	0.09(1)
C(34)	0.03(2)	0.04(2)	0.06(3)	-0.01(2)	0.04(2)	-0.01(2)	0.037(8)
C(35)	0.02(2)	0.05(2)	0.06(3)	-0.01(2)	-0.01(2)	0.01(2)	0.047(8)
C(36)	0.05(2)	0.09(3)	0.04(2)	-0.03(2)	0.00(2)	-0.02(2)	0.060(8)
C(37)	0.04(2)	0.04(2)	0.03(2)	-0.01(2)	0.01(2)	0.01(2)	0.037(7)

C(38)	0.05(2)	0.04(2)	0.07(2)	-0.02(2)	0.03(2)	-0.01(2)	0.048(7)
C(39)	0.08(3)	0.08(3)	0.06(3)	0.02(2)	0.04(2)	0.04(2)	0.069(9)
C(40)	0.02(2)	0.03(2)	0.04(2)	0.00(2)	-0.02(2)	0.00(2)	0.037(7)
C(41)	0.05(2)	0.12(3)	0.01(2)	0.02(2)	-0.01(2)	0.00(2)	0.061(8)
C(42)	0.06(2)	0.08(2)	0.07(3)	0.02(2)	0.06(2)	-0.01(2)	0.064(9)
C(43)	0.01(2)	0.04(2)	0.03(2)	0.01(2)	-0.01(2)	0.00(2)	0.028(7)
C(44)	0.02(2)	0.06(2)	0.03(2)	-0.01(2)	-0.01(2)	-0.02(2)	0.039(7)
C(45)	0.04(2)	0.04(2)	0.05(2)	0.02(2)	-0.03(2)	-0.02(2)	0.051(8)
C(46)	0.03(2)	0.02(2)	0.05(3)	-0.01(2)	0.01(2)	-0.01(2)	0.034(7)
C(47)	0.05(2)	0.11(3)	0.03(2)	-0.01(2)	0.02(2)	0.02(2)	0.060(8)
C(48)	0.05(2)	0.11(3)	0.15(4)	-0.03(3)	0.08(3)	-0.01(2)	0.09(1)
C(49)	0.04(2)	0.02(2)	0.05(2)	-0.01(2)	0.03(2)	0.02(2)	0.034(7)
C(50)	0.02(2)	0.07(2)	0.04(2)	-0.01(2)	0.02(2)	-0.03(2)	0.043(7)
C(51)	0.04(2)	0.09(3)	0.10(3)	-0.06(2)	0.03(2)	-0.04(2)	0.072(9)
C(52)	0.07(3)	0.11(4)	0.07(4)	-0.02(3)	0.06(3)	0.00(3)	0.08(2)
C(53)	0.16(5)	0.32(6)	0.05(3)	0.11(4)	0.06(3)	0.05(4)	0.17(3)
C(54)	0.18(5)	0.21(5)	0.12(5)	0.07(4)	0.03(4)	0.014	0.17(2)

Tab. 3.4: Symmetrieoperationen

I	$x-1$	y	z
II	$-x+2$	$-y$	$-z+1$
III	$-x+1$	$-y$	$-z+1$
IV	$x+1$	y	z

Tab. 3.5: Interatomare Abstände in der Struktur von Tetracobalthexapropionat-Oxid. Dabei wurden der Symmetrieoperationen aus Tabelle 3.4 verwendet.

Atom	Abstand [\AA]
Co(1) - O(6)	2.10(2)
Co(1) - O(16)	2.01(2)
Co(1) - O(10)	2.12(2)
Co(1) - O(34)	2.15(2)
Co(1) - O(28)	2.20(2)
Co(1) - O(5)	2.20(2)

Atom	Abstand [Å]
Co(2) - O(3)	2.00(2)
Co(2) - O(32)	2.01(2)
Co(2) - O(23)	2.12(2)
Co(2) - O(19)	2.14(2)
Co(2) - O(13)	2.20(2)
Co(2) - O(7)	2.22(2)
Co(3) - O(3)	1.99(2)
Co(3) - O(6)	1.99(2)
Co(3) - O(13)	2.08(2)
Co(3) - O(7)	2.10(2)
Co(3) - O(28)	2.12(2)
Co(3) - O(5)	2.13(2)

Atom	Abstand [Å]
Co(4) - O(31)	1.99(2)
Co(4) - O(17)	2.01(2)
Co(4) - O(34)	2.14(2)
Co(4) - O(19)	2.19(2)
Co(4) - O(10)	2.19(2)
Co(4) - O(23)	2.21(2)
Co(5) - O(6)	1.89(2)
Co(5) - O(8)	1.96(2)
Co(5) - O(11)	1.97(2)
Co(5) - O(25)	1.97(2)

Atom	Abstand [Å]
Co(6) - O(3)	1.90(2)
Co(6) - O(2)	1.96(2)
Co(6) - O(4)	1.97(2)
Co(6) - O(20)	1.98(2)
Co(7) - O(1)	1.91(2)
Co(7) - O(3)	1.92(2)
Co(7) - O(22)	1.94(2)
Co(7) - O(29)	2.00(2)
Co(8) - O(6)	1.91(2)
Co(8) - O(14)	1.96(2)
Co(8) - O(35)	1.97(2)
Co(8) - O(26)	1.97(2)

Atom	Abstand [Å]
Co(9) - O(39)	1.91(2)
Co(9) - O(53)	1.97(2)
Co(9) - O(46)	1.97(2)
Co(9) - O(49)	2.00(2)
Co(10) - O(39)	1.92(2)
Co(10) - O(44)	1.96(2)
Co(10) - O(38)	1.96(2)
Co(10) - O(52)	1.99(2)

Atom	Abstand [Å]
Co(11) - O(39)	1.99(2)
Co(11) - O(40)	1.99(2)
Co(11) - O(37)	2.13(2)
Co(11) - O(50)	2.15(2)
Co(11) - O(43)	2.17(2)
Co(11) - O(47)	2.24(2)

Atom	Abstand [Å]
Co(12) - O(39)	2.01(2)
Co(12) - O(39 ^{II})	2.01(2)
Co(12) - O(43)	2.10(2)
Co(12) - O(43 ^{II})	2.10(2)
Co(12) - O(47)	2.14(2)
Co(12) - O(47 ^{II})	2.14(2)

Atom	Abstand [Å]
Co(13) - O(41)	1.98(2)
Co(13) - O(41 ^{III})	1.98(2)
Co(13) - O(50)	2.19(2)
Co(13) - O(50 ^{III})	2.19(2)
Co(13) - O(37)	2.22(2)
Co(13) - O(37 ^{III})	2.22(2)

Atome	Abstand [Å]
C(1) - O(1)	1.22(3)
C(1) - O(2)	1.29(2)
C(4) - O(4)	1.23(2)
C(4) - O(5)	1.24(2)
C(7) - O(7)	1.27(3)
C(7) - O(8)	1.27(3)
C(10) - O(10)	1.22(3)
C(10) - O(11)	1.25(3)
C(13) - O(14)	1.20(3)
C(13) - O(13)	1.34(3)
C(16) - O(16)	1.27(3)
C(16) - O(17)	1.27(3)

Atome	Abstand [Å]
C(19) – O(19)	1.28(3)
C(19) – O(20)	1.22(3)
C(22) – O(22)	1.28(3)
C(22) – O(23)	1.26(3)
C(25) – O(25)	1.26(3)
C(25) – O(26)	1.26(3)
C(28) – O(28)	1.25(3)
C(28) – O(29)	1.28(3)
C(31) – O(31)	1.24(3)
C(31) – O(32)	1.26(3)
C(34) – O(34)	1.26(3)
C(34) – O(35)	1.29(3)

Atome	Abstand [Å]
C(37) – O(37)	1.27(3)
C(37) – O(38)	1.24(3)
C(40) – O(40)	1.26(3)
C(40) – O(41)	1.29(3)
C(43) – O(43)	1.23(3)
C(43) – O(44)	1.27(3)
C(46) – O(46)	1.25(3)
C(46) – O(47)	1.24(3)
C(49) – O(49)	1.26(3)
C(49) – O(50)	1.26(3)
C(52) – O(52)	1.26(3)
C(52) – O(53)	1.25(4)

Tab. 3.6: Bindungswinkel in der Struktur von Tetracobalthexapropionat-Oxid. Dabei wurden der Symmetrieoperationen aus Tabelle 4.4 verwendet.

Atome	Winkel [°]
O(5) - Co(1) - O(28)	78.8(5)
O(5) - Co(1) - O(34)	177.7(5)
O(5) - Co(1) - O(10)	99.8(5)
O(5) - Co(1) - O(16)	87.3(5)
O(5) - Co(1) - O(6)	78.1(5)
O(28) - Co(1) - O(34)	102.9(6)
O(28) - Co(1) - O(10)	178.5(6)
O(28) - Co(1) - O(16)	85.4(6)
O(28) - Co(1) - O(6)	77.5(6)
O(34) - Co(1) - O(10)	78.4(6)
O(34) - Co(1) - O(16)	94.2(6)
O(34) - Co(1) - O(6)	100.9(6)
O(10) - Co(1) - O(16)	95.4(6)
O(10) - Co(1) - O(6)	101.6(6)
O(16) - Co(1) - O(6)	159.2(6)

Atome	Winkel [°]
O(7) - Co(2) - O(13)	77.3(6)
O(7) - Co(2) - O(19)	102.6(6)
O(7) - Co(2) - O(23)	176.1(6)
O(7) - Co(2) - O(32)	87.0(6)
O(7) - Co(2) - O(3)	76.5(6)
O(13) - Co(2) - O(19)	177.7(6)
O(13) - Co(2) - O(23)	99.5(6)
O(13) - Co(2) - O(32)	87.7(6)
O(13) - Co(2) - O(3)	76.5(6)
O(19) - Co(2) - O(23)	80.6(6)
O(19) - Co(2) - O(32)	94.6(6)
O(19) - Co(2) - O(3)	101.2(6)
O(23) - Co(2) - O(32)	95.0(6)
O(23) - Co(2) - O(3)	101.4(6)
O(32) - Co(2) - O(3)	158.8(6)

Atome	Winkel [°]
O(5) - Co(3) - O(28)	82.1(6)
O(5) - Co(3) - O(7)	95.4(6)
O(5) - Co(3) - O(13)	177.7(6)
O(5) - Co(3) - O(6)	80.0(5)
O(5) - Co(3) - O(3)	100.6(6)
O(28) - Co(3) - O(7)	177.3(6)
O(28) - Co(3) - O(13)	100.1(6)
O(28) - Co(3) - O(6)	79.6(5)
O(28) - Co(3) - O(3)	100.8(6)
O(7) - Co(3) - O(13)	82.5(7)
O(7) - Co(3) - O(6)	100.7(5)
O(7) - Co(3) - O(3)	78.9(6)
O(13) - Co(3) - O(6)	99.8(6)
O(13) - Co(3) - O(3)	79.6(6)
O(6) - Co(3) - O(3)	179.3(6)

Atome	Winkel [°]
O(23) - Co(4) - O(10)	179.2(6)
O(23) - Co(4) - O(19)	77.5(6)
O(23) - Co(4) - O(34)	102.5(6)
O(23) - Co(4) - O(17)	83.9(6)
O(23) - Co(4) - O(31)	95.3(6)
O(10) - Co(4) - O(19)	103.0(6)
O(10) - Co(4) - O(34)	77.1(6)
O(10) - Co(4) - O(17)	96.8(6)
O(10) - Co(4) - O(31)	84.1(6)
O(19) - Co(4) - O(34)	178.8(6)
O(19) - Co(4) - O(17)	85.8(6)
O(19) - Co(4) - O(31)	95.6(6)
O(34) - Co(4) - O(17)	93.0(6)
O(34) - Co(4) - O(31)	85.6(6)
O(17) - Co(4) - O(17)	178.2(6)

Atome	Winkel [°]
O(47) - Co(11) - O(43)	78.6(5)
O(47) - Co(11) - O(50)	177.4(5)
O(47) - Co(11) - O(37)	98.4(5)
O(47) - Co(11) - O(40)	87.2(5)
O(47) - Co(11) - O(39)	77.6(5)
O(43) - Co(11) - O(50)	102.3(5)
O(43) - Co(11) - O(37)	177.0(5)
O(43) - Co(11) - O(40)	86.5(5)
O(43) - Co(11) - O(39)	77.8(5)
O(50) - Co(11) - O(37)	80.7(5)
O(50) - Co(11) - O(40)	95.4(5)
O(50) - Co(11) - O(39)	100.1(5)
O(37) - Co(11) - O(40)	93.1(5)
O(37) - Co(11) - O(39)	101.9(5)
O(40) - Co(11) - O(39)	159.9(5)

Atome	Winkel [°]
O(47) - Co(12) - O(47 ^{II})	180.0(1)
O(47) - Co(12) - O(43)	97.4(5)
O(47) - Co(12) - O(43 ^{II})	82.6(5)
O(47) - Co(12) - O(39)	79.4(5)
O(47) - Co(12) - O(39 ^{II})	100.6(5)
O(47 ^{II}) - Co(12) - O(43)	82.6(5)
O(47 ^{II}) - Co(12) - O(43 ^{II})	97.4(5)
O(47 ^{II}) - Co(12) - O(39)	100.6(5)
O(47 ^{II}) - Co(12) - O(39 ^{II})	79.4(5)
O(43) - Co(12) - O(43 ^{II})	180.0(5)
O(43) - Co(12) - O(39)	100.9(5)
O(43) - Co(12) - O(39 ^{II})	79.1(5)
O(43 ^{II}) - Co(12) - O(39)	79.1(5)
O(43 ^{II}) - Co(12) - O(39 ^{II})	100.9(5)
O(39) - Co(12) - O(39 ^{II})	180.0(0)

Atome	Winkel [°]
O(37) - Co(13) - O(37 ^{III})	108.0(5)
O(37) - Co(13) - O(50)	102.0(5)
O(37) - Co(13) - O(50 ^{III})	78.0(5)
O(37) - Co(13) - O(41)	84.7(5)
O(37) - Co(13) - O(41 ^{III})	95.3(5)
O(37 ^{III}) - Co(13) - O(50)	78.0(5)
O(37 ^{III}) - Co(13) - O(50 ^{III})	102.0(5)
O(37 ^{III}) - Co(13) - O(41)	95.3(5)
O(37 ^{III}) - Co(13) - O(41 ^{III})	84.7(5)
O(50) - Co(13) - O(50 ^{III})	180.0(7)
O(50) - Co(13) - O(41)	94.4(6)
O(50) - Co(13) - O(41 ^{III})	85.6(6)
O(50 ^{III}) - Co(13) - O(41)	85.6(6)
O(50 ^{III}) - Co(13) - O(41 ^{III})	94.4(6)
O(41) - Co(13) - O(41 ^{III})	180.0(5)

Atome	Winkel [°]
O(25) - Co(5) - O(11)	106.5(7)
O(25) - Co(5) - O(8)	107.1(7)
O(25) - Co(5) - O(6)	110.0(7)
O(11) - Co(5) - O(8)	108.3(7)
O(11) - Co(5) - O(6)	107.5(6)
O(8) - Co(5) - O(6)	110.2(6)

Atome	Winkel [°]
O(20) - Co(6) - O(4)	110.7(7)
O(20) - Co(6) - O(2)	103.4(7)
O(20) - Co(6) - O(3)	108.4(6)
O(4) - Co(6) - O(3)	106.4(7)
O(4) - Co(6) - O(2)	116.7(6)
O(2) - Co(6) - O(2)	110.2(7)

Atome	Winkel [°]
O(29) - Co(7) - O(22)	108.8(6)
O(29) - Co(7) - O(3)	118.2(6)
O(29) - Co(7) - O(1)	103.9(7)
O(22) - Co(7) - O(3)	108.8(6)
O(22) - Co(7) - O(1)	106.9(7)
O(3) - Co(7) - O(1)	109.7(7)

Atome	Winkel [°]
O(26) - Co(8) - O(35)	105.0(7)
O(26) - Co(8) - O(14)	105.5(7)
O(26) - Co(8) - O(6)	109.4(7)
O(35) - Co(8) - O(14)	110.6(7)
O(35) - Co(8) - O(6)	109.1(7)
O(14) - Co(8) - O(6)	116.7(7)

Atome	Winkel [°]
O(49) - Co(9) - O(46)	109.2(6)
O(49) - Co(9) - O(53)	103.9(7)
O(49) - Co(9) - O(39)	107.4(7)
O(46) - Co(9) - O(53)	106.1(7)
O(46) - Co(9) - O(39)	117.6(7)
O(53) - Co(9) - O(39)	111.8(7)

Atome	Winkel [°]
O(52) - Co(10) - O(38)	103.3(7)
O(52) - Co(10) - O(44)	106.1(7)
O(52) - Co(10) - O(39)	110.2(7)
O(38) - Co(10) - O(44)	111.8(7)
O(38) - Co(10) - O(39)	108.2(7)
O(44) - Co(10) - O(39)	116.5(7)

Atome	Winkel [°]
Co(6) - O(1) - C(1)	128(2)
Co(7) - O(2) - C(1)	132(2)
Co(6) - O(4) - C(4)	124(2)
Co(1) - O(5) - C(4)	144(2)
Co(3) - O(5) - C(4)	134(2)
Co(2) - O(7) - C(7)	142(2)
Co(3) - O(7) - C(7)	135(2)
Co(5) - O(8) - C(7)	126(2)
Co(4) - O(10) - C(10)	128(2)
Co(1) - O(10) - C(10)	128(2)
Co(5) - O(11) - C(10)	131(2)
Co(3) - O(13) - C(13)	139(2)
Co(2) - O(13) - C(13)	137(2)
Co(8) - O(14) - C(13)	133(2)

Atome	Winkel [°]
Co(4) - O(17) - C(16)	132(2)
Co(2) - O(19) - C(19)	130(2)
Co(4) - O(19) - C(19)	129(2)
Co(6) - O(20) - C(19)	130(2)
Co(7) - O(22) - C(22)	133(2)
Co(2) - O(23) - C(22)	132(2)
Co(4) - O(23) - C(22)	128(4)
Co(5) - O(25) - C(25)	131(2)
Co(8) - O(26) - C(25)	132(2)
Co(3) - O(28) - C(28)	136(2)
Co(1) - O(28) - C(28)	141(2)
Co(7) - O(29) - C(28)	123(2)
Co(4) - O(31) - C(31)	130(2)
Co(2) - O(32) - C(31)	131(2)
Co(4) - O(34) - C(34)	131(2)
Co(1) - O(34) - C(34)	128(2)
Co(8) - O(35) - C(34)	127(2)

Atome	Winkel [°]
Co(11) – O(37) - C(37)	130(2)
Co(13) – O(37) - C(37)	127(2)
Co(10) – O(38) - C(37)	132(2)
Co(11) – O(40) - C(40)	135(2)
Co(13) – O(41) - C(40)	132(2)
Co(12) – O(43) - C(43)	134(2)
Co(11) – O(43) - C(43)	141(2)
Co(10) – O(44) - C(43)	124(2)
Co(9) – O(46) - C(46)	123(2)
Co(12) – O(47) - C(46)	134(2)
Co(11) – O(47) - C(46)	144(2)
Co(9) – O(49) - C(49)	130(2)
Co(13) – O(50) - C(49)	129(2)
Co(11) – O(50) - C(49)	131(2)
Co(10) – O(52) - C(52)	132(3)
Co(9) – O(53) - C(52)	132(3)

Atome	Winkel [°]
O(1) – C(1) – O(2)	127(3)
O(4) – C(4) – O(5)	127(3)
O(7) – C(7) – O(8)	122(3)
O(10) – C(10) – O(11)	130(3)
O(13) – C(13) – O(14)	122(3)
O(16) – C(16) – O(17)	122(3)

Atome	Winkel [°]
O(19) – C(19) – O(20)	127(3)
O(22) – C(22) – O(23)	124(3)
O(25) – C(25) – O(26)	124(3)
O(28) – C(28) – O(29)	123(3)
O(31) – C(31) – O(32)	126(3)
O(34) – C(34) – O(35)	125(3)

Atome	Winkel [°]
O(37) – C(37) – O(38)	125(3)
O(40) – C(40) – O(41)	120(3)
O(43) – C(43) – O(44)	126(3)
O(46) – C(46) – O(47)	127(3)
O(49) – C(49) – O(50)	126(3)
O(52) – C(52) – O(53)	123(4)

Atome	Winkel [°]
O(1) – C(1) – C(2)	121(3)
O(2) – C(1) – C(2)	112(3)
O(4) – C(4) – C(5)	117(3)
O(5) – C(4) – C(5)	117(2)
O(7) – C(7) – C(8)	121(3)
O(8) – C(7) – C(8)	117(3)
O(10) – C(10) – C(11)	117(3)
O(11) – C(10) – C(11)	113(2)
O(13) – C(13) – C(14)	124(3)
O(14) – C(13) – C(14)	114(3)

Atome	Winkel [°]
O(16) – C(16) – C(17)	131(3)
O(17) – C(16) – C(17)	106(3)
O(19) – C(19) – C(20)	120(3)
O(20) – C(19) – C(20)	113(3)
O(22) – C(22) – C(23)	119(2)
O(23) – C(22) – C(23)	117(2)
O(25) – C(25) – C(26)	121(3)
O(26) – C(25) – C(26)	116(3)
O(29) – C(28) – C(29)	118(2)
O(28) – C(28) – C(29)	119(2)
O(31) – C(31) – C(32)	118(2)
O(32) – C(31) – C(32)	116(2)
O(34) – C(34) – C(35)	121(2)
O(35) – C(34) – C(35)	114(3)

Atome	Winkel [°]
O(37) – C(37) – C(38)	119(3)
O(38) – C(37) – C(38)	116(3)
O(40) – C(40) – C(41)	122(3)
O(41) – C(40) – C(41)	117(3)
O(43) – C(43) – C(44)	119.3(8)
O(44) – C(43) – C(44)	114.4(9)
O(46) – C(46) – C(47)	116(3)
O(47) – C(46) – C(47)	117(3)
O(49) – C(49) – C(50)	112(2)
O(50) – C(49) – C(50)	122(2)
O(52) – C(52) – C(53)	122(4)
O(53) – C(52) – C(53)	115(4)

3.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid

Die Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid enthält zwei kristallographisch unabhängige Ketten. Die erste Kette enthält acht kristallographisch unabhängige Cobaltatome (Abb. 3.4).

Das Cobaltatom Co(1) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.5). Die Sauerstoffatome O(5), O(10), O(16), O(28) und O(34) gehören zu den Propionatgruppen, das Sauerstoffatom O(6) hingegen ist ein Oxidion, welches noch von den Cobaltatomen Co(3), Co(5) und Co(8) umgeben ist. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(1) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 2.007 Å und 2.200 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(16) - Co(1) – O(6) 159.2°, O(28) - Co(1) – O(10) 178.5° und für O(5) - Co(1) – O(34) 177.7°. Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 77.45° und 101.55°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(1) als sehr stark verzerrtes Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(2) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.5). Die Sauerstoffatome O(7), O(13), O(19), O(23) und O(32) gehören zu den Propionatgruppen, das Sauerstoffatom O(3) hingegen ist ein Oxidion, welches noch von den Cobaltatomen Co(3), Co(6) und Co(7) umgeben ist. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(2) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 2.002 Å und 2.220 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(32) - Co(2) – O(3) 158.8°, O(7) - Co(2) – O(23) 176.1° und für O(5) - Co(2) – O(34) 177.7°. Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 75.82° und 101.44°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(2) als stark verzerrtes Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(3) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.6). Die Sauerstoffatome O(5), O(7), O(13), und O(28) gehören zu den Propionatgruppen, die Sauerstoffatome O(3) und O(6) hingegen sind Oxidionen. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(3) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.985 Å und 2.133 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(6) - Co(3) – O(3) 179.3°, O(5) - Co(3) – O(13) 177.7° und für O(28) - Co(3) – O(7) 177.3°. Die übrigen

Winkel liegen im Bereich von 80.00° und 100.76° . Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(3) als verzerrtes Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(4) ist von sechs Sauerstoffatomen O(10), O(17), O(19), O(23), O(31) und O(34) der Propionatgruppen umgeben (Abb. 3.6). Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(4) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.994 \AA und 2.209 \AA , die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(17) - Co(4) – O(31) 178.2° , O(23) - Co(4) – O(10) 179.2° und für O(19) - Co(4) – O(34) 178.8° . Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 77.45° und 101.55° . Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(4) als verzerrter Oktaeder aufgefasst werden. Das Cobaltatom Co(5) ist von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.7). Die Sauerstoffatome O(8), O(11) und O(25) gehören zu den Propionatgruppen, das Sauerstoffatom O(6) hingegen ist das Oxidion. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(5) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.892 \AA und 1.976 \AA , die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff liegen im Bereich von 106.4° und 117.1° . Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(5) als stark verzerrter Tetraeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(6) ist von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.7). Die Sauerstoffatome O(2), O(4) und O(20) gehören zu den Propionatgruppen, das Sauerstoffatom O(3) hingegen ist das Oxidion. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(6) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.896 \AA und 1.980 \AA , die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff liegen im Bereich von 106.4° und 116.7° . Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(6) als sehr stark verzerrtes Tetraeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(7) ist von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.8). Die Sauerstoffatome O(1), O(22) und O(29) gehören zu den Propionatgruppen, das Sauerstoffatom O(3) hingegen ist das Oxidion. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(7) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.910 \AA und 1.998 \AA , die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff liegen im Bereich von 103.9° und 118.2° . Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(7) als sehr stark verzerrtes Tetraeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(8) ist von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.8). Die Sauerstoffatome O(14), O(26) und O(35) gehören zu den Propionatgruppen, das Sauerstoffatom O(6) hingegen ist das Oxidion. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(8) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.907 Å und 1.973 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff liegen im Bereich von 105.0° und 116.7°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(8) als stark verzerrter Tetraeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(1) ist zum Cobaltatom Co(3) über die Sauerstoffatome O(5), O(6) und O(28) verknüpft (Abb.3.10). Das Co(1)-O₆-Oktaeder ist somit zum Co(3)-O₆-Oktaeder flächenverknüpft. Der Abstand der beiden Cobaltatome beträgt 2.844 Å und ist damit sehr kurz. Das Cobaltatom Co(1) ist zum Cobaltatom Co(4) zum einen über die Carboxylatgruppe O(16) – C(16) – O(17) verbrückt, zum anderen über die Sauerstoffatome O(10) und O(34) verknüpft (Abb. 3.10 und 3.11). Der Abstand der beiden Cobaltatome beträgt 3.154 Å. Weiterhin ist das Cobaltatom Co(1) zum Cobaltatom Co(5) über das Oxidion O(6) verknüpft. Zum Cobaltatom Co(6) ist Co(1) über die Carboxylatgruppe O(5) – C(4) – O(4) verbrückt. Zum Cobaltatom Co(7) ist Co(1) über die Carboxylatgruppe O(28) – C(28) – O(29) verbrückt. Zum Cobaltatom Co(8) ist Co(1) über die Carboxylatgruppe O(34) – C(34) – O(35) verbrückt. Das Cobaltatom Co(2) ist zum Cobaltatom Co(3) über die Sauerstoffatome O(3), O(7) und O(13) verknüpft (Abb. 3.10). Der Abstand der beiden Cobaltatome beträgt 2.863 Å und ist damit sehr kurz. Das Cobaltatom Co(2) ist zum Cobaltatom Co(4) zum einen über die Carboxylatgruppe O(32) – C(32) – O(31) verbrückt, zum anderen über die Sauerstoffatome O(19) und O(23) verknüpft (Abb. 3.10 und 3.11). Der Abstand der beiden Cobaltatome beträgt 3.132 Å. Weiterhin ist das Cobaltatom Co(2) zum Cobaltatom Co(5) über die Carboxylatgruppe O(7) – C(7) – O(8) verbrückt (Abb. 3.11). Zu den Cobaltatomen Co(6) und Co(7) ist Co(2) über das Oxidion O(3) verknüpft. Außerdem ist es zum Co(6)-Atom über die Carboxylatgruppe O(19) – C(19) – O(2) und zum Co(7)-Atom über die Carboxylatgruppe O(22) – C(22) – O(23) verbrückt (Abb. 3.11). Zum Co(8)-Atom ist Co(2) über die Carboxylatgruppe O(13) – C(13) – O(14) verbrückt. Das Co(3)-Atom ist zu den Cobaltatomen Co(5) und Co(8) über das Oxidion

O(6) und zu den Cobaltatomen Co(6) und Co(7) über das Oxidion O(3) verknüpft. Weiterhin ist es zu den Atomen Co(5) über die Carboxylatgruppe O(7) – C(7) – O(8), Co(6) über die Carboxylatgruppe O(4) – C(4) – O(5), Co(7) über die Carboxylatgruppe O(28) – C(28) – O(29) und Co(8) über die Carboxylatgruppe O(13) – C(13) – O(14) verbrückt. Das Cobaltatom Co(4) ist über die Carboxylatgruppe O(10) – C(10) – O(11) zum Co(5)-Atom, über die Carboxylatgruppe O(19) – C(19) – O(20) zum Co(6)-Atom, über die Carboxylatgruppe O(22) – C(22) – O(23) zum Co(7)-Atom und über die Carboxylatgruppe O(34) – C(34) – O(35) zum Co(8)-Atom verbrückt. Das Cobaltatom Co(5) ist zum Co(8)-Atom über die Carboxylatgruppe O(25) – C(25) – O(26) verbrückt. Das Cobaltatom Co(6) ist zum Co(7)-Atom über die Carboxylatgruppe O(1) – C(1) – O(2) verbrückt.

Somit ergibt sich eine Strukturbeschreibung über die Co-O-Polyederdarstellung. Das Co(3)-O₆-Oktaeder ist sowohl zum Co(1)-O₆-Oktaeder als auch zum Co(2)-O₆-Oktaeder flächenverknüpft. Das Co(1)-O₆-Oktaeder ist zum Co(4)-O₆-Oktaeder kantenverknüpft, während der Co(2)-O₆-Oktaeder zum Co(4¹)-O₆-Oktaeder kantenverknüpft ist. Diese Kette von Oktaedern ist terminal über das Oxidion O(3) mit den Co(6)-O₄ und Co(7)-O₄-Tetraedern und über das Oxidion O(6) ebenfalls terminal mit den Co(5)-O₄ und Co(8)-O₄-Tetraedern eckenverknüpft. Hierbei ergibt sich eine eindimensionale Kette entlang der kristallographischen a-Achse (Abb. 3.12, 3.13, 3.14).

Die zweite Kette enthält fünf kristallographisch unabhängige Cobaltatome (Abb. 3.15). Das Cobaltatom Co(9) ist von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.16). Die Sauerstoffatome O(46), O(49) und O(53) gehören zu den Propionatgruppen, das Sauerstoffatom O(39) hingegen ist ein Oxidion, welches noch von von den Cobaltatomen Co(10), Co(11) und Co(12) umgeben ist (Abb. 3.16). Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(9) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.907 Å und 2.000 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff liegen im Bereich von 103.9° und 111.8°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(9) als sehr stark verzerrter Tetraeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(10) ist von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.17). Die Sauerstoffatome O(38), O(44) und O(52) gehören zu den Propionatgruppen, das Sauerstoffatom O(39) hingegen ist das Oxidion. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(10) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.918 Å und 1.994 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff liegen im Bereich von 103.3° und 116.5°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(10) als sehr stark verzerrtes Tetraeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(11) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.17). Die Sauerstoffatome O(37), O(40), O(43), O(47) und O(50) gehören zu den Propionatgruppen, das Sauerstoffatom O(39) hingegen ist das Oxidion. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(11) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.979 Å und 2.239 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(40) - Co(11) – O(39) 159.9°, O(43) - Co(11) – O(37) 177.0° und für O(47) - Co(11) – O(50) 177.4°. Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 77.6° und 102.3°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(11) als stark verzerrter Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(12) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.18). Die Sauerstoffatome O(43), O(43^I), O(47) und O(47^I) gehören zu den Propionatgruppen, die Sauerstoffatome O(39) und O(39^I) hingegen sind Oxidionen. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(12) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 2.006 Å und 2.139 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(39) - Co(12) – O(39^{II}), O(43) - Co(12) – O(43^{II}) und für O(47) - Co(12) – O(47^{II}) betragen aufgrund der speziellen Lage von Co(12) auf einem Symmetriezentrum jeweils 180.0°. Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 79.1° und 97.4°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(12) als verzerrter Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(13) ist von sechs Sauerstoffatomen O(37), O(37^I), O(41), O(41^I), O(50) und O(50^I) der Propionatgruppen umgeben (Abb. 3.19). Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(13) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.985 Å und 2.219 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(41) - Co(13) – O(41^{III}), O(37) - Co(13) – O(37^{III}) und für O(50) - Co(13) – O(50^{III}) betragen

aufgrund der speziellen Lage von Co(13) auf einem Symmetriezentrum jeweils 180.0° . Die übrigen Winkel liegen im Bereich von 78.0° und 102.0° . Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(13) als sehr stark verzerrtes Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(9) ist über das Oxidion O(39) zu den Cobaltatomen Co(10), Co(11) und Co(12) verknüpft (Abb. 3.19). Weiterhin ist es über die Carboxylatgruppe O(52) – C(52) – O(53) zum Co(10)-Atom, über die Carboxylatgruppen O(49) – C(49) – C(50) und O(46) – C(46) – O(47) zum Co(11)-Atom, über die Carboxylatgruppe O(46) – C(46) – O(47) zum Co(12)-Atom verbrückt. Das Cobaltatom Co(10) ist über die Carboxylatgruppe O(46) – C(46) – O(47) zum Co(11)-Atom, über die Carboxylatgruppe O(46) – C(46) – O(47) zum Co(12)-Atom und über die Carboxylatgruppe O(37) – C(37) – O(38) zum Co(13)-Atom verbrückt. Das Cobaltatom Co(11) ist sowohl über die Sauerstoffatome O(39) und O(47) als auch über die Carboxylatgruppe O(43) – C(43) – O(44) zum Co(12)-Atom verknüpft. Weiterhin ist das Co(11) sowohl über die Sauerstoffatome O(37), O(39) und O(50), als auch über die Carboxylatgruppe O(40) – C(40) – O(41) zum Co(13) verknüpft.

Somit ergibt sich eine Strukturbeschreibung über die Co-O-Polyederdarstellung. Das Co(13)-O₆-Oktaeder ist sowohl zum Co(11)-O₆-Oktaeder als auch zum Co(11¹)-O₆-Oktaeder flächenverknüpft. Der Abstand der Atome Co(11) und Co(13) beträgt 2.847 \AA . Der Co(11)-O₆-Oktaeder ist zum Co(12)-O₆-Oktaeder genauso wie der Co(11¹)-O₆-Oktaeder zum Co(12¹)-O₆-Oktaeder kantenverknüpft. Der Abstand der beiden Cobaltatome Co(11) und Co(12) beträgt 3.150 \AA . Diese Kette von Oktaedern ist terminal über das Oxidion O(39) mit den Co(9)-O₄ und Co(10)-O₄-Tetraedern eckenverknüpft (Abb. 3.20). Hierbei ergibt sich eine eindimensionale Kette entlang der kristallographischen a-Achse (Abb. 3.21 und 3.22). Beide Stränge liegen entlang der a-Achse sind aber gegeneinander verdrillt (Abb. 3.23, 3.24, 3.25, 3.26, 3.27 und 3.28). Außerdem hat der zweite Strang eine höhere Symmetrie. Das geht aus den zwei Cobaltatomen Co(12) und Co(13) hervor, die sich auf speziellen Lagen befinden. Die Abstände der C – C – Bindungen in den Propionatgruppen liegen zwischen 1.46 \AA und 1.53 \AA , die C – C – C –

Winkel der Kohlenstoffatome in den Propionatgruppen betragen zwischen 107° und 123° und liegen im Bereich, der für Alkylgruppen üblich ist.

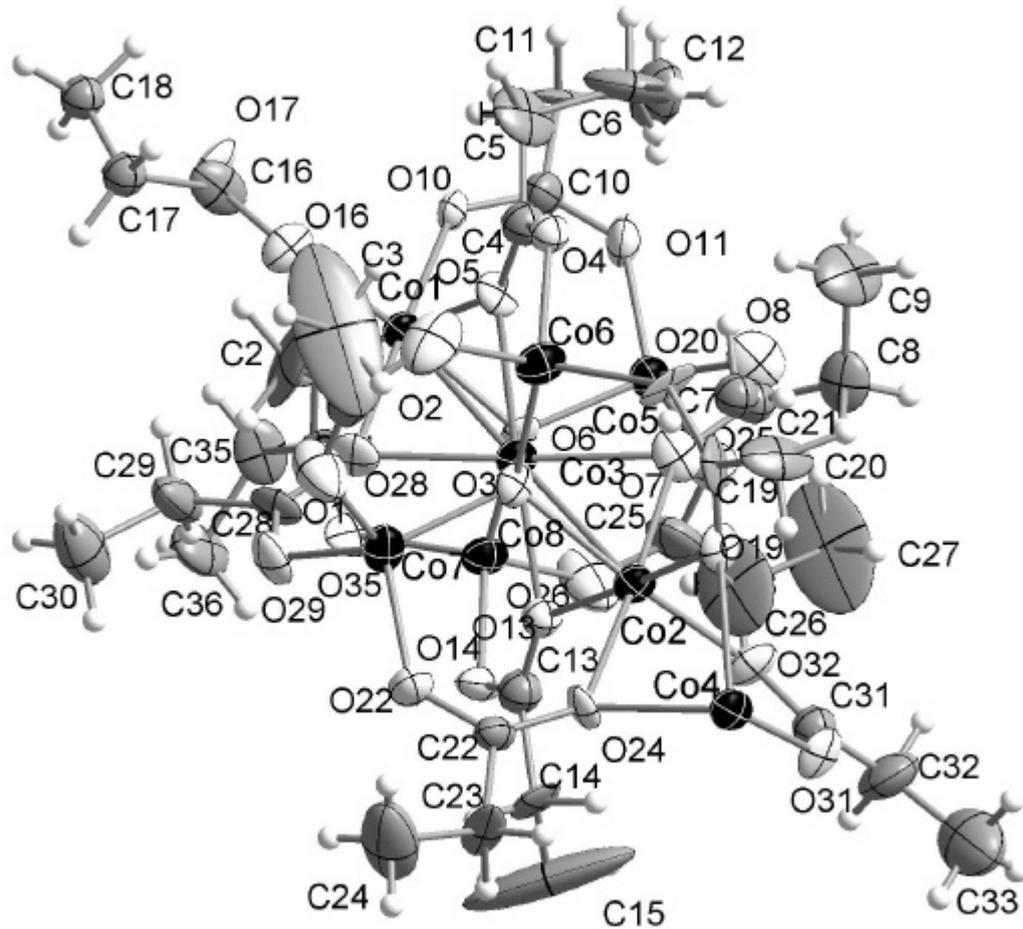


Abb 3.4: Asymmetrische Einheit des ersten Stranges in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert

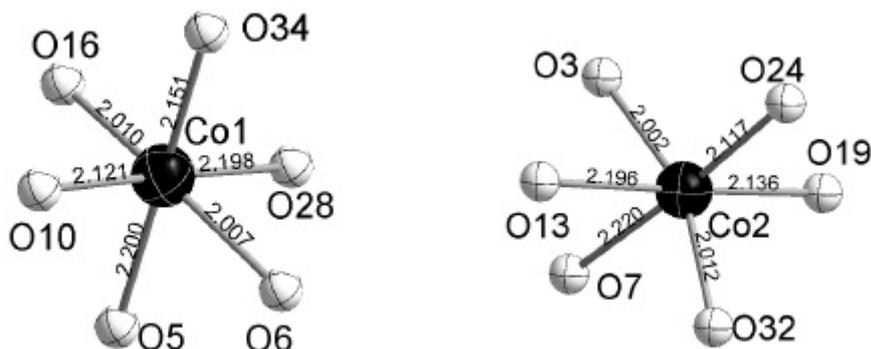


Abb. 3.5: Links das Co(1)-Atom rechts das Co(2)-Atom jeweils oktaedrisch von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

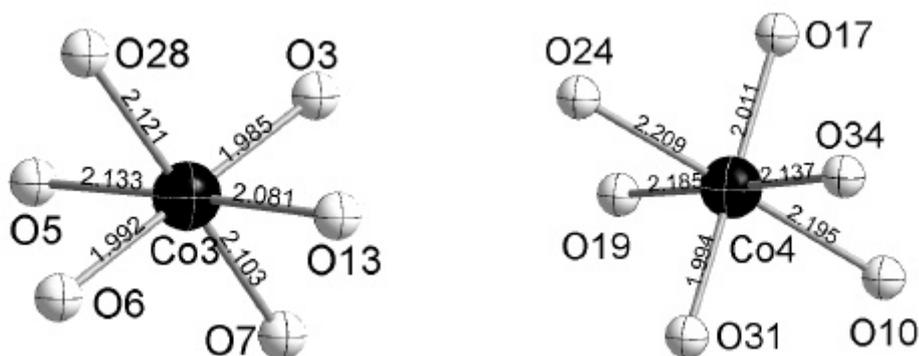


Abb. 3.6: Links das Co(3)-Atom rechts das Co(4)-Atom jeweils oktaedrisch von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

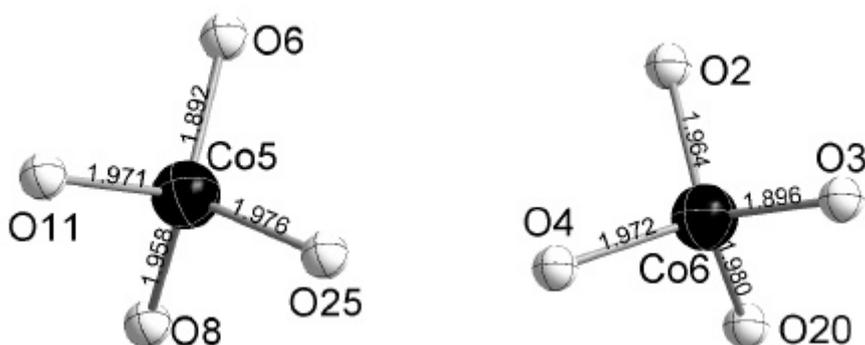


Abb. 3.7: Links das Co(5)-Atom rechts das Co(6)-Atom jeweils tetraedrisch von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

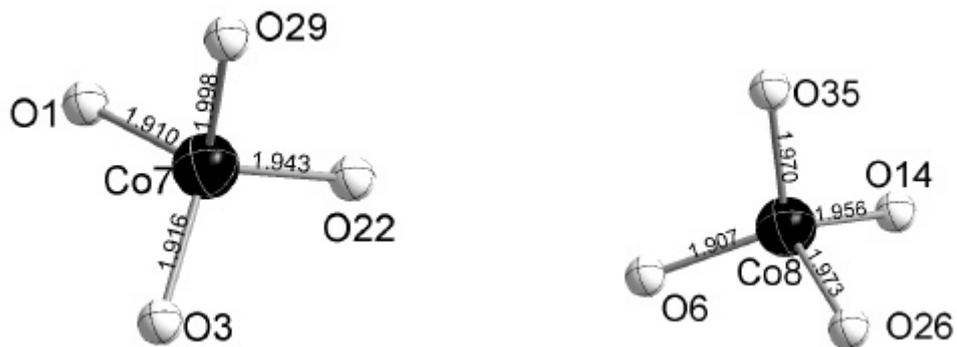


Abb. 3.8: Links das Co(7)-Atom rechts das Co(8)-Atom jeweils tetraedrisch von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

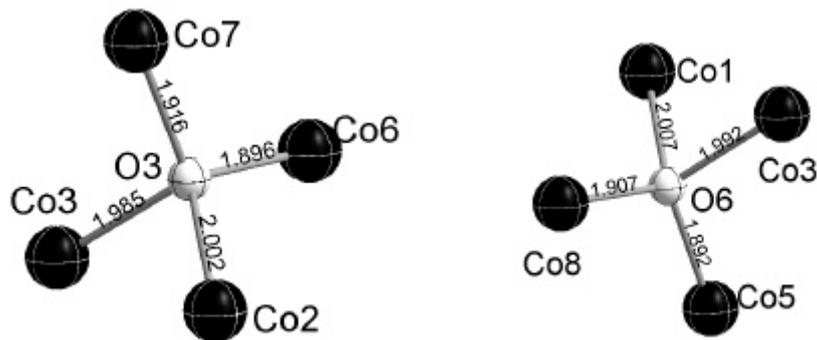


Abb. 3.9: Das O(3)-Atom links und das O(6)-Atom rechts sind jeweils tetraedrisch von Cobaltatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

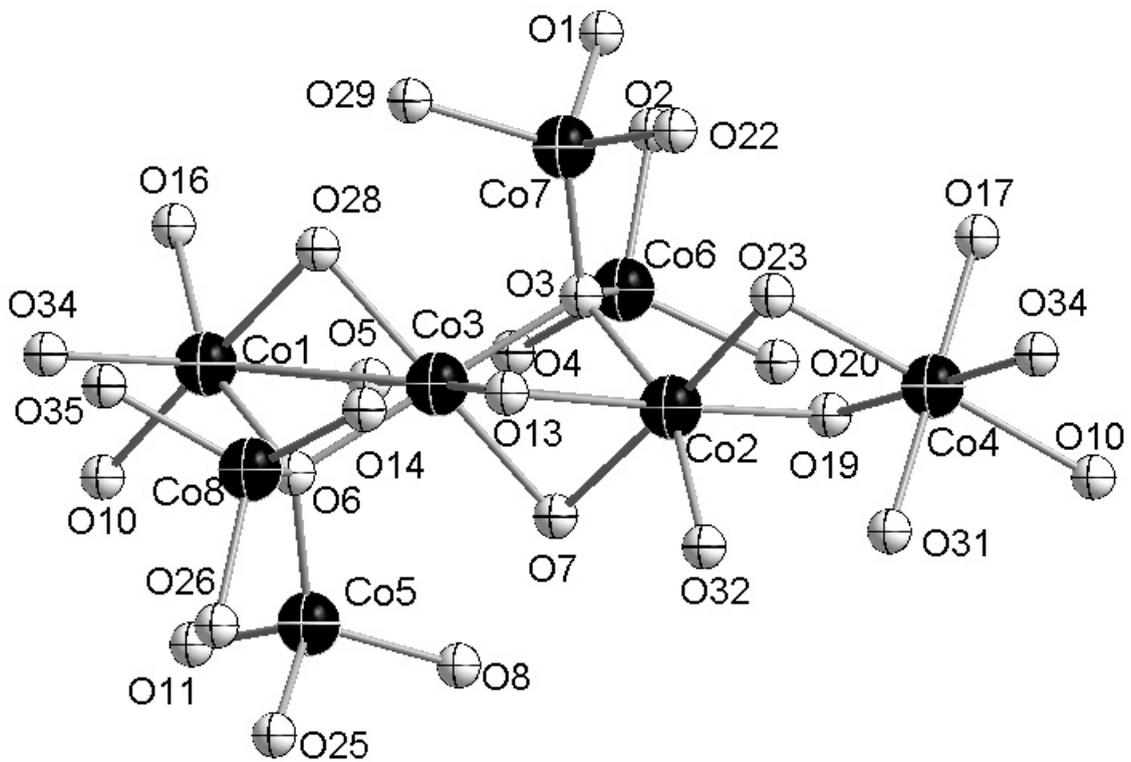


Abb. 3.10: Die Cobalt- und Sauerstoffatome des ersten Stranges in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid

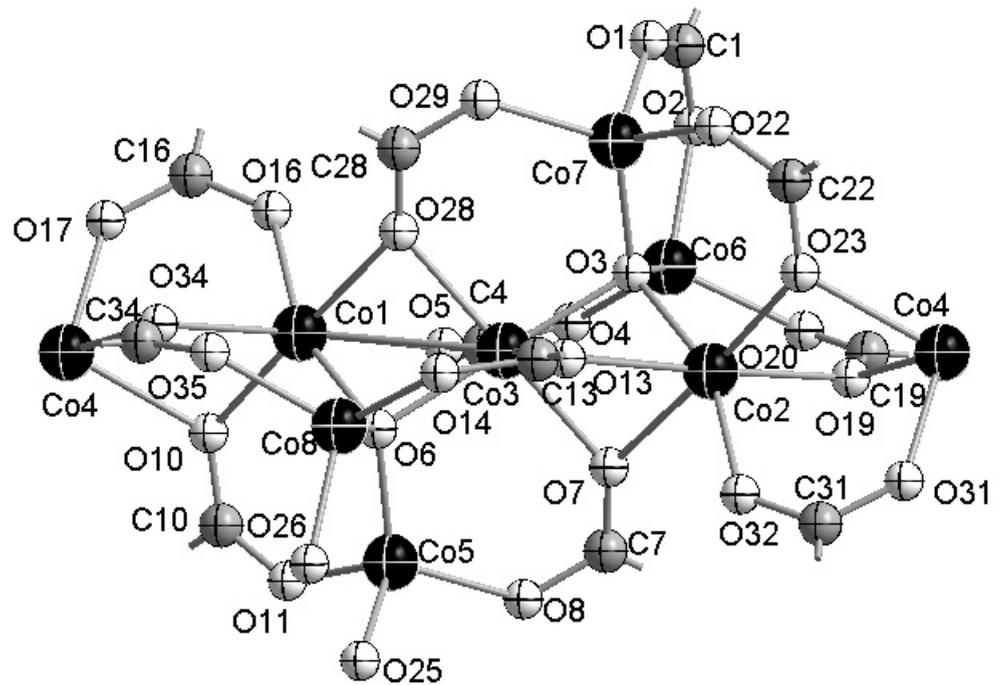


Abb. 3.11: Cobaltatome über die Carboxylatgruppen im ersten Strang in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid verbrückt

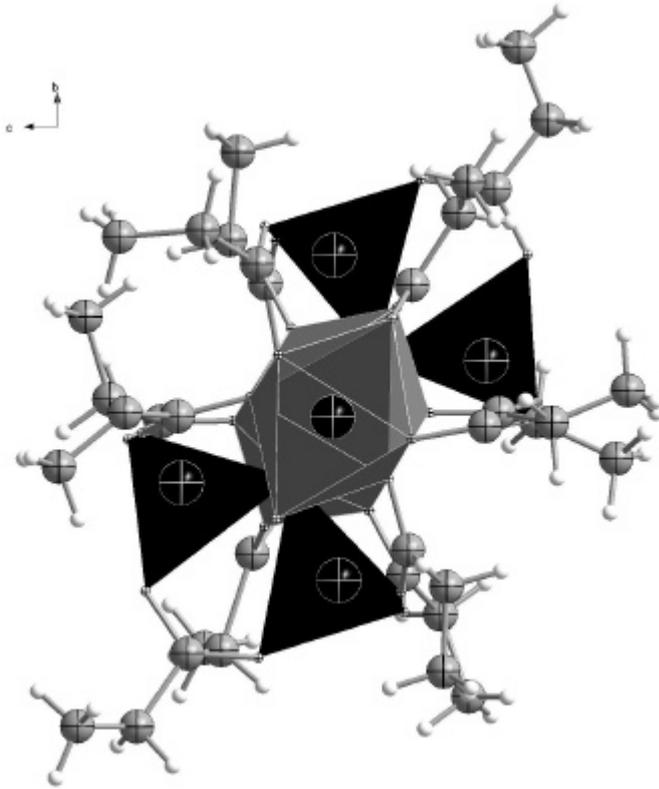


Abb. 3.12: Erster Polyederstrang in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Polyeder der Cobaltatome in tetraedrischer Umgebung sind schwarz, die in oktaedrischer Umgebung sind grau gezeichnet.

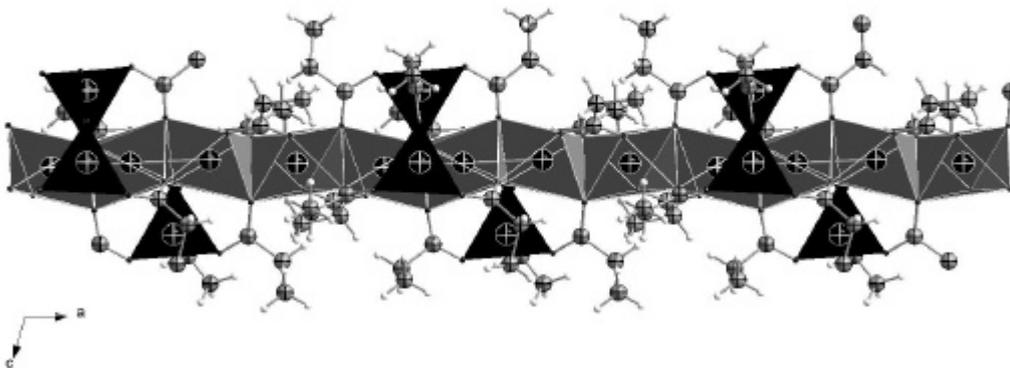


Abb. 3.13: Erster Polyederstrang in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Polyeder der Cobaltatome in tetraedrischer Umgebung sind schwarz, die in oktaedrischer Umgebung sind grau gezeichnet.

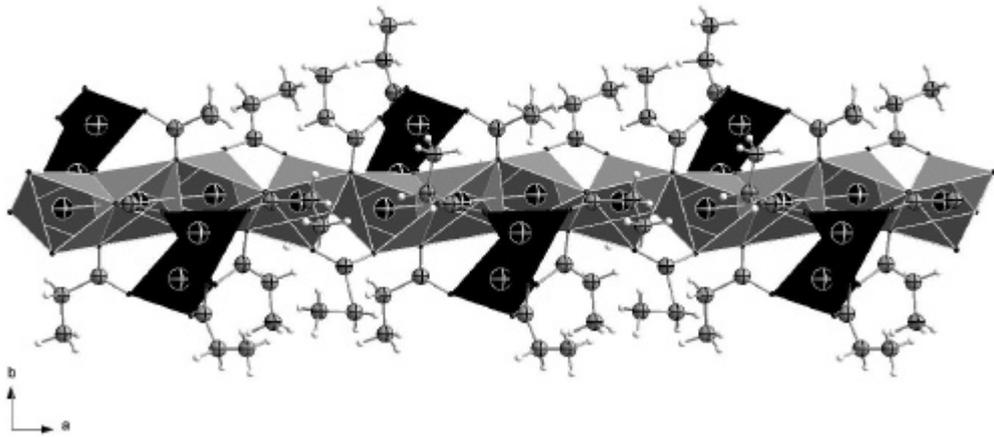


Abb. 3.14: Erster Polyederstrang in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid entlang der kristallographischen c -Achse. Die Polyeder der Cobaltatome in tetraedrischer Umgebung sind schwarz, die in oktaedrischer Umgebung sind grau gezeichnet.

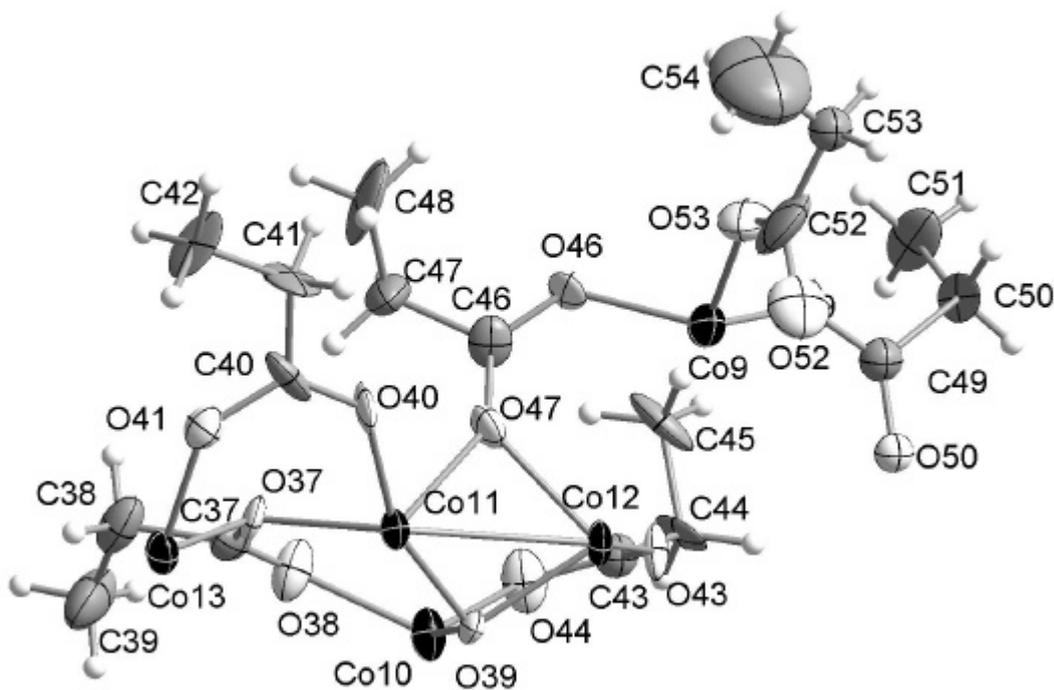


Abb. 3.15: Asymmetrische Einheit des zweiten Stranges in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert

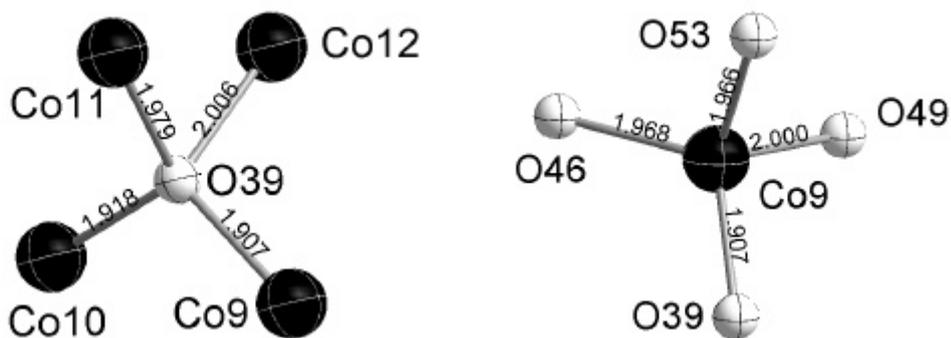


Abb. 3.16: Links das O(39)-Atom tetraedrisch von Cobaltatomen rechts das Co(9)-Atom tetraedrisch von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

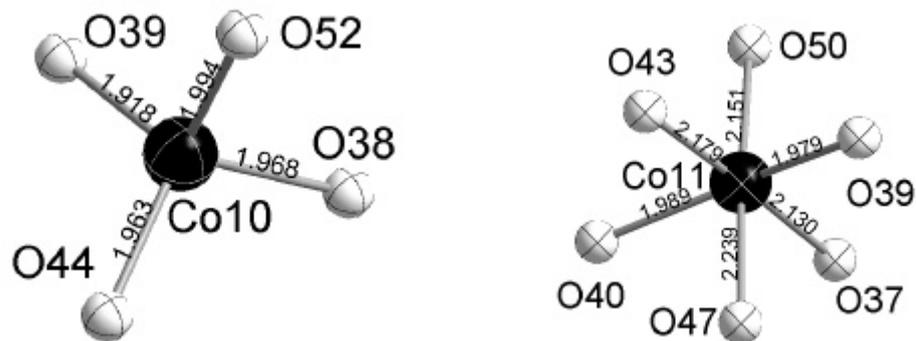


Abb. 3.17: Links das Co(10)-Atom tetraedisch rechts das Co(11)-Atom oktaedrisch von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

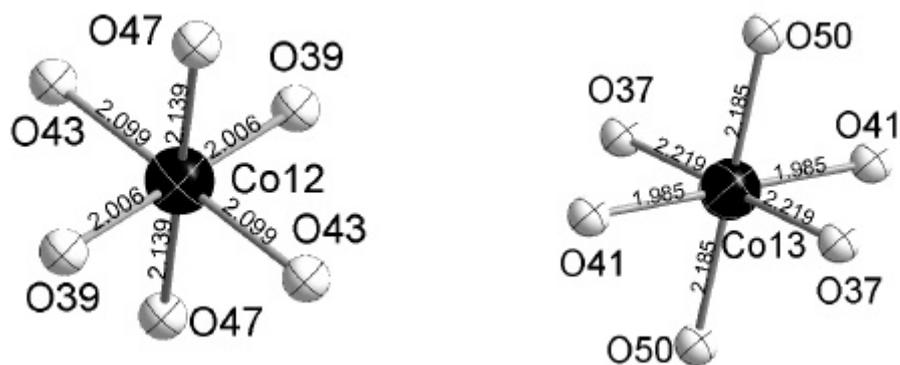


Abb. 3.18: Links das Co(12)-Atom rechts das Co(13)-Atom jeweils oktaedrisch von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

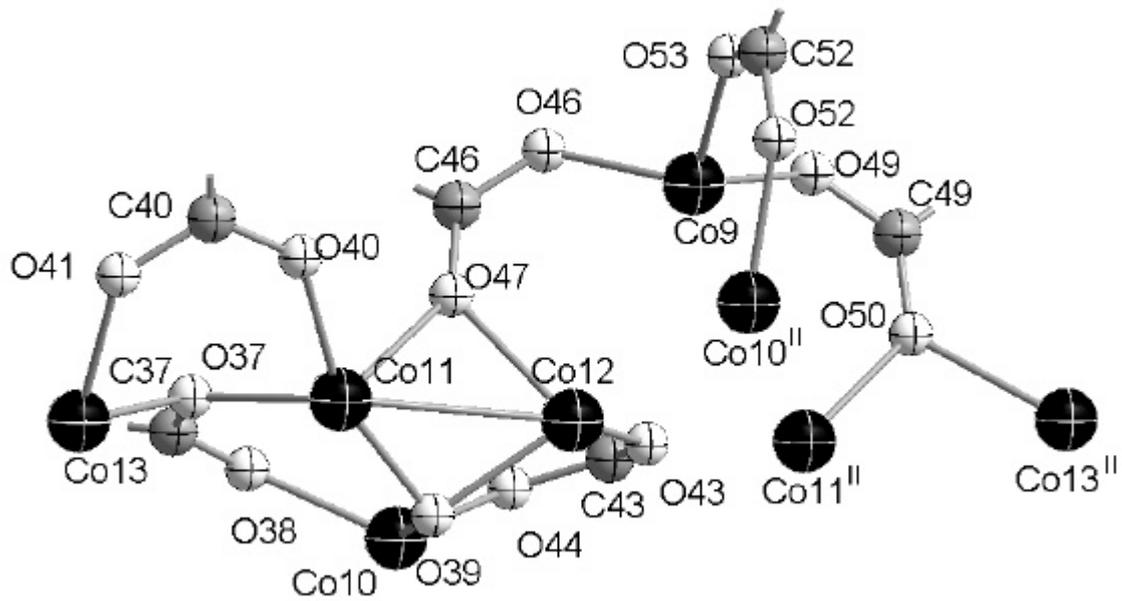


Abb. 3.19: Cobaltatome über die Carboxylatgruppen im zweiten Strang in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid verbrückt.

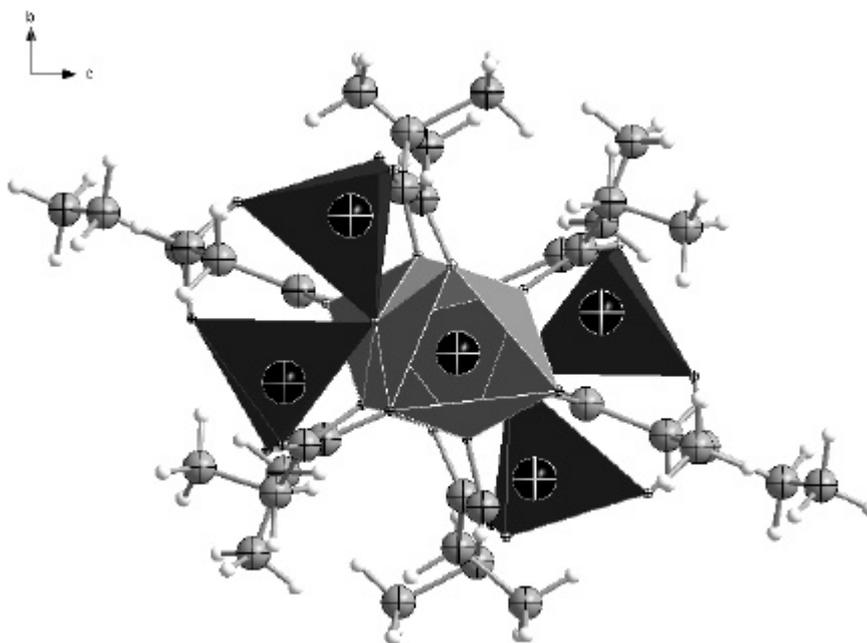


Abb. 3.20: Zweiter Polyederstrang in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. Die Polyeder der Cobaltatome in tetraedrischer Umgebung sind schwarz, die in oktaedrischer Umgebung sind grau gezeichnet.

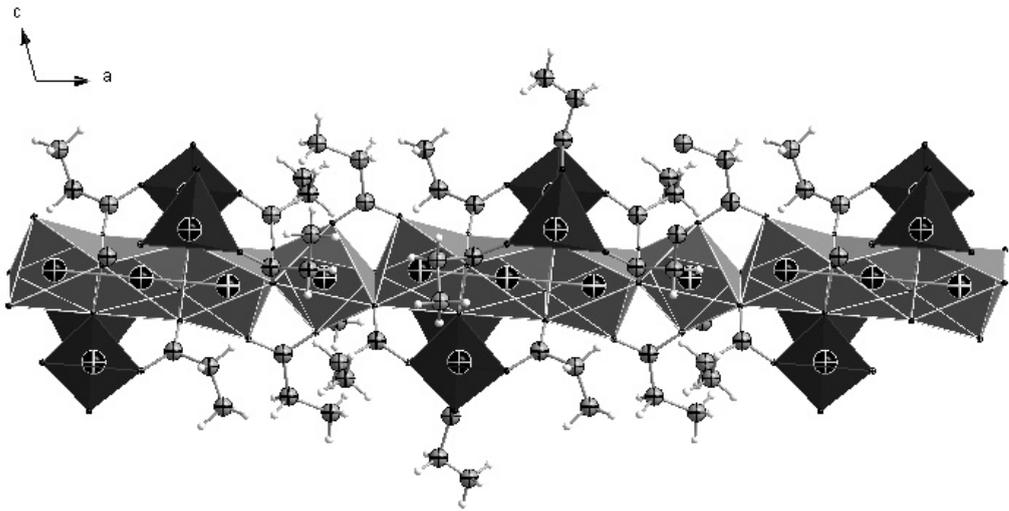


Abb. 3.21: Zweiter Polyederstrang in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse. Die Polyeder der Cobaltatome in tetraedrischer Umgebung sind schwarz, die in oktaedrischer Umgebung sind grau gezeichnet.

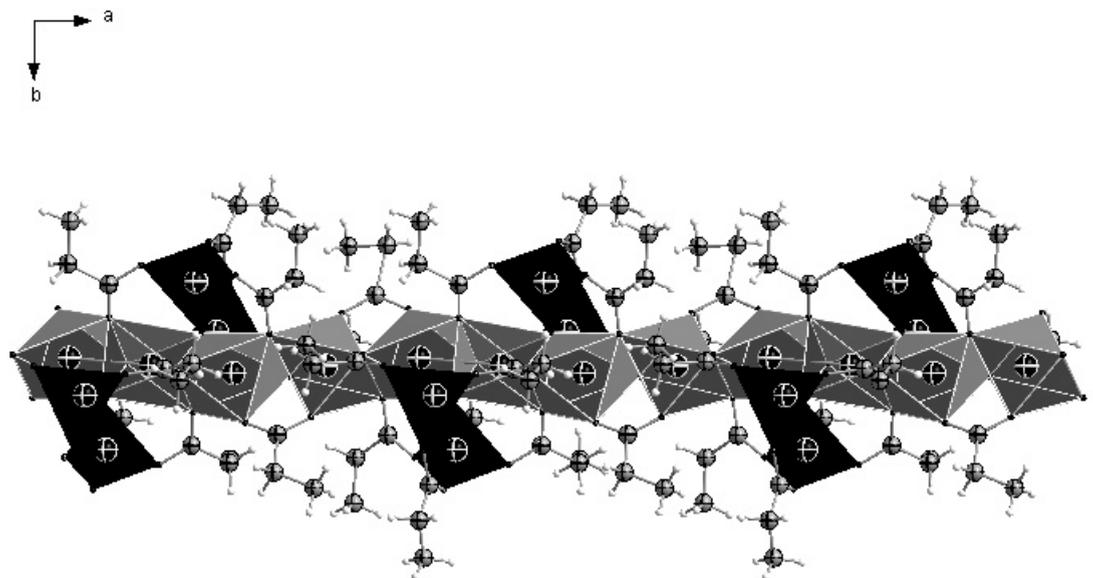


Abb. 3.22: Zweiter Polyederstrang in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. Die Polyeder der Cobaltatome in tetraedrischer Umgebung sind schwarz, die in oktaedrischer Umgebung sind grau.

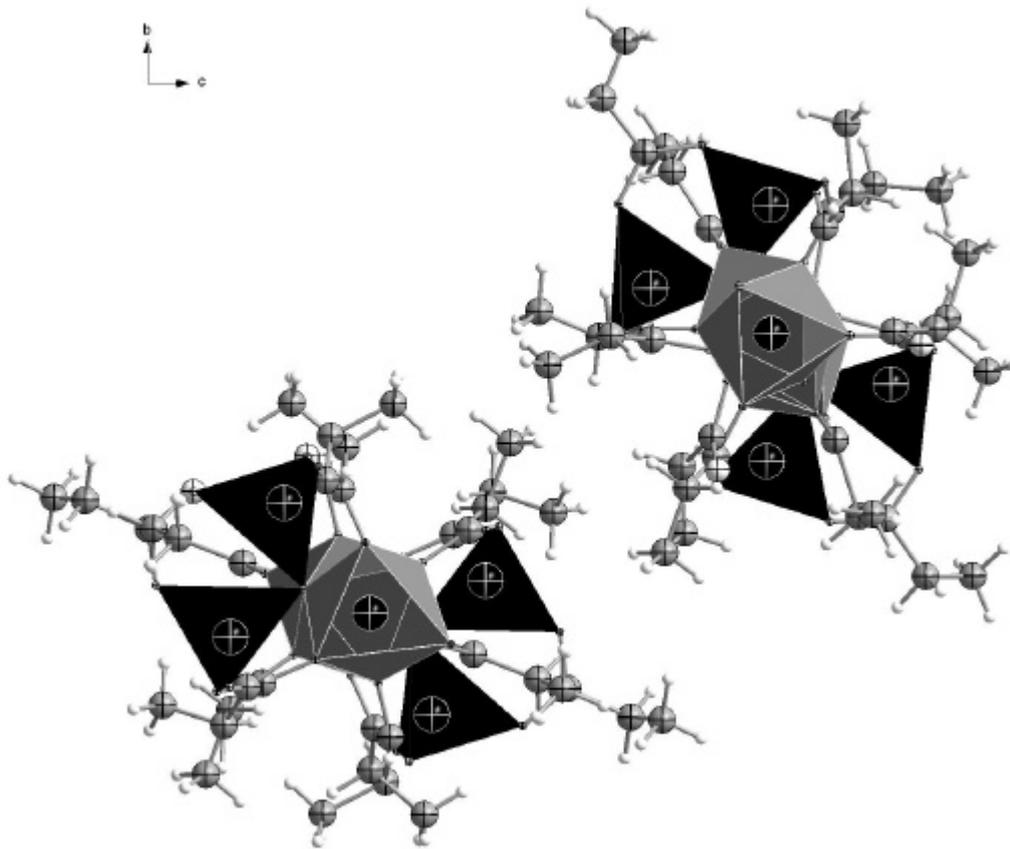


Abb. 3.23: Die beiden Polyederstränge in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. Die Polyeder der Cobaltatome in tetraedrischer Umgebung sind schwarz, die in oktaedrischer Umgebung sind grau gezeichnet.

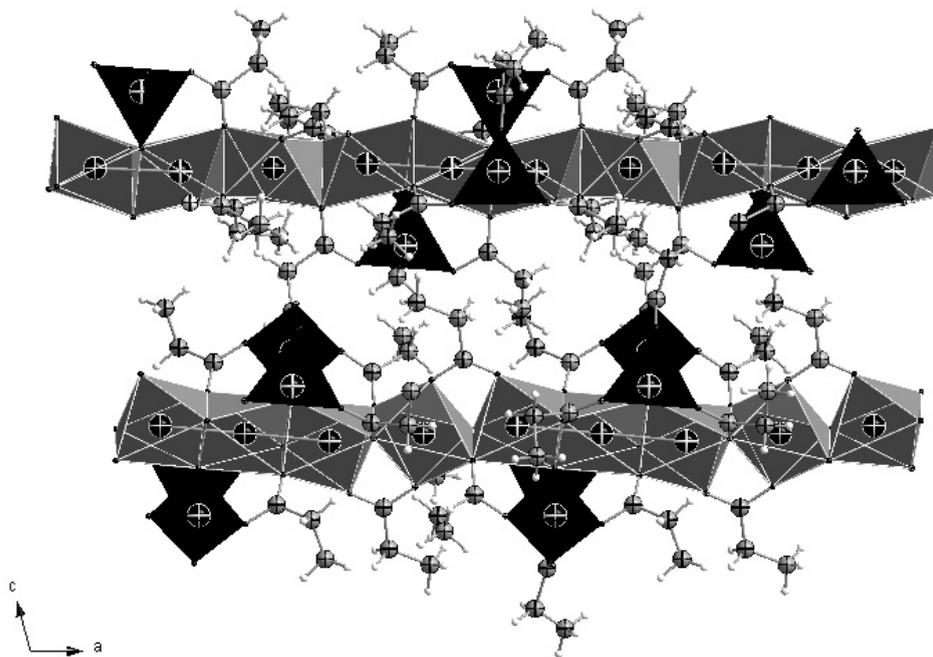


Abb. 3.24: Beide Polyederstränge in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse. Die Polyeder der Cobaltatome in tetraedrischer Umgebung sind schwarz, die in oktaedrischer Umgebung sind grau gezeichnet.

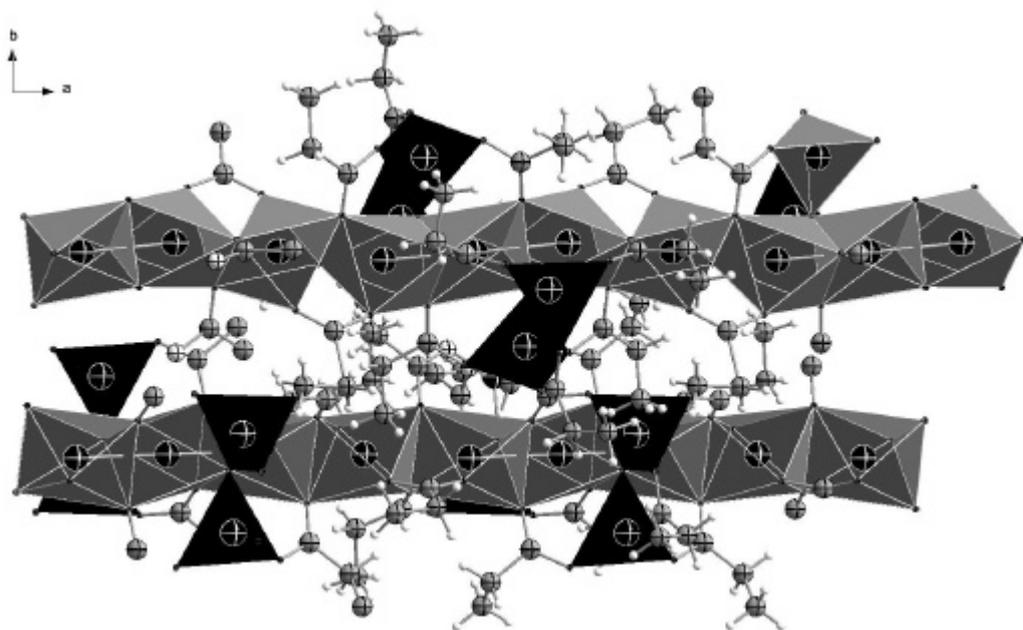


Abb. 3.25: Beide Polyederstränge in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. Die Polyeder der Cobaltatome in tetraedrischer Umgebung sind schwarz, die in oktaedrischer Umgebung sind grau gezeichnet.

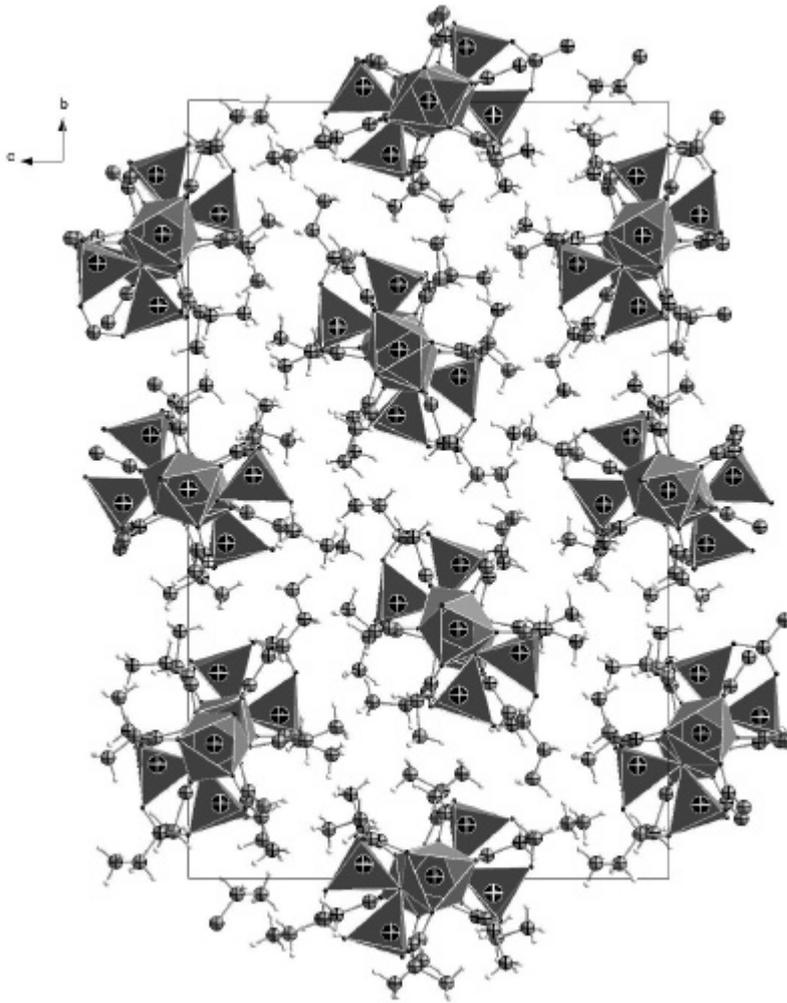


Abb. 3.26: Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid.

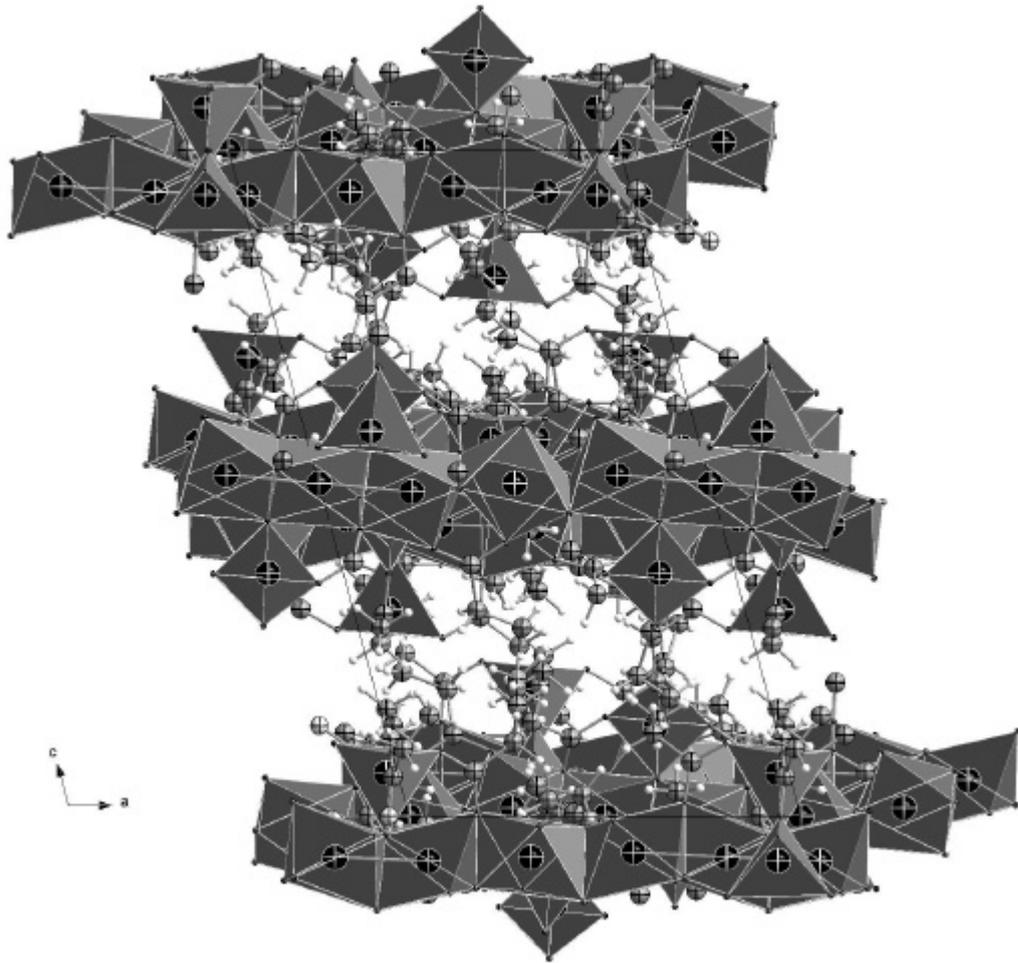


Abb. 3.27: Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid.

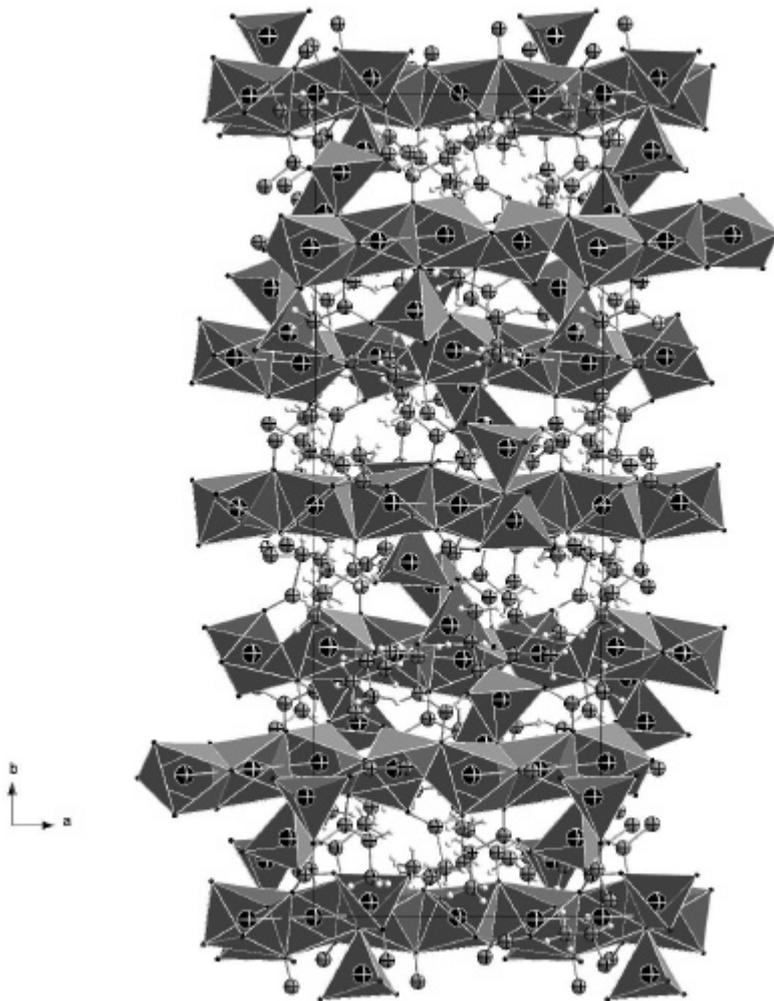


Abb. 3.28: Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid.

3.6 Die Kristallstruktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid

3.6.1 Einkristallstrukturanalyse von Hexacobalt(II)undekakis(propionat)-hydroxid

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.4 \times 0.15 \times 0.2$ mm, dargestellt wie in Kapitel 3.4 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen. Die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine monokline Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 12.134(1)$ Å, $b = 24.574(2)$ Å, $c = 16.852(2)$ Å, $\beta = 108.61(2)^\circ$. Die Zeit für die Aufnahme der Beugungsintensitäten betrug 2 Tage. Der aufgenommene Datensatz umfasste 15205 Reflexe, von denen 8009 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 22.68 %. Eine sinnvolle Lösung der Kristallstruktur gelang in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ (Nr. 14). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang genau. Die Positionen der Kohlenstoffatome waren mit ziemlich großen Fehlern behaftet. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

In Tabelle 3.7 sind die kristallographischen Daten und die Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 3.8, 3.9 und 3.10 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten der anisotropen

Temperaturfaktoren und die Symmetrieoperationen zusammengefasst. In den Tabellen 3.11 und 3.12 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Dabei wurden die Symmetrieoperationen aus Tabelle 3.10 verwendet.

Tab. 3.7: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid

Summenformel	$C_{33}H_{56}Co_6O_{23}$
Raumgruppe, Kristallsystem	$P 2_1/n$, monoklin (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 12.134(2) \text{ \AA}$; $b = 24.574(2) \text{ \AA}$; $c = 16.852(2) \text{ \AA}$; $\beta = 108.613(5)^\circ$
Zellvolumen	$4762.31(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	2.034 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	rosa/Stäbchen
Kristallabmessungen	$0.4 \times 0.15 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messtemperatur	295 K
Messbereich	$2\theta \text{ max} = 54,99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	15205
Zahl der unabhängigen Reflexe	8009
R_{int}	22.68 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	8009
Zahl der verfeinerten Parameter	559
Verhältnis Reflexe/Parameter	14.33
Absorptionskoeffizient	3.55 mm^{-1}

Gütefaktoren:

$R(F)$ für Reflexe mit $F_0 > 4s(F_0)$	6.73 %
$R(F)$ für alle Reflexe	26.92 %
$wR(F^2)$	18.73 %
Goof	0.86
max./min. Restelektronendichte	0.42/-0.42 e/Å ³

Tab. 3.8: Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid.

Atome	x	y	z
Co(1)	0.9235(3)	0.1233(1)	0.3004(2)
Co(2)	0.8040(3)	-0.1925(1)	0.4054(2)
Co(3)	0.8832(3)	0.1995(1)	0.1397(2)
Co(4)	0.8182(3)	-0.1338(1)	0.5716(2)
Co(5)	0.7098(3)	-0.0752(1)	0.3590(2)
Co(6)	0.8386(3)	-0.0050(1)	0.2549(2)
O(1)	0.812(1)	0.0015(6)	0.3671(8)
O(2)	0.846(1)	0.0919(5)	0.3795(8)
O(3)	0.831(1)	-0.1136(5)	0.4570(8)
O(4)	0.648(2)	-0.1595(5)	0.3333(8)
O(5)	0.968(1)	0.2690(6)	0.1988(9)
O(7)	0.857(2)	0.0686(5)	0.2015(8)
O(8)	0.833(1)	0.1234(5)	0.0908(8)
O(10)	1.010(1)	0.1592(5)	0.2285(8)
O(11)	0.805(1)	-0.1617(5)	0.6829(8)
O(13)	1.067(1)	0.0705(5)	0.3518(8)
O(14)	1.011(1)	-0.0089(5)	0.2886(8)
O(16)	0.959(2)	-0.2192(5)	0.4824(9)
O(17)	1.017(1)	0.1714(5)	0.3993(9)
O(19)	0.892(2)	0.2245(5)	0.3274(9)
O(20)	0.728(1)	-0.2046(5)	0.5037(8)
O(22)	0.587(2)	-0.0416(6)	0.2609(9)
O(23)	0.680(2)	-0.0042(7)	0.175(1)
O(25)	0.772(2)	-0.2714(5)	0.3579(9)

O(26)	0.773(2)	0.1690(6)	0.2427(9)
O(28)	0.821(1)	-0.0853(5)	0.2872(9)
O(29)	0.877(1)	-0.1741(5)	0.3112(9)
O(31)	0.595(2)	-0.0618(5)	0.421(1)
O(32)	0.667(2)	-0.0937(5)	0.5516(9)
C(1)	0.829(2)	0.0466(9)	0.407(2)
C(2)	0.834(2)	0.0433(7)	0.498(2)
C(3)	0.849(2)	0.0961(8)	0.544(2)
C(4)	0.550(2)	-0.1811(8)	0.298(2)
C(5)	0.450(2)	-0.1453(9)	0.246(2)
C(6)	0.345(3)	-0.172(2)	0.199(3)
C(7)	0.842(2)	0.0783(7)	0.128(2)
C(8)	0.833(2)	0.0283(7)	0.069(2)
C(9)	0.853(2)	0.0371(5)	-0.0151(9)
C(10)	1.119(2)	0.1702(5)	0.2436(9)
C(11)	1.170(2)	0.1861(5)	0.1768(9)
C(12)	1.174(3)	0.141(1)	0.117(2)
C(13)	1.086(2)	0.0273(8)	0.317(2)
C(14)	1.207(2)	0.0180(7)	0.308(2)
C(15)	1.217(2)	-0.0280(8)	0.252(2)
C(16)	1.009(2)	-0.2070(8)	0.557(2)
C(17)	1.212(2)	-0.2382(8)	0.597(2)
C(18)	1.149(3)	-0.0285(1)	0.544(2)
C(19)	0.648(2)	-0.2338(9)	0.510(2)
C(20)	0.586(2)	-0.2179(7)	0.573(2)
C(21)	0.455(2)	-0.228(1)	0.538(2)
C(22)	0.593(3)	-0.015(1)	0.196(2)
C(23)	0.468(3)	-0.006(2)	0.131(2)
C(24)	0.469(3)	0.044(2)	0.085(3)
C(25)	0.800(3)	-0.3017(7)	0.307(2)
C(26)	0.926(2)	-0.2991(9)	0.311(2)
C(27)	0.958(3)	-0.337(2)	0.252(2)
C(28)	0.873(2)	-0.1279(9)	0.273(2)
C(29)	0.927(2)	-0.1279(8)	0.205(2)
C(30)	1.009(3)	-0.1734(9)	0.205(2)
C(31)	0.588(2)	-0.0761(8)	0.490(2)
C(32)	0.470(2)	-0.0708(8)	0.505(2)
C(33)	0.475(2)	-0.0706(9)	0.593(2)

Tab. 3.9: Koeffizienten U^{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren der Atome in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co(1)	0.045(2)	0.030(2)	0.035(2)	0.002(2)	0.012(2)	-0.001(2)	0.0370(8)
Co(2)	0.047(2)	0.027(2)	0.044(2)	-0.006(2)	0.009(2)	-0.002(2)	0.0402(8)
Co(3)	0.050(2)	0.032(2)	0.053(3)	0.012(2)	0.011(2)	0.006(2)	0.0460(9)
Co(4)	0.043(2)	0.032(2)	0.039(2)	-0.005(2)	0.010(2)	-0.001(2)	0.0389(8)

Co(5)	0.051(2)	0.029(2)	0.044(2)	0.001(2)	0.015(2)	0.000(2)	0.0414(8)
Co(6)	0.054(2)	0.032(2)	0.041(2)	0.001(2)	0.012(2)	-0.001(2)	0.0431(8)
O(1)	0.06(1)	0.030(7)	0.039(9)	0.002(7)	0.021(8)	-0.014(7)	0.042(4)
O(2)	0.04(1)	0.039(8)	0.039(9)	0.009(7)	0.021(8)	0.002(7)	0.037(4)
O(3)	0.034(9)	0.036(7)	0.05(1)	-0.005(7)	0.018(8)	-0.010(7)	0.040(4)
O(4)	0.04(1)	0.041(8)	0.04(1)	-0.014(7)	0.010(8)	-0.003(7)	0.042(4)
O(5)	0.04(1)	0.046(9)	0.09(2)	0.004(8)	0.002(9)	0.004(8)	0.064(5)
O(7)	0.06(2)	0.027(7)	0.021(9)	0.002(6)	0.008(8)	0.006(7)	0.038(4)
O(8)	0.06(1)	0.045(9)	0.037(9)	0.008(7)	0.020(8)	-0.004(7)	0.045(4)
O(10)	0.032(9)	0.039(7)	0.05(1)	0.005(7)	0.007(9)	-0.008(7)	0.041(4)
O(11)	0.05(1)	0.045(8)	0.03(1)	0.006(7)	0.007(8)	-0.009(7)	0.043(4)
O(13)	0.045(9)	0.028(7)	0.037(9)	-0.004(7)	0.010(8)	0.001(7)	0.038(4)
O(14)	0.041(9)	0.036(7)	0.044(9)	-0.003(7)	0.001(8)	-0.004(7)	0.043(4)
O(16)	0.05(1)	0.036(7)	0.06(1)	-0.021(7)	0.005(9)	0.003(7)	0.049(4)
O(17)	0.05(1)	0.027(7)	0.05(1)	-0.014(7)	0.016(8)	0.006(7)	0.043(4)
O(19)	0.07(2)	0.040(8)	0.07(2)	0.025(8)	0.045(9)	0.026(8)	0.056(5)
O(20)	0.027(9)	0.035(8)	0.05(1)	-0.010(7)	0.012(8)	0.004(7)	0.038(4)
O(22)	0.06(1)	0.062(9)	0.03(1)	0.006(8)	0.006(9)	-0.008(8)	0.055(4)
O(23)	0.04(1)	0.10(2)	0.06(2)	0.019(9)	0.005(9)	-0.011(9)	0.067(5)
O(25)	0.06(1)	0.040(8)	0.05(1)	-0.006(7)	0.020(9)	0.006(8)	0.049(4)
O(26)	0.08(2)	0.049(9)	0.04(1)	0.002(8)	0.017(9)	0.002(9)	0.058(5)
O(28)	0.06(1)	0.032(8)	0.06(1)	0.010(7)	0.026(9)	-0.001(7)	0.051(4)
O(29)	0.06(1)	0.035(8)	0.06(1)	0.004(7)	0.029(9)	0.002(7)	0.047(4)
O(31)	0.04(1)	0.046(9)	0.06(2)	0.018(8)	0.006(9)	0.009(7)	0.053(5)
O(32)	0.05(1)	0.043(8)	0.06(2)	-0.005(8)	0.015(9)	0.009(7)	0.055(4)
C(1)	0.04(2)	0.05(2)	0.04(2)	0.01(1)	0.00(2)	0.01(1)	0.041(6)
C(2)	0.04(2)	0.05(2)	0.04(2)	-0.02(1)	0.01(2)	0.00(1)	0.043(6)
C(3)	0.11(3)	0.06(2)	0.05(2)	-0.01(2)	0.03(2)	0.01(2)	0.076(8)
C(4)	0.04(2)	0.04(2)	0.06(2)	0.01(2)	0.00(2)	0.00(2)	0.052(7)
C(5)	0.03(2)	0.04(2)	0.27(5)	0.01(2)	0.06(3)	0.01(2)	0.14(2)
C(6)	0.08(3)	0.10(3)	0.29(6)	0.01(3)	-0.02(3)	0.01(2)	0.18(2)
C(7)	0.08(2)	0.01(1)	0.09(2)	0.01(2)	0.04(2)	-0.01(1)	0.057(7)
C(8)	0.07(2)	0.05(2)	0.03(2)	-0.00(1)	0.01(2)	-0.01(2)	0.050(6)
C(9)	0.15(3)	0.07(2)	0.07(3)	-0.02(2)	0.05(2)	-0.02(2)	0.095(9)
C(10)	0.07(2)	0.015(9)	0.03(2)	-0.001(9)	0.03(2)	0.02(1)	0.039(6)
C(11)	0.05(2)	0.06(2)	0.08(2)	-0.001(9)	0.04(2)	0.03(2)	0.039(6)
C(12)	0.16(3)	0.10(2)	0.07(3)	-0.04(2)	0.07(2)	-0.02(2)	0.10(1)
C(13)	0.04(2)	0.04(2)	0.02(2)	0.004(9)	0.00(2)	-0.02(1)	0.038(6)
C(14)	0.03(2)	0.04(1)	0.08(2)	-0.02(1)	0.01(2)	0.01(1)	0.049(7)
C(15)	0.11(3)	0.06(2)	0.07(2)	-0.02(2)	0.05(2)	0.01(2)	0.076(8)
C(16)	0.03(2)	0.03(2)	0.07(2)	0.03(2)	-0.02(2)	-0.02(2)	0.054(8)
C(17)	0.08(2)	0.06(2)	0.04(2)	-0.02(2)	0.01(2)	0.01(2)	0.063(7)
C(18)	0.16(3)	0.13(3)	0.08(3)	-0.07(2)	-0.05(2)	0.07(3)	0.14(2)
C(19)	0.05(2)	0.05(2)	0.05(2)	0.00(2)	0.02(2)	0.00(2)	0.050(7)
C(20)	0.04(2)	0.03(1)	0.09(2)	0.01(1)	0.03(2)	-0.01(1)	0.052(7)
C(21)	0.11(3)	0.09(2)	0.12(3)	-0.04(2)	0.08(3)	-0.01(2)	0.10(1)
C(22)	0.07(2)	0.09(2)	0.02(2)	0.02(2)	-0.02(2)	0.00(2)	0.066(8)
C(23)	0.10(3)	0.31(6)	0.13(4)	0.18(4)	-0.04(3)	0.01(3)	0.20(3)
C(24)	0.12(4)	0.20(5)	0.14(4)	-0.04(3)	-0.01(3)	0.01(3)	0.17(2)
C(25)	0.08(2)	0.01(1)	0.06(2)	-0.01(1)	-0.01(2)	0.00(2)	0.058(8)
C(26)	0.06(2)	0.06(2)	0.11(3)	0.00(2)	0.05(2)	0.01(2)	0.072(8)
C(27)	0.11(3)	0.16(3)	0.08(3)	-0.03(2)	0.05(2)	0.00(3)	0.12(1)

C(28)	0.04(2)	0.05(2)	0.06(2)	-0.02(2)	0.03(2)	-0.03(2)	0.051(6)
C(29)	0.09(2)	0.04(2)	0.05(2)	-0.02(1)	0.04(2)	-0.02(2)	0.056(7)
C(30)	0.27(4)	0.04(2)	0.28(5)	0.03(2)	0.25(4)	0.03(2)	0.16(2)
C(31)	0.04(2)	0.03(1)	0.05(2)	0.00(1)	0.01(2)	0.01(1)	0.041(6)
C(32)	0.04(2)	0.05(2)	0.05(2)	0.01(1)	0.03(2)	0.01(1)	0.044(6)
C(33)	0.08(2)	0.08(2)	0.05(2)0	0.02(2)	0.04(2)	0.03(2)	0.066(7)

Tab. 3.10: Symmetrieoperationen

I	$-x+3/2$	$y-1/2$	$-z+1/2$
II	$-x+2$	$-y$	$-z+1$
III	$-x+3/2$	$y+1/2$	$-z+1$

Tab. 3.11: Interatomare Abstände in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid.

Atom	Abstand [\AA]
Co(1) - O(2)	2.02(2)
Co(1) - O(10)	2.04(2)
Co(1) - O(17)	2.06(2)
Co(1) - O(7)	2.09(2)
Co(1) - O(26)	2.10(2)
Co(1) - O(13)	2.12(2)
Co(2) - O(16)	2.02(2)
Co(2) - O(4)	2.06(2)
Co(2) - O(25)	2.09(2)
Co(2) - O(29)	2.09(2)
Co(2) - O(3)	2.11(1)
Co(2) - O(20)	2.16(2)

Atom	Abstand [\AA]
Co(3) - O(19)	1.94(2)
Co(3) - O(25)	2.02(2)
Co(3) - O(10)	2.03(2)
Co(3) - O(8)	2.06(2)
Co(3) - O(5)	2.08(2)
Co(4) - O(32)	2.01(2)
Co(4) - O(3)	2.05(2)
Co(4) - O(11)	2.05(2)
Co(4) - O(17)	2.11(2)
Co(4) - O(20)	2.18(2)
Co(4) - O(13)	2.21(2)

Atom	Abstand [\AA]
Co(5) - O(22)	2.01(2)
Co(5) - O(31)	2.02(2)
Co(5) - O(3)	2.06(2)
Co(5) - O(28)	2.10(2)
Co(5) - O(4)	2.20(2)
Co(5) - O(1)	2.24(2)
Co(6) - O(23)	1.96(2)
Co(6) - O(14)	1.98(2)
Co(6) - O(1)	2.02(2)
Co(6) - O(7)	2.06(2)
Co(6) - O(28)	2.07(2)

Atome	Abstand [\AA]
C(1) - O(1)	1.28(2)
C(1) - O(2)	1.25(2)
C(4) - O(4)	1.26(3)
C(4) - O(5)	1.25(3)
C(7) - O(7)	1.22(3)
C(7) - O(8)	1.26(2)
C(10) - O(10)	1.30(2)
C(10) - O(11)	1.30(2)
C(13) - O(13)	1.27(2)
C(13) - O(14)	1.26(2)
C(16) - O(16)	1.24(3)
C(16) - O(17)	1.25(3)

Atome	Abstand [\AA]
C(19) - O(19)	1.26(3)
C(19) - O(20)	1.24(3)
C(22) - O(22)	1.30(3)
C(22) - O(23)	1.24(3)
C(25) - O(25)	1.26(3)
C(25) - O(26)	1.25(2)
C(28) - O(28)	1.31(3)
C(28) - O(29)	1.28(3)
C(31) - O(31)	1.25(3)
C(31) - O(32)	1.24(3)

Tab. 3.12: Bindungswinkel in der Struktur von Hexacobalt(II)undekapropionat-Hydroxid.

Atome	Winkel [°]
O(13) – Co(1) - O(26)	174.4(5)
O(13) – Co(1) - O(7)	89.4(5)
O(13) – Co(1) - O(17)	81.5(5)
O(13) – Co(1) - O(10)	89.8(5)
O(13) – Co(1) - O(2)	89.5(5)
O(26) – Co(1) - O(7)	85.3(5)
O(26) – Co(1) - O(17)	103.9(5)
O(26) – Co(1) - O(10)	91.7(5)
O(26) – Co(1) - O(2)	89.4(5)
O(7) – Co(1) - O(17)	169.9(5)
O(7) – Co(1) - O(10)	86.9(5)
O(7) – Co(1) - O(2)	97.9(5)
O(17) – Co(1) - O(10)	88.7(5)
O(17) – Co(1) - O(2)	86.5(6)
O(10) – Co(1) - O(2)	175.2(6)

Atome	Winkel [°]
O(20) – Co(2) - O(3)	81.8(5)
O(20) – Co(2) - O(29)	175.3(5)
O(20) – Co(2) - O(25)	95.3(5)
O(20) – Co(2) - O(4)	88.2(5)
O(20) – Co(2) - O(16)	90.0(5)
O(3) – Co(2) - O(29)	93.7(5)
O(3) – Co(2) - O(25)	177.0(6)
O(3) – Co(2) - O(4)	82.7(5)
O(3) – Co(2) - O(16)	92.5(5)
O(29) – Co(2) - O(25)	89.2(5)
O(29) – Co(2) - O(4)	90.1(6)
O(29) – Co(2) - O(16)	91.3(5)
O(25) – Co(2) - O(4)	96.5(5)
O(25) – Co(2) - O(16)	88.2(5)
O(4) – Co(2) - O(16)	175.1(5)

Atome	Winkel [°]
O(5) – Co(3) - O(8)	168.1(6)
O(5) – Co(3) - O(10)	84.5(5)
O(5) – Co(3) - O(25)	91.3(5)
O(5) – Co(3) - O(19)	91.0(6)
O(8) – Co(3) - O(10)	84.9(5)
O(8) – Co(3) - O(25)	99.7(5)
O(8) – Co(3) - O(19)	90.8(5)
O(10) – Co(3) - O(25)	130.4(6)
O(10) – Co(3) - O(19)	125.8(6)
O(25) – Co(3) - O(19)	103.6(6)

Atome	Winkel [°]
O(13) – Co(4) - O(20)	171.1(5)
O(13) – Co(4) - O(17)	78.3(5)
O(13) – Co(4) - O(11)	85.5(5)
O(13) – Co(4) - O(3)	99.1(5)
O(13) – Co(4) - O(32)	97.2(5)
O(20) – Co(4) - O(17)	93.0(5)
O(20) – Co(4) - O(11)	92.2(5)
O(20) – Co(4) - O(3)	82.8(5)
O(20) – Co(4) - O(32)	91.4(5)
O(17) – Co(4) - O(11)	89.2(5)
O(17) – Co(4) - O(3)	88.5(5)
O(17) – Co(4) - O(32)	175.3(6)
O(11) – Co(4) - O(3)	174.4(5)
O(11) – Co(4) - O(32)	89.0(6)
O(3) – Co(4) - O(32)	93.6(6)

Atome	Winkel [°]
O(1) – Co(5) - O(4)	162.6(5)
O(1) – Co(5) - O(28)	71.8(5)
O(1) – Co(5) - O(3)	95.7(5)
O(1) – Co(5) - O(31)	106.9(5)
O(1) – Co(5) - O(22)	87.4(5)
O(4) – Co(5) - O(28)	91.0(5)
O(4) – Co(5) - O(3)	80.6(5)
O(4) – Co(5) - O(31)	90.5(5)
O(4) – Co(5) - O(22)	96.2(5)
O(28) – Co(5) - O(3)	89.0(5)
O(28) – Co(5) - O(31)	88.5(5)
O(28) – Co(5) - O(22)	175.3(6)
O(3) – Co(5) - O(31)	174.4(5)
O(3) – Co(5) - O(22)	89.0(6)
O(31) – Co(5) - O(22)	93.6(6)

Atome	Winkel [°]
O(28) – Co(6) - O(7)	169.0(6)
O(28) – Co(6) - O(1)	76.8(5)
O(28) – Co(6) - O(14)	93.8(5)
O(28) – Co(6) - O(23)	91.7(6)
O(7) – Co(6) - O(1)	114.1(5)
O(7) – Co(6) - O(14)	85.2(5)
O(7) – Co(6) - O(23)	84.9(6)
O(1) – Co(6) - O(14)	101.8(5)
O(1) – Co(6) - O(23)	103.0(7)
O(14) – Co(6) - O(23)	155.2(7)

Atome	Winkel [°]
Co(5) – O(1) - C(1)	139(2)
Co(6) – O(2) - C(1)	121(2)
Co(1) – O(2) - C(1)	139(2)
Co(5) – O(4) - C(4)	134(2)
Co(2) – O(4) - C(4)	131(2)
Co(3) – O(5) - C(4)	139(2)
Co(1) – O(7) - C(7)	125(2)
Co(6) – O(7) - C(7)	128(2)
Co(1) – O(10) - C(10)	131(2)
Co(3) – O(10) - C(10)	122(2)
Co(1) – O(13) - C(13)	125(2)
Co(4) – O(13) - C(13)	133(2)

Atome	Winkel [°]
Co(6) – O(14) - C(13)	131(2)
Co(2) – O(16) - C(16)	129(2)
Co(1) – O(17) - C(16)	134(2)
Co(4) – O(17) - C(16)	124(2)
Co(3) – O(19) - C(19)	132(2)
Co(2) – O(20) - C(19)	133(2)
Co(4) – O(20) - C(19)	134(2)
Co(5) – O(22) - C(22)	132(2)
Co(6) – O(23) - C(22)	123(2)
Co(2) – O(25) - C(25)	138(2)

Atome	Winkel [°]
Co(3) – O(25) - C(25)	105(2)
Co(1) – O(26) - C(25)	162(2)
Co(5) – O(28) - C(28)	129(2)
Co(6) – O(28) - C(28)	130(2)
Co(2) – O(29) - C(28)	128(2)
Co(5) – O(31) - C(31)	135(2)
Co(1) – O(32) - C(31)	137(2)

Atome	Winkel [°]
O(1) - C(1) - C(2)	116(2)
O(2) - C(1) - C(2)	118(2)
O(5) - C(4) - C(5)	118(2)
O(4) - C(4) - C(5)	119(2)
O(7) - C(7) - C(8)	117(2)
O(8) - C(7) - C(8)	114(2)
O(10) - C(10) - C(11)	123(1)
O(11) - C(10) - C(11)	115(1)
O(13) - C(13) - C(14)	120(2)
O(14) - C(13) - C(14)	118(2)

Atome	Winkel [°]
O(16) - C(16) - C(17)	114(2)
O(17) - C(16) - C(17)	117(2)
O(19) - C(19) - C(20)	115(2)
O(20) - C(19) - C(20)	119(2)
O(22) - C(22) - C(23)	111(3)
O(23) - C(22) - C(23)	119(3)
O(25) - C(25) - C(26)	116(2)
O(26) - C(25) - C(26)	123(3)
O(28) - C(28) - C(29)	118(2)
O(29) - C(28) - C(29)	117(2)
O(31) - C(31) - C(32)	118(2)
O(32) - C(31) - C(32)	115(2)

Atome	Winkel [°]
O(1) - C(1) - O(2)	126(2)
O(4) - C(4) - O(5)	123(2)
O(7) - C(7) - O(8)	130(2)
O(10) - C(10) - O(11)	121(2)
O(13) - C(13) - O(14)	123(2)
O(16) - C(16) - O(17)	129(2)

Atome	Winkel [°]
O(19) - C(19) - O(20)	127(3)
O(25) - C(25) - O(26)	129(3)
O(28) - C(28) - O(29)	124(2)
O(31) - C(31) - O(32)	127(3)

3.6.2 Diskussion der Kristallstruktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid

Die Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid enthält sechs kristallographisch unterschiedliche Cobaltatome (Abb. 3.29).

Das Cobaltatom Co(1) ist von den sechs Sauerstoffatomen O(2), O(7), O(10), O(13), O(17) und O(26) der Propionatgruppen umgeben (Abb. 3.30). Die Bindungslängen zwischen dem Co(1)-Atom und den Sauerstoffatomen betragen 2.020 Å bis 2.119 Å, der Winkel O(10) - Co(1) - O(2) beträgt 175.2°, der Winkel O(7) - Co(1) - O(17) beträgt 169.9°, der Winkel O(13) - Co(1) - O(26) beträgt 174.4° die übrigen Winkel für Sauerstoff - Cobalt - Sauerstoff betragen 81.5° bis 103.9°. Somit kann der Co-O₆-Polyeder als verzerrter Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(2) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.30). Die Sauerstoffatome O(4), O(16), O(20), O(25) und O(29) gehören zu den Propionatgruppen, das O(3)-Atom ist hingegen das Sauerstoffatom des Hydroxidions. Die Bindungslängen zwischen dem Co(2)-Atom und den Sauerstoffatomen betragen 2.022 Å bis 2.163 Å, der Winkel O(4) - Co(2) - O(16) beträgt 175.1°, der Winkel O(3) - Co(2) - O(25) beträgt 177.0°, der Winkel O(20) - Co(2) - O(29) beträgt 175.3°, die übrigen Winkel für Sauerstoff - Cobalt - Sauerstoff betragen 83.3° bis 96.5°. Somit kann der Co(2)-O₆-Polyeder als verzerrter Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(3) ist von den fünf Sauerstoffatomen O(5), O(8), O(10), O(19) und O(25) der Propionatgruppen umgeben (Abb. 3.31). Ein weiteres Sauerstoffatom O(26) welches ebenfalls zu einer Propionatgruppe gehört, hat einen Abstand von 2.614 Å zum Co(3)-Atom. Die übrigen Bindungslängen zwischen dem Co(3)-Atom und den Sauerstoffatomen betragen 1.942 Å bis 2.119 Å, der Winkel O(5) - Co(3) - O(8) beträgt 168.1°, der Winkel O(25) - Co(3) - O(19) beträgt 125.7°, der Winkel O(10) - Co(3) - O(25) beträgt 130.4° die übrigen Winkel ohne Berücksichtigung von O(26) für Sauerstoff - Cobalt - Sauerstoff betragen 84.5° bis 103.6°. Somit kann der Co(3)-O₅-Polyeder weder als verzerrte tetragonale Pyramide noch als trigonale Bipyramide aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(4) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.31). Die Sauerstoffatome O(11), O(13), O(17), O(20) und O(32) gehören zu den Propionatgruppen, das O(3)-Atom hingegen ist das Sauerstoffatom des Hydroxidions. Die Bindungslängen zwischen dem Co(4)-Atom und den Sauerstoffatomen betragen 2.053 Å bis 2.210 Å, der Winkel O(17) - Co(4) - O(32) beträgt 175.3°, der Winkel O(3) - Co(4) - O(11) beträgt 174.4° der Winkel O(13) - Co(4) - O(20) beträgt 171.1°, die übrigen Winkel für Sauerstoff - Cobalt - Sauerstoff betragen 83.4° bis 97.2°. Somit kann der Co(4)-O₆-Polyeder als verzerrter Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(5) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.32). Die Sauerstoffatome O(1), O(4), O(22), O(28) und O(31) gehören zu den Propionatgruppen, das O(3)-Atom hingegen ist das Sauerstoffatom vom Hydroxidion. Die Bindungslängen zwischen dem Co(5)-Atom und den Sauerstoffatomen betragen 2.015 Å bis 2.234 Å, der Winkel O(3) - Co(5) - O(22) beträgt 176.8°, der Winkel O(28) - Co(5) - O(31) beträgt 175.7°, der Winkel O(13) - Co(5) - O(20) beträgt 171.1°, die übrigen Winkel für Sauerstoff - Cobalt - Sauerstoff betragen 81.1° bis 96.2°. Somit kann der Co(5)-O₆-Polyeder als verzerrter Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(6) ist von den fünf Sauerstoffatomen O(1), O(7), O(14), O(23) und O(28) der Propionatgruppen umgeben (Abb. 3.32). Die Bindungslängen zwischen dem Co(6)-Atom und den Sauerstoffatomen betragen 1.942 Å bis 2.119 Å, der Winkel O(14) - Co(6) - O(23) beträgt 155.2°, der Winkel O(28) - Co(6) - O(7) beträgt 169.0°, die übrigen Winkel für Sauerstoff - Cobalt - Sauerstoff betragen 84.9° bis 103.6°. Somit kann der Co(6)-O₅-Polyeder als verzerrte tetragonale Pyramide aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(1) ist zum Cobaltatom Co(2) über die Carboxylatgruppen O(16) - C(16) - O(17) und O(25) - C(25) - O(26) verbrückt (Abb. 3.34). Zum Co(3)-Atom ist es über das Sauerstoffatom O(26) verknüpft und über die Carboxylatgruppe O(7) - C(7) - O(8) verbrückt. Zum Co(4)-Atom ist es über das Sauerstoffatom O(17) verknüpft. Zum Co(5)-Atom ist es über die Carboxylatgruppe O(1) - C(1) - O(2) verbrückt. Zum Co(6)-Atom ist es sowohl über die Carboxylatgruppen O(1) - C(2) - O(2) und O(13) - C(13) - O(14) verbrückt, als auch über das Sauerstoffatom O(7) verknüpft. Das Cobaltatom Co(2) ist zum Co(3)-Atom über das Sauerstoffatom O(25) verknüpft und

über die Carboxylatgruppen O(19) - C(19) - O(20), O(4) - C(4) - O(5) und O(25) - C(25) - O(26) verbrückt (Abb. 3.34). Weiterhin ist Co(2) über das Sauerstoffatom der Hydroxidgruppe O(3) zu den Cobaltatomen Co(4) und Co(5) verknüpft. Zum Co(4)-Atom ist es noch über das Sauerstoffatom O(20) und über die Carboxylatgruppe O(16) - C(16) - O(17) verknüpft. Zum Co(5)-Atom ist es noch über das O(4)-Atom verknüpft. Das Cobaltatom Co(3) ist zum Co(4)-Atom über die Carboxylatgruppen O(10) - C(10) - O(11) und O(19) - C(19) - O(20) verbrückt. Zum Co(5)-Atom ist es über die Carboxylatgruppe O(4) - C(4) - O(5) verbrückt. Zum Co(6)-Atom ist es über die Carboxylatgruppe O(7) - C(7) - O(8) verbrückt. Das Cobaltatom Co(4) ist zum Co(5)-Atom sowohl über das Sauerstoffatom der Hydroxidgruppe O(3) verknüpft, als auch über die Carboxylatgruppe O(31) - C(31) - O(32) verbrückt. Das Cobaltatom Co(5) ist zum Co(6)-Atom über die Carboxylatgruppe O(22) - C(22) - O(23) verbrückt.

Das Co(1)-O₆-Oktaeder ist zum Co(3)-O₅-Polyeder und zum Co(4)-O₆-Oktaeder kantenverknüpft (Abb. 3.35). Das Co(4)-O₅-Polyeder ist zum Co(2)-O₆-Oktaeder kantenverknüpft und zum Co(5)-O₆-Oktaeder eckenverknüpft. Außerdem ist das Co(5)-O₆-Oktaeder zum Co(6)-O₅-Polyeder und zum Co(2)-O₆-Oktaeder kantenverknüpft. Diese Kette aus sechs Co-O-Polyedern ist zur nächsten Co-O-Polyederkette sowohl über das Co(3)-O₅-Polyeder, welches zum Co(2¹)-O₆-Oktaeder eckenverknüpft ist, als auch über das Co(1)-O₆-Oktaeder welches zum Co(6¹)-O₅-Polyeder eckenverknüpft ist, verbunden (Abb. 3.35). Diese Co-O-Polyederketten sind zu einer Schicht, die in der Ebene (1.1.0) liegt, verknüpft (Abb. 3.37, 3.38, 3.39 und 3.40). Für das Sauerstoffatom O(3) wurde die Valenzsummenkonzentration von 1.083 berechnet. Somit handelt es sich um ein Sauerstoffatom einer Hydroxidgruppe. Die Abstände der C - C - Bindungen in den Propionatgruppen liegen zwischen 1.43 Å und 1.58 Å, die C - C - C - Winkel der Kohlenstoffatome in den Propionatgruppen betragen zwischen 108° und 118° und liegen im Bereich, der für Alkylgruppen üblich ist.

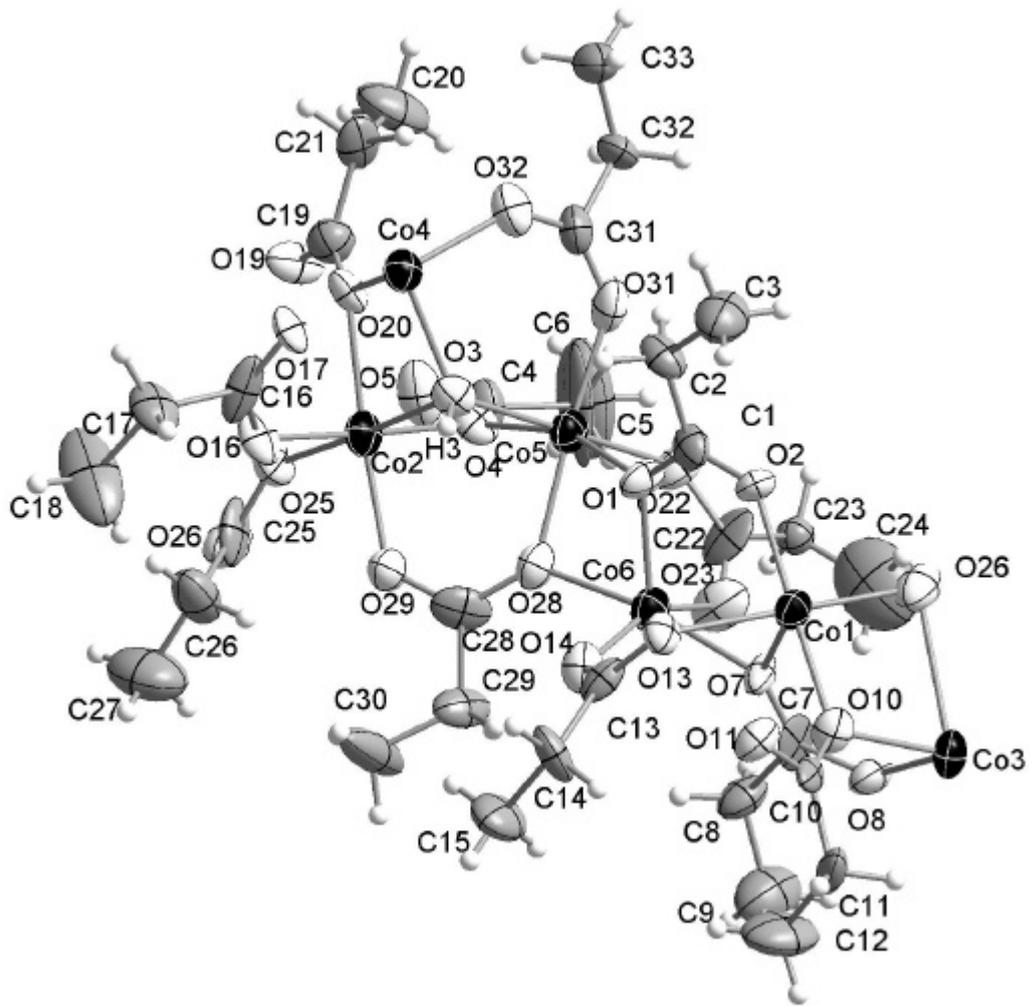


Abb. 3.29: Asymmetrische Einheit in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert

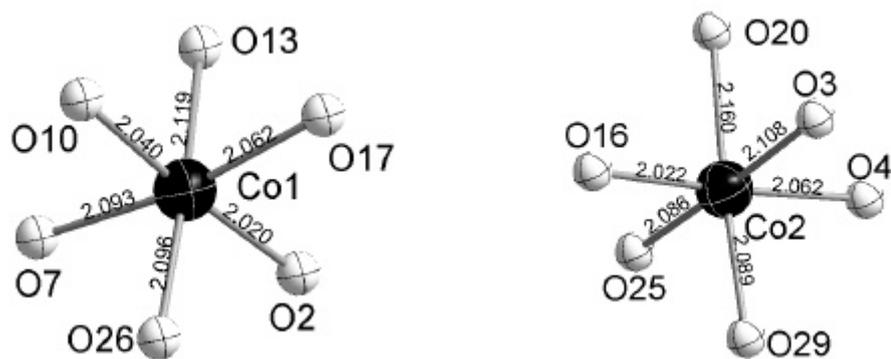


Abb. 3.30: links das Cobaltatom Co(1), rechts das Cobaltatom Co(2) jeweils oktaedrisch von Sauerstoffatomen in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

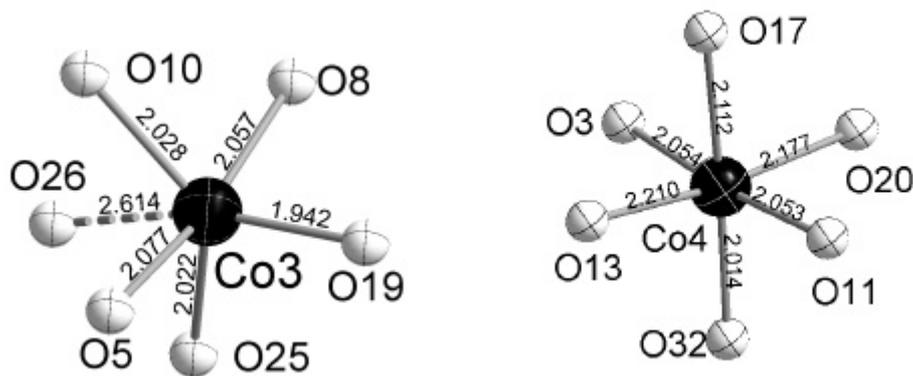


Abb. 3.31: links das Cobaltatom Co(3), rechts das Cobaltatom Co(4) jeweils oktaedrisch von Sauerstoffatomen in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Allerdings ist beim Co(3)-Atom die Bindung zum O(26)-Atom mit 2.614 Å berücksichtigt.

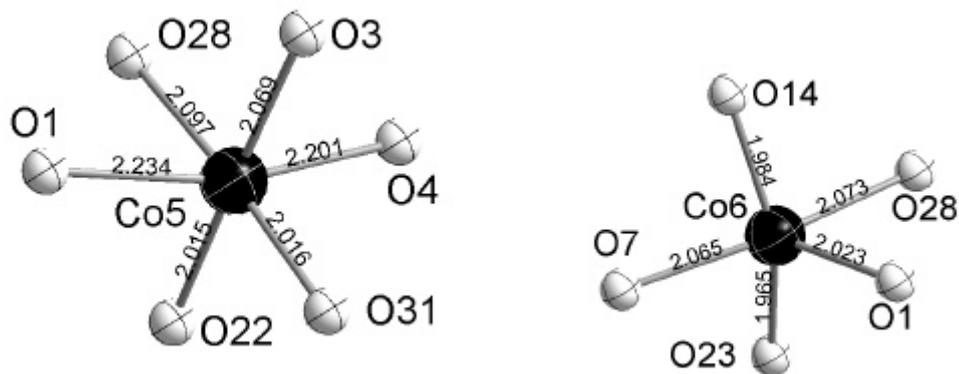


Abb. 3.32: links das Cobaltatom Co(5) oktaedrisch von Sauerstoffatomen, rechts das Cobaltatom Co(6) von fünf Sauerstoffatomen in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid umgeben. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

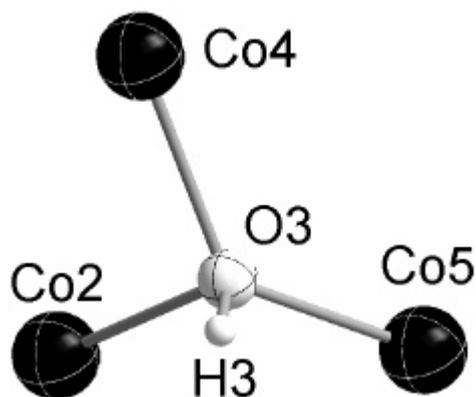


Abb. 3.33: Das Hydroxid-ion umgeben von Cobaltatomen in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid

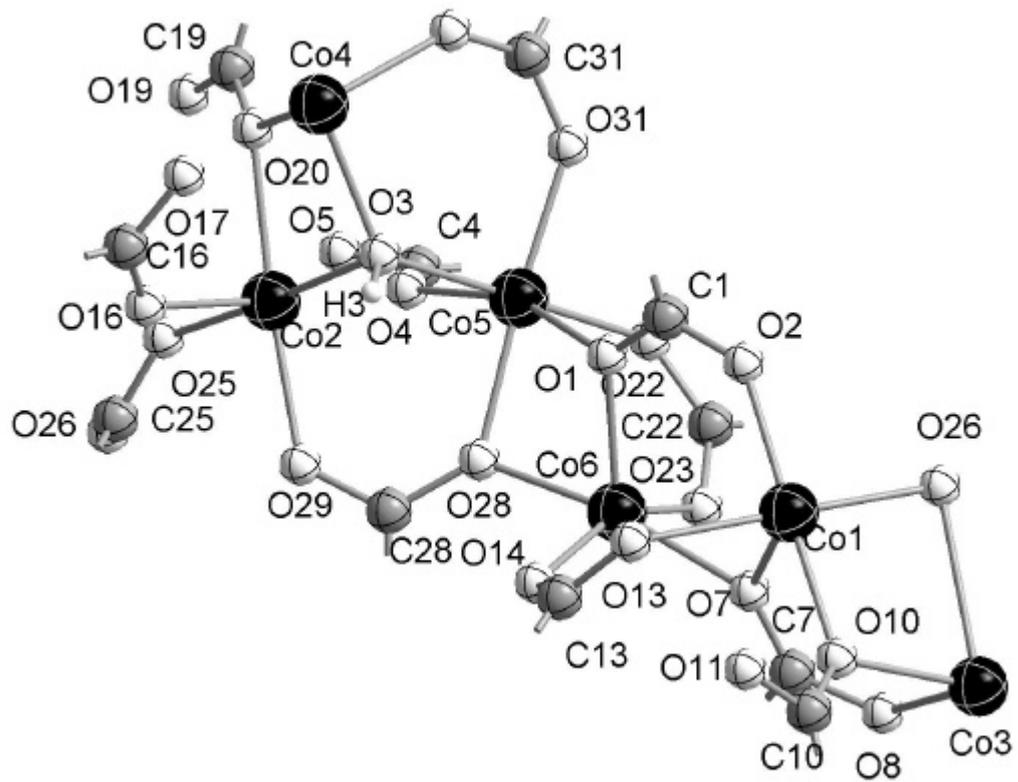
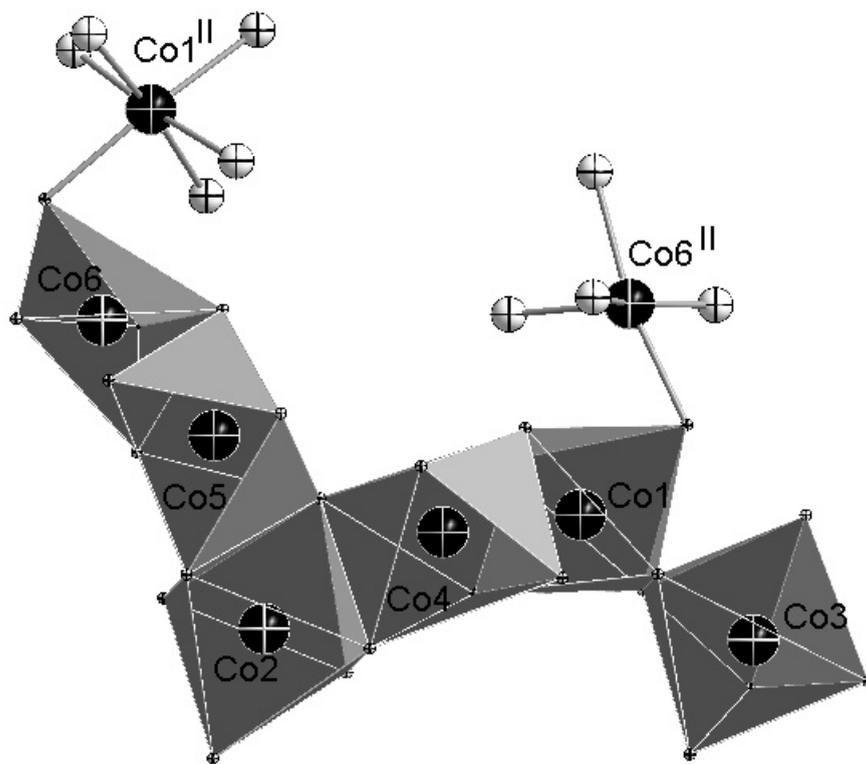


Abb. 3.34: Die Cobaltatome der asymmetrischen Einheit in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid und ihre Verknüpfung durch Carboxylatgruppen.



3.35: Polyederkette mit Verknüpfung zu den Cobaltatomen Co(1^{II}) und Co(6^{II}) einer weiteren Polyederkette in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid.

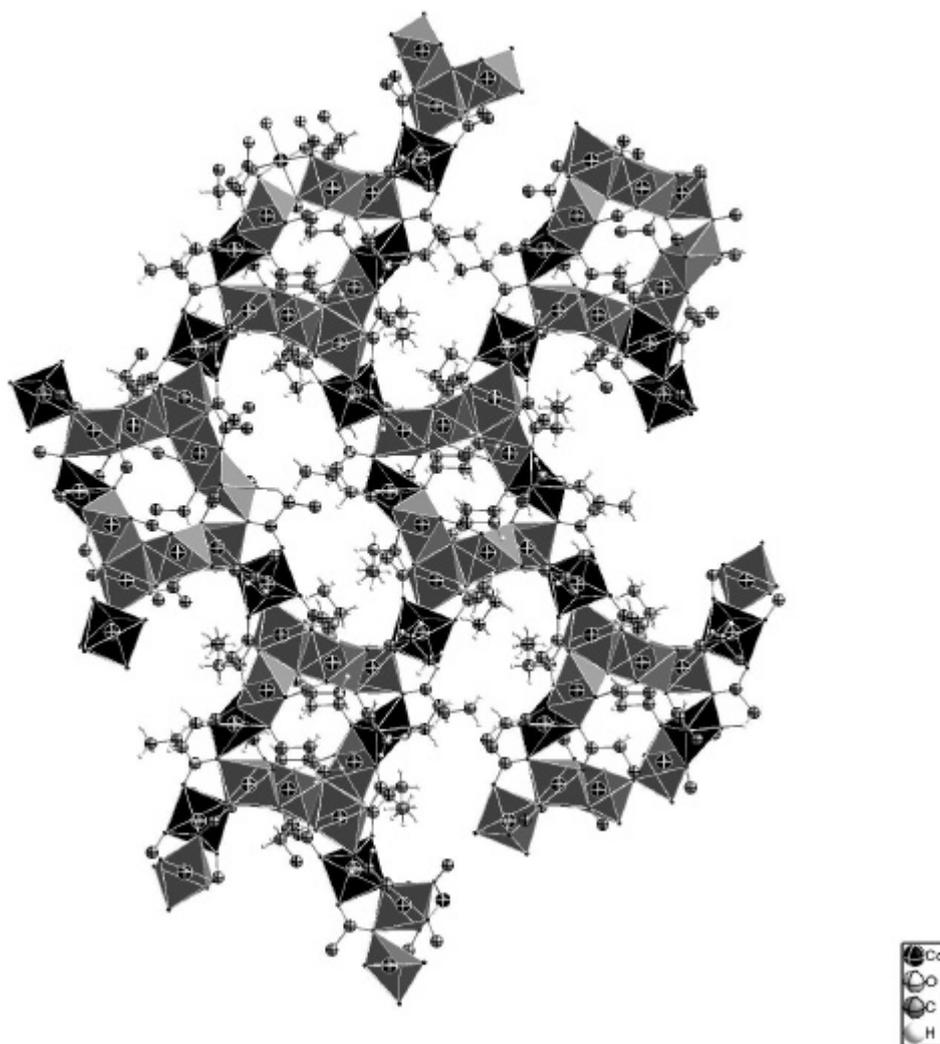


Abb. 3.37: Schicht von Polyederketten in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid

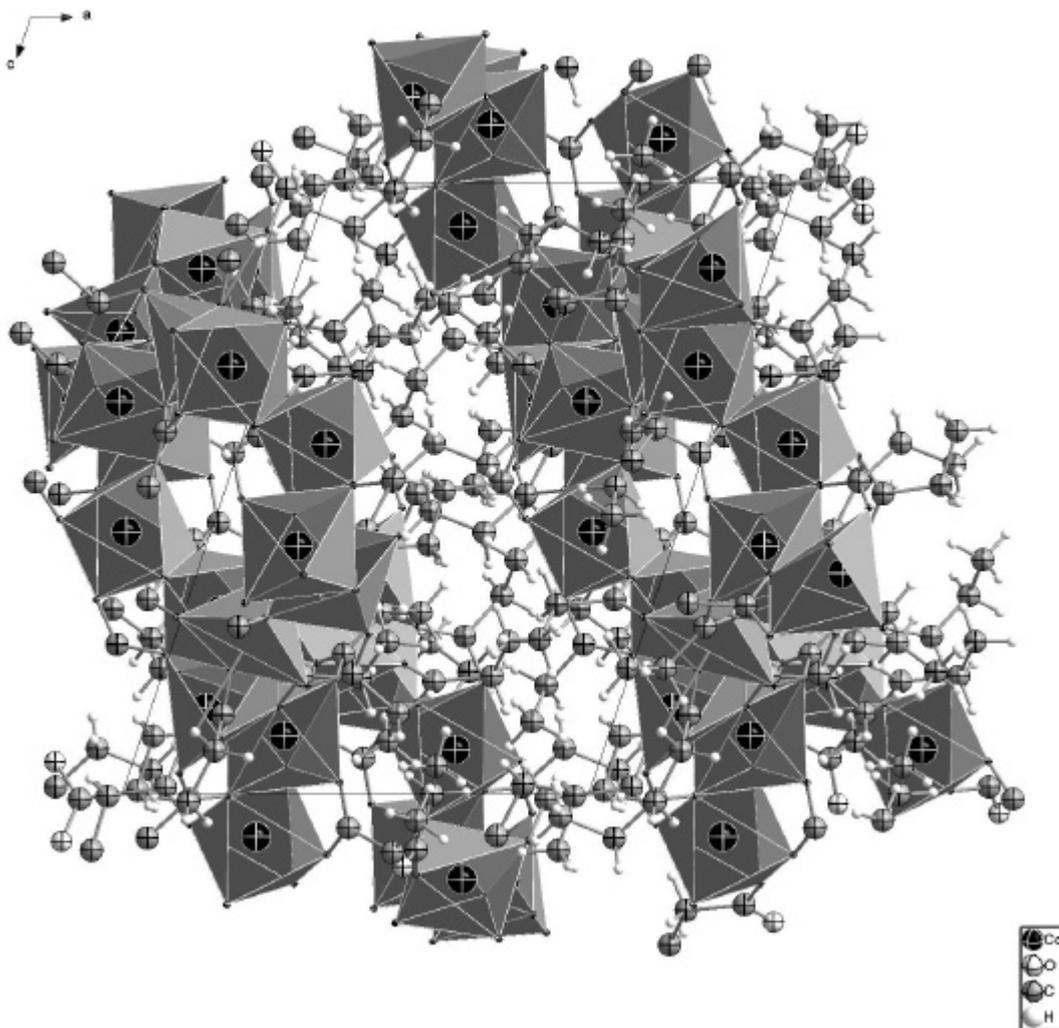


Abb. 3.38: Schicht von Polyederketten und Elementarzelle mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid

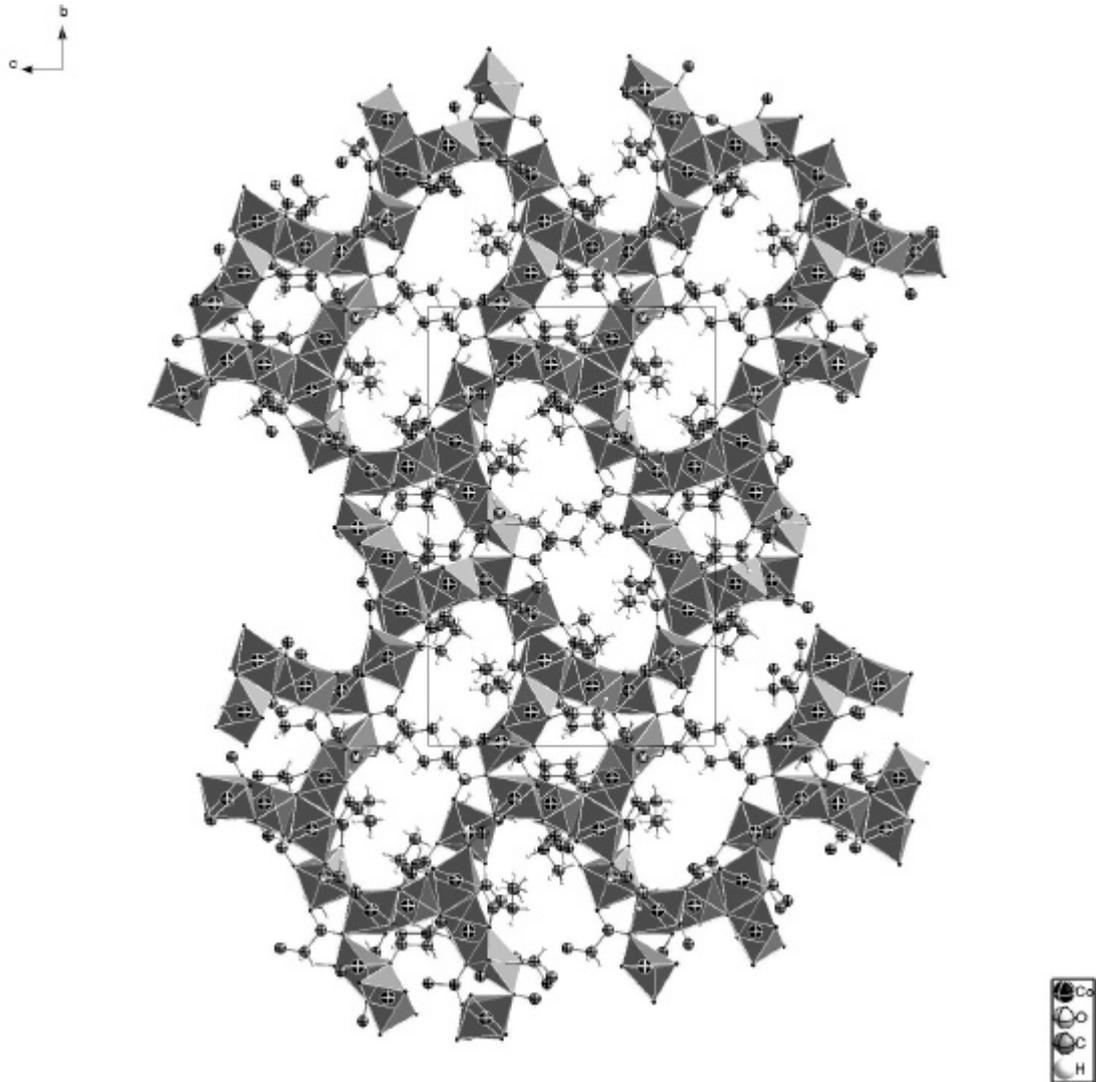


Abb. 3.39: Schicht von Polyederketten und Elementarzelle mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid

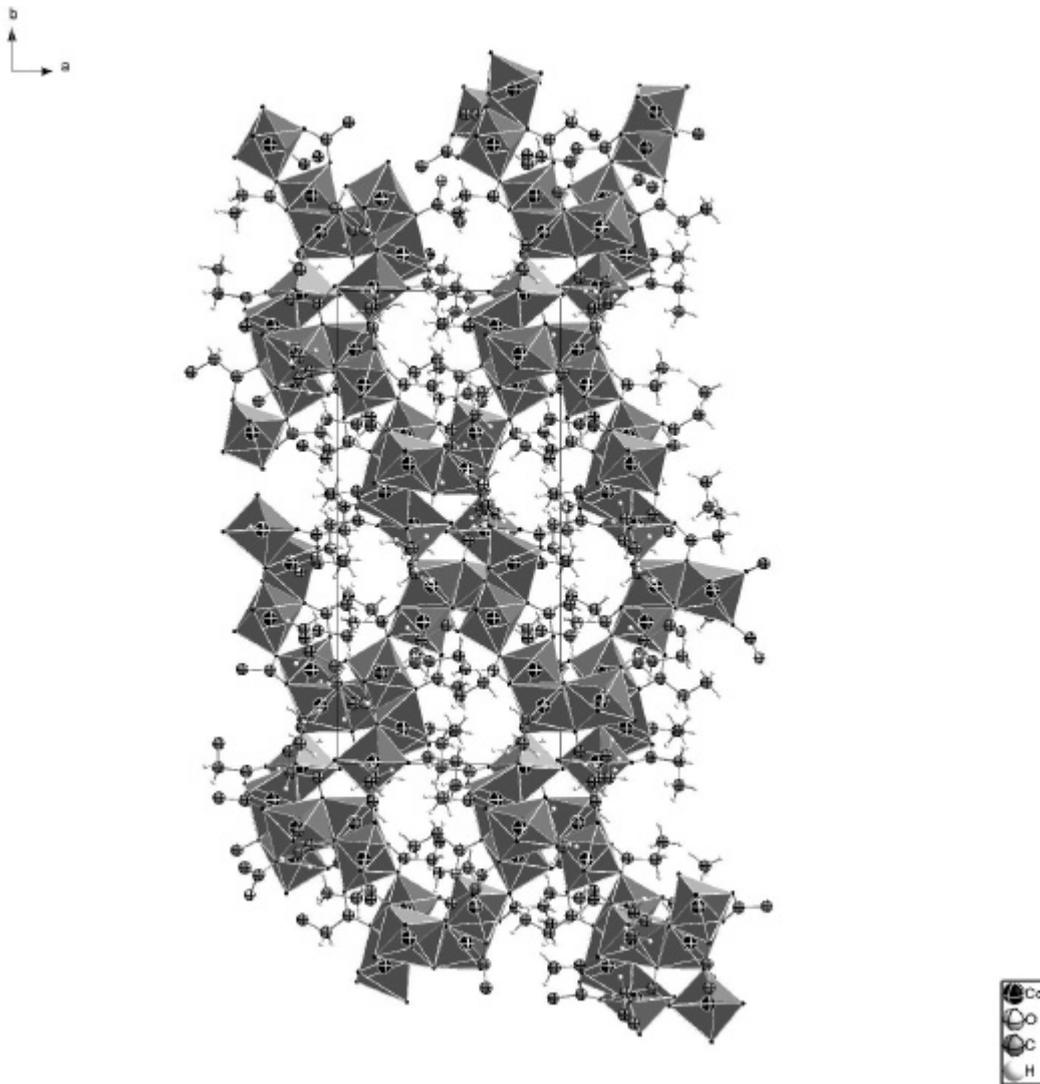


Abb. 3.40: Schicht von Polyederketten und Elementarzelle mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse in der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid

3.7. Die Kristallstruktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

3.7.1 Einkristallstrukturanalyse

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.4 \times 0.15 \times 0.2$ mm, dargestellt wie in Kapitel 3.4 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen. Die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine monokline Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 11.4891(4)$ Å, $b = 12.7929(4)$ Å, $c = 13.6507(4)$ Å, $\alpha = 87.746(2)^\circ$, $\beta = 67.448(2)^\circ$, $\gamma = 71.945(2)^\circ$. Die Zeit für die Aufnahme der Beugungsintensitäten betrug 2 Tage. Der aufgenommene Datensatz umfasste 8116 Reflexe, von denen 5467 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 3.78 %.

Eine sinnvolle Lösung der Kristallstruktur gelang in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang genau. Die Positionen der Kohlenstoffatome waren mit ziemlich großen Fehlern behaftet. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

In Tabelle 3.13 sind die kristallographischen Daten und die Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 3.14, 3.15 und 3.16 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die Symmetrioperationen zusammengefasst. In den Tabellen 3.17

und 3.18 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Dabei wurden die Symmetrioperationen aus Tabelle 3.16 verwendet.

Tab. 3.13: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid.

Summenformel	$C_{24}H_{40}Co_5O_{17}$
Raumgruppe, Kristallsystem	$P\bar{1}$ triklin (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a=11.489(1)\text{Å}$, $b=12.793(1)\text{Å}$, $c=13.651(1)\text{Å}$, $\alpha = 87.746(2)^\circ$, $\beta = 67.448(2)^\circ$, $\gamma = 71.945(2)^\circ$
Zellvolumen	$1745.46(4)\text{Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet)	2.034 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	blau-violett/Stäbchen
Kristallabmessungen	$0.4 \times 0.15 \times 0.2\text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0,71073\text{ Å}$
Messtemperatur	123 K
Messbereich	$2\theta\text{ max} = 54.99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	15045
Zahl der unabhängigen Reflexe	8054
R_{int}	2.60 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	8054
Zahl der verfeinerten Parameter	418
Verhältnis Reflexe/Parameter	19.26
Absorptionskoeffizient	3.55 mm^{-1}

Gütefaktoren:

$R(F)$ für Reflexe mit $F_0 > 4s(F_0)$	5.40 %
$R(F)$ für alle Reflexe	6.81 %
$wR(F^2)$	14.38 %
Goof	1.13
max./min. Restelektronendichte	0.66/-0.71 e/Å ³

Tab. 3.14: Wyckoff-Symbol und Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z
Co(1)	1d	1.0	1.0	0.5
Co(2)	2i	0.89894(7)	1.19134(6)	0.64473(5)
Co(3)	2i	1.30156(7)	0.55157(6)	0.24619(5)
Co(4)	2i	0.77971(7)	0.91636(5)	0.46742(5)
Co(5)	2i	1.06670(7)	1.20948(5)	0.38923(5)
Co(6)	1g	1.5	0.5	0
O(1)	2i	0.9428(4)	1.3614(3)	0.4396(3)
O(2)	2i	1.1735(4)	0.6385(3)	0.3867(3)
O(3)	2i	1.0582(4)	1.1302(3)	0.5103(3)
O(4)	2i	0.6500(4)	0.8628(4)	0.5810(4)
O(5)	2i	1.2478(4)	1.2145(4)	0.3117(3)
O(7)	2i	1.0124(4)	1.1610(4)	0.2833(3)
O(8)	2i	1.0349(4)	0.9916(3)	0.3352(3)
O(10)	2i	1.4672(4)	0.4916(4)	0.2680(4)
O(11)	2i	1.6042(5)	0.4553(5)	0.0955(4)
O(13)	2i	1.3821(5)	0.4035(4)	0.0715(5)
O(14)	2i	1.2031(5)	0.4640(4)	0.2199(4)
O(16)	2i	0.7314(4)	1.2098(4)	0.7801(3)
O(17)	2i	1.3510(4)	0.6336(3)	0.1184(3)
O(19)	2i	0.6886(4)	1.0769(4)	0.4894(4)
O(20)	2i	1.1870(4)	0.8739(3)	0.4432(3)
O(22)	2i	0.9808(4)	1.2401(4)	0.7356(3)
O(23)	2i	0.8017(4)	0.8571(4)	0.3297(3)
C(1)	2i	0.8608(6)	1.4106(5)	0.5279(5)
C(2)	2i	0.7973(6)	1.5335(5)	0.5336(5)
C(3)	2i	0.8452(6)	1.5845(5)	0.4295(5)
C(4)	2i	1.3476(6)	1.1806(6)	0.3360(5)
C(5)	2i	1.4741(7)	1.1973(7)	0.2574(6)
C(6)	2i	1.6005(7)	1.1165(8)	0.2568(6)
C(7)	2i	1.0110(5)	1.0633(5)	0.2739(4)
C(8)	2i	0.9745(7)	1.03263(5)	0.1865(5)
C(9)	2i	0.9727(8)	1.1142(6)	0.1031(6)
C(10)	2i	1.5807(6)	0.4612(5)	0.1930(5)

C(11)	2i	1.7019(7)	0.4318(7)	0.2218(6)
C(12)	2i	1.6826(9)	0.3899(8)	0.3283(7)
C(13)	2i	1.2671(6)	0.4062(5)	0.1306(5)
C(14)	2i	1.1991(8)	0.3384(6)	0.0996(6)
C(15)	2i	1.288(2)	0.242(1)	0.022(1)
C(16)	2i	1.3203(6)	0.7381(5)	0.1309(5)
C(17)	2i	1.3406(8)	0.8004(6)	0.0326(5)
C(18)	2i	1.3502(9)	0.9156(6)	0.0499(6)
C(19)	2i	0.7071(6)	1.1446(5)	0.5407(5)
C(20)	2i	0.5996(6)	1.2543(5)	0.5860(6)
C(21)	2i	0.4694(8)	1.2652(8)	0.5806(9)
C(22)	2i	0.9073(6)	0.7903(5)	0.2610(4)
C(23)	2i	0.8899(7)	0.7451(6)	0.1684(5)
C(24)	2i	1.0100(9)	0.6588(8)	0.0945(7)

Tab. 3.15: Koeffizienten U^{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren der Atome in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co(1)	0.0238(4)	0.0254(4)	0.0204(4)	0.0012(3)	-0.0127(4)	-0.0048(4)	0.0372(1)
Co(2)	0.0246(5)	0.0239(5)	0.0205(5)	-0.0002(4)	-0.0123(4)	-0.0050(4)	0.0381(1)
Co(3)	0.0254(4)	0.0270(4)	0.0198(4)	-0.0005(3)	-0.0143(4)	-0.0062(4)	0.0390(1)
Co(4)	0.0259(6)	0.0259(6)	0.0199(6)	-0.0024(5)	-0.0097(4)	-0.0072(4)	0.0413(1)
Co(5)	0.0158(4)	0.0148(4)	0.0108(3)	0.0002(3)	-0.0128(4)	-0.0070(4)	0.0396(1)
Co(6)	0.0173(4)	0.0172(4)	0.0123(4)	-0.0015(3)	-0.0144(4)	-0.0066(4)	0.0522(1)
O(1)	0.024(2)	0.019(2)	0.013(2)	0.001(2)	-0.026(2)	-0.022(2)	0.047(1)
O(2)	0.018(2)	0.018(2)	0.014(2)	0.001(2)	-0.010(2)	-0.008(2)	0.059(1)
O(3)	0.017(2)	0.017(2)	0.014(2)	-0.001(2)	-0.020(2)	-0.014(2)	0.036(1)
O(4)	0.021(2)	0.039(3)	0.019(2)	0.008(2)	-0.015(2)	-0.004(3)	0.042(1)
O(5)	0.021(2)	0.034(3)	0.020(2)	0.005(2)	-0.012(3)	-0.014(2)	0.042(1)
O(7)	0.030(2)	0.021(2)	0.019(2)	0.003(2)	-0.018(2)	-0.025(2)	0.050(1)
O(8)	0.026(2)	0.018(2)	0.013(2)	-0.001(2)	-0.012(2)	-0.012(2)	0.045(1)
O(10)	0.023(2)	0.027(2)	0.021(2)	0.001(2)	-0.011(2)	-0.004(2)	0.039(1)
O(11)	0.025(3)	0.048(3)	0.022(2)	-0.009(2)	-0.019(3)	-0.013(3)	0.041(1)
O(13)	0.029(3)	0.026(3)	0.050(3)	-0.003(2)	-0.022(3)	-0.002(3)	0.041(1)
O(14)	0.036(3)	0.026(2)	0.020(2)	-0.004(2)	-0.019(2)	-0.008(2)	0.037(1)
O(16)	0.022(2)	0.025(2)	0.016(2)	-0.005(2)	-0.015(2)	-0.010(2)	0.040(1)
O(17)	0.024(2)	0.019(2)	0.015(2)	-0.001(2)	-0.018(2)	-0.001(2)	0.040(1)
O(19)	0.026(2)	0.019(2)	0.034(3)	-0.002(2)	-0.022(3)	-0.001(2)	0.055(1)
O(20)	0.017(2)	0.022(2)	0.019(2)	-0.005(2)	-0.012(2)	0.000(2)	0.048(1)
O(22)	0.026(2)	0.026(2)	0.018(2)	-0.003(2)	-0.016(2)	-0.015(2)	0.040(1)
O(23)	0.024(2)	0.026(2)	0.018(2)	-0.001(2)	-0.019(2)	0.007(2)	0.044(1)
C(1)	0.019(3)	0.021(3)	0.017(3)	0.000(2)	-0.027(3)	-0.014(3)	0.043(1)
C(2)	0.027(3)	0.017(3)	0.017(3)	0.001(2)	-0.041(3)	-0.031(3)	0.061(1)
C(3)	0.026(3)	0.020(3)	0.023(3)	0.002(2)	-0.103(3)	-0.019(3)	0.158(1)
C(4)	0.020(3)	0.022(3)	0.022(3)	-0.001(2)	-0.003(3)	0.006(3)	0.042(1)
C(5)	0.022(3)	0.050(4)	0.034(4)	0.017(3)	-0.021(3)	-0.006(4)	0.065(1)
C(6)	0.019(3)	0.070(6)	0.035(4)	0.014(4)	0.002(3)	-0.008(4)	0.077(2)
C(7)	0.017(3)	0.021(3)	0.016(3)	-0.002(2)	-0.007(3)	-0.008(3)	0.047(1)

C(8)	0.037(4)	0.028(3)	0.019(3)	0.004(3)	-0.012(3)	-0.008(3)	0.054(1)
C(9)	0.060(5)	0.033(3)	0.026(3)	0.008(3)	-0.013(3)	-0.024(3)	0.071(1)
C(10)	0.020(3)	0.030(3)	0.026(3)	-0.001(3)	-0.004(3)	-0.003(3)	0.042(1)
C(11)	0.024(3)	0.055(5)	0.030(4)	-0.004(3)	-0.034(3)	0.009(3)	0.043(1)
C(12)	0.046(5)	0.060(5)	0.045(5)	0.010(4)	-0.040(5)	-0.015(4)	0.061(2)
C(13)	0.029(3)	0.021(3)	0.019(3)	0.004(2)	-0.003(3)	-0.008(2)	0.046(1)
C(14)	0.046(4)	0.035(4)	0.035(4)	0.001(3)	-0.022(4)	-0.007(3)	0.060(1)
C(15)	0.076(7)	0.079(8)	0.17(1)	-0.053(7)	-0.071(8)	0.012(7)	0.121(2)
C(16)	0.017(3)	0.026(3)	0.017(3)	0.002(2)	-0.027(3)	-0.001(2)	0.042(1)
C(17)	0.049(4)	0.026(3)	0.018(3)	0.006(3)	-0.016(4)	-0.005(3)	0.046(1)
C(18)	0.057(5)	0.028(4)	0.037(4)	0.008(3)	-0.026(4)	-0.016(3)	0.050(1)
C(19)	0.020(3)	0.020(3)	0.018(3)	0.002(2)	-0.010(3)	0.002(2)	0.041(1)
C(20)	0.024(3)	0.024(3)	0.043(4)	-0.005(3)	-0.005(3)	-0.009(3)	0.059(1)
C(21)	0.033(4)	0.050(5)	0.100(8)	-0.026(5)	-0.039(4)	-0.025(3)	0.074(1)
C(22)	0.031(3)	0.023(3)	0.013(3)	0.002(2)	-0.021(3)	-0.014(3)	0.042(1)
C(23)	0.031(3)	0.040(4)	0.024(3)	-0.005(3)	-0.027(3)	-0.014(3)	0.053(1)
C(24)	0.055(5)	0.071(6)	0.044(5)	-0.034(4)	-0.057(5)	-0.014(4)	0.053(1)

Tab. 3.16: Symmetrieoperationen

I	-x+1	-y	-z
II	-x	-y+1	-z+1
III	-x+1	-y+1	-z+1

Tab. 3.17: Interatomare Abstände in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid. Dabei wurden der Symmetrieoperationen aus Tabelle 3.16 verwendet.

Atom	Abstand [\AA]
Co(1) - O(3 ^I)	2.006(4)
Co(1) - O(3)	2.006(4)
Co(1) - O(14)	2.110(4)
Co(1) - O(14 ^I)	2.110(4)
Co(1) - O(10 ^I)	2.114(4)
Co(1) - O(10)	2.114(4)
Co(2) - O(3)	1.983(5)
Co(2) - O(5)	2.034(5)
Co(2) - O(22)	2.039(5)
Co(2) - O(14)	2.136(5)
Co(2) - O(16)	2.157(5)
Co(2) - O(10)	2.248(5)

Atom	Abstand [Å]
Co(6) - O(19)	2.029(4)
Co(6) - O(19 ^{II})	2.029(4)
Co(6) - O(2 ^{II})	2.059(4)
Co(6) - O(2)	2.059(4)
Co(6) - O(4 ^{II})	2.177(4)
Co(6) - O(4)	2.177(4)
Co(3) - O(3)	1.896(4)
Co(3) - O(23)	1.937(4)
Co(3) - O(13)	1.966(4)
Co(3) - O(7)	1.975(4)

Atom	Abstand [Å]
Co(4) - O(1)	1.950(5)
Co(4) - O(20)	1.973(5)
Co(4) - O(4)	1.982(4)
Co(4) - O(16)	2.009(4)
Co(5) - O(3)	1.906(4)
Co(5) - O(8)	1.955(4)
Co(5) - O(17)	1.971(4)
Co(5) - O(11)	1.983(4)

Atome	Abstand [Å]
C(1) - O(1)	1.248(7)
C(1) - O(2)	1.279(7)
C(4) - O(4)	1.277(7)
C(4) - O(5)	1.209(7)
C(7) - O(7)	1.271(7)
C(7) - O(8)	1.242(7)
C(10) - O(10)	1.275(7)
C(10) - O(11)	1.253(7)
C(13) - O(13)	1.239(7)
C(13) - O(14)	1.272(7)
C(16) - O(16)	1.289(7)
C(16) - O(17)	1.241(7)
C(19) - O(19)	1.226(7)
C(19) - O(20)	1.259(7)
C(22) - O(22)	1.248(7)
C(22) - O(23)	1.272(7)

Tab. 3.18: Bindungswinkel in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid Dabei wurden der Symmetrieoperationen aus Tabelle 4.4 verwendet.

Atome	Winkel [°]
O(10) - Co(1) - O(10 ¹)	180.0(1)
O(10) - Co(1) - O(14 ¹)	98.8(4)
O(10) - Co(1) - O(14)	81.2(4)
O(10) - Co(1) - O(3)	79.3(4)
O(10) - Co(1) - O(3 ¹)	100.8(4)
O(10 ¹) - Co(1) - O(14 ¹)	81.2(4)
O(10 ¹) - Co(1) - O(14)	98.8(4)
O(10 ¹) - Co(1) - O(3)	100.8(4)
O(10 ¹) - Co(1) - O(3 ¹)	79.3(4)
O(14 ¹) - Co(1) - O(14)	180.0(1)
O(14 ¹) - Co(1) - O(3 ¹)	100.3(4)
O(14 ¹) - Co(1) - O(3)	79.7(4)
O(14) - Co(1) - O(3 ¹)	79.7(4)
O(14) - Co(1) - O(3)	100.3(4)
O(3) - Co(1) - O(3 ¹)	180.0(1)

Atome	Winkel [°]
O(10) - Co(2) - O(16)	173.5(3)
O(10) - Co(2) - O(14)	77.6(3)
O(10) - Co(2) - O(22)	97.6(3)
O(10) - Co(2) - O(5)	88.7(3)
O(10) - Co(2) - O(3)	76.5(3)
O(16) - Co(2) - O(14)	95.9(3)
O(16) - Co(2) - O(22)	88.8(4)
O(16) - Co(2) - O(5)	91.6(4)
O(16) - Co(2) - O(3)	102.3(4)
O(14) - Co(2) - O(22)	174.8(4)
O(14) - Co(2) - O(5)	90.1(4)
O(14) - Co(2) - O(3)	79.5(4)
O(22) - Co(2) - O(5)	87.6(4)
O(22) - Co(2) - O(3)	101.6(4)
O(5) - Co(2) - O(5)	163.4(4)

Atome	Winkel [°]
O(4 ^{II}) - Co(6) - O(2)	94.9(4)
O(4 ^{II}) - Co(6) - O(2 ^{II})	85.1(4)
O(4 ^{II}) - Co(6) - O(19 ^{II})	90.6(4)
O(4 ^{II}) - Co(6) - O(19)	89.4(4)
O(4) - Co(6) - O(4 ^{II})	180.0(1)
O(4) - Co(6) - O(2)	85.1(4)
O(4) - Co(6) - O(2 ^{II})	94.9(4)
O(4) - Co(6) - O(19 ^{II})	89.4(4)

Atome	Winkel [°]
O(4) - Co(6) - O(19)	90.6(4)
O(2) - Co(6) - O(2 ^{II})	180.0(1)
O(2) - Co(6) - O(19 ^{II})	87.6(5)
O(2) - Co(6) - O(19)	92.4(5)
O(2 ^{II}) - Co(6) - O(19 ^{II})	92.4(5)
O(2 ^{II}) - Co(6) - O(19)	87.6(5)
O(19 ^{II}) - Co(6) - O(19)	180.0(1)

Atome	Winkel [°]
O(7) - Co(3) - O(13)	102.1(4)
O(7) - Co(3) - O(23)	109.4(4)
O(7) - Co(3) - O(3)	107.8(4)
O(13) - Co(3) - O(23)	110.7(4)
O(13) - Co(3) - O(3)	114.8(4)
O(23) - Co(3) - O(3)	111.5(5)
O(16) - Co(4) - O(4)	117.3(4)
O(16) - Co(4) - O(20)	102.4(4)
O(16) - Co(4) - O(1)	102.3(4)
O(4) - Co(4) - O(20)	103.2(5)
O(4) - Co(4) - O(1)	105.9(5)
O(20) - Co(4) - O(1)	126.8(5)
O(11) - Co(5) - O(17)	103.3(4)
O(11) - Co(5) - O(8)	107.2(4)
O(11) - Co(5) - O(3)	119.0(4)
O(17) - Co(5) - O(8)	110.8(4)
O(17) - Co(5) - O(3)	107.3(49)
O(8) - Co(5) - O(3)	109.1(5)

Atome	Winkel [°]
Co(4) - O(1) - C(1)	110.0(4)
Co(6) - O(2) - C(1)	145.5(4)
Co(4) - O(4) - C(4)	117.3(4)
Co(6) - O(4) - C(4)	137.6(4)
Co(2) - O(5) - C(4)	136.3(4)
Co(3) - O(7) - C(7)	133.5(4)
Co(5) - O(8) - C(7)	133.5(4)
Co(1) - O(10) - C(10)	132.6(4)
Co(2) - O(10) - C(10)	145.7(4)
Co(5) - O(11) - C(10)	121.7(4)
Co(3) - O(13) - C(13)	125.6(4)
Co(1) - O(14) - C(13)	133.2(4)

Atome	Winkel [°]
Co(2) – O(14) - C(13)	130.4(4)
Co(2) – O(16) - C(16)	130.4(4)
Co(4) – O(16) - C(16)	120.9(4)
Co(5) – O(17) - C(16)	135.5(4)
Co(6) – O(19) - C(19)	137.6(4)
Co(2) – O(22) - C(22)	133.5(4)
Co(3) – O(23) - C(22)	128.1(4)

Atome	Winkel [°]
O(1) - C(1) - C(2)	119.0(4)
O(2) - C(1) - C(2)	120.1(4)
O(5) - C(4) - C(5)	119.0(4)
O(4) - C(4) - C(5)	115.6(4)
O(7) - C(7) - C(8)	117.9(4)
O(8) - C(7) - C(8)	120.4(4)
O(10) - C(10) - C(11)	117.4(4)
O(11) - C(10) - C(11)	118.0(4)
O(13) – C(13) – C(14)	120.5(4)
O(14) – C(13) – C(14)	115.7(4)

Atome	Winkel [°]
O(16) - C(16) - C(17)	117.8(4)
O(17) - C(16) - C(17)	118.4(4)
O(19) - C(19) - C(20)	117.0(4)
O(20) - C(19) - C(20)	115.4(4)
O(22) - C(22) - C(23)	117.7(4)
O(23) - C(22) - C(23)	116.5(4)

Atome	Winkel [°]
O(1) – C(1) – O(2)	120.9(4)
O(4) – C(4) – O(5)	125.3(4)
O(7) – C(7) – O(8)	121.5(4)
O(10) – C(10) – O(11)	124.5(4)
O(13) – C(13) – O(14)	123.8(4)
O(16) – C(16) – O(17)	123.7(4)
O(19) – C(19) – O(20)	127.6(4)
O(22) – C(22) – O(23)	125.9(4)

3.7.2 Diskussion der Kristallstruktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

Die Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid enthält sechs kristallographisch unabhängige Cobaltatome (Abb. 3.41).

Das Cobaltatom Co(1) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.42). Die Sauerstoffatome O(10), O(10¹), O(14) und O(14¹) gehören zu den Propionatgruppen, die Atome O(3) und O(3¹) hingegen sind Oxidionen. Die Bindungslängen Cobalt – Sauerstoff liegen zwischen 2.006 und 2.114 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen auf Grund der speziellen Lage von Co(1) auf einem Inversionszentrum für O(3) – Co(1) – O(3¹), O(10) – Co(1) – O(10¹) und O(14) – Co(1) – O(14¹) jeweils 180°, die übrigen Bindungswinkel betragen 79.3° bis 100.8°. Somit kann das Koordinationspolyeder von Co(1) als leicht verzerrter Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(2) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.42). Die Sauerstoffatome O(5), O(10), O(14), O(16) und O(22) gehören zu den Propionatgruppen, das Atom O(3) hingegen ist das Oxidion. Die Bindungslängen Cobalt – Sauerstoff liegen zwischen 1.983 und 2.248 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(3) – Co(2) – O(5) 163.4°, für O(14) – Co(2) – O(22) 174.8° und für O(10) – Co(2) – O(16) 173.5°, die übrigen Bindungswinkel betragen 76.5° bis 102.3°. Somit kann das Koordinationspolyeder von Co(2) als stark verzerrter Oktaeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(3) ist von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.43). Die Sauerstoffatome O(7), O(13) und O(23) gehören zu den Propionatgruppen, während das O(3)-Atom das Oxidion ist. Die Bindungslängen für Co(3) und den Sauerstoffatomen betragen 1.896 Å bis 1.975 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff liegen zwischen 102.1° und 111.5°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(3) als leicht verzerrter Tetraeder aufgefasst werden. Das Cobaltatom Co(4) ist von den vier Sauerstoffatomen O(1), O(4), O(14) und O(20), die alle zu Propionatgruppen gehören, umgeben (Abb. 3.43). Ein weiteres Sauerstoffatom O(2) ist zum Co(4)-Atom mit einem Abstand von 2.678 Å an das Cobaltatom Co(4) gebunden, die übrigen Cobalt –

Sauerstoff - Bindungen liegen zwischen 1.950 Å und 2.009 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff ohne Berücksichtigung des O(2)-Atom betragen 102.3° bis 126.8°. Somit kann das Koordinationspolyeder von Co(4) als einfach überdachter, verzerrter Tetraeder aufgefasst werden.

Das Cobaltatom Co(5) ist von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.44). Die Sauerstoffatome O(8), O(11) und O(17) gehören zu den Propionatgruppen, während das O(3)-Atom das Oxidion ist. Die Bindungslängen für Co(5) und den Sauerstoffatomen betragen 1.906 Å bis 1.983 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff liegen zwischen 103.3° und 119.0°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(5) als verzerrter Tetraeder aufgefasst werden. Das Cobaltatom Co(6) ist von sechs Sauerstoffatomen O(2), O(2^l), O(4), O(4^l), O(19) und O(19^l) die alle zu den Propionatgruppen gehören, umgeben (Abb. 3.44). Die Bindungslängen Cobalt – Sauerstoff liegen zwischen 2.029 Å und 2.177 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen auf Grund der speziellen Lage von Co(6) auf einem Inversionszentrum für O(2) – Co(6) – O(2^l), O(4) – Co(6) – O(4^l) und O(19) – Co(6) – O(19^l) jeweils 180°, die übrigen Bindungswinkel betragen 87.6° bis 94.9°. Somit kann das Koordinationspolyeder von Co(6) als leicht verzerrter Oktaeder aufgefasst werden.

Die Cobaltatome Co(1) und Co(2) sind über die drei Sauerstoffatome O(3), O(10) und O(14) miteinander verknüpft (Abb. 3.45). Zum Co(3)-Atom und zum Co(5)-Atom ist das Co(1)-Atom über das Oxidion O(3) verknüpft. Weiterhin ist das Co(1)-Atom über die Carboxylatgruppe O(13) - C(13) – O(14) zum Co(3)-Atom und über die Carboxylatgruppe O(10) - C(10) – O(11) zum Co(5)-Atom verbrückt. Das Co(2)-Atom ist über das Oxidion O(3) zu den Cobaltatomen Co(3) und Co(5) verknüpft. Zum Co(4)-Atom ist es über das Sauerstoffatom O(16) verknüpft. Außerdem ist es über die Carboxylatgruppe O(22) - C(22) – O(23) zum Co(3)-Atom, über die Carboxylatgruppe O(10) - C(10) – O(11) zum Co(5)-Atom und über die Carboxylatgruppe O(4) - C(4) – O(5) zum Co(6)-Atom verbrückt. Das Co(3)-Atom ist über das Oxidion O(3) und über die Carboxylatgruppe O(7) - C(7) – O(8) verknüpft. Das Cobaltatom Co(4) ist zum Co(6)-Atom über die beiden Sauerstoffatome O(2) und O(4) verknüpft und über die Carboxylatgruppen O(1) - C(1) - O(2) und O(19) - C(19) – O(20) verbrückt. Außerdem

ist es noch über die Carboxylatgruppe O(16) - C(16) - O(17) zum Co(5)-Atom verbrückt. Das Co(1)-O₆-Oktaeder ist zum Co(2)-O₆-Oktaeder und zum Co(2¹)-O₆-Oktaeder flächenverknüpft (Abb. 3.46). Außerdem ist es zum Co(3)-O₄-Tetraeder und zum Co(5)-O₄-Tetraeder eckenverknüpft. Das Co(2)-O₆-Oktaeder ist zum Co(4)-O₅-Polyeder, zum Co(3)-O₄-Tetraeder und zum Co(5)-O₄-Tetraeder eckenverknüpft. Das Co(6)-O₆-Oktaeder ist zum Co(4)-O₅-Polyeder und zum Co(4¹)-O₅-Polyeder kantenverknüpft. Hierbei ergibt sich eine Polyederkette die genau entlang [110] verläuft (Abb. 3.47, 3.48, 3.49 und 3.50). Die Abstände der C - C - Bindungen in den Propionatgruppen liegen zwischen 1.44 Å und 1.54 Å, die C - C - C - Winkel der Kohlenstoffatome in den Propionatgruppen betragen zwischen 113° und 118° und liegen im Bereich, der für Alkylgruppen üblich ist.

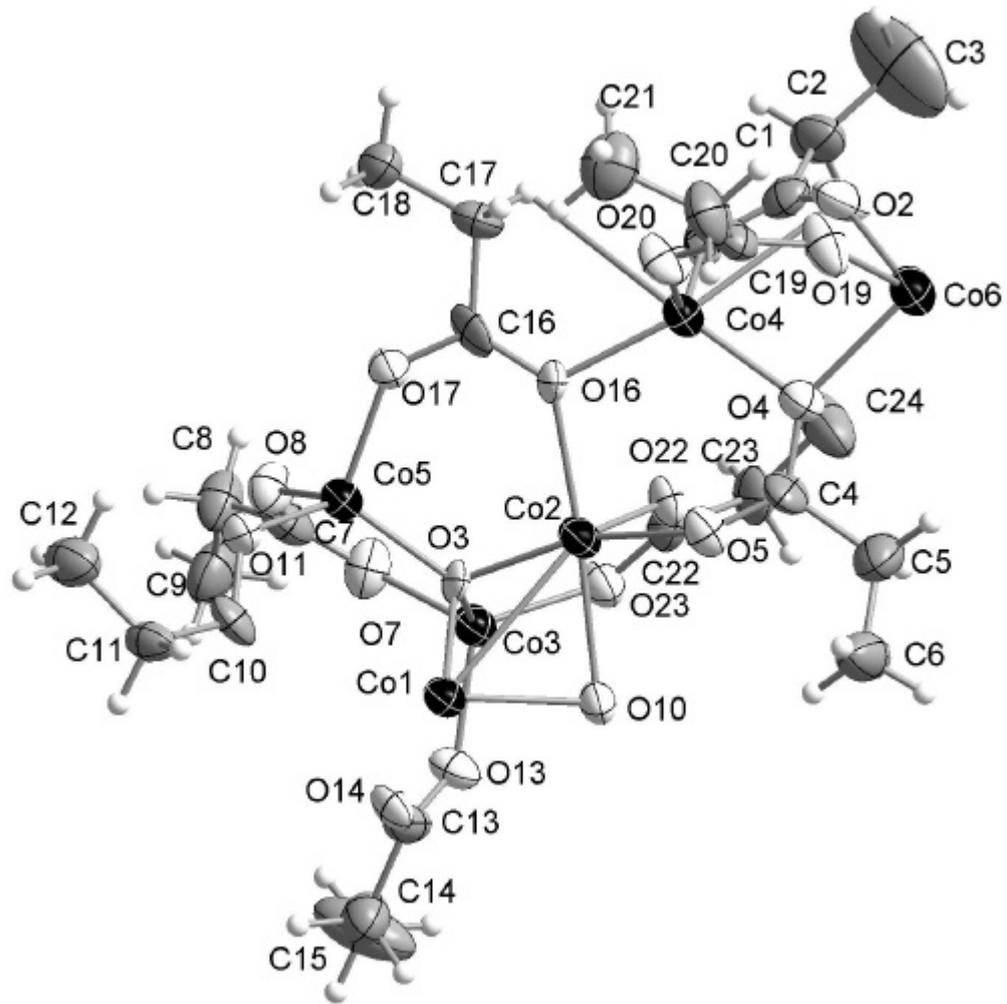


Abb. 3.41: Asymmetrische Einheit in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert.

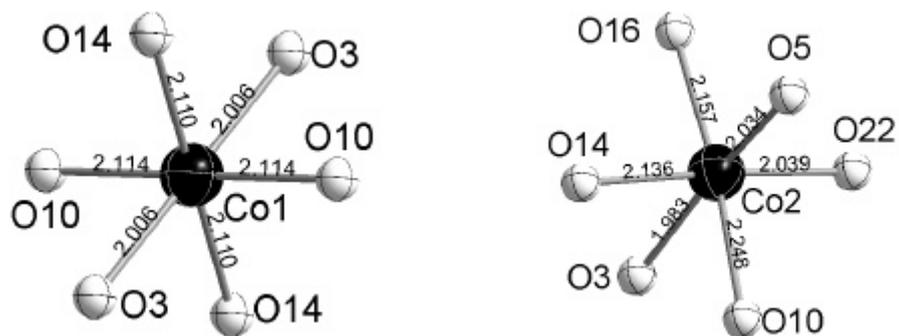


Abb. 3.42: links das Co(1)O₆-Oktaeder, rechts das Co(2)-O₆-Oktaeder in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

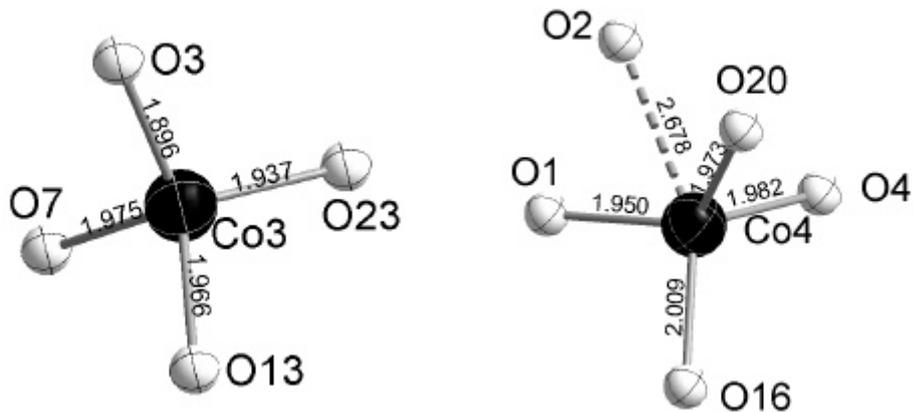


Abb. 3.43: links das $\text{Co}(3)\text{O}_4$ -Tetraeder, rechts das $\text{Co}(4)\text{-O}_5$ -Polyeder in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

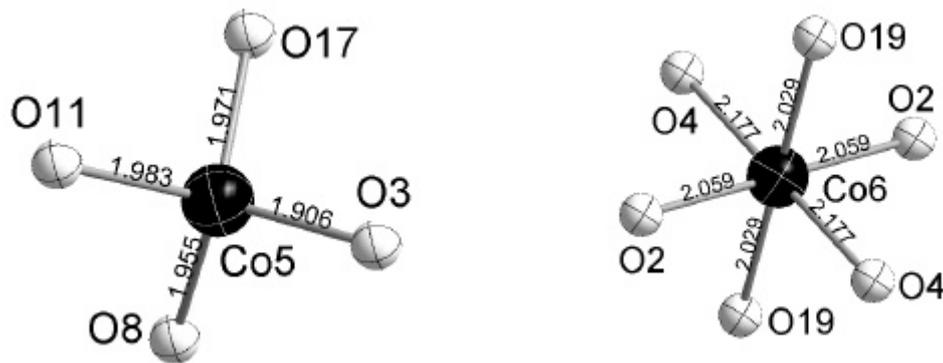


Abb. 3.44 links das $\text{Co}(5)\text{O}_4$ -Tetraeder, rechts das $\text{Co}(6)\text{-O}_6$ -Oktaeder in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

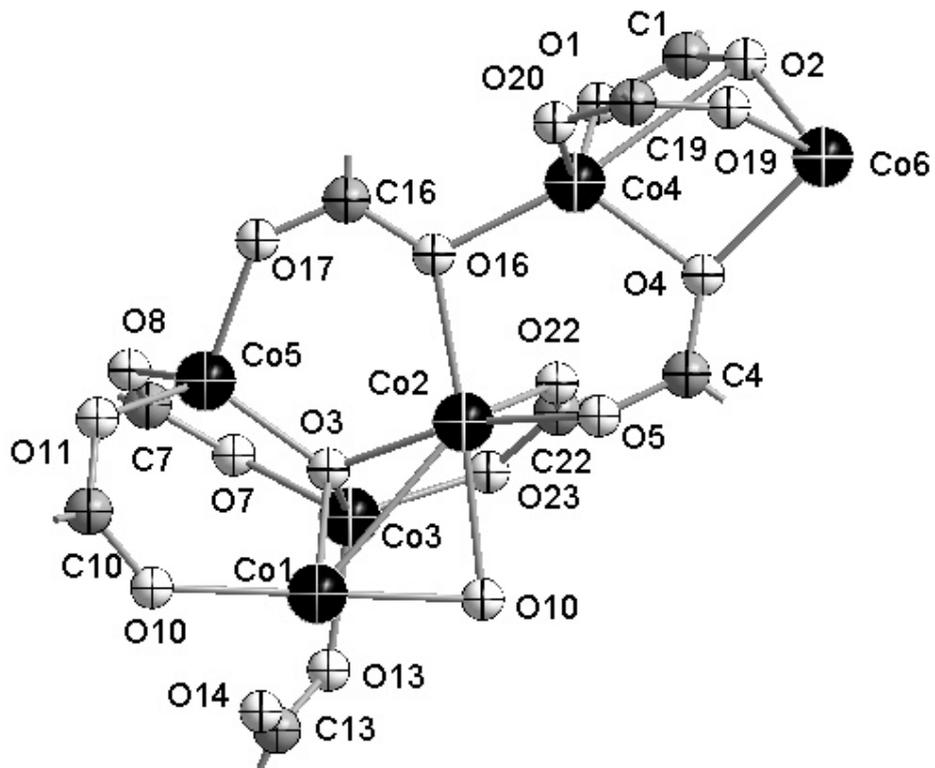


Abb. 3.45 Verbrückung der Cobaltatome über die Carboxylatgruppen in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

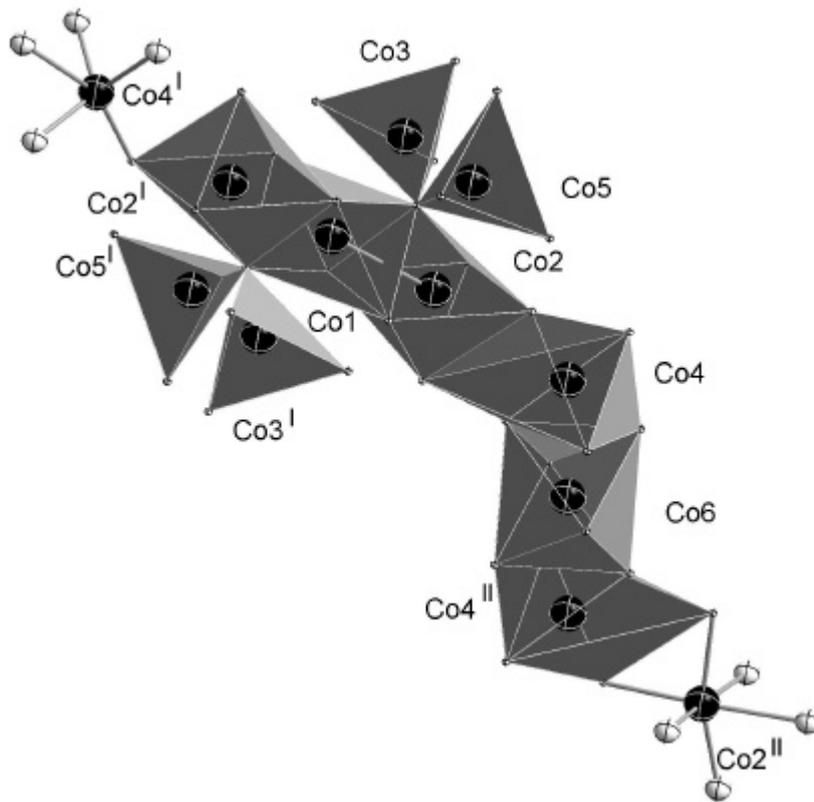


Abb. 3.46 Kette aus Co-O-Polyedern in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

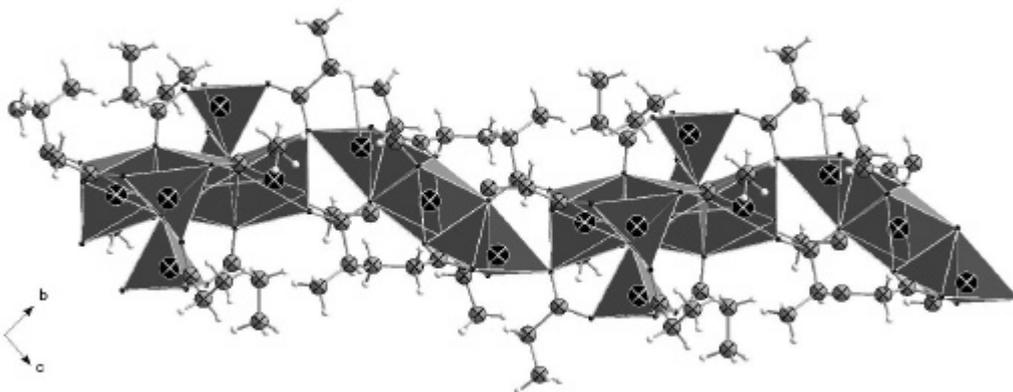


Abb. 3.47: Polyederkette im Blick entlang der kristallographischen a-Achse in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

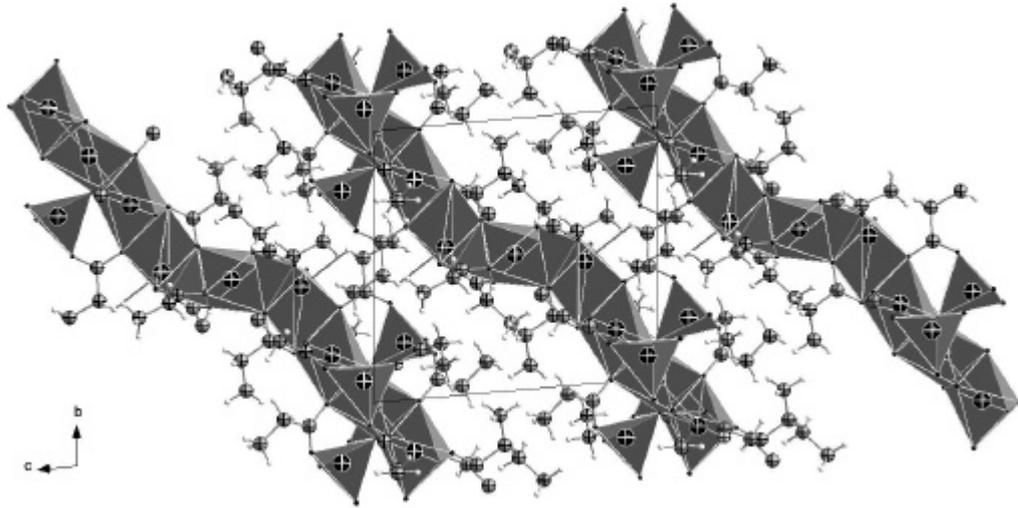


Abb. 3.48 Polyederketten im Blick entlang der kristallographischen a-Achse, mit Elementarzelle, in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

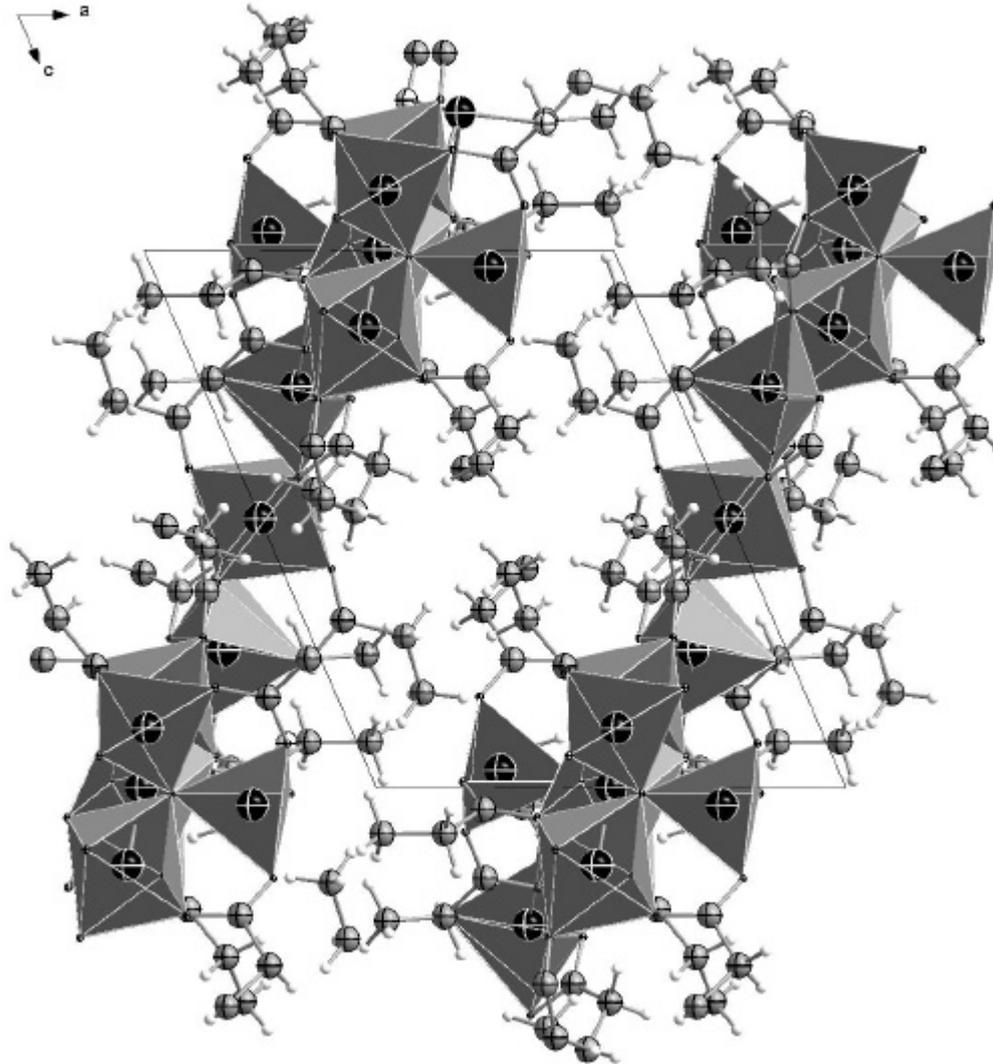


Abb. 3.49: Polyederketten im Blick entlang der kristallographischen b-Achse mit Elementarzelle in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

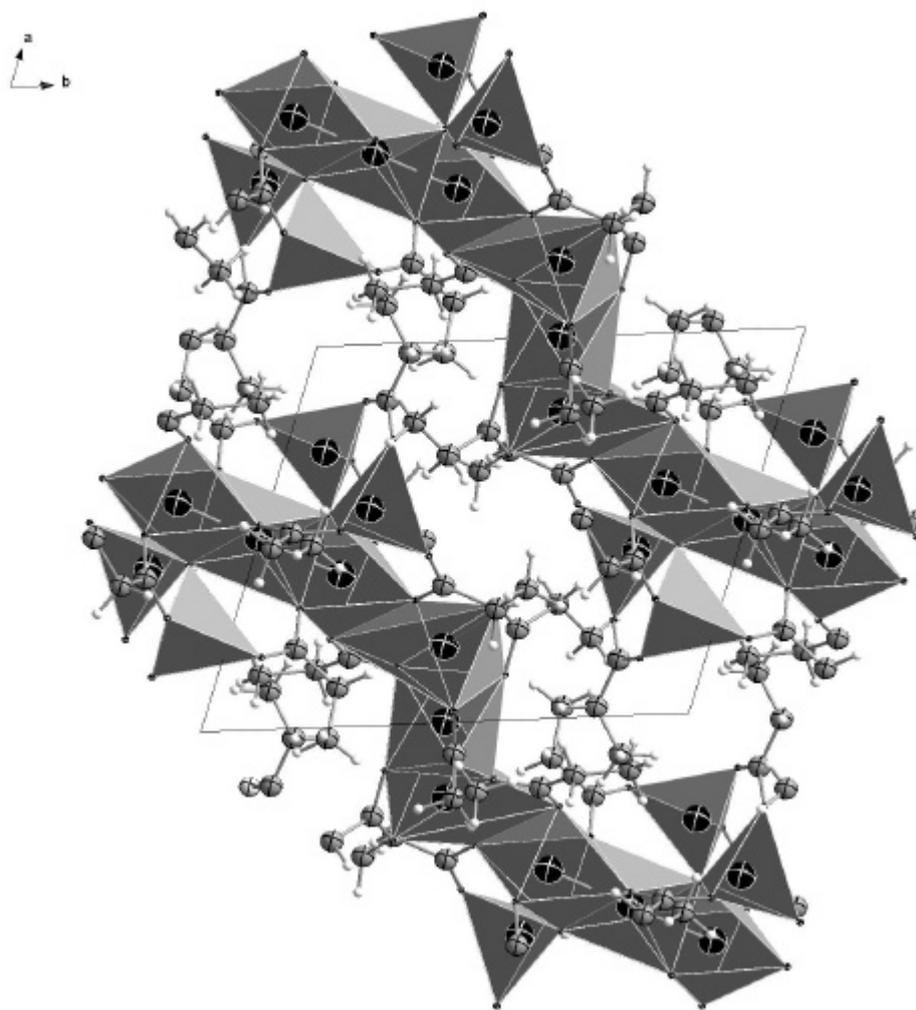
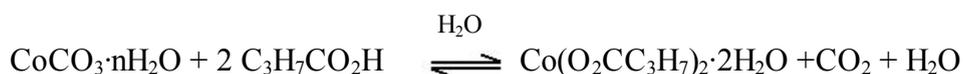


Abb. 3.50: Polyederketten im Blick entlang der kristallographischen c-Achse mit Elementarzelle in der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid

4 Cobalt(II)-butanoat-dihydrat

4.1 Herstellung von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat^[2]

Zur Darstellung von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat werden 100mg Cobaltcarbonat $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und mit etwa 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Dazu werden 100mg Butansäure hinzugegeben. Da Butansäure eine schwache Säure ist, findet bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion statt. Daher wird die Lösung leicht erwärmt. Die einsetzende Gasentwicklung in der Lösung zeigt an, dass CO_2 freigesetzt wird und die Reaktion abläuft.



Nach etwa vier Stunden lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert ungelöstes Cobaltcarbonat ab. Nach 48 Stunden kristallisiert violett Cobalt(II)-butanoat-dihydrat aus einer rotviolett Lösung aus. Anhand der Thermogravimetrie konnte das Hydrat als Dihydrat charakterisiert werden.

4.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat

Anhand der Differenzthermoanalyse kombiniert mit Thermogravimetrie sieht man, dass die Hydratabspaltung von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat in drei unregelmäßigen Stufen von 2.72 %, 4.65 % und 6.35 % abläuft. Die DTA-Kurve zeigt bei 218.3 °C ein exothermes Minimum. Die Gesamtabspaltung der drei Stufen beträgt 13.72 %. Der berechnete Wert beträgt 13.41 %. Der Abspaltungsschritt von 46.2 % mit einem exothermen Minimum in der DTA-Kurve bei 358 °C resultiert aus der Abspaltung von Dibuthylether. Der berechnete Wert beträgt 46.8 %. Somit verbleibt Cobalt(II)-oxid.

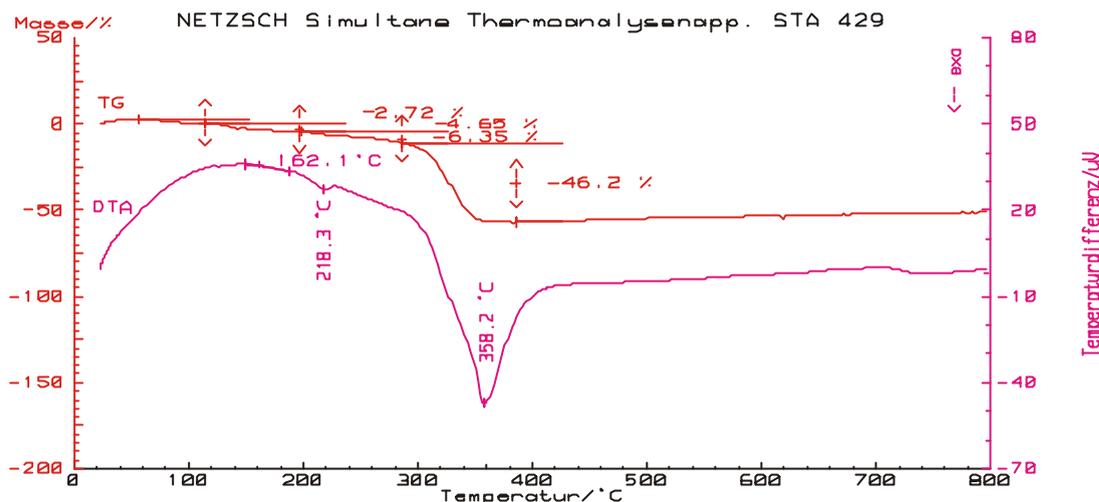


Abb. 4.1: DTA und TG von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat. Die Messung wurde mit einer Einwaage von 12.73 mg unter Argonatmosphäre in einem Korundtiegel und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt

4.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat

In der Massenspektrometrie von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat entstehen durch komplexe Reaktionen in der Gasphase Cobaltcluster. Die Bildung solcher Cluster ist schon beim Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat bekannt.^[21,22] Das größte Ion $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^+$ wird in der Literatur als Molekülion beschrieben.^[21]

Im der Massenspektrometerum von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat finden sich die Ionen $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_6]^+$ ($m/e = 774.1$), $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_5]^+$ ($m/e = 687.0$), $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_3]^+$ ($m/e = 454.0$) und $[\text{Co}_3\text{O}_3(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)]^+$ ($m/e = 300.0$). Vom Molekülpeak $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_6]^+$ spaltet sich zunächst ein Teil Säure ab und es entsteht $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_5]^+$. Hiervon spaltet sich $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_2$ ab und es verbleibt $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_3]^+$. Von $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_3]^+$ werden CO und Dibuthylether abgespalten und es verbleibt $[\text{Co}_3\text{O}_3(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)]^+$.

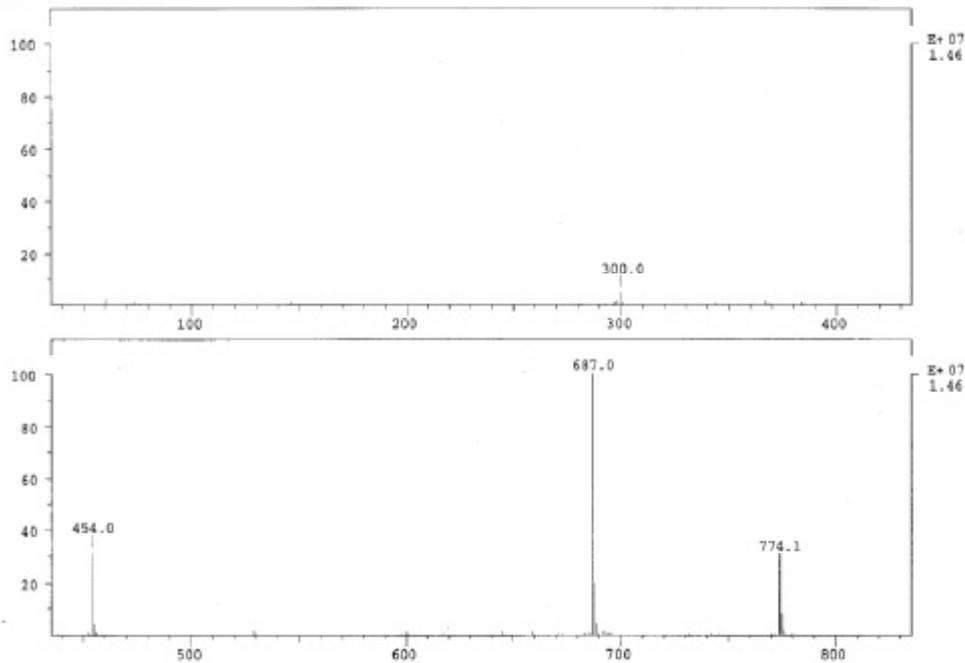


Abb. 4.2: EI-Massenspektrum von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat bei einer Einlasstemperatur von 280 °C

4.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat

Zwischen 50 °C und 150 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum entsteht an der Glaswand ein blau violetter Spiegel. Der Rückstand ist blau. Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid entsteht direkt bei 180 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum an der Glaswand der Ampulle. Die Abscheidetemperatur beträgt 130 °C. In geschlossenen Ampullen sind keine thermischen Reaktionen zu beobachten, da durch den Wasserdampfdruck des abgespaltenen Hydratwassers von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat die Produkte hydratisiert werden.

4.5. Die Kristallstruktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid

4.5.1 Einkristallstrukturanalyse

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.4 \times 0.15 \times 0.2 \text{ mm}^3$, dargestellt wie in Kapitel 4.4 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen. Die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine triklinen Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 12.902(1) \text{ \AA}$, $b = 12.074(1) \text{ \AA}$, $c = 12.926(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.449(5)^\circ$, $\beta = 108.61(5)^\circ$, $\gamma = 110.95(6)^\circ$

Die Zeit für die Aufnahme der Beugungsintensitäten für diesen Kristall betrug 2 Tage. Der aufgenommene Datensatz umfasste 12436 Reflexe, von denen 7036 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 8.47 %.

Eine sinnvolle Lösung der Kristallstruktur gelang in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang sehr genau. Die Positionen der Kohlenstoffatome waren mit größeren Fehlern behaftet. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

In Tabelle 4.1 sind die kristallographischen Daten und die Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die Symmetrieoperationen zusammengefasst. In den Tabellen 4.5

und 4.6 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Dabei wurden die Symmetrioperationen aus Tabelle 4.4 verwendet.

Tab. 4.1: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_6$.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Co}_4\text{O}_{13}$
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$, triklin (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 12.092(1) \text{ \AA}$; $b = 12.074(1) \text{ \AA}$; $c = 12.927(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 108.449(5)^\circ$, $\beta = 108.61(5)^\circ$, $\gamma = 110.95(6)^\circ$
Zellvolumen	$1557.13(8) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet)	2.03 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	blauviolett/Nadeln
Kristallabmessungen	$0.4 \times 0.15 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messtemperatur	123 K
Messbereich	$2\theta \text{ max} = 54.99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	12436
Zahl der unabhängigen Reflexe	7036
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	7036
Zahl der verfeinerten Parameter	373
Verhältnis Reflexe/Parameter	18.91
R_{int}	6.94 %
Absorptionskoeffizient	2.13 mm^{-1}

Gütefaktoren:

R für alle Reflexe mit $F_0 > 4s (F_0)$	8.47 %
R für alle Reflexe	14.35 %
$wR F^2 $	22.57 %
GooF	1.079
max./min. Restelektronendichte	1.17/-1.08 e/ Å ³

Tab. 4.2: Wyckoff-Symbol und Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_6$.

Atom	Wyck	x	y	z
Co(1)	2i	0.5104(2)	0.2621(2)	0.4857(2)
Co(2)	2i	0.5624(2)	0.4803(2)	0.7430(2)
Co(3)	1h	0.5	0.5	0.5
Co(4)	2i	0.2820(2)	0.3113(2)	0.5587(2)
Co(5)	1f	0.5	0	0.5
O(1)	2i	0.6557(8)	0.4582(7)	0.5189(7)
O(2)	2i	0.1832(8)	0.3760(8)	0.4754(8)
O(5)	2i	0.6770(9)	0.6684(8)	0.8011(8)
O(6)	2i	0.4048(8)	0.3096(7)	0.3560(7)
O(9)	2i	0.5571(8)	0.0006(7)	0.3663(7)
O(10)	2i	0.5716(9)	0.1873(7)	0.3616(8)
O(13)	2i	0.6082(7)	0.2179(7)	0.6108(7)
O(14)	2i	0.6658(8)	0.3932(8)	0.7744(7)
O(17)	2i	0.2566(9)	0.3523(9)	0.7088(7)
O(18)	2i	0.4565(9)	0.4764(8)	0.8401(7)
O(21)	2i	0.2108(8)	0.1186(7)	0.4801(8)
O(22)	2i	0.3650(7)	0.7312(7)	0.4483(7)
O(23)	2i	0.4587(7)	0.3840(7)	0.5843(7)
C(1)	2i	0.770(1)	0.521(1)	0.539(1)

C(2)	2i	0.860(2)	0.473(2)	0.587(2)
C(3)	2i	0.976(2)	0.563(2)	0.671(2)
C(4)	2i	1.069(2)	0.512(2)	0.712(2)
C(5)	2i	0.666(2)	0.736(1)	0.748(1)
C(6)	2i	0.751(2)	0.885(1)	0.816(2)
C(7)	2i	0.887(2)	0.919(2)	0.882(3)
C(8)	2i	0.962(2)	0.865(2)	0.860(2)
C(9)	2i	0.574(1)	0.080(1)	0.321(1)
C(10)	2i	0.594(2)	0.039(1)	0.205(1)
C(11)	2i	0.658(2)	0.148(2)	0.172(2)
C(12)	2i	0.579(2)	0.206(2)	0.131(2)
C(13)	2i	0.655(1)	0.282(1)	0.721(1)
C(14)	2i	0.709(2)	0.226(2)	0.797(1)
C(15)	2i	0.843(2)	0.325(1)	0.886(1)
C(16)	2i	0.890(2)	0.271(2)	0.969(2)
C(17)	2i	0.340(2)	0.421(2)	0.811(1)
C(18)	2i	0.289(2)	0.432(2)	0.912(1)
C(19)	2i	0.204(2)	0.295(2)	0.900(2)
C(20)	2i	0.278(2)	0.218(2)	0.904(2)
C(21)	2i	0.257(1)	0.042(1)	0.453(1)
C(22)	2i	0.166(2)	-0.104(1)	0.410(2)
C(23)	2i	0.589(2)	-0.312(2)	0.456(2)
C(24)	2i	0.106(2)	-0.095(2)	0.588(2)

Tab. 4.3: Koeffizienten U^j des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Co(1)	0.0366(9)	0.0325(7)	0.0355(8)	0.00153(6)	0.00146(7)	0.0170(7)	0.0299(4)
Co(2)	0.0145(9)	0.0261(7)	0.0331(8)	0.0147(7)	0.0134(7)	0.0191(7)	0.0319(4)
Co(3)	0.035(2)	0.232(9)	0.035(2)	0.0157(9)	0.0136(9)	0.0163(9)	0.0290(5)
Co(4)	0.0348(9)	0.0246(7)	0.0406(9)	0.0170(7)	0.0146(7)	0.0164(7)	0.0314(4)
Co(5)	0.036(2)	0.0230(9)	0.0346(1)	0.0141(9)	0.0136(9)	0.0166(9)	0.0295(5)
O(1)	0.035(5)	0.023(4)	0.048(5)	0.020(4)	0.017(4)	0.017(4)	0.034(2)

O(2)	0.035(5)	0.035(4)	0.063(6)	0.032(5)	0.012(4)	0.013(4)	0.035(5)
O(5)	0.052(6)	0.030(4)	0.044(5)	0.021(4)	0.014(4)	0.018(4)	0.041(2)
O(6)	0.064(5)	0.029(4)	0.034(5)	0.014(4)	0.014(4)	0.022(4)	0.034(2)
O(9)	0.042(5)	0.029(4)	0.044(5)	0.020(4)	0.020(4)	0.021(4)	0.035(2)
O(10)	0.054(5)	0.026(4)	0.047(5)	0.018(4)	0.027(4)	0.022(4)	0.040(2)
O(13)	0.029(4)	0.025(4)	0.039(5)	0.019(4)	0.009(4)	0.012(3)	0.030(2)
O(14)	0.052(5)	0.030(4)	0.039(5)	0.011(4)	0.010(4)	0.026(4)	0.040(2)
O(17)	0.047(5)	0.050(5)	0.034(5)	0.015(4)	0.018(4)	0.028(5)	0.042(2)
O(18)	0.049(6)	0.039(5)	0.038(5)	0.015(4)	0.021(4)	0.020(4)	0.042(2)
O(21)	0.036(5)	0.025(4)	0.050(5)	0.016(4)	0.014(4)	0.015(4)	0.037(2)
O(22)	0.031(4)	0.024(4)	0.038(4)	0.015(4)	0.011(4)	0.014(3)	0.030(2)
O(23)	0.038(5)	0.022(4)	0.032(4)	0.015(3)	0.010(4)	0.015(4)	0.030(2)
C(1)	0.029(6)	0.034(5)	0.051(7)	0.027(5)	0.015(5)	0.0186(5)	0.0341(2)
C(2)	0.044(8)	0.051(4)	0.103(1)	0.053(1)	0.022(1)	0.029(7)	0.059(4)
C(3)	0.08(2)	0.041(8)	0.08(2)	0.002(8)	-0.02(1)	0.039(9)	0.080(6)
C(4)	0.07(82)	0.046(8)	0.11(2)	0.019(9)	-0.02(1)	0.036(9)	0.085(7)
C(5)	0.049(7)	0.027(5)	0.040(7)	0.016(5)	0.018(6)	0.026(5)	0.035(3)
C(6)	0.059(9)	0.024(6)	0.044(7)	0.010(5)	0.009(6)	0.018(6)	0.046(3)
C(7)	0.07(2)	0.022(7)	0.25(4)	0.04(2)	-0.05(2)	-0.001(8)	0.15(2)
C(8)	0.09(2)	0.07(1)	0.09(2)	0.02(1)	0.04(2)	0.04(1)	0.084(6)
C(9)	0.035(6)	0.024(5)	0.038(6)	0.010(5)	0.013(5)	0.014(5)	0.033(3)
C(10)	0.060(8)	0.032(6)	0.044(7)	0.021(6)	0.026(6)	0.025(6)	0.041(3)
C(11)	0.08(1)	0.056(8)	0.058(9)	0.036(7)	0.045(8)	0.038(8)	0.053(4)
C(12)	0.08(1)	0.045(7)	0.057(9)	0.033(7)	0.031(8)	0.034(8)	0.053(4)
C(13)	0.031(6)	0.026(5)	0.037(6)	0.016(5)	0.014(5)	0.012(5)	0.031(3)
C(14)	0.054(8)	0.038(6)	0.045(7)	0.026(6)	0.023(6)	0.031(6)	0.039(3)
C(15)	0.048(7)	0.028(6)	0.039(7)	0.012(5)	0.007(6)	0.019(6)	0.040(3)
C(16)	0.08(2)	0.040(7)	0.07(1)	0.013(7)	-0.017(9)	0.035(8)	0.073(6)
C(17)	0.052(8)	0.038(6)	0.041(7)	0.024(6)	0.028(6)	0.028(6)	0.038(3)
C(18)	0.049(8)	0.052(7)	0.037(7)	0.022(6)	0.021(6)	0.032(6)	0.041(3)
C(19)	0.056(9)	0.07(1)	0.036(8)	0.023(7)	0.021(7)	0.010(8)	0.060(4)
C(20)	0.12(2)	0.046(8)	0.06(1)	0.028(8)	0.04(1)	0.04(1)	0.72(5)
C(21)	0.033(6)	0.025(5)	0.037(6)	0.014(5)	0.012(5)	0.014(5)	0.031(3)
C(22)	0.051(8)	0.028(6)	0.055(8)	0.021(6)	0.020(7)	0.020(6)	0.043(3)
C(23)	0.041(7)	0.033(6)	0.08(1)	0.028(7)	0.026(7)	0.023(6)	0.046(3)
C(24)	0.041(8)	0.051(8)	0.08(1)	0.034(8)	0.023(7)	0.019(7)	0.055(4)

Tab. 4.4: Symmetrieoperationen

I	-x+1	-y+1	-z+1
II	-x-1	-y	-z+1

Tab. 4.5: Interatomare Abstände in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_6$. Dabei wurden die Symmetrieoperationen aus Tabelle 4.4 verwendet.

Atom	Abstand [\AA]
Co(1) - O(1)	2.223(8)
Co(1) - O(6)	2.237(8)
Co(1) - O(10)	1.998(8)
Co(1) - O(13)	2.121(7)
Co(1) - O(22)	2.146(7)
Co(1) - O(23)	1.997(8)
Co(3) - O(1)	2.103(8)
Co(3) - O(6)	2.140(8)
Co(3) - O(23)	2.023(7)
Co(3) - O(1 ¹)	2.103(8)
Co(3) - O(6 ¹)	2.140(8)
Co(3) - O(23 ¹)	2.023(7)

Atom	Abstand [Å]
Co(5) - O(9)	1.992(8)
Co(5) - O(13)	2.248(7)
Co(5) - O(22)	2.201(7)
Co(5) - O(9 ¹)	1.992(8)
Co(5) - O(13 ¹)	2.248(7)
Co(5) - O(23 ¹)	2.201(7)
Co(2) - O(5)	1.968(8)
Co(2) - O(14)	1.958(8)
Co(2) - O(18)	1.972(9)
Co(2) - O(23)	1.871(8)
Co(4) - O(2)	1.964(8)
Co(4) - O(17)	1.963(8)
Co(4) - O(21)	1.973(8)
Co(4) - O(23)	1.903(8)

Tab. 4.6: Bindungswinkel in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_6$. Dabei wurden die Symmetrieoperationen aus Tabelle 4.4 verwendet.

Atome	Winkel [°]
O(23) – Co(1) - O(10)	159.0(3)
O(23) – Co(1) - O(13)	101.5(3)
O(23) – Co(1) - O(22)	102.2(39)
O(23) – Co(1) - O(1)	77.4(3)
O(23) – Co(1) - O(6)	77.4(3)
O(10) – Co(1) - O(13)	95.1(4)
O(10) – Co(1) - O(22)	93.2(3)
O(10) – Co(1) - O(1)	86.6(3)
O(10) – Co(1) - O(6)	86.1(3)
O(13) – Co(1) - O(22)	80.1(3)
O(13) – Co(1) - O(1)	102.2(3)
O(13) – Co(1) - O(6)	178.8(3)
O(22) – Co(1) - O(1)	177.7(3)
O(22) – Co(1) - O(6)	99.6(3)
O(1) – Co(1) - O(6)	78.1(3)

Atome	Winkel [°]
O(23) – Co(3) - O(23 ¹)	180.0(0)
O(1 ¹) – Co(3) - O(23 ¹)	79.7(3)
O(1 ¹) – Co(3) - O(23)	100.3(3)
O(1 ¹) – Co(3) - O(1)	180.0(0)
O(1) – Co(3) - O(23 ¹)	100.3(3)
O(6) – Co(3) - O(23)	79.2(3)
O(6) – Co(3) - O(23 ¹)	100.9(3)
O(6 ¹) – Co(3) - O(23)	100.9(3)
O(6) – Co(3) - O(1 ¹)	97.0(3)
O(6) – Co(3) - O(1)	97.0(3)
O(6 ¹) – Co(3) - O(1)	82.9(3)
O(6 ¹) – Co(3) - O(1 ¹)	83.0(3)
O(6) – Co(3) - O(6 ¹)	180.0(0)
O(1) – Co(3) - O(23)	79.7(3)
O(6 ¹) – Co(3) - O(23 ¹)	79.2(3)

Atome	Winkel [°]
O(13) – Co(5) - O(9 ^{II})	83.5(3)
O(13) – Co(5) - O(9)	96.5(3)
O(13) – Co(5) - O(22)	76.2(3)
O(13) – Co(5) - O(22 ^{II})	103.8(3)
O(13) – Co(5) - O(13)	180.0(0)
O(13 ^I) – Co(5) - O(9 ^{II})	96.5(3)
O(13 ^I) – Co(5) - O(9)	83.5(3)
O(13 ^I) – Co(5) - O(22)	103.8(3)
O(13 ^I) – Co(5) - O(22 ^{II})	76.2(3)
O(22 ^{II}) – Co(5) - O(9 ^{II})	92.5(3)
O(22 ^{II}) – Co(5) - O(9)	87.5(3)
O(22 ^{II}) – Co(5) - O(22)	180.00(4)
O(22) – Co(5) - O(9 ^{II})	87.5(4)
O(22) – Co(5) - O(9)	92.5(3)
O(9) – Co(5) - O(9 ^{II})	180.0(0)

Atome	Winkel [°]
O(18) – Co(2) - O(5)	103.9(4)
O(18) – Co(2) - O(17)	109.7(4)
O(18) – Co(2) - O(23)	109.9(4)
O(5) – Co(2) - O(17)	108.2(4)
O(5) – Co(2) - O(23)	119.0(4)
O(17) – Co(2) - O(23)	106.1(4)

Atome	Winkel [°]
O(21) – Co(4) - O(2)	111.8(4)
O(21) – Co(4) - O(17)	106.3(4)
O(21) – Co(4) - O(23)	107.5(3)
O(2) – Co(4) - O(17)	104.0(4)
O(2) – Co(4) - O(23)	116.5(4)
O(17) – Co(4) - O(23)	110.3(4)

Atome	Winkel [°]
Co(3) – O(23) - Co(1)	91.1(3)
Co(3) – O(23) - Co(4)	110.0(4)
Co(3) – O(23) - Co(2)	109.3(4)
Co(1) – O(23) - Co(4)	114.7(4)
Co(1) – O(23) - Co(2)	116.2(4)
Co(4) – O(23) - Co(2)	113.2(4)

4.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Tetracobalt-hexakis(butanoat)-oxid

Die Struktur von Tetracobalt-hexabutanoat-oxid enthält fünf kristallographisch unabhängige Cobaltatome (Abb. 4.3). Das Cobaltatom Co(1) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 4.4). Die Sauerstoffatome O(1), O(6), O(10), O(13) und O(22) gehören zu den Butanoatgruppen. Das sechste Sauerstoffatom O(23) ist das Oxidion, welches von drei weiteren Cobaltatomen (Co(2), Co(3), Co(4)) umgeben ist. Die Bindungslängen zwischen dem Cobaltatom Co(1) und den Sauerstoffatomen betragen 2.237(8) Å bis 1.998(8) Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(1) – Co(1) – O(22) 177.7(3)°, O(23) – Co(1) – O(10) 158.9(3)°, O(6) – Co(1) – O(13) 178.8(3)°. Die übrigen Bindungswinkel betragen 77.4(3)° bis 102.2(3)°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(1) als stark verzerrter Oktaeder aufgefasst werden. Das Cobaltatom Co(3) ist genauso, wie das Cobaltatom Co(1) von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 4.5). Die Sauerstoffatome O(1), O(6), O(1¹) und O(6¹) gehören zu den Butanoatgruppen. Die Sauerstoffatome O(23) und O(23¹) sind das Oxidion. Die Bindungslängen zwischen Co(3) und den Sauerstoffatomen liegen zwischen 2.023(7) Å und 2.140(8) Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(6) – Co(3) – O(6¹) 180.0°, O(1) – Co(3) – O(1¹) 180.0°, O(23) – Co(3) – O(23¹) 180.0°. Die übrigen Bindungswinkel liegen zwischen 79.2(3)° und 100.9(3)°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(3) als leicht verzerrter Oktaeder aufgefasst werden. Auch das Cobaltatom (Co(5)) ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 4.6). Die Sauerstoffatome O(9), O(13), O(22), O(9^{II}), O(13^{II}) und O(22^{II}) gehören zu den Butanoatgruppen. Die Bindungslängen zwischen Co(5) und den Sauerstoffatomen betragen 1.992(8) Å bis 2.248(7) Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen für O(9) – Co(5) – O(9^{II}) 180.0°, O(13) – Co(5) – O(13^{II}) 180.0°, O(22) – Co(5) – O(22^{II}) 180.0°. Die übrigen Bindungswinkel liegen zwischen 76.2(3)° und 103.8(3)°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(5) als leicht verzerrter Oktaeder aufgefasst werden. Das Cobaltatom Co(2) ist von den Sauerstoffatomen O(5), O(14), O(18), die zu Butanoatgruppen gehören und vom Oxidion O(23) umgeben (Abb. 4.4). Die

Bindungslängen für Cobalt und Sauerstoff betragen 1.871 Å bis 1.972 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen 103.9(4)° bis 119.0(4)°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(2) als verzerrter Tetraeder aufgefasst werden. Das Cobaltatom Co(4) ist von den Sauerstoffatomen O(2), O(17), O(21), die zu Butanoatgruppen gehören und vom Oxidion O(23) umgeben (Abb. 4.5). Die Bindungslängen für Cobalt und Sauerstoff betragen 1.903 Å bis 1.973 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen 104.0(4)° bis 116.5(4)°. Somit kann das Koordinationspolyeder für Co(4) als verzerrter Tetraeder aufgefasst werden. Die Cobaltatome Co(1) und Co(3) sind über die drei Sauerstoffatome O(1), O(6) und O(23) miteinander verbunden. Wenn man die Cobaltatome in ihrer oktaedrischen Umgebung betrachtet, ergeben sich zwei flächenverknüpfte Oktaeder. Der Abstand der beiden Cobaltatome Co(1) und Co(3) beträgt 2.869 Å, das Cobaltatom Co(1) ist zum Cobaltatom Co(5) über die beiden Sauerstoffatome O(13) und O(22) verknüpft (Abb. 4.7). Für eine oktaedrische Betrachtungsweise ergibt sich eine Kantenverknüpfung für die beiden Oktaeder. Weiterhin sind die Atome Co(1) und Co(5) über die Carboxylatgruppe O(9) – C(9) – O(10) μ_2 -verbrückt (Abb. 4.8). Die Cobaltatome Co(1), Co(3), und Co(5) sind auf diese Weise zu eindimensionalen Ketten entlang der kristallographischen b-Achse verknüpft (Abb. 4.8). Das Cobaltatom Co(2) ist über das Oxidion O(23) zu den Atomen Co(4), Co(1) und Co(3) verknüpft. Außerdem ist über die Carboxylatgruppe O(5) – C(5) – O(6) zu den Cobaltatomen Co(1) und Co(3) μ_2 -verbrückt (Abb. 4.8). Zum Cobaltatom Co(4) ist Co(2) außer über das Oxidion O(23) über die Carboxylatgruppe O(17) – C(17) – O(18) μ_2 -verbrückt. Wenn man die Cobaltatome in ihren Koordinationspolyedern betrachtet, ergibt sich eine Kette Oktaedern, die von zwei terminalen Tetraedern eckenverknüpft sind (Abb. 4.9, 4.10). Die Polyederkette liegt entlang der kristallographischen b-Achse (Abb. 4.11, 4.12, 4.13). Die Bindungslängen für die Kohlenstoff – Sauerstoffbindungen liegen zwischen 1.23(2) Å und 1.27(2) Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Kohlenstoff – Sauerstoff liegen zwischen 123(1)° und 127(1)°. Die Bindungswinkel Sauerstoff – Kohlenstoff – Kohlenstoff betragen 115(1)° bis 120(2)°, Die Abstände der Kohlenstoffatome der Butanoatgruppen liegen im Bereich von 1.54(2) Å bis 1.36(2) Å, die Bindungswinkel Kohlenstoff – Kohlenstoff – Kohlenstoff

liegen im Bereich von $110(1)^\circ$ und $126(2)^\circ$. Die Butanoatgruppen haben ausschließlich verbrückende Funktion.

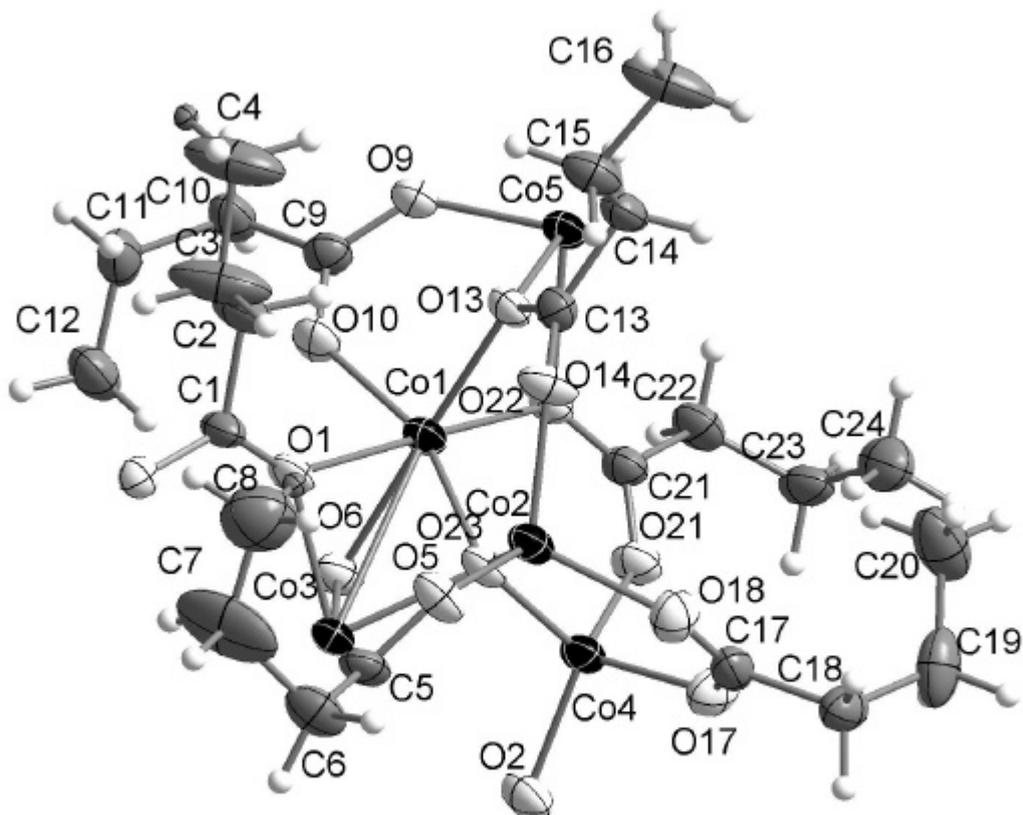


Abb. 4.3: Asymmetrische Einheit der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid. Die Auslenkungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

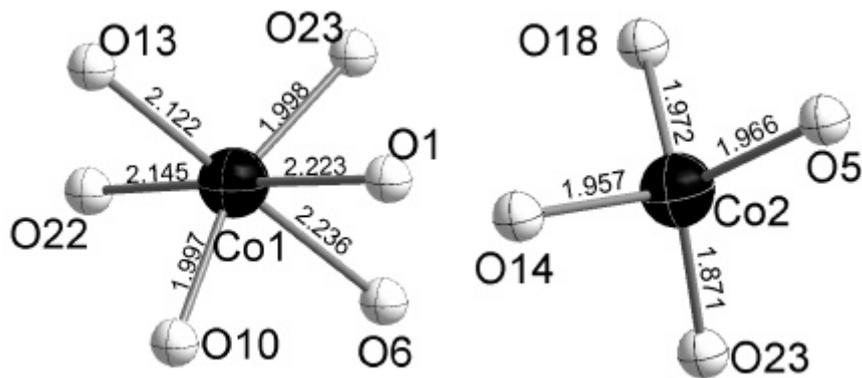


Abb. 4.4: Die Cobaltatome Co(1) und Co(2) umgeben von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

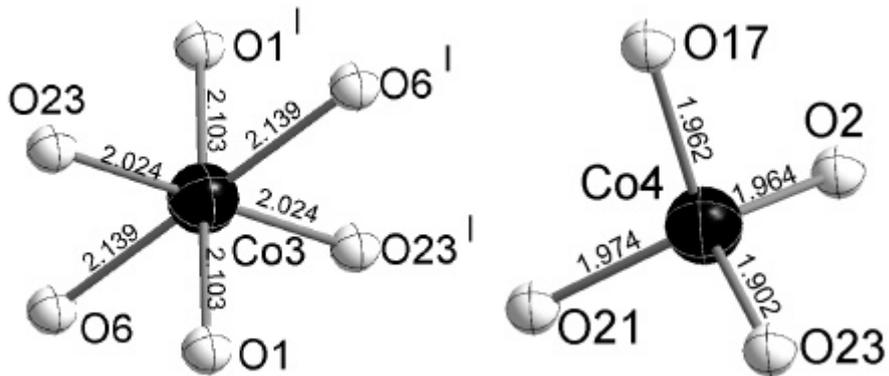


Abb. 4.5: Die Cobaltatome Co(3) und Co(4) umgeben von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

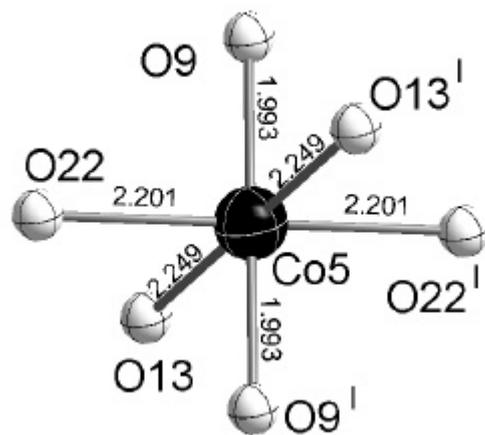


Abb. 4.6: Das Cobaltatom Co(5) umgeben von Sauerstoffatomen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

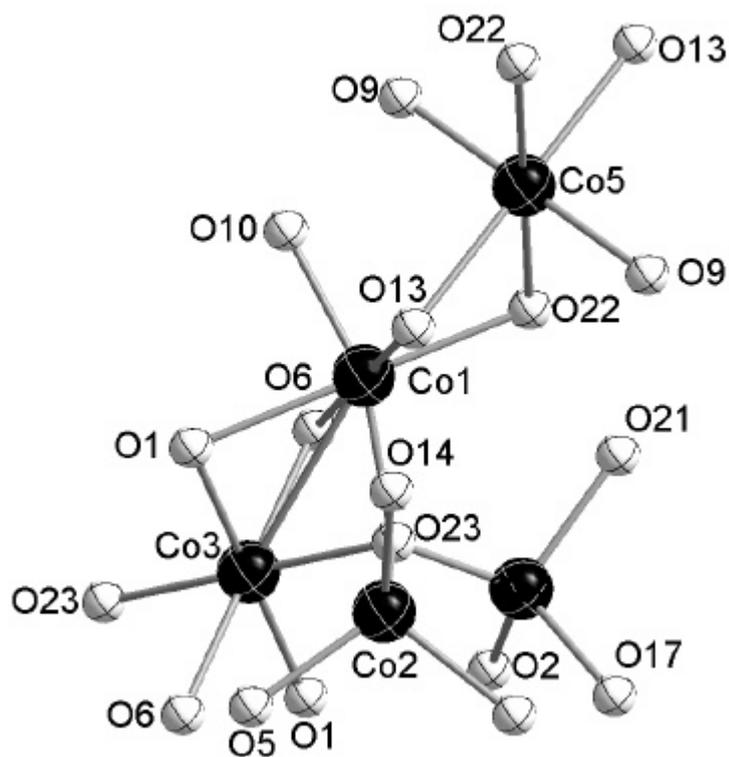


Abb. 4.7: Verbrückung der Cobaltatome über Sauerstoffatome in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid.

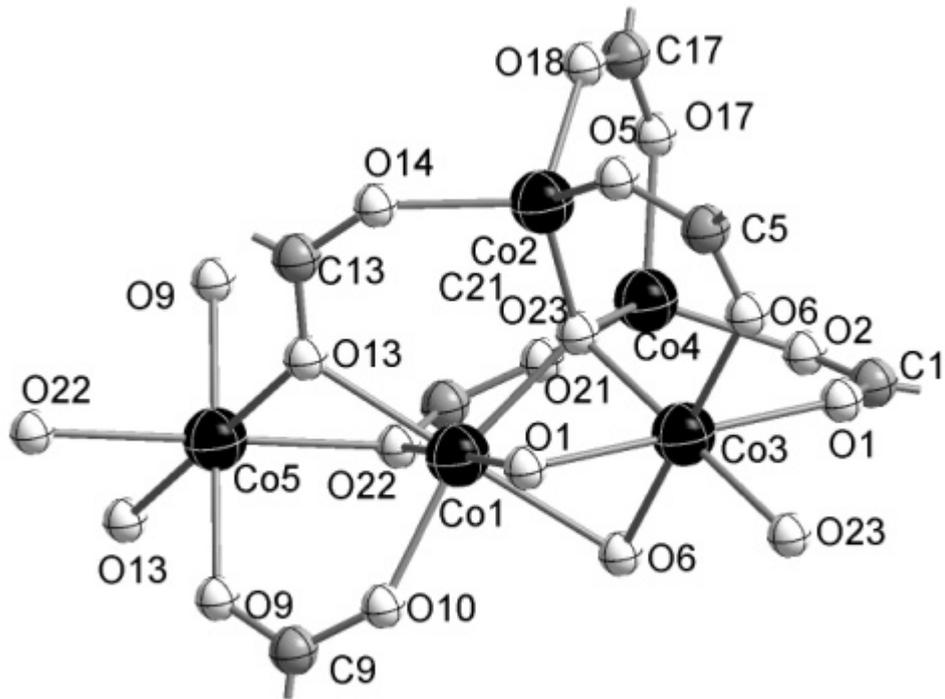


Abb. 4.8: Verbrückung der Cobaltatome über Sauerstoffatome und Carboxylatgruppen in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid.

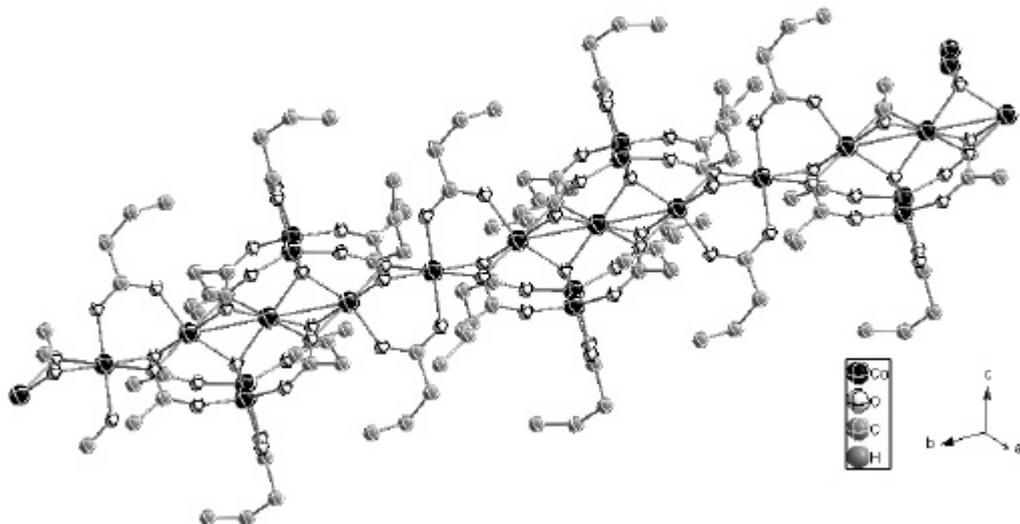


Abb. 4.9: Verbrückung der Cobaltatome über Sauerstoffatome und Carboxylatgruppen zu einem Strang in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid.

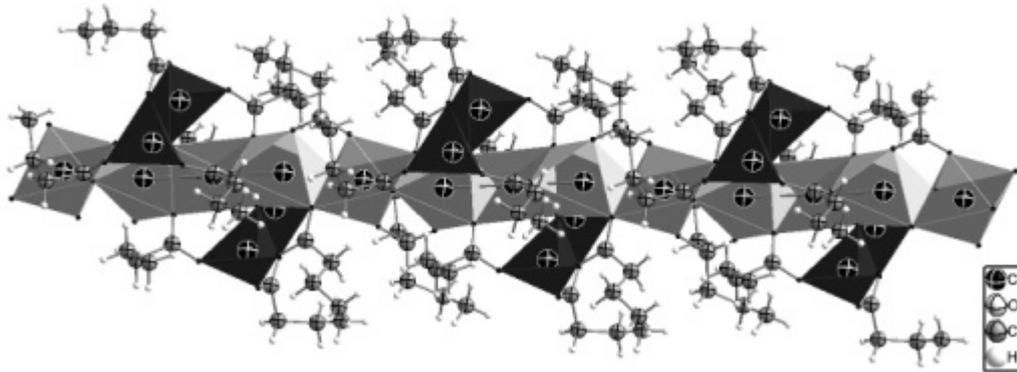


Abb. 4.10: Verbrückung der Cobaltatome über Sauerstoffatome und Carboxylatgruppen zu einer Polyederkette in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid. Die CoO_6 -Oktaeder sind grau, die CoO_4 -Tetraeder sind schwarz gezeichnet.

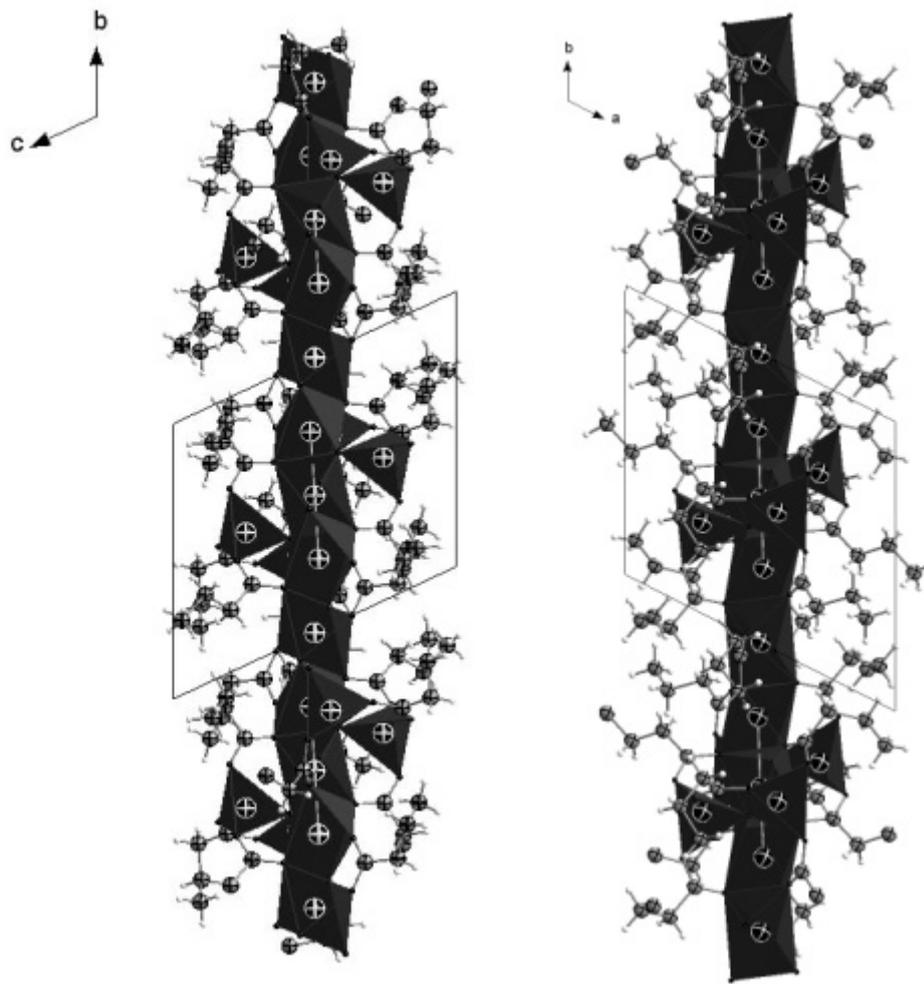


Abb. 4.11: Polyederkette mit Elementarzelle links mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse rechts mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid.

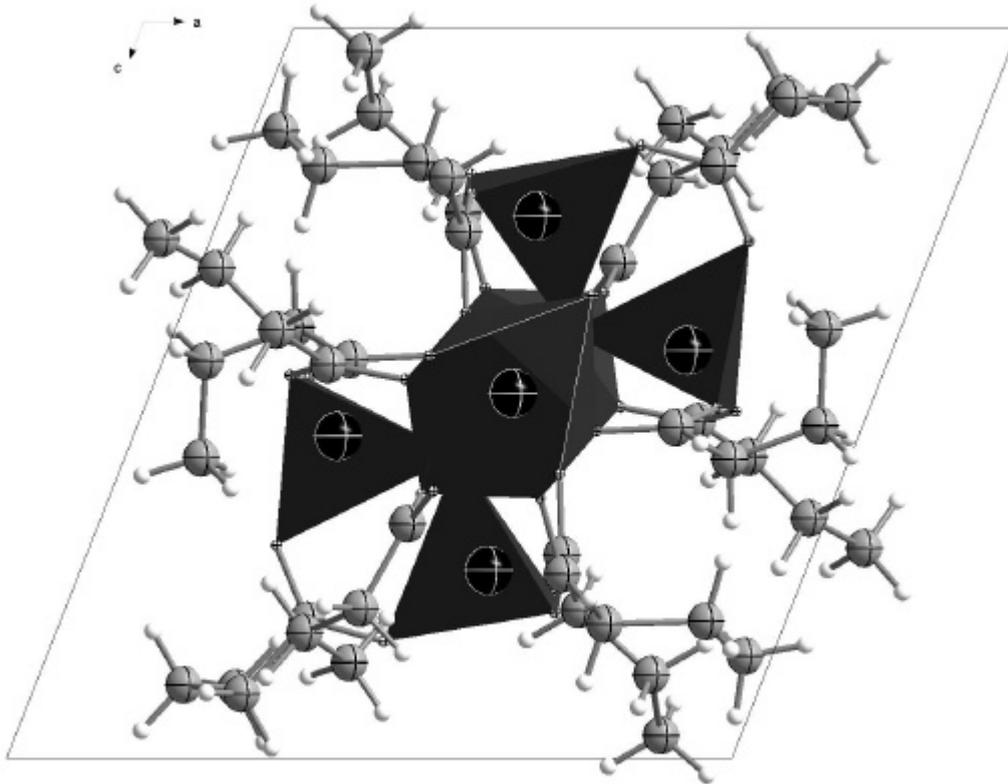
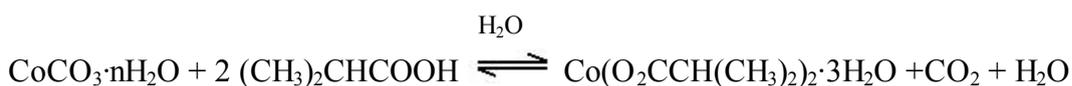


Abb. 4.12: Polyederkette mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid.

5 Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat

5.1 Herstellung von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat^[2]

Zur Darstellung von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat werden 100 mg Cobaltcarbonat $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und mit etwa 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Dazu werden 100 mg Dimethylessigsäure hinzugegeben. Da die Dimethylessigsäure eine schwache Säure ist, findet bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion statt. Daher wird die Lösung leicht erwärmt. Die einsetzende Gasentwicklung in der Lösung zeigt an, dass CO_2 freigesetzt wird und die Reaktion abläuft.



Nach etwa vier Stunden lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den Rückstand, der aus ungelöstem Cobalt(II)-carbonat besteht, ab. Nach 48 Stunden kristallisiert violettes Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat aus der tiefroten Lösung aus. Anhand der Thermogravimetrie konnte das Hydrat als Trihydrat charakterisiert werden.

5.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat

Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat verliert sein Kristallwasser im weiten Temperaturintervall zwischen 95 und 215 °C (Abb.5.1). Der Massenverlust in der Thermogravimetrie beträgt bis dahin 18.6 %. Der berechnete Wert beträgt 18.82 %. Die DTA zeigt in diesem Bereich keinen Peak, sondern lediglich einen Sattelpunkt bei 161.2 °C. Im 2. Schritt, zwischen 220 °C und 365 °C, wird Dimethylessigsäureanhydrid abgespalten. Die DTA hat ein endothermes Maximum bei 342.2 °C. Der Massenverlust für die Abspaltung des Anhydrids beträgt 55.1 %. Der berechnete Wert beträgt 55.05 %.

Somit bleibt Cobalt(II)-oxid ab 372.8 °C übrig. Bei 419 °C zeigt die DTA ein weiteres endothermes Maximum, welches aus der Rekristallisation des Cobaltoxids resultiert.

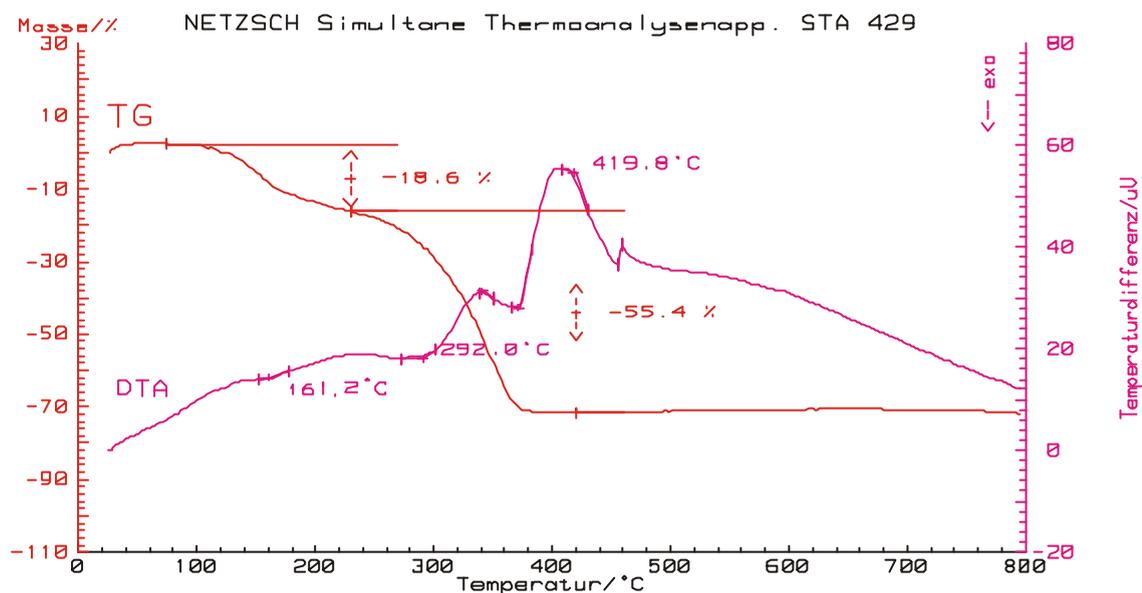


Abb. 5.1: DTA und TG von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat. Die Messung wurde mit einer Einwaage von 22.94 mg unter Argonatmosphäre in einem Korundtiegel und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

5.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat

In der Massenspektrometrie von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat entstehen durch komplexe Reaktionen in der Gasphase Cobaltcluster. Die Bildung solcher Cluster ist schon beim Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat bekannt.^[21,22] Das größte Ion $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^+$ wird in der Literatur als Molekülion beschrieben.^[21]

In der Massenspektren von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat finden sich die Ionen $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_6]^+$ ($m/e = 773.9$), $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_6]^+$ ($m/e = 868.8$) und $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_3]^+$ ($m/e = 453.9$) (Abb. 5.2). $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_6]^+$ ist das Molekülion. Im ersten Schritt wird ein Säuremolekül abgespalten und es entsteht

$[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_5]^+$. Im zweiten Schritt wird $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_2$ abgespalten und es verbleibt $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_3]^+$.

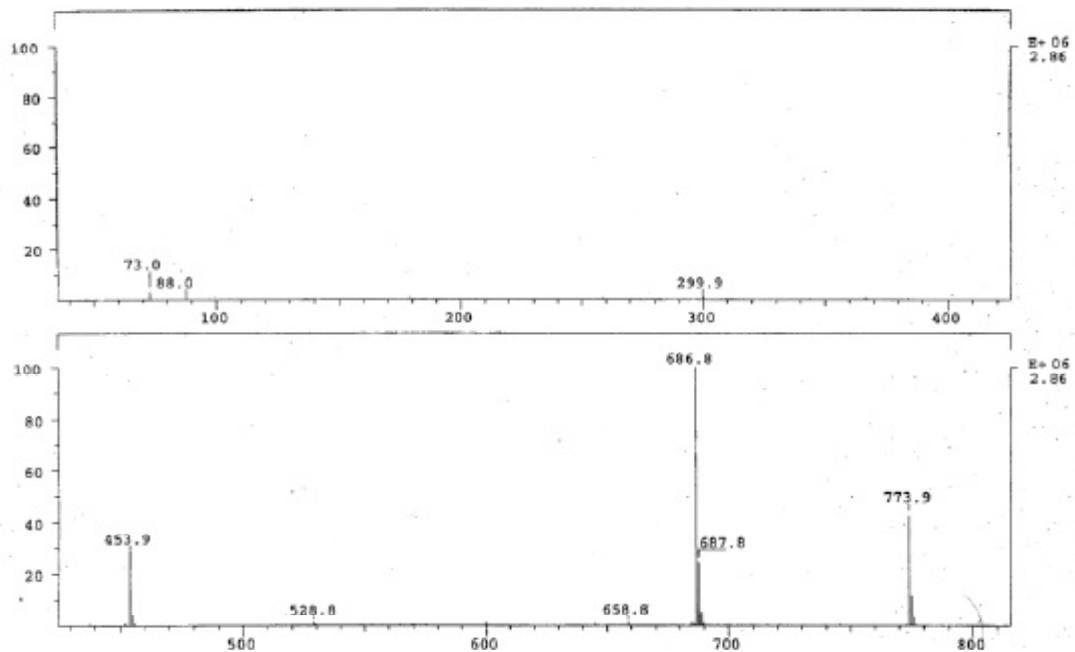


Abb. 5.2: EI-Massenspektrum von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat bei einer Einlasstemperatur von 280 °C

5.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat

Beim Erhitzen von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat im kontinuierlichen Vakuum bei 50 bis 150 °C entsteht ein blauer Spiegel an der Glaswand der Ampulle und es verbleibt ein rosafarbener Rückstand. In geschlossenen Ampullen sind keine thermischen Reaktionen zu beobachten, da durch den Wasserdampfdruck beim Erhitzen die Produkte hydratisiert werden.

Wenn Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat bei 100 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum 24 Stunden entwässert wird und anschließend der Rückstand in einer geschlossenen Ampulle 12 Stunden bei 180 °C erhitzt wird, scheiden sich an der Glaswand bei einer Abscheidetemperatur von ca. 105 °C blauviolette Kristalle von wasserfreiem Cobalt(II)-dimethylacetat ab.

5.5 Die Kristallstruktur von wasserfreiem Cobalt(II)-dimethylacetat

5.5.1 Einkristallstrukturanalyse

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.31 \times 0.16 \times 0.12 \text{ mm}^3$, dargestellt wie in Kapitel 5.4 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen. Die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor bei 123 K gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine monokline Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 9.145(1) \text{ \AA}$, $b = 12.682(1) \text{ \AA}$, $c = 9.338(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.154(6)^\circ$. Der aufgenommene Datensatz umfasste 23353 Reflexe, von denen 3540 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 30.36 %.

Eine sinnvolle Lösung der Kristallstruktur gelang in der monoklinen, azentrischen Raumgruppe $P 2_1$ (Nr. 4). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang sehr genau, die Positionen der Kohlenstoffatome waren dagegen mit großen Fehlern behaftet. Die Kohlenstoffatome C(7),C(8),C(14),C(15),C(16) haben große Auslenkungsellipsoide, was auf die unterschiedlichen Lagen der jeweiligen Kohlenstoffatome in der Kristallstruktur, die bei 123 K gemessen wurde, zurückzuführen ist. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Für die Kohlenstoffatome C(8) und C(15) ließen sich jedoch keine

Wasserstoffatome berechnen. Der Flack-Parameter x von 0.25(7) deutet auf einen Inversionszwilling hin

In Tabelle 5.1 sind die kristallographischen Daten und die Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 5.2, 5.3 und 5.4 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die Symmetrieoperationen zusammengefasst. In den Tabellen 5.5 und 5.6 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel in der Struktur von Cobalt(II)dimethylacetat angegeben.

Tab. 5.1: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat.

Summenformel	$C_{16}H_{28}Co_2O_8$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P 2_1$ (Nr. 4)
Gitterkonstanten	$a=9.145(1) \text{ \AA}$; $b=12.682(1) \text{ \AA}$; $c=9.334(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.154(6)^\circ$
Zellvolumen	$1028.29(7) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet)	1.431 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	blau/Nadeln
Kristallabmessungen	$0.32 \times 0.16 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messtemperatur	123 K
Messbereich	$2\theta \text{ max} = 54.99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	23353
R_{int}	13.85 %
Zahl der unabhängigen Reflexe	3540

Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	3540
Zahl der verfeinerten Parameter	236
Verhältnis Reflexe/Parameter	15.0
Absorptionskoeffizient	1.57 mm ⁻¹
Flack Parameter x	0.25(7)
Gütefaktoren:	
$R(F)$ für Reflexe mit $F_0 > 4s(F_0)$	7.19 %
$R(F)$ für alle Reflexe	20.86 %
$wR(F^2)$	21.54 %
Goof	0.938
max./min. Restelektronendichte	0.58/-0.32 e/Å ³

Tab. 5.2: Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von Cobalt(II)dimethylacetat

Atom	x	y	z
Co(1)	0.1946(3)	0.1589(2)	0.9064(3)
Co(2)	-0.0309(3)	0.3410(2)	1.007(3)
O(1)	0.105(2)	0.053(1)	0.828(2)
O(2)	-0.148(2)	0.4575(7)	1.064(2)
O(5)	0.204(1)	0.162(1)	1.116(1)
O(6)	0.029(2)	0.269(1)	1.181(2)
O(9)	-0.157(2)	0.257(2)	0.883(2)
O(10)	0.010(2)	0.148(1)	0.806(2)
O(13)	0.282(2)	0.2901(9)	0.835(2)
O(14)	0.125(2)	0.4127(9)	0.909(2)
C(1)	0.274(2)	-0.140(2)	0.855(2)
C(2)	0.337(3)	-0.140(2)	0.089(2)
C(3)	0.4789(9)	-0.1582(7)	0.8901(9)
C(4)	0.3571(9)	-0.1332(7)	0.6549(9)
C(5)	0.1251(9)	0.1980(7)	1.2107(9)
C(6)	0.1231(9)	0.1581(7)	1.3572(9)

C(7)	0.1472(9)	0.0421(7)	1.3712(9)
C(8)	0.1953(9)	0.2161(7)	0.1441(9)
C(9)	-0.195(9)	0.1770(7)	0.8079(9)
C(10)	-0.2255(9)	0.1252(7)	0.1792(9)
C(11)	-0.1996(9)	0.0159(7)	0.6957(9)
C(12)	-0.3519(9)	0.1780(7)	0.6872(9)
C(13)	0.233(3)	0.383(2)	0.844(2)
C(14)	0.307(3)	0.488(3)	0.773(4)
C(15)	0.309(4)	0.557(2)	0.913(4)
C(16)	0.440(4)	0.438(2)	0.692(4)

Tab. 5.3: Koeffizienten U^{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von Cobalt(II)dimethylacetat.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co(1)	0.067(2)	0.050(2)	0.087(2)	0.087(2)	0.008(2)	0.001(2)	0.068(1)
Co(2)	0.077(2)	0.047(2)	0.087(2)	-0.002(2)	0.017(2)	-0.001(2)	0.070(1)
O(1)	0.09(1)	0.030(6)	0.10(1)	-0.017(8)	0.037(8)	-0.003(8)	0.090(4)
O(2)	0.064(8)	0.030(6)	0.13(1)	0.001(7)	0.018(7)	-0.006(6)	0.074(4)
O(5)	0.080(7)	0.075(7)	0.075(8)	0.001(8)	0.012(6)	0.015(7)	0.077(3)
O(6)	0.11(1)	0.082(9)	0.083(9)	0.024(8)	0.019(8)	0.006(8)	0.093(4)
O(9)	0.10(1)	0.12(2)	0.09(1)	-0.008(9)	-0.020(8)	-0.002(9)	0.104(4)
O(10)	0.096(8)	0.072(8)	0.117(9)	-0.025(8)	-0.026(8)	0.006(8)	0.096(4)
O(13)	0.086(9)	0.025(6)	0.14(1)	-0.002(7)	0.037(8)	-0.005(6)	0.084(4)
O(14)	0.115(9)	0.052(8)	0.050(10)	0.001(6)	0.059(9)	-0.002(7)	0.089(5)
C(1)	0.07(2)	0.06(1)	0.08(2)	0.012(9)	0.005(9)	-0.024(9)	0.069(5)
C(2)	0.085(7)	-0.026(9)	0.07(2)	-0.02(1)	0.12(2)	-0.03(1)	0.12(2)
C(3)	0.09(2)	0.12(2)	0.17(2)	0.004(19)	-0.02(2)	0.03(2)	0.086(14)
C(4)	0.23(3)	0.09(2)	0.17(3)	-0.03(2)	0.04(2)	0.06(2)	0.16(1)
C(5)	0.08(2)	0.11(2)	0.05(2)	0.04(1)	-0.02(1)	0.005(10)	0.079(12)
C(6)	0.26(3)	0.15(3)	0.10(2)	-0.01(2)	-0.01(2)	0.04(3)	0.17(1)
C(7)	0.45(7)	0.17(4)	0.19(4)	0.11(3)	-0.11(4)	-0.14(4)	0.27(3)
C(8)	1.2(3)	0.4(1)	0.23(5)	0.16(6)	-0.36(9)	-0.49(13)	0.6(1)
C(9)	0.12(16)	0.06(12)	0.13(17)	-0.05(13)	-0.05(15)	0.02(13)	0.107(7)

C(10)	0.18(3)	0.10(18)	0.26(3)	-0.06(2)	-0.15(3)	0.07(18)	0.18(14)
C(11)	0.09(14)	0.11(18)	0.22(3)	-0.04(2)	-0.05(16)	-0.02(14)	0.141(9)
C(12)	0.11(14)	0.10(16)	0.18(2)	-0.02(2)	-0.01(15)	0.02(15)	0.130(8)
C(13)	0.07(13)	0.08(13)	0.07(13)	0.01(1)	0.04(11)	-0.02(11)	0.083(6)
C(14)	0.14(3)	0.23(4)	0.23(4)	0.13(3)	0.14(3)	0.05(3)	0.20(16)
C(15)	0.5(1)	0.19(5)	1.4(3)	-0.32(9)	0.4(12)	0.10(6)	0.67(9)
C(16)	0.26(4)	0.03(1)	0.29(4)	0.03(15)	0.16(3)	-0.01(1)	0.19(16)

Tab. 5.4: Symmetrieoperationen

I	-x	y-1/2	-z+2
II	-x	y+1/2	-z+2

Tab. 5.5: Interatomare Abstände in der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat.

Atome	Abstand [Å]
Co(1) – O1	1.96(2)
Co(1) – O(5)	1.96(1)
Co(1) – O(10)	1.92(2)
Co(1) – O(13)	1.97(2)
Co(1) – O(2)	2.59(3)
Co(2) – O(2)	1.91(1)
Co(2) – O(6)	1.93(2)
Co(2) – O(9)	1.94(2)
Co(2) – O(14)	1.94(2)

Atome	Abstand [Å]
C(1) – O(1)	1.28(2)
C(1) – O(2)	1.39(2)
C(5) – O(5)	1.24(2)
C(5) – O(6)	1.29(2)
C(9) – O(9)	1.28(2)
C(9) – O(10)	1.24(2)
C(13) – O(13)	1.26(2)
C(13) – O(14)	1.23(2)

Tab. 5.6: Bindungswinkel in der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat.

Atome	Winkel [°]
Co(1)-O1-C(1)	107.4(11)
Co(2)-O(2)-C(1)	131.2(9)
Co(1)-O(5)-C(5)	135.0(8)
Co(2)-O(6)-C(5)	133.7(9)
Co(2)-O(9)-C(9)	127.0(9)
Co(1)-O(10)-C(9)	143.6(9)
Co(1)-O(13)-C(13)	127.9(11)
Co(2)-O(14)-C(13)	134.0(12)
O1 – C(1) – O(2)	117.1(2)
O(5) – C(5) – O(6)	114.9(6)
O(9) – C(9) – O(10)	119.8(7)
O(13) – C(13) – O(14)	125.3(2)

Atome	Winkel [°]
O1 - Co(1) - O(10)	108.82(5)
O1 - Co(1) - O(5)	111.82(5)
O1 - Co(1) - O(13)	101.06(5)
O(13) - Co(1) - O(10)	104.86(5)
O(13) - Co(1) - O(5)	108.31(5)
O(10) - Co(1) - O(5)	120.41(5)
O(2) - Co(1) - O(5)	85.18(5)
O(2) - Co(1) - O1	56.94(5)
O(2) - Co(1) - O(10)	80.81(5)
O(2) - Co(1) - O(13)	159.17(5)
O(6) - Co(2) - O(2)	106.63(5)
O(6) - Co(2) - O(9)	112.91(5)
O(6) - Co(2) - O(14)	115.41(5)
O(9) - Co(2) - O(2)	105.19(5)
O(9) - Co(2) - O(14)	114.07(5)
O(2) - Co(2) - O(14)	101.02(5)

5.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Cobalt(II)-dimethylacetat

Die Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-dimethylacetat enthält zwei kristallographisch unabhängige Cobaltatome (Abb. 5.3). Das Cobaltatom Co(1) ist von Sauerstoffatomen der Dimethylacetatgruppe umgeben (Abb. 5.4). Vier Bindungen zwischen Co(1) und den Sauerstoffatomen haben eine Länge zwischen 1.929 Å und 1.964 Å, eine weitere Bindung zwischen dem Co(1) und dem Sauerstoffatom O(2) ist beträchtlich länger und beträgt 2.587 Å. Die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen zwischen 101.06(5)° und 120.41(5)°. Das Cobaltatom Co(2) ist von vier Sauerstoffatomen der Dimethylacetatgruppe umgeben (Abb. 5.4). Die Co-O-Bindungslängen liegen zwischen 1.918 Å und 1.942 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff liegen zwischen 101.02(5)° und 115.41(5)°. Somit handelt es sich um einen leicht verzerrten Tetraeder als Koordinationspolyeder des Cobaltatoms Co(2). Es ergeben sich zwei Möglichkeiten, die Verbrückung der Cobaltatome Co(1) und Co(2) zu beschreiben, zum einen über das Sauerstoffatom O(2) oder über die μ_2 -Carboxylatgruppe O(1)-C(1)-O(2) der Dimethylacetatgruppe (Abb. 5.5). Der Abstand der Cobaltatome Co(1) und Co(2) über diese Verbrückung beträgt 3.2515(2) Å. Die Carboxylatgruppe O(1)-C(1)-O(2) hat in dieser Struktur zwei verschiedene Funktionen, zum einen die μ_2 -verbrückung der Cobaltatome Co(1) und Co(2), zum anderen eine Chelatisierung am Co(1) Atom. Die Verbrückung der Cobaltatome Co(2) zu Co(1¹) erfolgt über die drei μ_2 -Carboxylatgruppen O(5)-C(5)-O(6), O(9)-C(9)-O(10) und O(13)-C(13)-O(14) (Abb. 5.6) und ist ein wesentliches Element in dieser Struktur (Abb. 5.7). Der Abstand der Cobaltatome Co(2) und Co(1¹) über diese Verbrückung beträgt 4.3836(4) Å und ist deutlich länger, als der Abstand der beiden Cobaltatome, die nur über eine μ_2 -Carboxylatgruppe verbrückt sind. Über diese beiden Verbrückungsmöglichkeiten der beiden Cobaltatome ergibt sich ein Strang entlang der kristallographischen b-Achse (Abb. 5.8, 5.9, 5.10).

Die Dimethylacetatgruppen haben in dieser Struktur ausschließlich verbrückende Funktion. Die Abstände der Kohlenstoffatome der Dimethylacetatgruppen betragen zwischen 1.29 Å und 1.64 Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Kohlenstoff – Kohlenstoff betragen 106.74°

bis 124.98° . Die Bindungswinkel der Kohlenstoffatome untereinander betragen 96.4° bis 125.9° . Diese starken Abweichungen der strukturellen Parameter sind in der Fehlordnung der Kohlenstoffatome begründet.

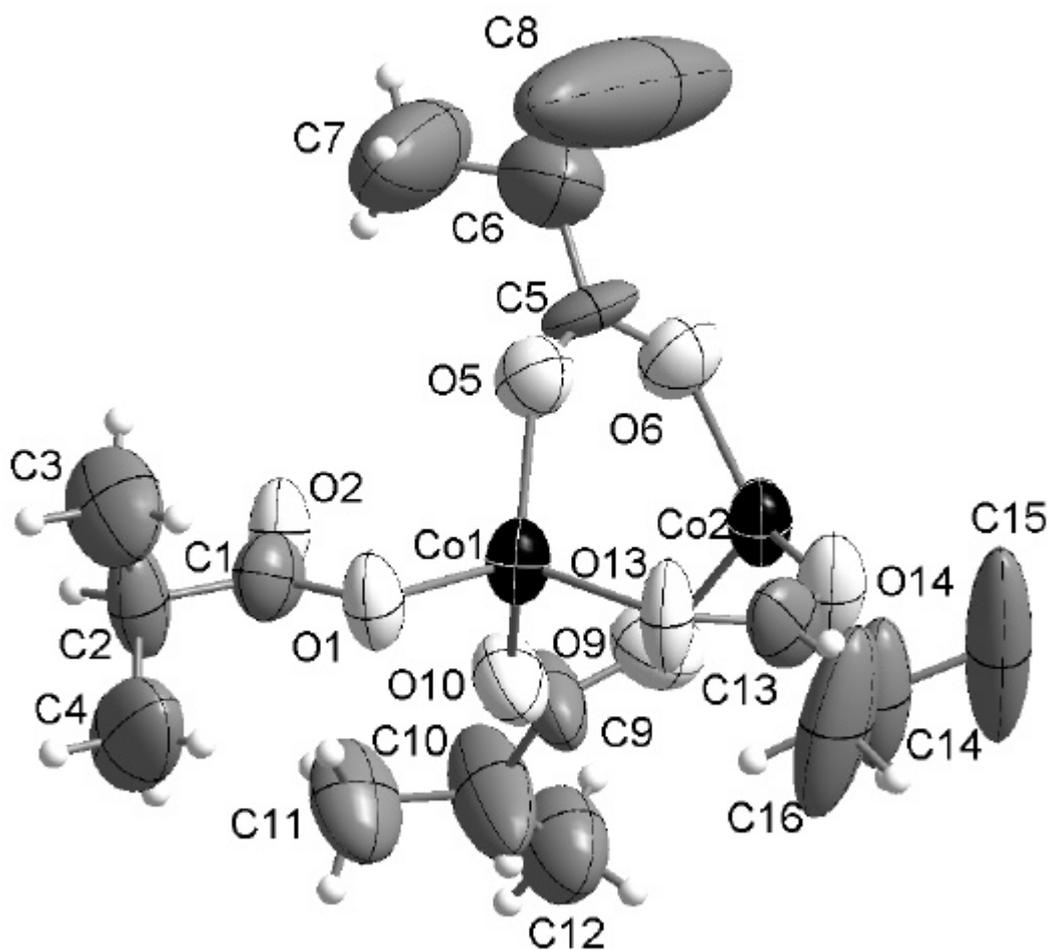


Abb. 5.3: Asymmetrische Einheit der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat. Die Auslenkungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

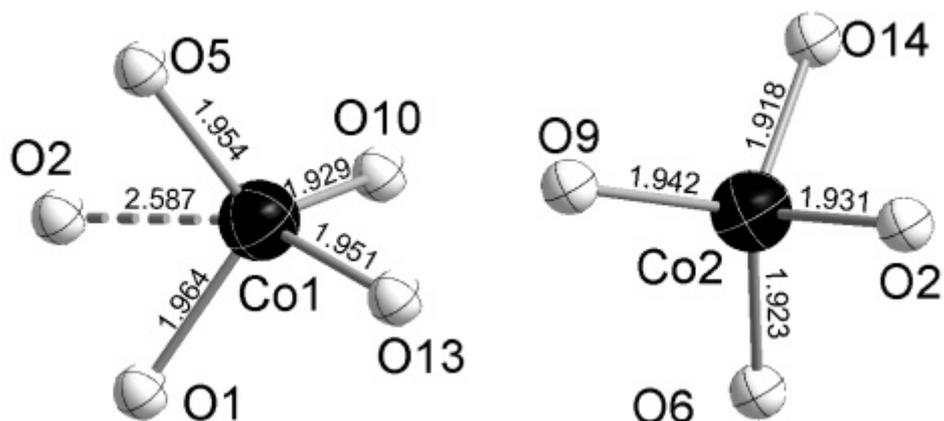


Abb. 5.4: links: Cobaltatom Co(1) umgeben von Sauerstoffatomen der Dimethylacetatgruppen in der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat, rechts: Cobaltatom Co(2) umgeben von Sauerstoffatomen der Dimethylacetatgruppen in der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

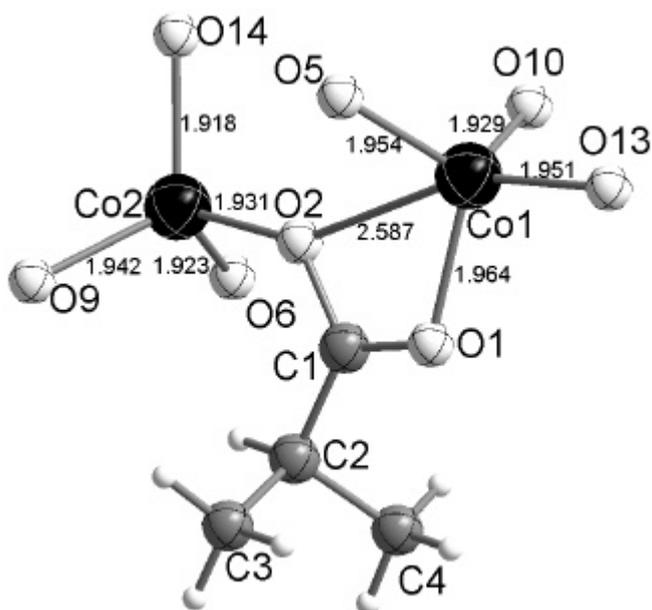


Abb.5.5: Verbrückung der Cobaltatome Co(1) und Co(2) über das Sauerstoffatom O(2) bzw. über die Dimethylacetatgruppe mit dem Kohlenstoffatom C(1) in der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

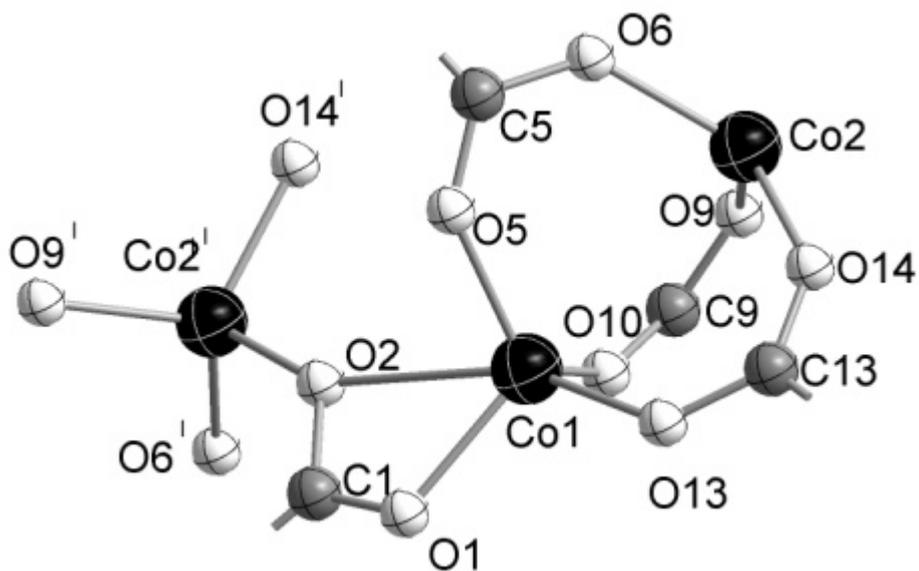


Abb. 5.6: Verbrückung der Cobaltatome Co(2) zu Co(1) über eine μ_2 -Dimethylacetatgruppe und Co(2) zu Co(1) über drei μ_2 -Dimethylacetatgruppen in der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat.

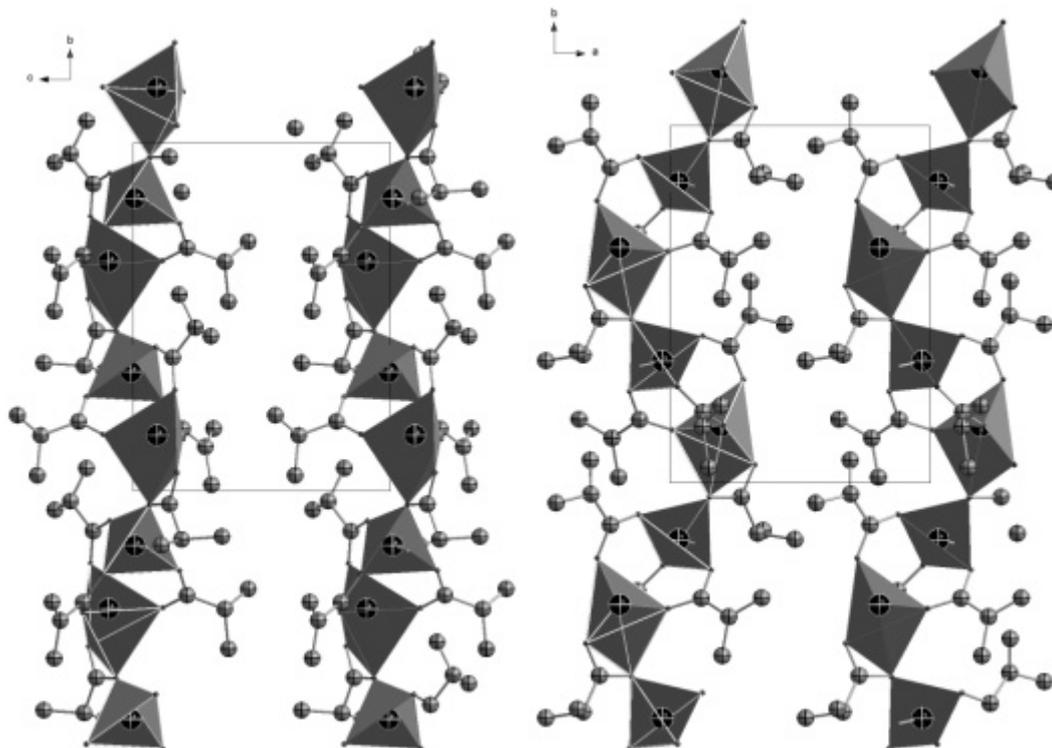


Abb.5.7: links Polyederkette im Blick entlang der kristallographischen a-Achse rechts mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse in der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat.

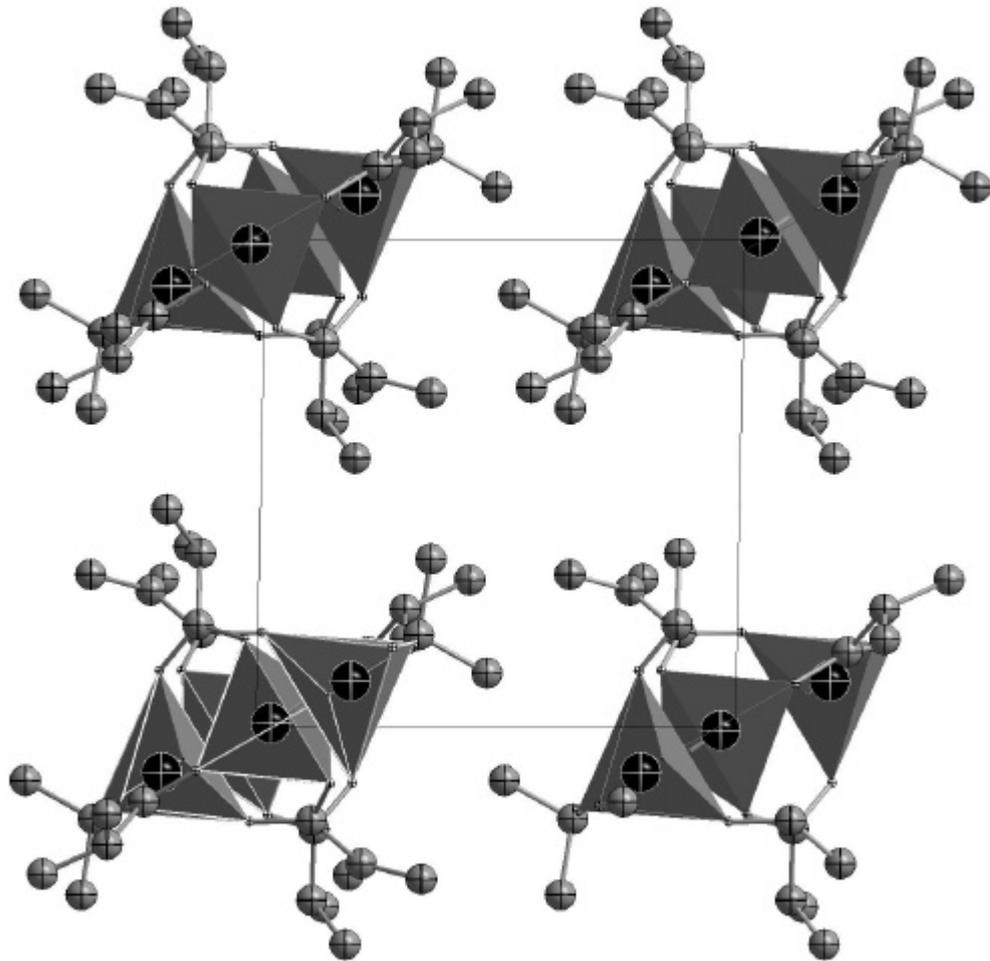
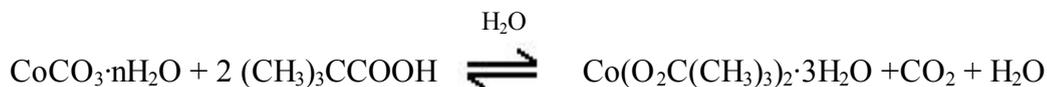


Abb. 5.8: Polyederkette im Blick entlang der kristallgraphischen b-Achse in der Struktur von Cobalt(II)-dimethylacetat

6 Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat

6.1 Herstellung von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat^[2]

Zur Darstellung von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat werden 100 mg Cobaltcarbonat $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und mit etwa 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Dazu werden 100 mg Trimethylessigsäure hinzugegeben. Da die Trimethylessigsäure eine schwache Säure ist, findet bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion statt. Daher wird die Lösung leicht erwärmt. Die einsetzende Gasentwicklung in der Lösung zeigt an, dass CO_2 freigesetzt wird und die Reaktion abläuft.



Nach etwa vier Stunden lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert ungelöstes Cobaltcarbonat ab. Nach 48 Stunden kristallisiert violett Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat aus einer rotvioletten Lösung aus. Anhand der Thermogravimetrie konnte das Hydrat als Trihydrat charakterisiert werden.

6.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat

Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat verliert sein Kristallwasser in 2 Schritten. Im ersten Schritt bei 75 °C – 120 °C werden zwei Teile Wasser abgespalten. Der Massenverlust hierfür beträgt 12.3 %. Die DTA-Kurve steigt in diesen Bereich an, ohne ein Maximum zu erreichen. Im zweiten Schritt bei 120 °C - 195 °C wird das verbleibende Kristallwasser, begleitet von einem Massenverlust von 5.35 %, abgespalten. Der Wert für die Abspaltung aller drei Teile Hydratwasser beträgt 17.65 %. Der berechnete Wert für die Abspaltung aller drei Teile Hydratwasser beträgt 17.14 %. Die DTA-Kurve steigt auch im zweiten Schritt noch kontinuierlich an und erreicht erst nach Ende der Kristallwasserabspaltung ein endothermes Maximum bei 229.8 °C. Dieses Maximum resultiert aus der Rekrystallisation

des verbleibenden Cobalt(II)-trimethylacetats. Ab 195 °C setzt die Abspaltung von Trimethylacetatanhydrid mit einem Massenverlust von 57.9 % ein. Der berechnete Wert beträgt 59.05 %. Dieser Vorgang ist bei 305 °C beendet. Als Rückstand verbleibt Cobalt(II)-oxid, welches bei 326.1 und 457.3 °C in verschiedenen Modifikationen rekristallisiert.

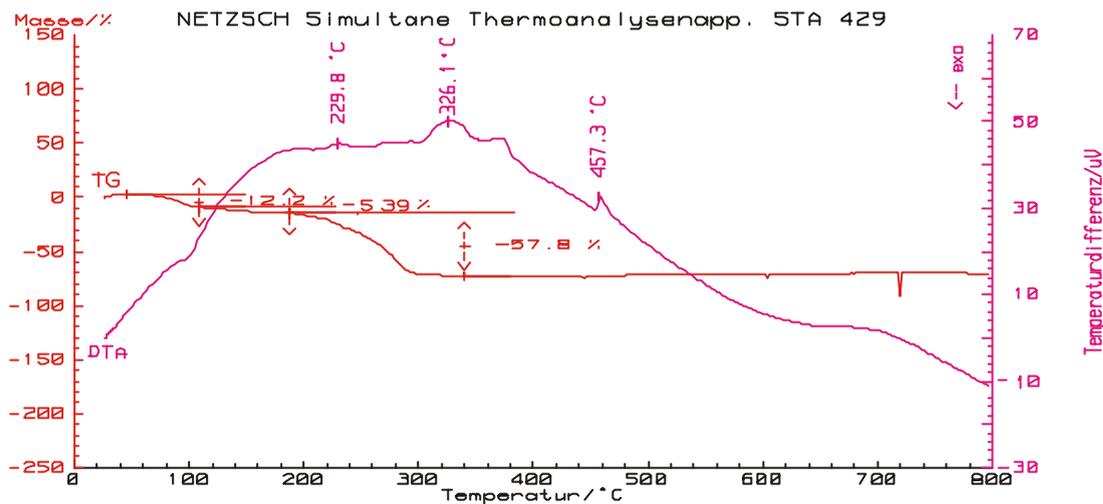


Abb. 6.1: DTA und TG von Cobalt(II)-Dimethylacetat-trihydrat. Die Messung wurde mit einer Einwaage von 10.2 mg unter Argonatmosphäre in einem Korundtiegel und einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt.

6.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat

In der Massenspektrometrie von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat entstehen durch komplexe Reaktionen in der Gasphase Cobaltcluster. Die Bildung solcher Cluster ist schon beim Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat bekannt.^[21,22] Das größte Ion $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^+$ wird dort in der Literatur als Molekülion beschrieben.^[21]

In den Massenspektren von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat findet man die Ionen $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6]^+$ ($m/e = 658.2$), $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5]^+$ ($m/e = 757.1$) und

$[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$ ($m/e = 495.9$). Vom Molekülion $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6]^+$ wird ein Säurerest abgespalten und es entsteht $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5]^+$. Von $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_5]^+$ wird $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ abgespalten und es entsteht $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_3]^+$.

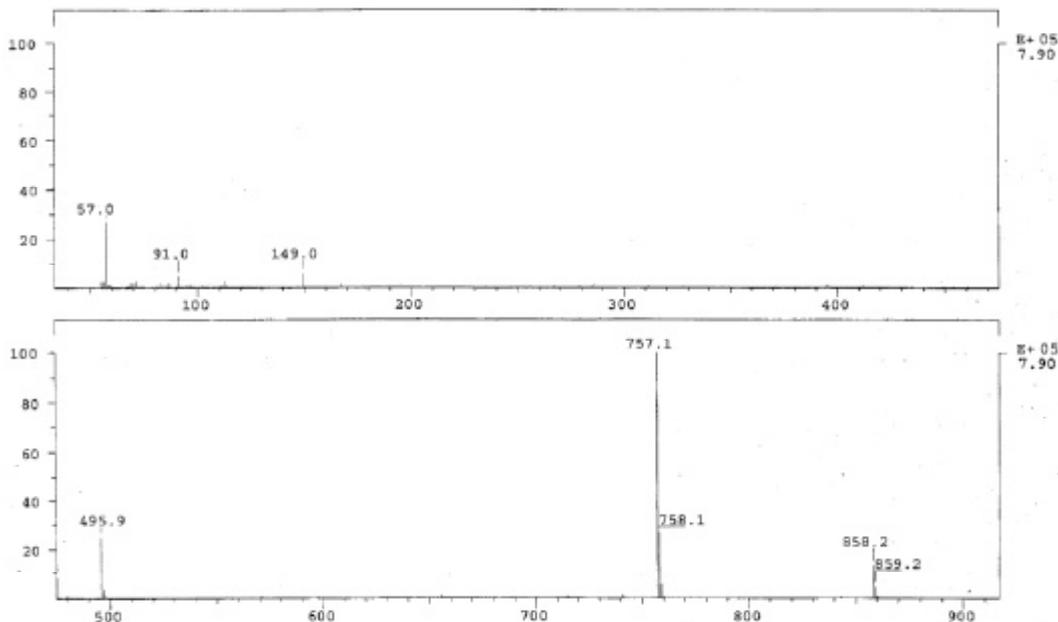


Abb. 6.2: EI-Massenspektrum von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat bei einer Einlasstemperatur von 280 °C

6.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat

Beim Erhitzen von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat im kontinuierlich gepumpten Vakuum entsteht ab 50 °C ein blauer Spiegel an der Glaswand der Ampulle. Der Rückstand ist violett. Ab 150 °C wird der verbleibende Rückstand rosafarben. In geschlossenen Ampullen sind keine thermischen Reaktionen zu beobachten, da durch den Wasserdampfdruck beim Erhitzen die Produkte hydratisiert werden.

Wasserfreies Cobalt(II)-trimethylacetat wurde dargestellt, indem Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat bei 100 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum 24 Stunden entwässert wurde. Der Rückstand wurde in einer geschlossenen Ampulle 12 Stunden bei 160 °C erhitzt. An der Glaswand schieden sich bei einer Temperatur von ca. 90 °C blaue Kristalle von wasserfreiem Cobalt(II)-trimethylacetat ab.

6.5 Die Kristallstruktur von Cobalt(II)-trimethylacetat

6.5.1 Einkristallstrukturanalyse

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.4 \times 0.15 \times 0.2 \text{ mm}^3$, dargestellt wie in Kapitel 6.4 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen. Die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor bei 123 K gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine triklinen Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 6.1720(3) \text{ \AA}$, $b = 9.9038(7) \text{ \AA}$, $c = 21.4707(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.249(1)^\circ$, $\beta = 90.846(4)^\circ$, $\gamma = 94.359(4)^\circ$.

Die Zeit für die Aufnahme der Beugungsintensitäten für diesen Kristall betrug 2 Tage. Der aufgenommene Datensatz umfasste 8430 Reflexe, von denen 4479 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 13.85 %.

Eine sinnvolle Lösung der Kristallstruktur gelang in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang genau. Die Positionen der

Kohlenstoffatome waren mit etwas großen Fehlern behaftet. Insbesondere die terminalen Kohlenstoffatome haben sehr große Schwingungsellipsoide. Da die Beugungsdaten bei einer Temperatur von 123 K aufgenommen wurden, sind die voluminösen thermischen Parameter sehr wahrscheinlich nicht auf Schwingungsdynamik, sondern auf verschiedene Atomlagen im Sinne einer Fehlordnung zurückzuführen. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

In Tabelle 6.1 sind die kristallographischen Daten und die Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 6.2, 6.3 und 6.4 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors und die Symmetrieoperationen von $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ zusammengefasst. In den Tabellen 6.5 und 6.6 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben.

Tab. 6.1: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{CoO}_4$
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1}$, triklin (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 6.1720(3) \text{ \AA}$; $b = 9.9038(7) \text{ \AA}$; $c = 21.471(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 102.249(1)^\circ$, $\beta = 90.846(4)^\circ$, $\gamma = 94.359(4)^\circ$
Zellvolumen	$1278.19(3) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	1.357 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	blau/Nadeln
Kristallabmessungen	$0.4 \times 0.15 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messtemperatur	123 K

Messbereich	$2\theta \text{ max} = 54.99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8430
R_{int}	5.05 %
Zahl der unabhängigen Reflexe	4479
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	4479
Zahl der verfeinerten Parameter	271
Verhältnis Reflexe/Parameter	13.48
Absorptionskoeffizient	1.34 mm^{-1}
Gütefaktoren:	
$R(F)$ für Reflexe mit $F_0 > 4s(F_0)$	5.18 %
$R(F)$ für alle Reflexe	11.47 %
$wR(F^2)$	11.89 %
Goof	1.113
max./min. Restelektronendichte	$0.43/-0.41 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Tab. 6.2: Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von Cobalt(II)-Trimethylacetat.

Atom	x	y	z
Co(1)	0.4531(2)	0.7892(1)	0.24025(4)
Co(2)	-0.0629(2)	0.6573(1)	0.25835(4)
O(1)	0.2613(7)	0.8574(5)	0.1827(2)
O(2)	-0.0168(7)	0.6965(5)	0.1746(2)
O(6)	0.6738(7)	0.9433(5)	0.2665(2)
O(7)	-0.0918(7)	0.8353(5)	0.3153(2)
O(11)	0.3975(7)	0.7582(5)	0.3254(2)
O(12)	0.1336(7)	0.5882(5)	0.3137(2)
O(16)	0.4745(7)	0.6053(4)	0.1868(2)

O(17)	-0.2833(7)	0.5039(5)	0.2349(2)
C(1)	0.094(1)	0.7889(7)	0.1541(3)
C(2)	0.120(1)	0.8202(7)	0.0914(3)
C(3)	0.189(2)	0.8967(9)	0.0164(4)
C(4)	-0.043(2)	0.6911(9)	0.0470(4)
C(5)	-0.1635(6)	0.9080(6)	0.1409(2)
C(6)	0.8263(6)	0.9442(4)	0.3070(2)
C(7)	0.9180(6)	1.0823(4)	0.3460(2)
C(8)	1.0605(6)	1.0672(4)	0.4005(2)
C(9)	0.7357(6)	1.1704(4)	0.3696(2)
C(10)	1.0486(6)	1.1536(4)	0.2993(2)
C(11)	0.2912(6)	0.6600(4)	0.3447(2)
C(12)	0.3613(6)	0.6291(4)	0.4081(2)
C(13)	0.1620(6)	0.5949(4)	0.4439(2)
C(14)	0.4915(5)	0.4992(3)	0.3910(2)
C(15)	0.5040(5)	0.7498(3)	0.4478(2)
C(16)	0.5547(5)	0.4981(3)	0.1971(2)
C(17)	0.4609(5)	0.3587(3)	0.1606(2)
C(18)	0.2146(5)	0.3556(3)	0.1538(2)
C(19)	0.5218(5)	0.2418(3)	0.1917(2)
C(20)	0.5589(5)	0.3394(3)	0.0935(2)

Tab. 6.3: Koeffizienten U^{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co(1)	0.0306(6)	0.0373(6)	0.0361(6)	0.0089(5)	-0.0060(4)	0.0002(4)	0.0347(3)
Co(2)	0.0317(6)	0.0383(6)	0.0349(6)	0.0085(5)	-0.0058(4)	-0.0001(4)	0.0351(3)
O(1)	0.046(3)	0.038(3)	0.046(3)	0.013(3)	-0.015(3)	-0.002(3)	0.043(1)
O(2)	0.038(3)	0.050(3)	0.034(3)	0.012(3)	-0.004(2)	0.002(3)	0.041(1)
O(6)	0.036(3)	0.042(3)	0.049(3)	0.011(3)	-0.012(3)	-0.008(2)	0.036(3)
O(7)	0.041(3)	0.045(3)	0.042(3)	0.003(3)	-0.005(2)	0.005(3)	0.043(1)

O(11)	0.038(3)	0.047(3)	0.038(3)	0.011(3)	-0.001(2)	0.001(3)	0.041(1)
O(12)	0.044(3)	0.049(3)	0.038(3)	0.011(3)	-0.019(2)	0.002(3)	0.044(2)
O(16)	0.037(3)	0.037(3)	0.042(3)	0.001(2)	-0.006(2)	0.003(2)	0.039(1)
O(17)	0.038(3)	0.042(3)	0.046(3)	0.014(3)	-0.011(2)	-0.008(2)	0.012(1)
C(1)	0.038(4)	0.040(5)	0.031(4)	0.003(4)	-0.004(3)	0.010(4)	0.037(2)
C(2)	0.044(4)	0.054(5)	0.036(4)	0.015(4)	-0.005(3)	-0.006(4)	0.044(4)
C(3)	0.076(7)	0.18(1)	0.083(7)	0.075(7)	-0.017(6)	-0.022(7)	0.110(4)
C(4)	0.56(4)	0.13(1)	0.082(8)	0.056(8)	-0.18(2)	-0.17(2)	0.26(2)
C(5)	0.17(2)	0.49(3)	0.13(1)	0.20(2)	0.086(9)	0.25(2)	0.23(1)
C(6)	0.033(4)	0.046(5)	0.037(4)	0.004(4)	0.003(3)	-0.008(4)	0.040(2)
C(7)	0.040(4)	0.041(4)	0.054(5)	-0.010(4)	-0.009(4)	0.001(4)	0.048(2)
C(8)	0.132(9)	0.066(7)	0.14(1)	-0.024(6)	-0.095(8)	0.009(6)	0.122(5)
C(9)	0.080(7)	0.080(7)	0.114(8)	-0.040(6)	-0.018(6)	0.024(6)	0.100(4)
C(10)	0.14(1)	0.098(8)	0.115(9)	-0.023(7)	0.017(8)	-0.067(8)	0.128(5)
C(11)	0.033(4)	0.041(5)	0.037(4)	0.009(4)	-0.004(3)	0.012(4)	0.037(2)
C(12)	0.038(4)	0.057(5)	0.034(4)	0.016(4)	-0.005(3)	0.004(4)	0.042(2)
C(13)	0.06(8)	0.139(9)	0.046(5)	0.033(5)	0.003(4)	0.001(6)	0.081(3)
C(14)	0.072(6)	0.100(7)	0.063(5)	0.037(5)	-0.006(5)	0.026(5)	0.075(3)
C(15)	0.083(6)	0.079(6)	0.049(5)	0.015(4)	-0.028(5)	-0.020(5)	0.072(3)
C(16)	0.033(4)	0.044(5)	0.032(4)	0.001(4)	0.002(3)	0.000(4)	0.038(2)
C(17)	0.036(4)	0.041(4)	0.051(4)	0.001(4)	-0.007(3)	0.005(3)	0.044(2)
C(18)	0.047(5)	0.045(5)	0.105(7)	-0.006(5)	-0.005(5)	-0.005(4)	0.070(3)
C(19)	0.095(7)	0.045(5)	0.142(9)	0.019(6)	-0.055(7)	-0.009(5)	0.096(4)
C(20)	0.091(7)	0.097(7)	0.070(6)	-0.034(5)	0.015(5)	-0.027(6)	0.095(4)

Tab. 6.4: Symmetrieoperationen

I	x+1	y	z
II	x-1	y	z

Tab. 6.5: Interatomare Abstände in der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat.

Atome	Abstand [Å]
Co(1) – O(1)	1.954(4)
Co(1) – O(6)	1.949(4)
Co(1) – O(11)	1.947(5)
Co(1) – O(16)	1.951(4)
Co(2) – O(2)	1.939(5)
Co(2) – O(7)	1.942(5)
Co(2) – O(12)	1.945(4)
Co(2) – O(17)	1.938(4)
C(1) – O(1)	1.266(7)
C(1) – O(2)	1.258(7)
C(6) – O(6)	1.269(5)
C(6) – O(7)	1.270(6)
C(11) – O(11)	1.278(6)
C(11) – O(12)	1.253(5)
C(16) – O(16)	1.263(5)
C(16) – O(17)	1.269(5)

Tab. 6.6: Bindungswinkel in der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat. Dabei wurden die Symmetrieoperationen aus Tabelle 6.4 verwendet.

Atome	Winkel [°]
Co(1)-O(1)-C(1)	124.4(4)
Co(2)-O(2)-C(1)	134.4(4)
Co(1)-O(6)-C(6)	123.5(4)
Co(2)-O(7)-C(6)	132.0(4)
Co(2)-O(12)-C(11)	123.9(4)
Co(1)-O(12)-C(11)	132.1(4)
Co(1)-O(16)-C(16)	132.4(4)
Co(2)-O(16)-C(17)	125.9(3)
O(1) – C(1) – O(2)	124.2(6)
O(7) – C(6) – O(6)	123.4(4)
O(11) – C(11) – O(12)	122.9(4)
O(17) – C(16) – O(16)	122.6(4)

Atome	Winkel [°]
O(1) - Co(1) - O(11)	128.8(2)
O(1) - Co(1) – O(6)	103.0(2)
O(1) - Co(1) – O(16)	97.1(2)
O(16) - Co(1) – O(11)	105.3(2)
O(16) - Co(1) – O(6)	130.4(2)
O(11) - Co(1) – O(6)	96.4(2)
O(12) - Co(2) – O(17)	102.2(2)
O(12) - Co(2) – O(2)	129.7(2)
O(12) - Co(2) – O(7)	96.5(2)
O(7) - Co(2) – O(2)	106.0(2)
O(7) - Co(2) – O(17)	127.4(2)
O(2) - Co(2) – O(17)	98.8(2)

6.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von wasserfreiem Cobalt(II)-trimethylacetat

Die Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-trimethylacetat enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Cobaltatome (Abb. 6.3). Das Cobaltatom Co(1) ist von vier Sauerstoffatomen der Trimethylacetatgruppe umgeben. Die Co-O-Bindungslängen betragen 1.947(2) Å bis 1.954(2) Å. Die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen 96.4(3)° bis 130.4(2)°. Der Koordinationspolyeder des Cobaltatoms Co(1) kann somit als stark verzerrtes Tetraeder aufgefasst werden (Abb. 6.4). Das Cobaltatom Co(2) ist ebenso wie Co(1) von vier Sauerstoffatomen der Trimethylacetatgruppe umgeben. Die Co-O-Bindungslängen betragen 1.937(2) Å bis 1.945(2) Å, die Bindungswinkel Sauerstoff – Cobalt – Sauerstoff betragen 96.5(2)° bis 129.7(2)°. Der Koordinationspolyeder des Cobaltatoms Co(2) kann daher ebenso als stark verzerrtes Tetraeder aufgefasst werden (Abb. 6.4). Die Cobaltatome Co(1) und Co(2) sind über die beiden μ_2 -Carboxylate O(1)-C(1)-O(2) und O(11)-C(11)-O(12) der Trimethylacetatgruppen verbrückt (Abb. 6.5). Der Abstand Co(1) und Co(2) beträgt 3.3990(2) Å. Das Cobaltatom Co(2) ist zu einem weiteren Cobaltatom Co(1¹) ebenso über zwei μ_2 -Carboxylate der Trimethylacetatgruppen verbrückt. Hier erfolgt die Verbrückung über die beiden μ_2 -Carboxylate O(6)-C(6)-O(7) und O(16)-C(16)-O(17) (Abb. 6.5). Der Abstand der beiden Cobaltatome Co(2) und Co(1¹) beträgt 3.4087(2) Å. Somit ergibt sich ein eindimensionaler Strang von Cobaltatomen, die über jeweils zwei μ_2 -Carboxylate miteinander verbrückt sind, entlang der kristallographischen a -Achse (Abb. 6.6, 6.7, 6.8). Die Trimethylacetatgruppen haben in dieser Struktur ausschließlich verbrückende Funktion. Die Abstände der Kohlenstoffatome der Trimethylacetatgruppen betragen 1.44(1) Å bis 1.550(5) Å, die Winkel der Kohlenstoffatome untereinander betragen 106.3(8)° bis 112.3(4)°. Die Trimethylacetatgruppen zeigen somit die erwarteten strukturellen Parameter.

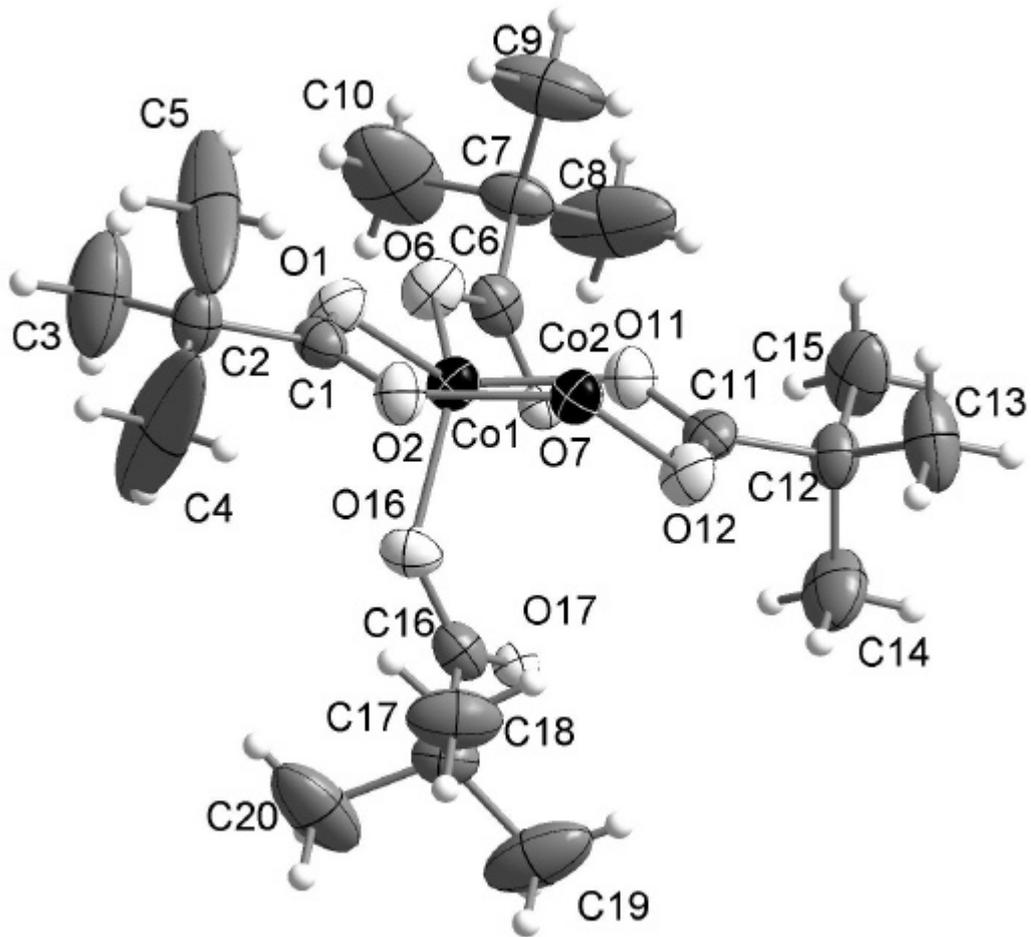


Abb. 6.3: Asymmetrische Einheit der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat. Die Auslenkungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

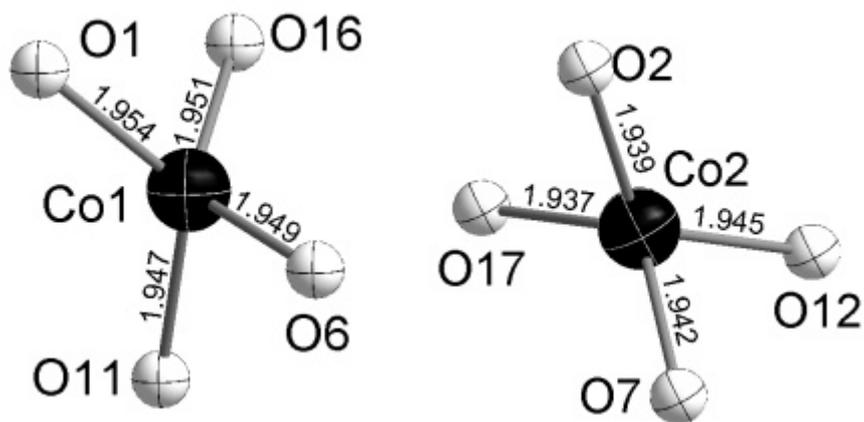


Abb. 6.4: links: Das Cobaltatom Co(1) umgeben von Sauerstoffatomen der Trimethylacetatgruppen in der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat, rechts: Das Cobaltatom Co(2) umgeben von Sauerstoffatomen der Trimethylacetatgruppen in der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

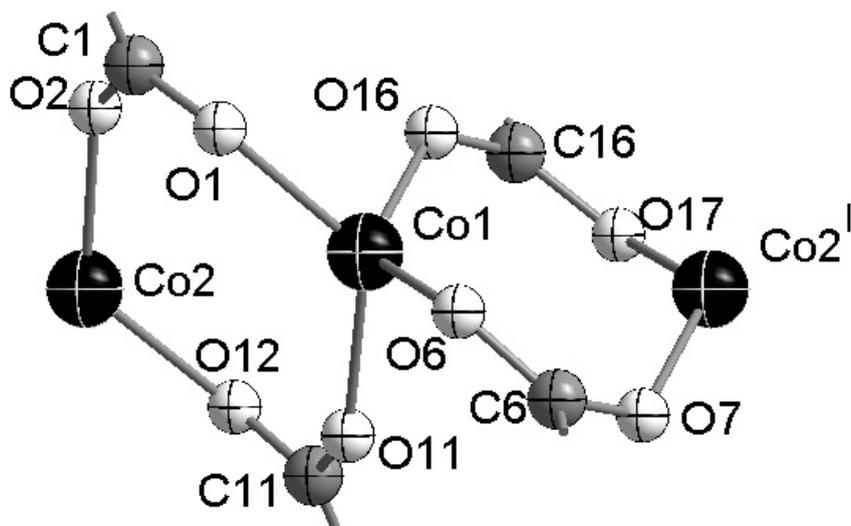


Abb. 6.5: Verbrückung der Cobaltatome Co(1) - Co(2) über zwei μ_2 -Trimethylacetatgruppen und Co(2)¹ - Co(1) über zwei weitere μ_2 -Trimethylacetatgruppen in der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat.

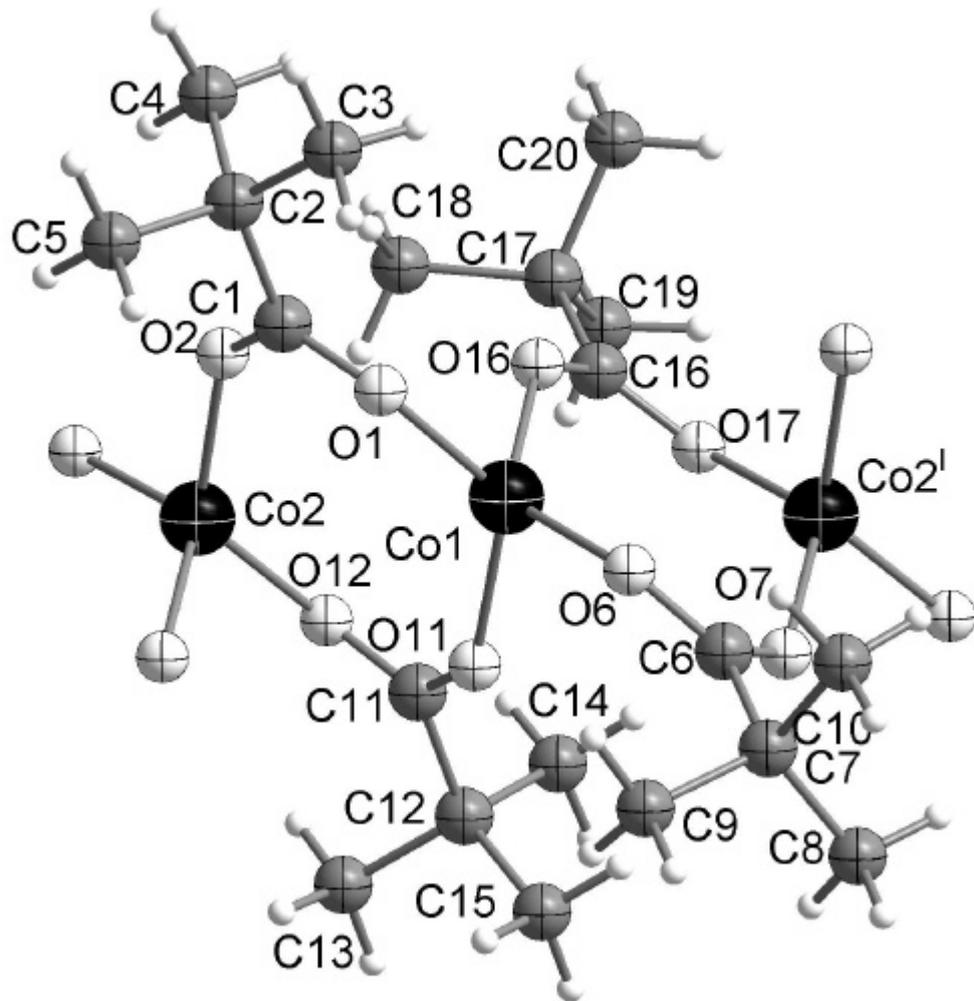


Abb. 6.6: Verbrückung der Cobaltatome durch zwei Trimethylacetatgruppen, die in der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat zu einer Polyederkette führen.

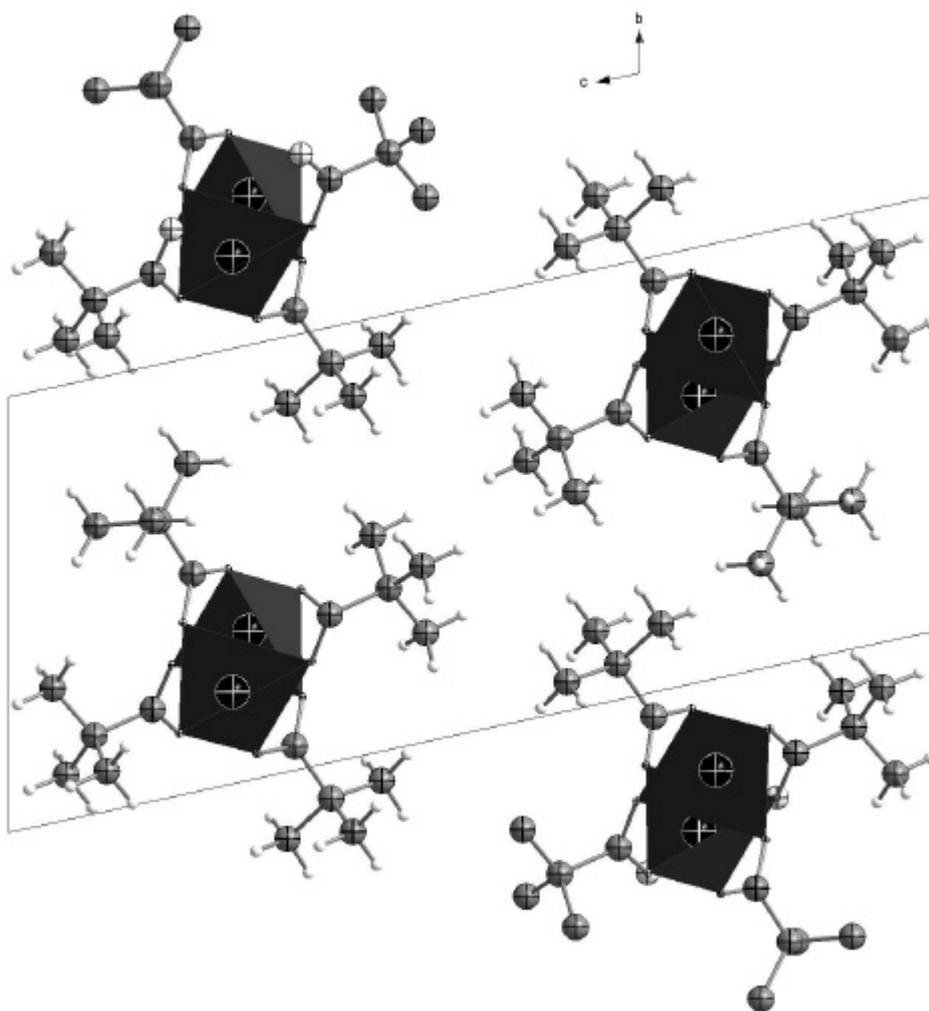


Abb. 6.7: Polyederkette mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse und Elementarzelle in der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat.

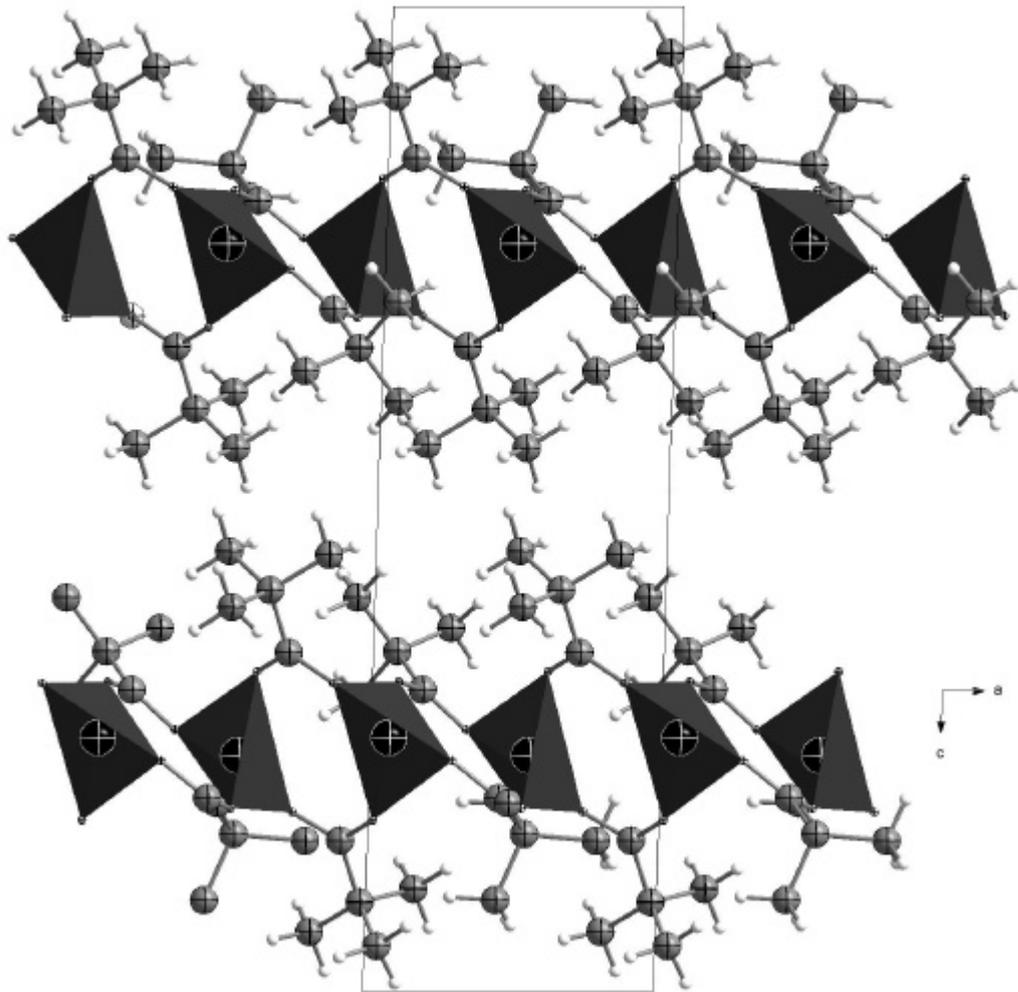
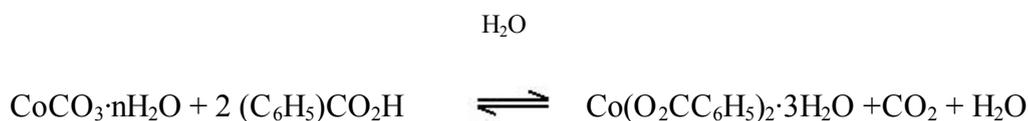


Abb. 6.8: Polyederkette mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse und Elementarzelle in der Struktur von Cobalt(II)-trimethylacetat.

7 Cobalt(II)-benzoat-trihydrat

7.1 Herstellung von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat^[2]

Zur Darstellung von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat werden 100 mg Cobaltcarbonat $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und mit etwa 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Dazu werden 100 mg Benzoesäure hinzugegeben. Da die Benzoesäure eine schwache Säure ist, findet bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion statt. Daher wird die Lösung leicht erwärmt. Die einsetzende Gasentwicklung in der Lösung zeigt an, dass CO_2 freigesetzt wird und die Reaktion abläuft.



Nach etwa vier Stunden lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert ungelöstes Cobaltcarbonat ab. Nach 48 Stunden kristallisiert violettes Cobalt(II)-benzoat-trihydrat aus, welches sich beim trockenen hellbraun färbt. Aus der TG lässt sich ableiten, dass es sich um Cobalt(II)-benzoat-trihydrat handelt.

7.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat

Cobalt(II)-benzoat-trihydrat verliert sein Kristallwasser in zwei Schritten. Im ersten Schritt zwischen 95 und 175 °C beträgt der Massenverlust 12.3 %, im zweiten Schritt zwischen 180 °C und 210 °C beträgt der Massenverlust 3.04 %. (Abb.5.1). 15.34 % entspricht dem Massenverlust von drei Teilen Hydratwasser. Der berechnete Wert für diesen Vorgang beträgt 15.2 %. Die DTA zeigt in diesem Bereich keinen Peak, sondern lediglich einen Sattelpunkt bei 175.3 °C. Der nächste Schritt bei 375 °C verläuft wieder über zwei Stufen in der TG. Der Massenverlust der ersten Stufe beträgt 51.1 %, der Massenverlust der zweiten Stufe beträgt 11.1 %. Der Massenverlust der beiden Stufen beträgt 62.2 % und resultiert aus der Abspaltung von Benzoesäureanhydrid. Der berechnete Wert für

diesen Vorgang beträgt 63.7 %. Die DTA zeigt in diesem Bereich einen endothermen Peak bei 430.9 °C.

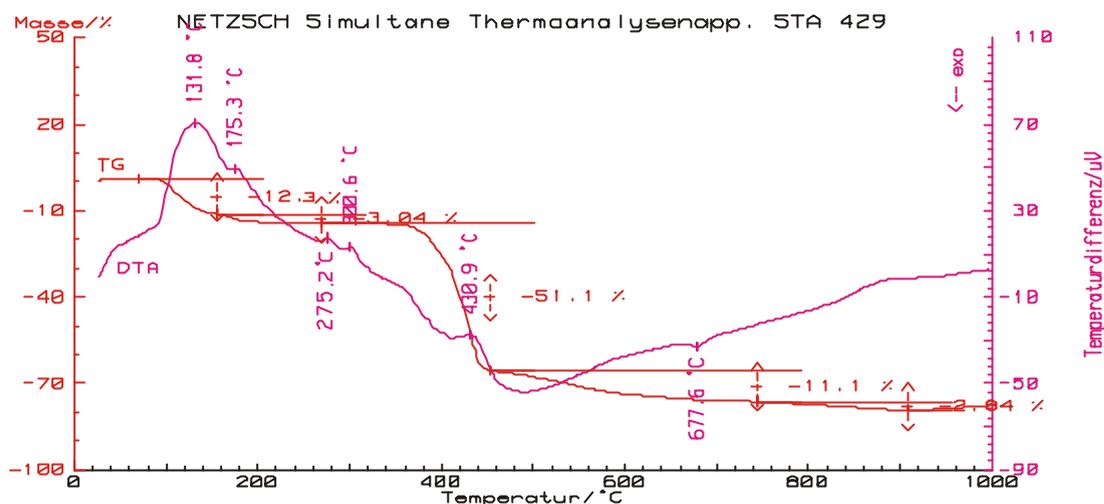


Abb. 7.1: DTA und TG von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat. Die Messung wurde mit einer Einwaage von 8.71 mg unter Argonatmosphäre in einem Korundtiegel und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

7.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat

In der Massenspektrometrie von Cobalt(II)Benzoat-trihydrat entstehen durch komplexe Reaktionen in der Gasphase Cobaltcluster. Die Bildung solcher Cluster wurden schon beim Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat beobachtet.^[21,22] Das größte Ion, $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$ wird dort in der Literatur als Molekülion beschrieben.^[21]

In der Massenspektren von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat finden sich die Ionen $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ ($m/e = 977.9$), $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$ ($m/e = 856.9$) und $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3]^+$ ($m/e = 555.9$) (Abb. 5.2). $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ ist das Molekülion. Im ersten Schritt wird ein Säuremolekül abgespalten und es entsteht $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$. Im zweiten Schritt wird $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ abgespalten und es verbleibt $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3]^+$.

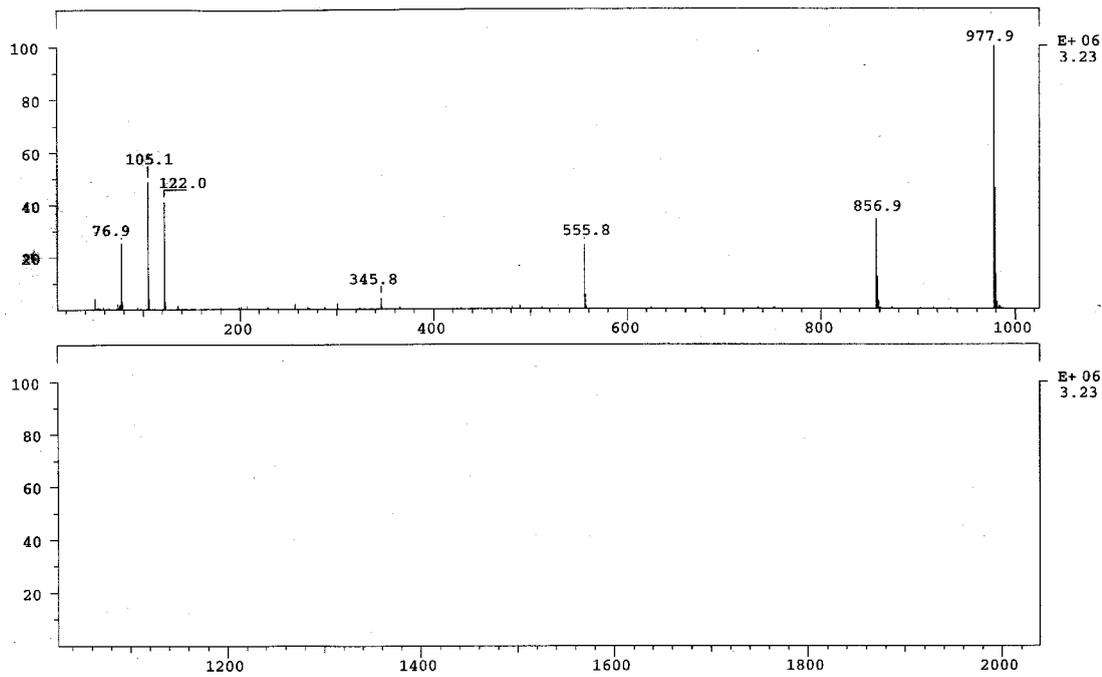


Abb. 7.2: EI-Massenspektrum von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat bei einer Einlasstemperatur von 280 °C

7.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat

Beim Erhitzen von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat im kontinuierlich gepumpten Vakuum entsteht ab 120 °C eine blaue Abscheidung an der Glaswand der Ampulle. Der verbleibende Rückstand ist violett. Ab 210 °C entsteht neben der blauen Abscheidung auch noch eine violette Abscheidung an der Glaswand der Ampulle. Die violette Abscheidung scheidet sich an einer kälteren Zone der Ampulle ab, als die blaue Abscheidung. In geschlossenen Ampullen sind keine thermischen Reaktionen von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat zu beobachten, da durch den Wasserdampfdruck beim Erhitzen die Produkte hydratisiert werden. Wasserfreies Cobalt(II)-benzoat wurde dargestellt, in dem Cobalt(II)-benzoat-trihydrat bei 150 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum 24 Stunden entwässert wurde und der Rückstand anschließend 12 Stunden in einer geschlossenen Ampulle bei 330 °C erhitzt wurde. An der Glaswand der Ampulle

schieden sich bei einer Abscheidetemperatur von 230 °C blaue Kristalle ab. Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid wurde dargestellt, in dem Cobalt(II)-benzoat-trihydrat bei 150 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum 24 Stunden entwässert wurde und anschließend der Rückstand 12 Stunden in einer geschlossenen Ampulle bei 285 °C erhitzt wurde. An der Glaswand der Ampulle schieden sich bei einer Abscheidetemperatur von 185 °C violette Kristalle ab.

7.5 Die Kristallstruktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid

7.5.1 Einkristallstrukturanalyse

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.25 \times 0.15 \times 0.15$ mm, dargestellt wie in Kapitel 7.3 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen. Die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine triklone Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 12.2681(14)$ Å, $b = 13.7262(2)$ Å, $c = 14.8024(2)$ Å, $\alpha = 112.414(3)^\circ$; $\beta = 108.230(3)^\circ$; $\gamma = 101.392(3)^\circ$

Die Zeit für die Aufnahme der Beugungsintensitäten für diesen Kristall betrug 2 Tage, der aufgenommene Datensatz umfasste 18085 Reflexe, von denen 9416 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 13.85 %.

Eine sinnvolle Lösung der Kristallstruktur gelang in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffatome zugeordnet werden. Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, unter der Annahme einer anisotropen

Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang sehr genau, die Positionen der Kohlenstoffatome waren mit etwas größeren Fehlern behaftet. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

In Tabelle 7.1 sind die kristallographischen Daten und die Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 7.2, 7.3 und 7.4 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die Symmetrioperationen zusammengefasst. In den Tabellen 7.5 und 7.6 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Dabei wurden die Symmetrioperationen aus Tabelle 7.4 verwendet.

Tab. 7.1: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6$.

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Co}_4\text{O}_{13}$
Raumgruppe, Kristallsystem	$P\bar{1}$, triklin (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a=12.2681(6)\text{Å}$; $b=13.726(6)\text{Å}$; $c=14.8024(7)\text{Å}$, $\alpha = 112.414(3)^\circ$; $\beta = 108.230(3)^\circ$; $\gamma = 101.392(3)^\circ$
Zellvolumen	$2041.25(2)\text{Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	1.592 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	violett/Stäbchen
Kristallabmessungen	$0.25 \times 0.15 \times 0.15\text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo- K_α , $\lambda = 0,71073\text{ Å}$
Messtemperatur	150 K
Messbereich	$2\theta_{\text{max}} = 54,99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	18085

Zahl der unabhängigen Reflexe	9416
R_{int}	13.85 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	9416
Zahl der verfeinerten Parameter	271
Verhältnis Reflexe/Parameter	16
Absorptionskoeffizient	1.66 mm^{-1}
Gütefaktoren:	
$R(F)$ für Reflexe mit $F_0 > 4s(F_0)$	4.0 %
$R(F)$ für alle Reflexe	5.7 %
$wR(F^2)$	11.5 %
Goof	0.97
max./min. Restelektronendichte	$0.51/-0.43 \text{ e}/\text{Å}^3$

Tab. 7.2: Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6$.

Atom	x	y	z
Co(1)	0.58426(8)	0.05996(7)	0.18868(7)
Co(2)	0.37088(8)	-0.17309(7)	-0.03310(7)
Co(3)	0.56381(7)	0.29211(7)	0.21646(7)
Co(4)	0.34940(8)	0.08013(7)	0.02043(7)
O(1)	0.4707(4)	-0.2509(4)	0.0346(4)
O(2)	0.6206(4)	-0.0824(4)	0.1261(4)
O(8)	0.5541(4)	0.1182(4)	0.3201(4)
O(9)	0.5392(4)	0.2841(4)	0.3379(4)
O(15)	0.2875(4)	0.0508(4)	0.1245(4)
O(16)	0.3916(4)	-0.0663(4)	0.1138(3)
O(22)	0.7717(4)	0.1477(4)	0.2601(4)
O(23)	0.2562(4)	-0.0814(4)	-0.883(4)
O(29)	0.2891(4)	0.2037(4)	0.0277(4)
O(30)	0.4481(4)	0.3600(4)	0.1650(4)
O(36)	0.7317(4)	0.3940(4)	0.2715(4)
O(37)	0.2210(4)	-0.3084(4)	-0.1339(4)
O(38)	0.5290(4)	0.1389(3)	0.1063(4)

C(1)	0.5765(6)	-0.1868(6)	0.1052(6)
C(2)	0.6576(6)	-0.2292(5)	0.1654(5)
C(3)	0.7664(6)	-0.1547(6)	0.2571(6)
C(4)	0.8388(6)	-0.1970(7)	0.3120(6)
C(5)	0.8028(8)	-0.3130(8)	0.2579(7)
C(6)	0.6947(8)	-0.3860(7)	0.1853(7)
C(7)	0.6216(7)	-0.3453(6)	0.1230(6)
C(8)	0.324(6)	0.2068(6)	0.3641(5)
C(9)	0.4962(6)	0.2215(6)	0.4546(5)
C(10)	0.4643(6)	0.1324(6)	0.4752(6)
C(11)	0.4276(7)	0.1463(6)	0.5574(6)
C(12)	0.4256(6)	0.2494(6)	0.6203(6)
C(13)	0.4576(7)	0.3388(6)	0.6011(6)
C(14)	0.4928(6)	0.3243(6)	0.5169(5)
C(15)	0.3137(6)	-0.0251(5)	0.1433(5)
C(16)	0.2582(6)	-0.0706(5)	0.2004(5)
C(17)	0.2996(6)	-0.1428(6)	0.2345(6)
C(18)	0.2501(7)	-0.1839(6)	0.2906(6)
C(19)	0.1556(7)	-0.1532(6)	0.3113(6)
C(20)	0.1136(7)	-0.0818(6)	0.2775(7)
C(21)	0.1643(6)	-0.0400(6)	0.2222(6)
C(22)	0.1848(6)	-0.1324(5)	-0.1912(6)
C(23)	0.0511(6)	-0.1750(5)	-0.2270(6)
C(24)	-0.0299(7)	-0.2255(6)	-0.3349(6)
C(25)	-0.1564(7)	-0.2691(7)	-0.3677(7)
C(26)	-0.2015(6)	-0.2606(7)	-0.2923(7)
C(27)	-0.1213(7)	-0.2099(6)	-0.1835(7)
C(28)	0.0040(6)	-0.1679(6)	-0.1516(6)
C(29)	0.3412(6)	0.3100(6)	0.0860(6)
C(30)	0.2737(6)	0.3820(5)	0.0597(5)
C(31)	0.3338(6)	0.4976(6)	0.1073(6)
C(32)	0.2756(7)	0.5634(6)	0.0770(6)
C(33)	0.1562(7)	0.5154(7)	0.0010(7)
C(34)	0.0931(7)	0.3991(7)	-0.0465(6)
C(35)	0.1522(6)	0.3324(6)	-0.0179(6)
C(36)	0.8072(6)	0.3837(5)	0.2277(6)
C(37)	0.9358(6)	0.4665(5)	0.2933(5)
C(38)	0.9749(6)	0.5451(6)	0.4008(6)
C(39)	1.0957(7)	0.6206(6)	0.4586(6)
C(40)	1.1767(6)	0.6183(6)	0.4107(6)
C(41)	1.1366(6)	0.5390(6)	0.3050(6)
C(42)	1.0190(6)	0.4630(6)	0.2460(6)

Tab. 7.3: Koeffizienten U^{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co(1)	0.0215(6)	0.0207(5)	0.0199(6)	0.0996(5)	0.0100(5)	0.0084(5)	0.0203(3)
Co(2)	0.0207(6)	0.0194(5)	0.0200(6)	0.0082(5)	0.0090(5)	0.0058(5)	0.0206(4)
Co(3)	0.0207(6)	0.0215(5)	0.0223(6)	0.0089(5)	0.0098(5)	0.0078(5)	0.0219(3)
Co(4)	0.0204(6)	0.0187(5)	0.0231(6)	0.0994(5)	0.0103(5)	0.0076(4)	0.0206(3)
O(1)	0.025(3)	0.022(3)	0.022(3)	0.012(3)	0.011(3)	0.009(3)	0.023(1)
O(2)	0.020(3)	0.022(3)	0.023(3)	0.012(3)	0.011(3)	0.008(2)	0.022(1)
O(8)	0.026(3)	0.027(3)	0.021(3)	0.009(2)	0.013(3)	0.013(3)	0.025(1)
O(9)	0.031(3)	0.024(3)	0.020(3)	0.008(3)	0.010(3)	0.007(3)	0.025(1)
O(15)	0.025(3)	0.027(3)	0.025(3)	0.014(3)	0.013(3)	0.011(2)	0.024(1)
O(16)	0.024(3)	0.021(3)	0.023(3)	0.011(2)	0.014(3)	0.011(2)	0.020(1)
O(22)	0.024(3)	0.025(3)	0.025(3)	0.011(2)	0.012(3)	0.010(2)	0.024(1)
O(23)	0.018(3)	0.022(3)	0.019(3)	0.006(2)	0.007(3)	0.004(2)	0.022(1)
O(29)	0.026(3)	0.019(3)	0.030(3)	0.011(2)	0.015(3)	0.007(2)	0.024(1)
O(30)	0.026(3)	0.027(3)	0.028(3)	0.010(3)	0.011(3)	0.012(3)	0.027(1)
O(36)	0.021(3)	0.025(3)	0.030(3)	0.010(3)	0.010(3)	0.007(2)	0.027(1)
O(37)	0.020(3)	0.024(3)	0.018(3)	0.007(3)	0.003(2)	0.003(2)	0.024(1)
O(38)	0.019(3)	0.022(3)	0.021(3)	0.010(2)	0.010(2)	0.007(2)	0.020(1)
C(1)	0.030(5)	0.021(4)	0.023(4)	0.010(4)	0.022(4)	0.012(4)	0.021(2)
C(2)	0.022(4)	0.029(4)	0.030(4)	0.019(4)	0.029(4)	0.015(4)	0.022(2)
C(3)	0.024(4)	0.038(5)	0.040(5)	0.024(4)	0.014(4)	0.016(4)	0.031(2)
C(4)	0.023(4)	0.065(6)	0.046(6)	0.035(5)	0.013(4)	0.016(4)	0.042(2)
C(5)	0.051(6)	0.074(7)	0.060(6)	0.052(6)	0.039(5)	0.044(5)	0.047(3)
C(6)	0.060(6)	0.047(5)	0.052(6)	0.036(5)	0.040(5)	0.036(5)	0.041(2)
C(7)	0.040(5)	0.033(5)	0.034(5)	0.019(4)	0.026(4)	0.020(4)	0.031(2)
C(8)	0.013(4)	0.027(4)	0.010(4)	0.004(3)	-0.002(3)	0.003(3)	0.021(2)
C(9)	0.016(4)	0.036(4)	0.014(4)	0.007(4)	0.006(3)	0.009(3)	0.023(2)
C(10)	0.028(4)	0.029(4)	0.025(4)	0.009(4)	0.010(4)	0.006(4)	0.030(2)
C(11)	0.036(5)	0.044(5)	0.030(5)	0.017(4)	0.018(4)	0.004(4)	0.038(2)
C(12)	0.032(5)	0.048(5)	0.023(4)	0.010(4)	0.016(4)	0.013(4)	0.035(2)
C(13)	0.044(5)	0.044(5)	0.029(5)	0.019(4)	0.018(4)	0.025(4)	0.036(2)
C(14)	0.036(5)	0.035(4)	0.021(4)	0.011(4)	0.015(4)	0.018(4)	0.030(2)
C(15)	0.018(4)	0.016(4)	0.017(4)	0.003(3)	0.004(3)	0.015(3)	0.021(2)
C(16)	0.026(4)	0.021(4)	0.026(4)	0.012(4)	0.016(4)	0.009(3)	0.022(2)
C(17)	0.023(4)	0.030(4)	0.026(4)	0.011(4)	0.011(4)	0.008(4)	0.027(2)
C(18)	0.044(5)	0.031(4)	0.036(5)	0.023(4)	0.023(4)	0.015(4)	0.033(2)

C(19)	0.050(5)	0.047(5)	0.053(6)	0.033(5)	0.033(5)	0.018(5)	0.043(2)
C(20)	0.042(5)	0.056(5)	0.062(6)	0.039(5)	0.040(5)	0.024(5)	0.043(2)
C(21)	0.031(5)	0.037(5)	0.043(5)	0.024(4)	0.023(4)	0.016(4)	0.033(2)
C(22)	0.028(4)	0.016(4)	0.028(5)	0.010(4)	0.012(4)	0.014(3)	0.023(2)
C(23)	0.024(4)	0.019(4)	0.030(5)	0.012(4)	0.009(4)	0.007(3)	0.024(2)
C(24)	0.024(5)	0.057(5)	0.035(5)	0.016(4)	0.014(4)	0.012(4)	0.040(2)
C(25)	0.025(5)	0.064(6)	0.043(6)	0.013(5)	0.008(4)	0.009(4)	0.051(3)
C(26)	0.011(4)	0.053(5)	0.062(6)	0.027(6)	0.008(5)	0.007(4)	0.045(2)
C(27)	0.035(5)	0.048(5)	0.061(6)	0.039(5)	0.035(5)	0.024(4)	0.038(2)
C(28)	0.029(4)	0.031(4)	0.034(5)	0.017(4)	0.013(4)	0.017(4)	0.029(2)
C(29)	0.026(4)	0.028(4)	0.022(4)	0.013(4)	0.016(4)	0.011(4)	0.023(2)
C(30)	0.036(5)	0.025(4)	0.025(4)	0.014(4)	0.023(4)	0.019(4)	0.024(2)
C(31)	0.037(5)	0.028(4)	0.028(4)	0.010(4)	0.016(4)	0.017(4)	0.031(2)
C(32)	0.059(6)	0.026(4)	0.050(6)	0.025(4)	0.033(5)	0.027(4)	0.038(2)
C(33)	0.048(6)	0.045(5)	0.048(6)	0.028(5)	0.023(5)	0.032(5)	0.042(2)
C(34)	0.034(5)	0.050(5)	0.043(5)	0.023(5)	0.009(4)	0.024(4)	0.043(2)
C(35)	0.021(4)	0.031(4)	0.038(5)	0.018(4)	0.013(4)	0.015(4)	0.029(2)
C(36)	0.023(4)	0.020(4)	0.025(4)	0.016(4)	0.006(4)	0.005(3)	0.023(2)
C(37)	0.015(4)	0.021(4)	0.027(4)	0.014(3)	0.004(3)	0.005(3)	0.021(2)
C(38)	0.028(4)	0.030(4)	0.030(5)	0.017(4)	0.010(4)	0.011(4)	0.029(2)
C(39)	0.031(5)	0.037(5)	0.027(5)	0.012(4)	0.007(4)	0.010(4)	0.035(2)
C(40)	0.021(4)	0.040(5)	0.039(5)	0.013(4)	0.001(4)	-0.001(4)	0.041(2)
C(41)	0.022(4)	0.048(5)	0.037(5)	0.018(4)	0.013(4)	0.007(4)	0.037(2)
C(42)	0.024(4)	0.027(4)	0.027(4)	0.011(4)	0.008(4)	0.006(4)	0.028(2)

Tab. 7.4: Symmetrieoperationen

I	-x+1	-y	-z
---	------	----	----

Tab. 7.5: Interatomare Abstände in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6$. Dabei wurden die Symmetrieoperationen aus Tabelle 7.4 verwendet.

Atome	Abstand [\AA]
Co(1) – O(38)	1.975(4)
Co(1) – O(8)	1.986(4)
Co(1) – O(2)	2.024(4)
Co(1) – O(22)	2.067(4)
Co(1) – O(16)	2.257(4)

Atome	Abstand [\AA]
Co(2) – O(37)	1.969(4)
Co(2) – O(38)	1.974(4)
Co(2) – O(16)	2.005(4)
Co(2) – O(1)	2.052(4)
Co(2) – O(23)	2.235(4)

Atome	Abstand [\AA]
Co(3) – O(36)	1.951(4)
Co(3) – O(9)	1.953(4)
Co(3) – O(30)	1.963(4)
Co(3) – O(38)	1.964(4)

Atome	Abstand [\AA]
Co(4) – O(29)	1.960(4)
Co(4) – O(38)	1.971(4)
Co(4) – O(23)	1.985(4)
Co(4) – O(15)	2.048(4)
Co(4) – O(2)	2.321(4)

Atome	Abstand [\AA]
C(1) – O(1)	1.245(7)
C(1) – O(2)	1.301(7)
C(8) – O(8)	1.268(7)
C(8) – O(9)	1.260(7)
C(15) – O(15)	1.250(7)
C(15) – O(16)	1.309(6)
C(22) – O(22)	1.261(7)
C(22) – O(23)	1.298(7)

Atome	Abstand [\AA]
C(1) – C(2)	1.481(8)
C(8) – C(9)	1.491(8)
C(15) – C(16)	1.470(8)
C(22) – C(23)	1.468(9)

Tab. 7.6: Bindungswinkel in der Struktur von $\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6$.

Atome	Winkel [°]
O(38) – Co(1) – O(16)	91.7(2)
O(38) – Co(1) – O(22)	99.2(2)
O(38) – Co(1) – O(2)	123.4(2)
O(38) – Co(1) – O(8)	108.3(2)
O(8) – Co(1) – O(16)	83.4(2)
O(8) – Co(1) – O(22)	98.4(2)
O(8) – Co(1) – O(2)	126.5(2)
O(2) – Co(1) – O(16)	82.1(2)
O(2) – Co(1) – O(22)	87.2(2)
O(22) – Co(1) – O(16)	167.7(2)

Atome	Winkel [°]
O(37) – Co(2) – O(23)	84.5(2)
O(37) – Co(2) – O(1)	96.4(2)
O(37) – Co(2) – O(16)	121.6(2)
O(37) – Co(2) – O(38)	111.8(2)
O(38) – Co(2) – O(23)	89.0(2)
O(38) – Co(2) – O(1)	97.5(2)
O(38) – Co(2) – O(16)	125.0(2)
O(16) – Co(2) – O(23)	83.7(2)
O(16) – Co(2) – O(1)	89.5(2)
O(1) – Co(2) – O(23)	172.5(2)

Atome	Winkel [°]
O(36) – Co(3) – O(38)	113.0(2)
O(36) – Co(3) – O(30)	109.2(2)
O(36) – Co(3) – O(9)	108.2(2)
O(9) – Co(3) – O(38)	109.0(2)
O(9) – Co(3) – O(30)	104.6(2)
O(30) – Co(3) – O(38)	112.6(2)

Atome	Winkel
O(29) – Co(4) – O(2)	86.0(2)
O(29) – Co(4) – O(15)	95.1(2)
O(29) – Co(4) – O(23)	125.0(2)
O(29) – Co(4) – O(38)	110.9(2)
O(38) – Co(4) – O(2)	89.9(2)
O(38) – Co(4) – O(15)	101.2(2)
O(38) – Co(4) – O(23)	122.0(2)
O(23) – Co(4) – O(2)	80.4(2)
O(23) – Co(4) – O(15)	88.8(2)
O(15) – Co(4) – O(2)	167.6(2)

Atome	Winkel [°]
Co(2) – O(1) - C(1)	114.0(4)
Co(1) – O(2) - C(1)	136.5(4)
Co(4) – O(2) - C(1)	108.9(4)
Co(1) – O(8) - C(8)	129.8(4)
Co(3) – O(9) - C(8)	130.8(4)
Co(2) – O(16) - C(15)	130.0(4)
Co(1) – O(16) - C(15)	115.1(4)
Co(1) – O(22) - C(22)	112.0(4)
Co(4) – O(23) - C(22)	133.1(4)
Co(2) – O(23) - C(22)	115.2(4)
Co(4) – O(29) - C(29)	131.7(4)
Co(3) – O(30) - C(29)	128.1(4)
Co(3) – O(36) - C(36)	128.3(4)
Co(2) – O(37) - C(36)	139.1(4)

Atome	Winkel [°]
O(1) – C(1) – C(2)	120.4(6)
O(2) – C(1) – C(2)	118.0(6)
O(8) – C(8) – C(9)	118.0(6)
O(9) – C(8) – C(9)	117.1(6)
O(15) – C(15) – C(16)	120.9(5)
O(16) – C(15) – C(16)	117.6(6)
O(22) – C(22) – C(23)	119.9(6)
O(23) – C(22) – C(23)	118.7(6)

7.5.2 Diskussion der Kristallstruktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid

Die Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid enthält vier kristallographisch unterschiedliche Cobaltatome (Abb. 7.3). Das Cobaltatom Co(1) ist von fünf Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 7.4a). Vier Sauerstoffatomen O(2), O(8), O(16) und O(22) gehören zu den Benzoatgruppen, das fünfte Sauerstoffatom hingegen ist das Oxidion O(38). Die Bindungslängen zwischen Co(1) und den Sauerstoffatomen betragen zwischen 1.975 Å und 2.257 Å, die Bindungswinkel liegen zwischen 82.0° und 126.5°. Somit ergibt sich als Koordinationspolyeder für Co(1) eine verzerrte tetragonale Pyramide. Ein weiteres Sauerstoffatom O(23) ist mit einem deutlich verlängerten Abstand von 2.837 Å am Cobaltatom Co(1) gebunden. Das Cobaltatom Co(2) ist von den vier Sauerstoffatomen O(1), O(16), O(23) und O(37) der Benzoatgruppen sowie vom Oxidion O(38) umgeben (Abb. 7.4a). Die Bindungslängen Co(2)-Sauerstoff liegen zwischen 1.969 Å und 2.235 Å, die Bindungswinkel liegen zwischen 83.7° und 125.0°. Somit ergibt sich als Koordinationspolyeder für Co(2) eine tetragonale Pyramide. Ein weiteres Sauerstoffatom O(2) ist mit einem Abstand von 2.869 Å an das Co(2)-Atom gebunden. Das Cobaltatom Co(3) ist von den drei Sauerstoffatomen O(9), O(30) und O(36) der Benzoatgruppen sowie vom Oxidion O(38) umgeben (Abb. 7.4b). Die Bindungslängen für Co(3) und Sauerstoff liegen zwischen 1.951 Å und 1.964 Å, die Bindungswinkel liegen zwischen 108.2° und 113.0°. Als Koordinationspolyeder für Co(3) ergibt sich ein leicht verzerrtes Tetraeder. Das Cobaltatom Co(4) ist von den vier Sauerstoffatomen O(2), O(15), O(23) und O(29) der Benzoatgruppen sowie vom Oxidion O(38) umgeben (Abb. 7.4b). Die Bindungslängen für Co(4) und Sauerstoff liegen zwischen 1.960 Å und 2.321 Å, die Bindungswinkel liegen zwischen 80.4° und 125°. Als Koordinationspolyeder für Co(4) ergibt sich weder eine verzerrte tetragonale Pyramide noch eine trigonale Bipyramide. Die kürzesten Cobalt – Sauerstoffbindungen haben die Cobaltatome mit dem Oxidion O(38) (Abb. 7.4c).

Das Cobaltatom Co(1) ist zum Cobaltatom Co(2) über das Oxidion O(38) und über die Carboxylatgruppen O(1) – C(1) – O(2) und O(22) – C(22) – O(23) verbrückt. Das

Cobaltatom Co(1) ist zum Cobaltatom Co(3) über das Oxidion O(38) und über die Carboxylatgruppe O(8) – C(8) – O(9) verbrückt (Abb. 7.7). Das Cobaltatom Co(1) ist zum Cobaltatom Co(4) über das Oxidion O(38) und über die Carboxylatgruppe O(15) – C(15) – O(16) verbrückt. Das Cobaltatom Co(2) ist zum Cobaltatom Co(3) über das Oxidion O(38) und über die Carboxylatgruppe O(36) – C(36) – O(37) verbrückt. Das Cobaltatom Co(2) ist zum Cobaltatom Co(4) über das Oxidion O(38) und über die Carboxylatgruppe O(22) – C(22) – O(23) verbrückt. Das Cobaltatom Co(3) ist zum Cobaltatom Co(4) über das Oxidion O(38) und über die Carboxylatgruppe O(29) – C(29) – O(30) verbrückt (Abb. 7.7). Die Anordnung der Cobaltatome in dieser Molekülstruktur ergibt einen Cluster aus acht Cobaltatomen. Die Abstände der Cobaltatome liegen zwischen 3.029 Å und 3.405 Å (Abb. 7.5), es liegen keine Co – Co-Bindungen vor. Jeweils vier Cobaltatome sind zu einem Tetraeder angeordnet, in deren Mitte sich die Oxidionen O(38) befinden (Abb. 7.6). Der Co₈-Cluster liegt im Zentrum des Moleküls und wird von den zwölf Benzoatgruppen umgeben (Abb. 7.8, 7.9, 7.10). Die Längen der C – C-Bindungen in den Phenylringen liegen zwischen 1.361 Å und 1.401 Å, die C – C – C - Winkel der Kohlenstoffatome in den Phenylringen liegen zwischen 119.1° und 121.5°. Die Phenylringe sind damit nahezu unverzerrt reguläre Hexagone.

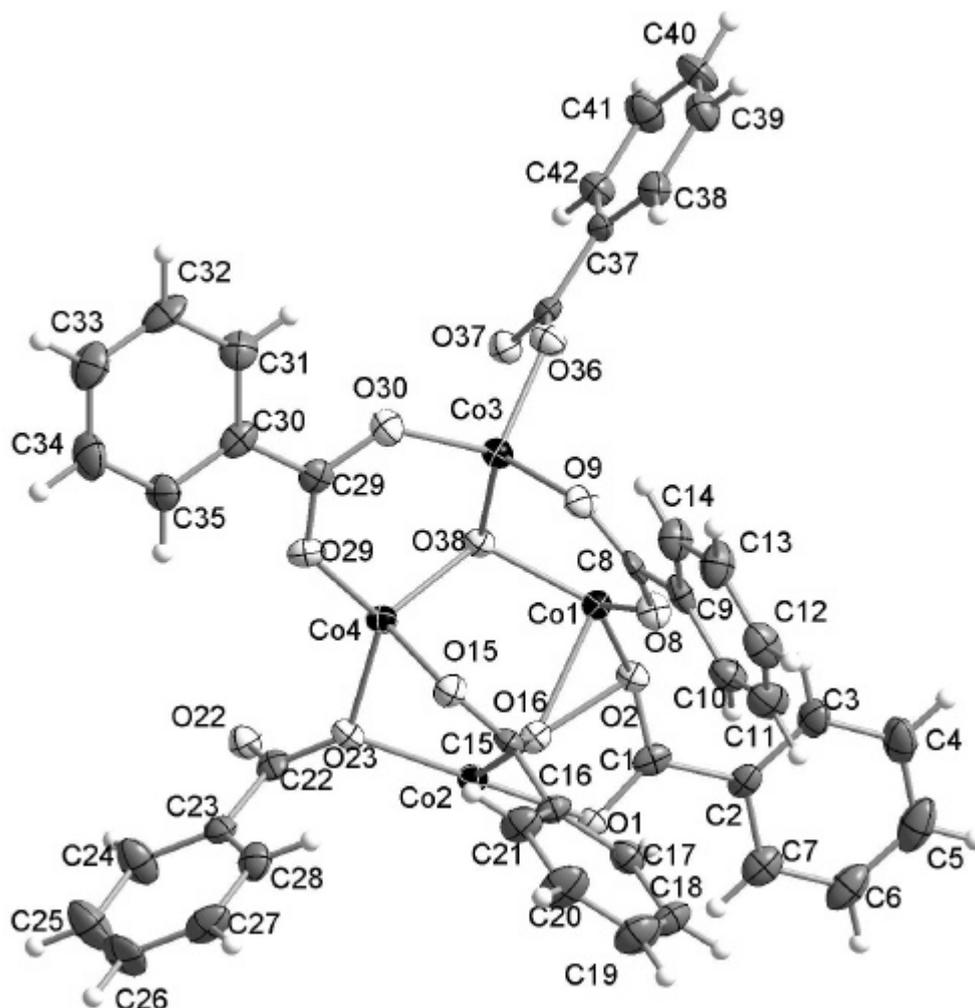


Abb. 7.3: Asymmetrische Einheit in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert.

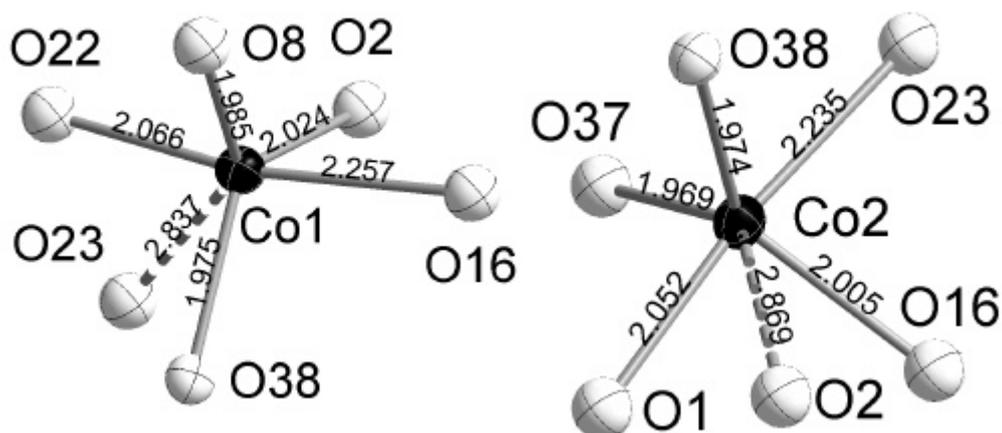


Abb. 7.4a: Die Polyeder von Co(1) links und Co(2) rechts in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid.

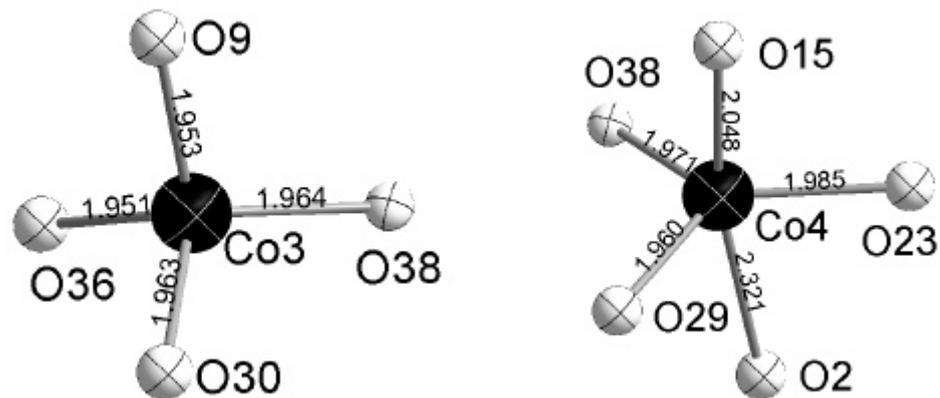


Abb. 7.4b: Die Polyeder von Co(3) links und Co(4) rechts in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid.

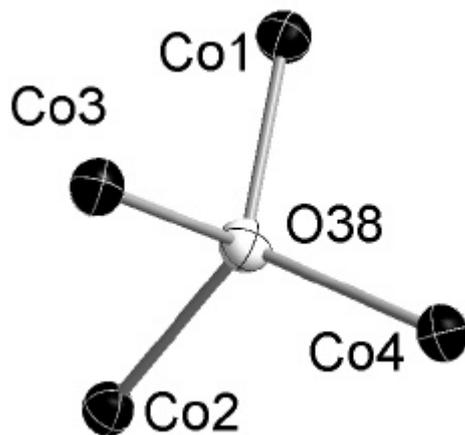


Abb. 7.4c: Sauerstoff von Cobalt tetraedrisch umgeben in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid.

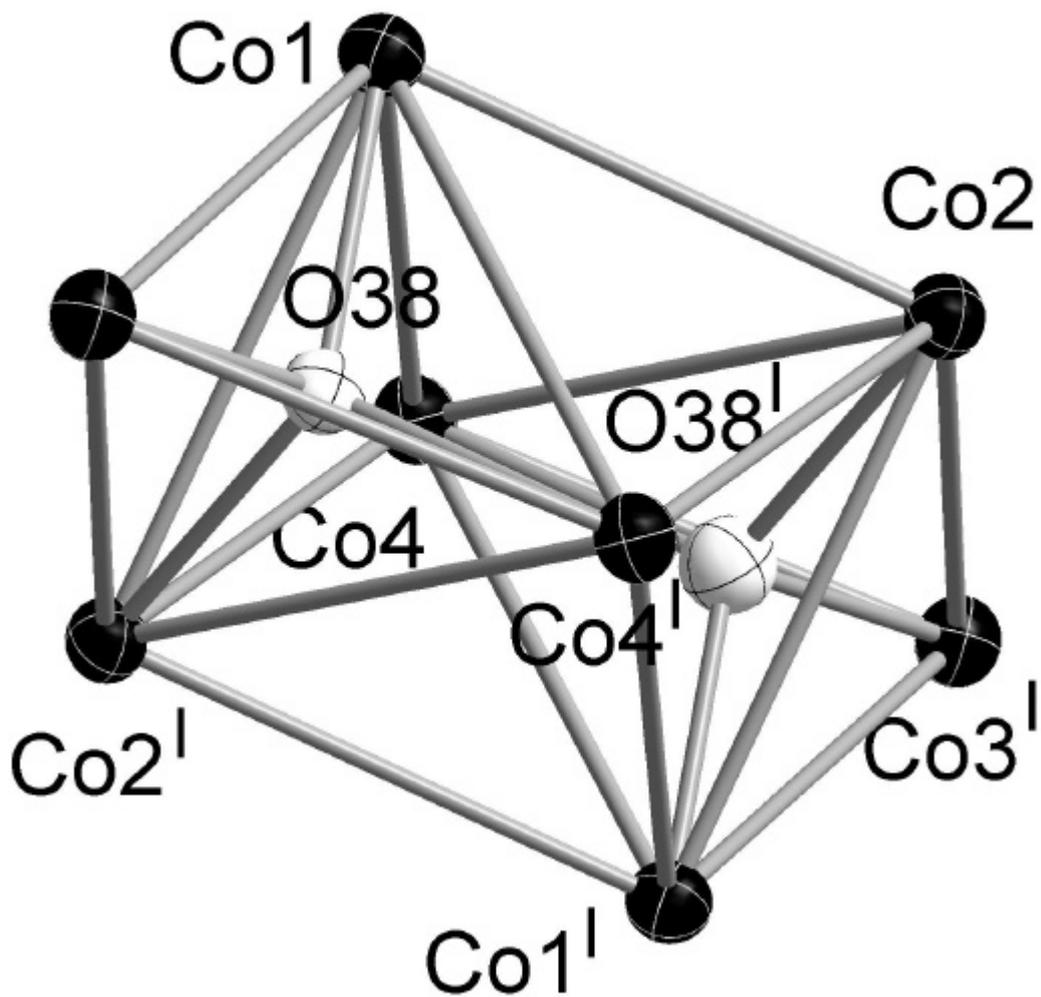


Abb. 7.6: In der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid sind die beiden Oxidionen O(38) und O(38^I) jeweils tetraedrisch von vier Cobaltatomen umgeben. Die Cobaltatome bilden einen achtatomaren Cluster.

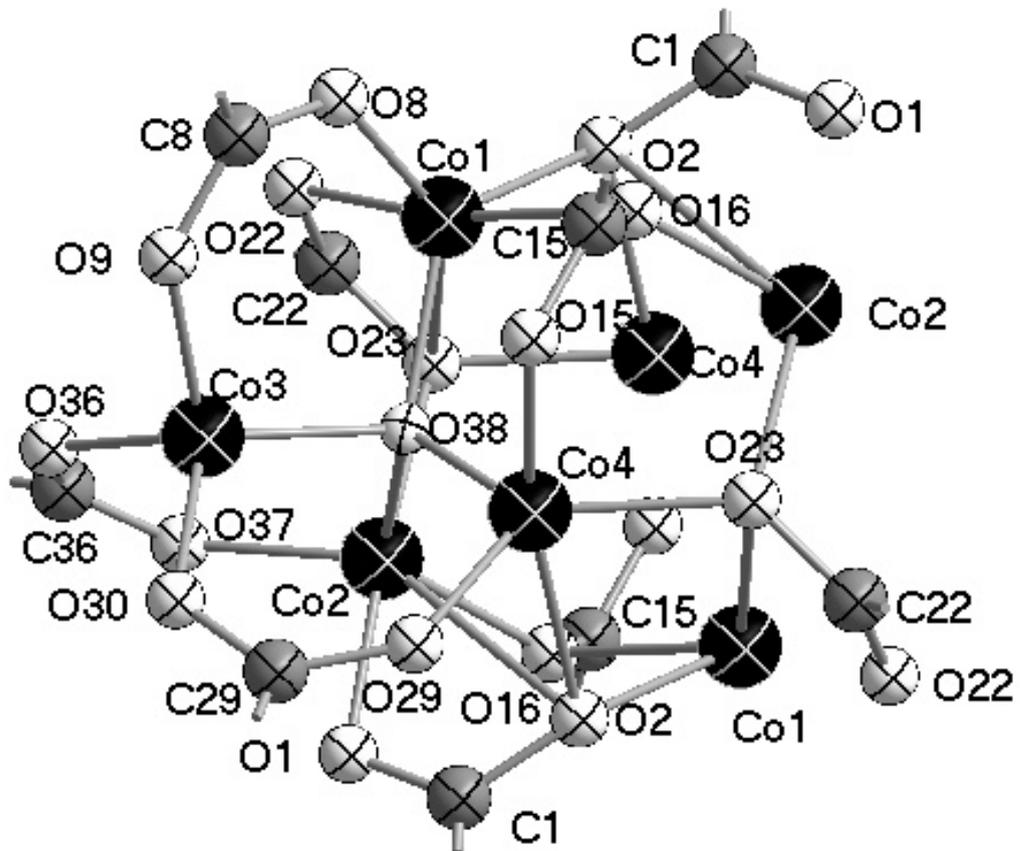


Abb. 7.7: Verbrückung der Cobaltatome über die Carboxylatgruppen der Benzoesäure in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid.

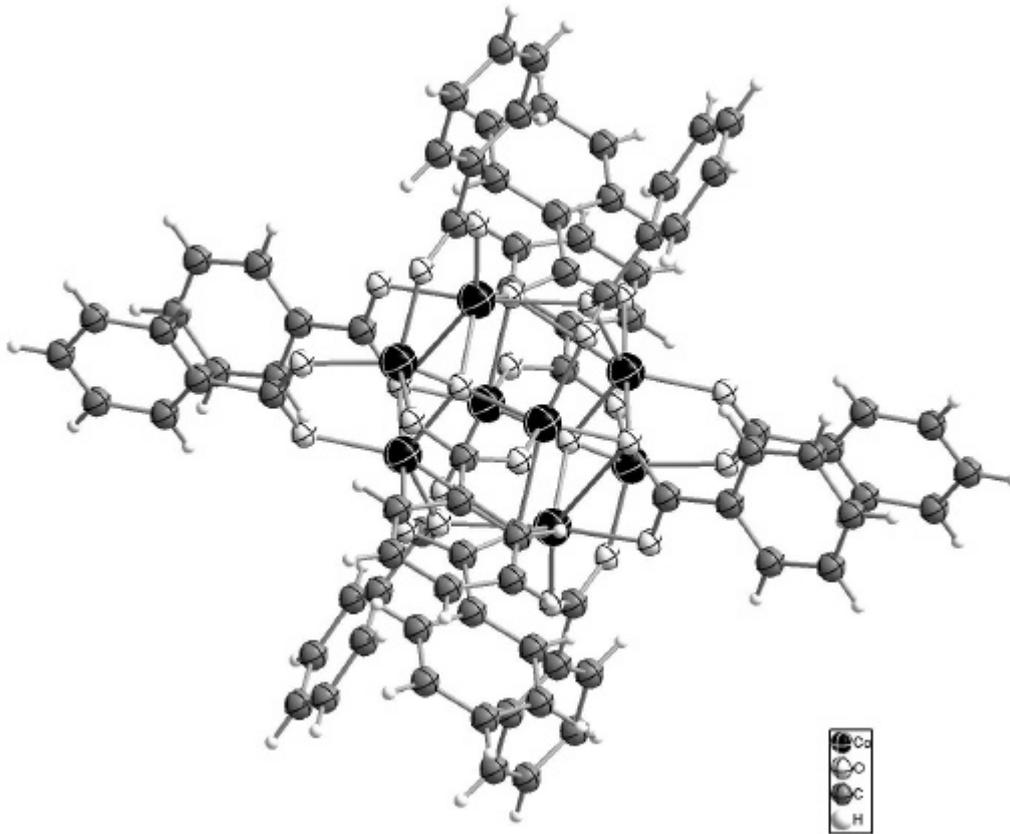


Abb. 7.8: Molekulare Einheit in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid.

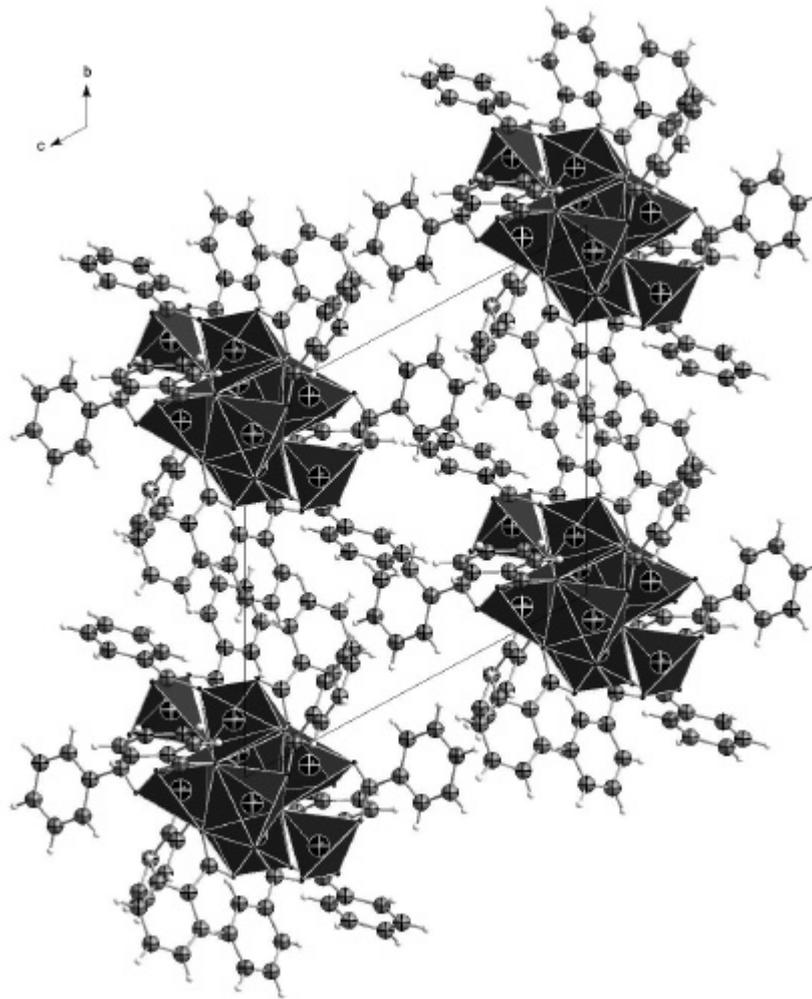


Abb. 7.9: Elementarzelle mit molekularen Einheiten in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse. Die Co-O-Polyeder sind dunkelgrau gezeichnet.

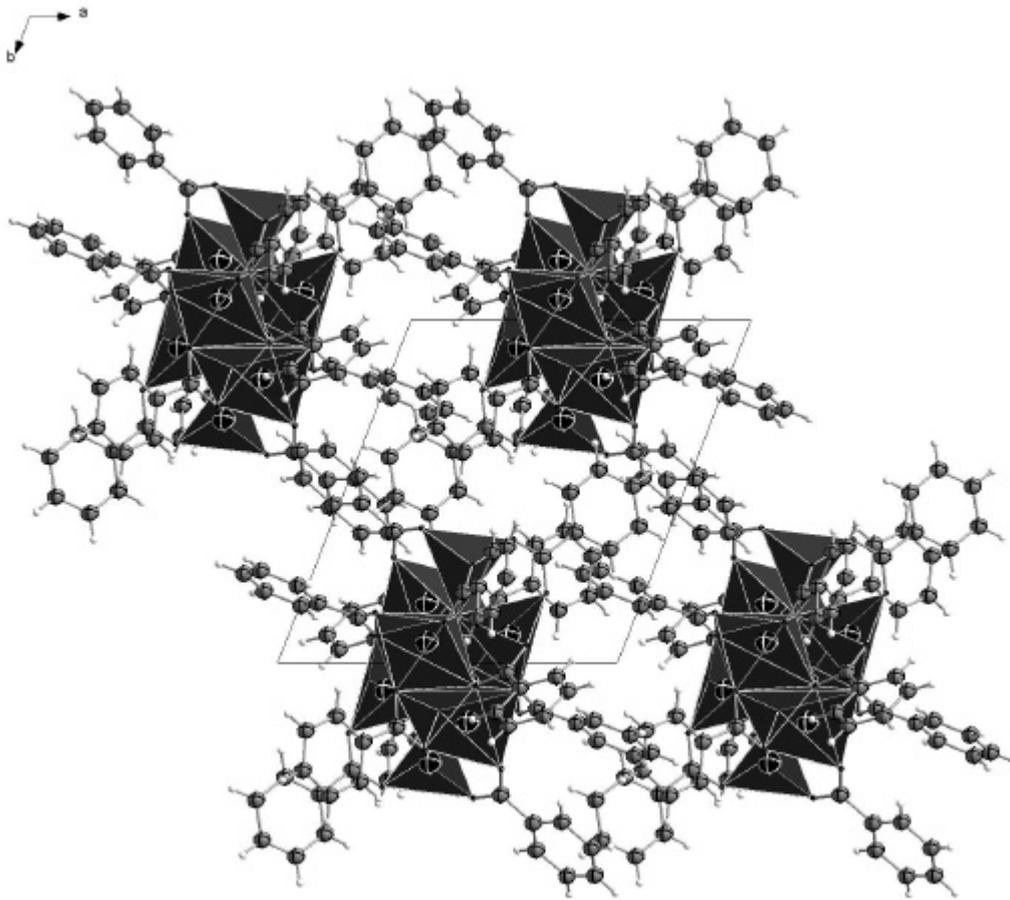


Abb. 7.10: Elementarzelle mit molekularen Einheiten in der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse. Die Co-O-Polyeder sind dunkelgrau gezeichnet.

7.6 Die Kristallstruktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat

7.6.1 Einkristallstrukturanalyse

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.32 \times 0.15 \times 0.10$ mm, dargestellt wie in Kapitel 7.3 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen. Die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine monokline Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 10.799(1)$ Å, $b = 12.711(2)$ Å, $c = 18.820(2)$ Å, $\beta = 100.761(2)^\circ$. Die Zeit für die Aufnahme der Beugungsintensitäten für diesen Kristall betrug 2 Tage. Der aufgenommene Datensatz umfasste 10069 Reflexe, von denen 5169 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 6.95 %. Eine sinnvolle Lösung der Kristallstruktur gelang in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang sehr genau. Die Positionen der Kohlenstoffatome waren mit etwas größeren Fehlern behaftet. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

In Tabelle 7.7 sind die kristallographischen Daten und die Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 7.8, 7.9 und 7.10 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die Symmetrieoperationen zusammengefasst. In den Tabellen 7.11

und 7.12 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Dabei wurden die Symmetrioperationen aus Tabelle 7.10 verwendet.

Tab. 7.7: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2$.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CoO}_4$
Kristallsystem, Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 10.799(2) \text{ \AA}$; $b = 12.711(2) \text{ \AA}$; $c = 18.820(2) \text{ \AA}$; $\beta = 100.761(2)^\circ$
Zellvolumen	$2537.96(8) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	1.576 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	blau/Stäbchen
Kristallabmessungen	$0.32 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo- K_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messtemperatur	150 K
Messbereich	$2\theta \text{ max} = 54,99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	10069
Zahl der unabhängigen Reflexe	5169
R_{int}	6.95 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	5169
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Verhältnis Reflexe/Parameter	17.40
Absorptionskoeffizient	1.36 mm^{-1}
Gütefaktoren:	
$R(F)$ für Reflexe mit $F_0 > 4s$ (F_0)	5.14 %
$R(F)$ für alle Reflexe	11.52 %

wR(F ²)	10.73 %
Goof	1.023(1)
max./min. Restelektronendichte	0.32/-0.39 e/Å ³

Tab. 7.8: Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von Co(O₂CC₆H₅)₂.

Atom	x	y	z
Co(1)	0.84572(6)	0.51641(5)	0.21253(4)
Co(2)	1.04208(6)	0.69273(5)	0.29386(4)
O(1)	1.1369(3)	0.8097(3)	0.3439(2)
O(2)	0.7144(3)	0.4298(3)	0.1555(2)
O(8)	0.8970(3)	0.4508(3)	0.3070(2)
O(9)	1.0498(3)	0.5651(3)	0.3520(2)
O(15)	0.9871(3)	0.5430(3)	0.1637(2)
O(16)	1.1345(3)	0.6544(3)	0.2183(2)
O(22)	0.7431(3)	0.6410(3)	0.2292(3)
O(23)	0.8838(3)	0.7668(3)	0.2615(2)
C(1)	1.2516(5)	0.8401(4)	0.3629(3)
C(2)	1.4739(5)	0.7991(4)	0.4177(3)
C(3)	1.5620(5)	0.7424(5)	0.4664(4)
C(4)	1.5240(5)	0.6623(5)	0.5063(4)
C(5)	1.3977(5)	0.6351(5)	0.4972(3)
C(6)	1.3096(5)	0.6903(5)	0.4492(3)
C(7)	1.3460(5)	0.7733(4)	0.4094(3)
C(8)	0.9881(5)	0.4808(4)	0.3551(3)
C(9)	1.0253(5)	0.4120(4)	0.4200(3)
C(10)	1.1288(5)	0.4389(4)	0.4738(3)
C(11)	1.1585(5)	0.3791(4)	0.5356(3)
C(12)	1.0870(5)	0.2911(4)	0.5447(3)
C(13)	0.9841(5)	0.2632(4)	0.4920(4)
C(14)	0.9535(5)	0.3232(4)	0.4299(3)
C(15)	1.0933(5)	0.5869(4)	0.1699(3)
C(16)	1.1756(4)	0.5591(4)	0.1174(3)
C(17)	1.1360(5)	0.4855(4)	0.0644(3)
C(18)	1.2107(5)	0.4622(4)	0.0138(3)
C(19)	1.3255(5)	0.5112(5)	0.0177(3)
C(20)	1.3661(5)	0.5836(5)	0.0721(4)
C(21)	1.2918(5)	0.6080(4)	0.1216(3)
C(22)	0.7720(5)	0.7360(4)	0.2356(3)

C(23)	0.6713(5)	0.8164(4)	0.2223(3)
C(24)	0.5457(5)	0.7870(4)	0.2175(3)
C(25)	0.4525(5)	0.8622(5)	0.2063(4)
C(26)	0.4808(5)	0.9666(5)	0.1978(4)
C(27)	0.6043(5)	0.9965(4)	0.2005(4)
C(28)	0.7009(5)	0.9226(4)	0.2141(3)

Tab. 79: Koeffizienten U^j des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co(1)	0.0212(4)	0.0230(4)	0.0329(5)	-0.0006(4)	0.0028(3)	-0.0015(4)	0.0262(2)
Co(2)	0.0220(4)	0.0219(4)	0.0328(5)	-0.0017(4)	0.0026(3)	-0.0014(4)	0.0260(2)
O(1)	0.021(2)	0.026(2)	0.036(3)	-0.001(2)	-0.002(2)	0.001(2)	0.0287(9)
O(2)	0.026(2)	0.019(2)	0.037(3)	-0.003(2)	0.003(2)	0.001(2)	0.0274(9)
O(8)	0.034(2)	0.032(2)	0.033(3)	0.005(2)	0.001(2)	-0.003(2)	0.0337(9)
O(9)	0.029(2)	0.025(2)	0.039(3)	0.001(2)	0.007(2)	-0.001(2)	0.0310(9)
O(15)	0.024(2)	0.034(2)	0.041(3)	-0.002(2)	0.007(2)	-0.003(2)	0.0333(9)
O(16)	0.029(2)	0.026(2)	0.039(3)	-0.003(2)	0.009(2)	0.001(2)	0.0307(9)
O(22)	0.025(2)	0.024(2)	0.057(3)	-0.004(2)	0.003(2)	-0.001(2)	0.0358(9)
O(23)	0.023(2)	0.029(2)	0.039(3)	-0.005(2)	-0.002(2)	0.001(2)	0.0313(9)
C(1)	0.022(3)	0.030(3)	0.025(3)	-0.003(3)	0.002(2)	0.004(3)	0.026(2)
C(2)	0.024(3)	0.025(3)	0.045(4)	-0.002(3)	0.008(3)	-0.003(3)	0.031(1)
C(3)	0.025(3)	0.032(4)	0.053(4)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.003(3)	0.038(2)
C(4)	0.031(3)	0.026(4)	0.056(4)	0.002(3)	-0.006(3)	0.004(3)	0.040(2)
C(5)	0.038(3)	0.028(3)	0.037(4)	0.005(3)	-0.004(3)	-0.003(3)	0.036(2)
C(6)	0.029(3)	0.028(3)	0.039(4)	0.001(3)	0.001(3)	-0.005(3)	0.033(2)
C(7)	0.025(3)	0.015(3)	0.037(4)	-0.003(3)	0.004(3)	0.005(2)	0.026(2)
C(8)	0.029(3)	0.022(3)	0.035(4)	-0.006(3)	0.010(3)	0.002(3)	0.028(2)
C(9)	0.025(3)	0.024(3)	0.030(4)	-0.001(3)	0.005(3)	0.004(3)	0.026(2)
C(10)	0.024(3)	0.028(3)	0.045(4)	0.002(3)	0.007(3)	0.000(3)	0.032(2)
C(11)	0.028(3)	0.029(3)	0.037(4)	-0.001(3)	-0.001(3)	0.005(3)	0.033(2)
C(12)	0.042(3)	0.030(4)	0.025(3)	-0.001(3)	0.008(3)	0.006(3)	0.032(2)
C(13)	0.040(3)	0.024(3)	0.039(4)	0.005(3)	0.007(3)	0.001(3)	0.034(2)
C(14)	0.028(3)	0.027(3)	0.036(4)	-0.004(3)	0.004(3)	-0.002(3)	0.031(2)
C(15)	0.027(3)	0.021(3)	0.034(4)	0.006(3)	0.003(3)	0.003(3)	0.028(2)
C(16)	0.023(3)	0.019(3)	0.033(4)	0.001(3)	0.004(3)	0.003(2)	0.026(2)
C(17)	0.024(3)	0.026(3)	0.039(4)	0.002(3)	0.007(3)	0.000(3)	0.030(2)

C(18)	0.032(3)	0.028(3)	0.038(4)	-0.005(3)	-0.001(3)	0.002(3)	0.034(2)
C(19)	0.030(3)	0.038(4)	0.031(4)	0.005(3)	0.008(3)	0.008(3)	0.033(2)
C(20)	0.028(3)	0.033(4)	0.046(4)	0.003(3)	0.009(3)	-0.006(3)	0.036(2)
C(21)	0.025(3)	0.030(3)	0.036(4)	-0.002(3)	0.004(3)	0.003(3)	0.030(2)
C(22)	0.026(3)	0.027(3)	0.035(4)	0.001(3)	0.011(3)	0.000(3)	0.029(2)
C(23)	0.027(3)	0.028(3)	0.027(3)	-0.005(3)	-0.002(2)	0.002(3)	0.028(2)
C(24)	0.025(3)	0.028(3)	0.041(4)	-0.004(3)	0.006(3)	-0.003(3)	0.031(2)
C(25)	0.024(3)	0.035(3)	0.058(4)	-0.011(3)	0.002(3)	0.003(3)	0.040(2)
C(26)	0.034(3)	0.036(4)	0.045(4)	-0.008(3)	-0.002(3)	0.012(3)	0.040(2)
C(27)	0.043(3)	0.026(3)	0.044(4)	-0.002(3)	0.002(3)	0.002(3)	0.038(2)
C(28)	0.039(3)	0.023(3)	0.033(4)	-0.006(3)	0.004(3)	-0.002(3)	0.032(2)

Tab. 7.10: Symmetrieoperationen

I	-x+2	y+1/2	-z+1/2
II	-x+2	y-1/2	-z+1/2

Tab. 7.11: Interatomare Abstände in der Struktur von $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2$. Dabei wurden die Symmetrieoperationen aus Tabelle 7.4 verwendet.

Atome	Abstand [\AA]
Co(1) – O(8)	1.948(4)
Co(1) – O(2)	1.951(4)
Co(1) – O(15)	1.953(4)
Co(1) – O(22)	1.954(4)

Atome	Abstand [\AA]
Co(2) – O(1)	1.946(4)
Co(2) – O(16)	1.946(4)
Co(2) – O(23)	1.947(4)
Co(2) – O(22)	1.945(4)

Atome	Abstand [\AA]
C(1) – C(7)	1.482(7)
C(8) – C(9)	1.494(7)
C(15) – C(16)	1.493(7)
C(22) – C(23)	1.480(7)

Atome	Abstand [Å]
C(1) – O(1)	1.283(5)
C(1) – O(2)	1.265(6)
C(8) – O(8)	1.262(6)
C(8) – O(9)	1.269(6)
C(15) – O(15)	1.261(6)
C(15) – O(16)	1.267(6)
C(22) – O(22)	1.268(6)
C(22) – O(23)	1.277(6)

Tab. 7.12: Bindungswinkel in der Struktur von $\text{Co}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Atome	Winkel [°]
O(1) – Co(2) – O(9)	113.7(2)
O(1) – Co(2) – O(16)	104.5(2)
O(1) – Co(2) – O(23)	97.7(2)
O(23) – Co(2) – O(9)	121.4(2)
O(23) – Co(2) – O(16)	115.6(2)
O(16) – Co(2) – O(9)	113.5(2)

Atome	Winkel [°]
O(8) – Co(1) – O(22)	110.3(2)
O(8) – Co(1) – O(15)	112.9(2)
O(8) – Co(1) – O(2)	108.3(2)
O(2) – Co(1) – O(22)	97.7(2)
O(2) – Co(1) – O(15)	113.0(2)
O(15) – Co(1) – O(22)	113.5(2)

Atome	Winkel [°]
Co(2) – O(1) – C(1)	139.4(3)
Co(1) – O(2) – C(1)	116.1(3)
Co(1) – O(8) – C(8)	125.1(4)
Co(2) – O(9) – C(8)	139.6(4)
Co(1) – O(15) – C(15)	144.1(4)
Co(2) – O(16) – C(15)	122.2(3)
Co(1) – O(22) – C(22)	132.1(3)
Co(2) – O(23) – C(22)	133.1(4)

Atome	Winkel [°]
O(1) - C(1) - C(7)	120.9(5)
O(2) - C(1) - C(7)	118.4(4)
O(8) - C(8) - C(9)	117.6(5)
O(9) - C(8) - C(9)	117.9(5)
O(15) - C(15) - C(16)	118.4(5)
O(16) - C(15) - C(16)	117.6(5)
O(22) - C(22) - C(23)	118.5(5)
O(23) - C(22) - C(23)	117.8(5)

Atome	Winkel [°]
O(1) - C(1) - O(2)	120.7(5)
O(8) - C(8) - O(9)	124.5(5)
O(15) - C(15) - O(16)	124.0(5)
O(22) - C(22) - O(23)	123.7(5)

7.6.2 Diskussion der Kristallstruktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat

In der Kristallstruktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat gibt es zwei kristallographisch unabhängige Cobaltatome (Abb. 7.11). Das Cobaltatom Co(1) ist von den fünf Sauerstoffatomen O(1), O(2), O(8), O(15) und O(22) der Benzoatgruppen umgeben (Abb. 7.12). Die Abstände Co(1) zu den Sauerstoffatomen O(2), O(8), O(15) und O(22) liegen zwischen 1.950 Å und 1.955 Å. Der Abstand zum weiter entfernten Sauerstoffatom O(1) beträgt 2.854 Å. Die Bindungswinkel liegen ohne Berücksichtigung des Sauerstoffatoms O(1) zwischen 97.7° und 113.5°. Somit ergibt sich als Koordinationspolyeder für Co(1) ein verzerrtes Tetraeder. Das Cobaltatom Co(2) ist von den vier Sauerstoffatomen O(1), O(9), O(16) und O(23) der Benzoatgruppen umgeben (Abb. 7.12). Die Abstände Co(2) – Sauerstoff liegen zwischen 1.945 Å und 1.956 Å, die Bindungswinkel liegen zwischen 97.7° und 121°. Als Koordinationspolyeder für Co(2) ergibt sich somit ebenfalls ein verzerrtes Tetraeder. Das Cobaltatom Co(1) ist zum Cobaltatom Co(2) über die Carboxylatgruppen O(8) – C(8) – O(9), O(15) – C(15) – O(16) und O(22) – C(22) – O(23) verbrückt (Abb. 7.13). Der Abstand der Co(1) zu Co(2) beträgt 3.2632 Å. Das Cobaltatom Co(2) ist zum Cobaltatom Co(1¹) über das Sauerstoffatom O(1) und über die Carboxylatgruppe O(1) – C(1) – O(2) verbrückt (Abb. 7.13). Der Abstand Co(2) zu Co(1¹) beträgt 4.297 Å. Es liegt ein polymerer Strang entlang der kristallographischen b-Achse vor (Abb. 7.14, 7.15, 7.16). Die Carboxylatgruppe O(1) – C(1) – O(2) hat neben der verbrückenden Funktion der beiden Cobaltatome auch eine chelatisierende Funktion am Co(1)-Atom (Abb. 7.17). Die übrigen Benzoatgruppen haben in dieser Struktur ausschließlich eine verbrückende Funktion. Der Länge der C – C-Bindungen in den Phenylringen liegen zwischen 1.372 Å und 1.400 Å, die C – C – C - Winkel der Kohlenstoffatome in den Phenylringen betragen zwischen 119.4° und 120.9° und entsprechen den Erwartungswerten für Phenylgruppen.

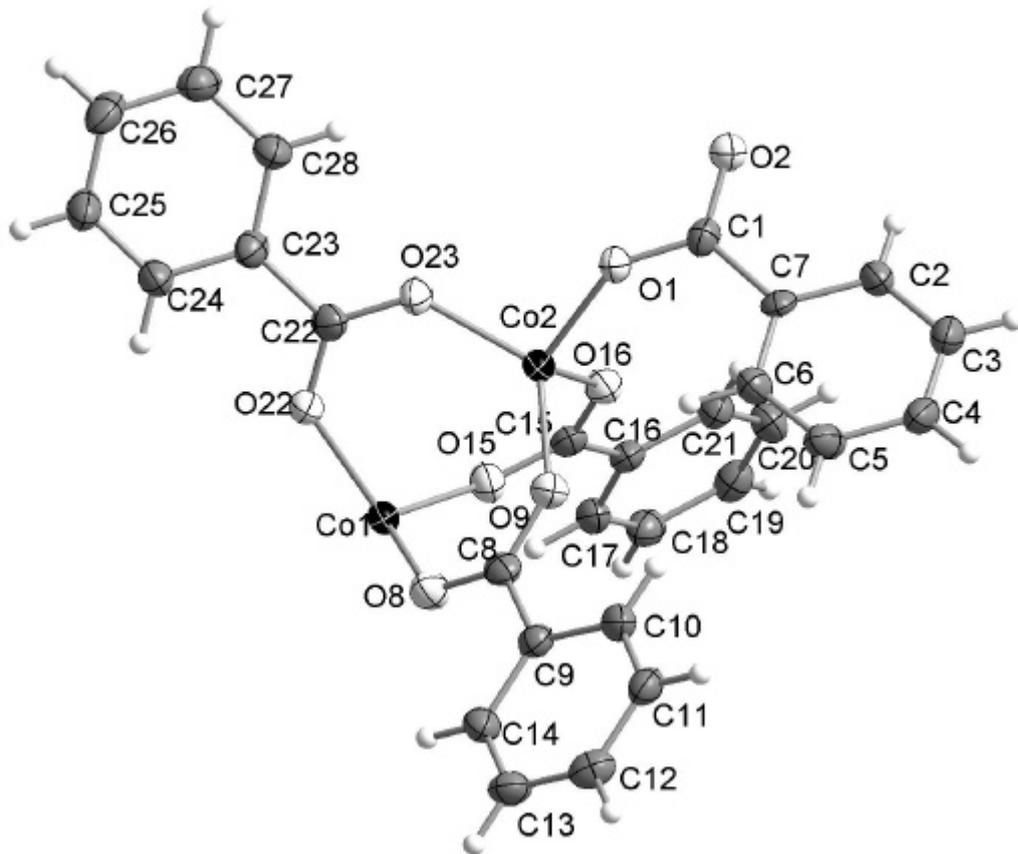


Abb. 7.11: Asymmetrische Einheit in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert.

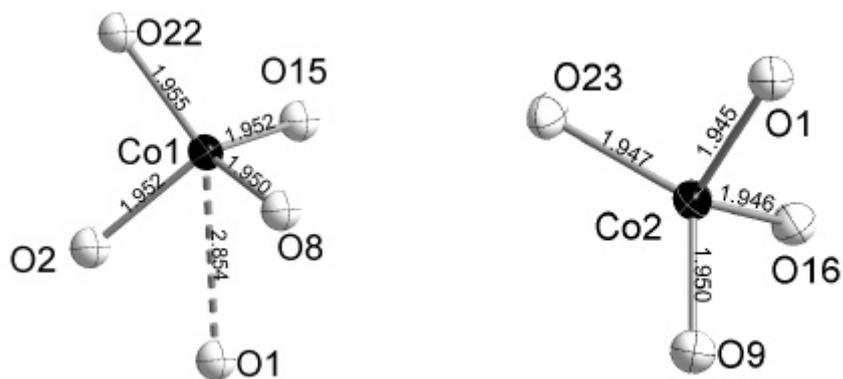


Abb. 7.12: die Koordination der Atome Co(1) links und Co(2) rechts in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat.

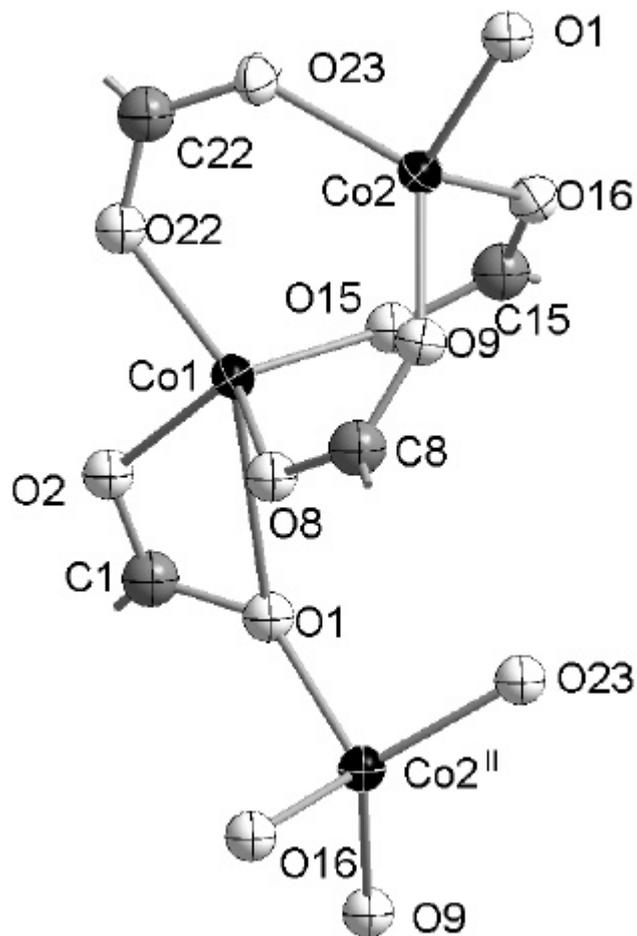


Abb. 7.13: Verbrückung der Cobaltatome Co(1) über drei Carboxylatbrücken zum Cobaltatom Co(2) in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat.

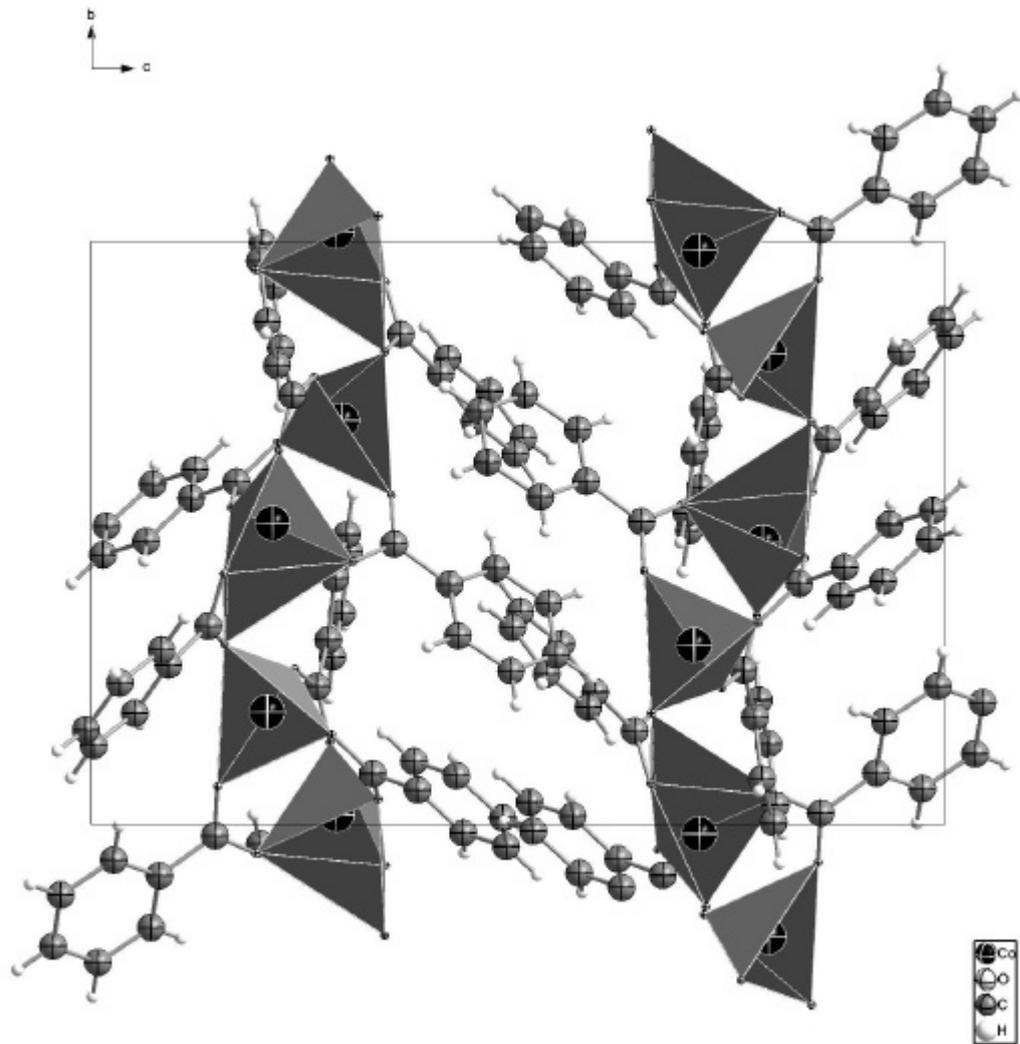


Abb. 7.15: Polyederstrang mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse und Elementarzelle in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat.

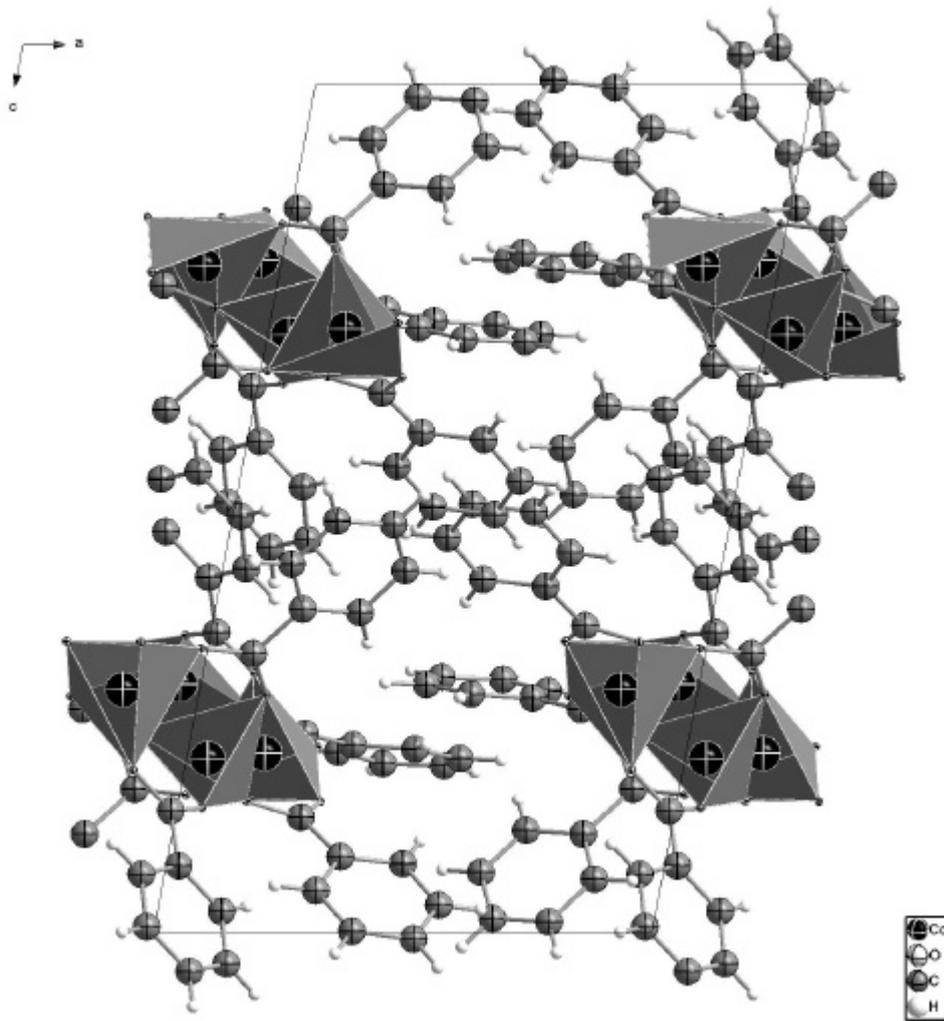


Abb. 7.16: Polyederstrang mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse und Elementarzelle in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat.

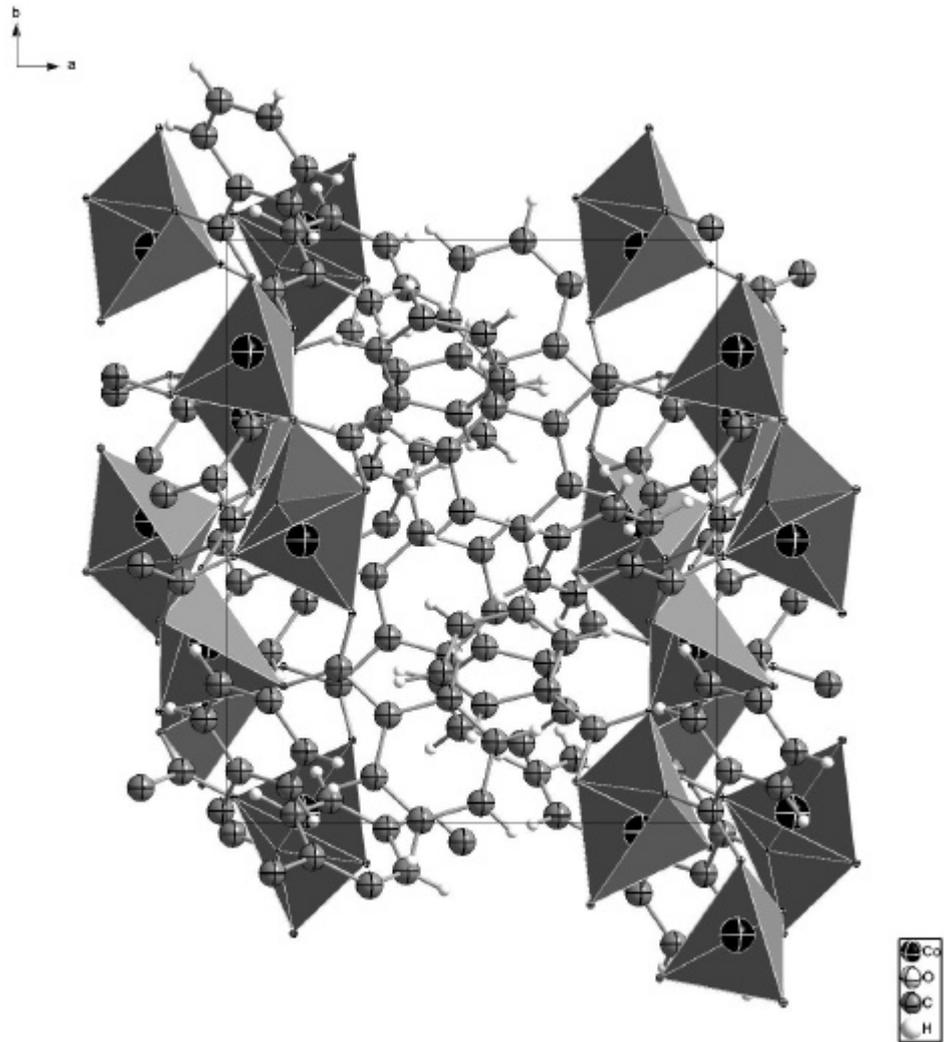
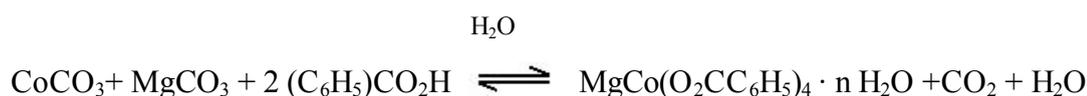


Abb. 7.17: Polyederstrang mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse und Elementarzelle in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat.

7.7 Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat-hydrat

7.7.1 Herstellung von Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat-hydrat

Zur Darstellung von Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat-hydrat werden 50mg Cobaltcarbonat $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und 50 mg MgCO_3 vorgelegt und mit etwa 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Dazu werden 100mg Benzoesäure hinzugegeben. Da die Benzoesäure eine schwache Säure ist, findet bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion statt. Daher wird die Lösung leicht erwärmt. Die einsetzende Gasentwicklung in der Lösung zeigt an, dass CO_2 freigesetzt wird und die Reaktion abläuft.



Nach etwa vier Stunden lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert ungelöstes Cobaltcarbonat und Magnesiumcarbonat ab. Nach 48 Stunden kristallisiert rosafarbenes Cobalt(II)-Magnesium(II)-tetrakis(benzoat)-hexahydrat aus. Anhand der TG lässt sich erkennen, dass es sich bei dem Hydrat um Hexahydrat handelt.

7.7.2 Differenzthermoanalyse von Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrakis(benzoat)-hydrat

Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat-hexahydrat verliert sein Kristallwasser in zwei Schritten. Im ersten Schritt ab 128.5 °C werden 15.1 % der ursprünglichen Masse abgespalten, im zweiten Schritt ab 141.2 °C werden 0.64 % abgespalten. Das ergibt insgesamt einen Massenverlust von 15.74 %. Der berechnete Wert für die Abspaltung von allen Teilen Wasser beträgt 15.97 %. Die DTA-Kurve zeigt in diesem Bereich drei endotherme Maxima, bei 120.5 °C, bei 141.2 °C und bei 310.4 °C. Ab 385 °C erfolgt ein

Massenverlust von 49.6 %. Darauf folgen noch zwei weitere Massenverluste in der TG. Der erste von 2.08 % und der zweite von 7.92 %. Diese drei Massenverluste betragen insgesamt 59.6 % . Dieser Massenverlust lässt sich nicht exakt zuordnen. Für die Abspaltung von Benzoesäureanhydrid würde sich ein Wert von 66.9 % ergeben, für die Abspaltung von Benzoesäurebenzylester würde sich ein Wert von 62.2 % ergeben und für die Abspaltung von Dibenzylether würde sich ein Wert von 56.1 % ergeben. Die DTA-Kurve hat in diesem Bereich ein endothermes Maximum bei 674.8 °C. Es verbleibt Cobalt und Magnesiumoxid, welches durch eine EDX-Analyse nachgewiesen wurde.

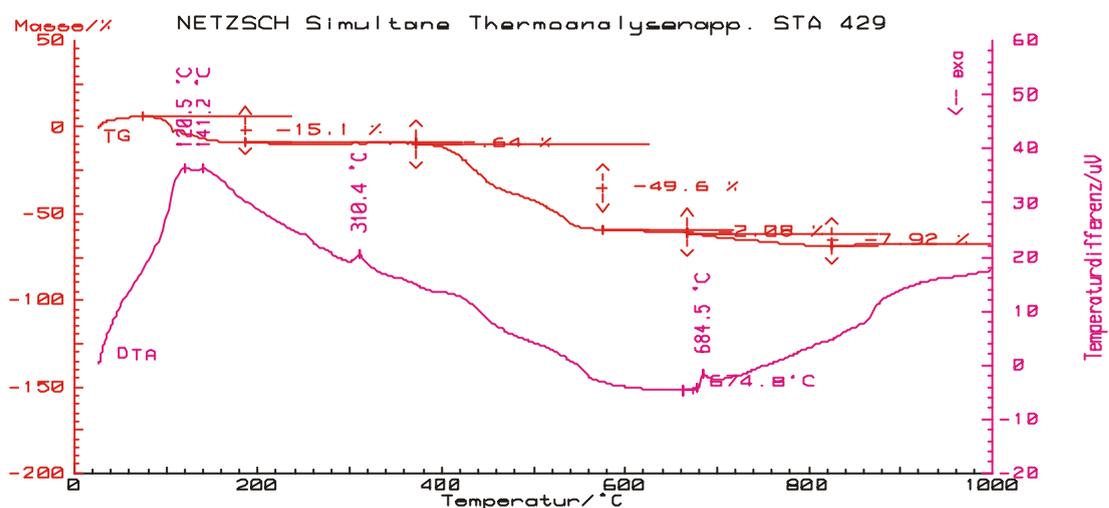


Abb. 7.18: DTA und TG von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat. Die Messung wurde mit einer Einwaage von 8.71 mg unter Argonatmosphäre in einem Korundtiegel und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

7.7.3 Massenspektrometrie von Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat-hydrat

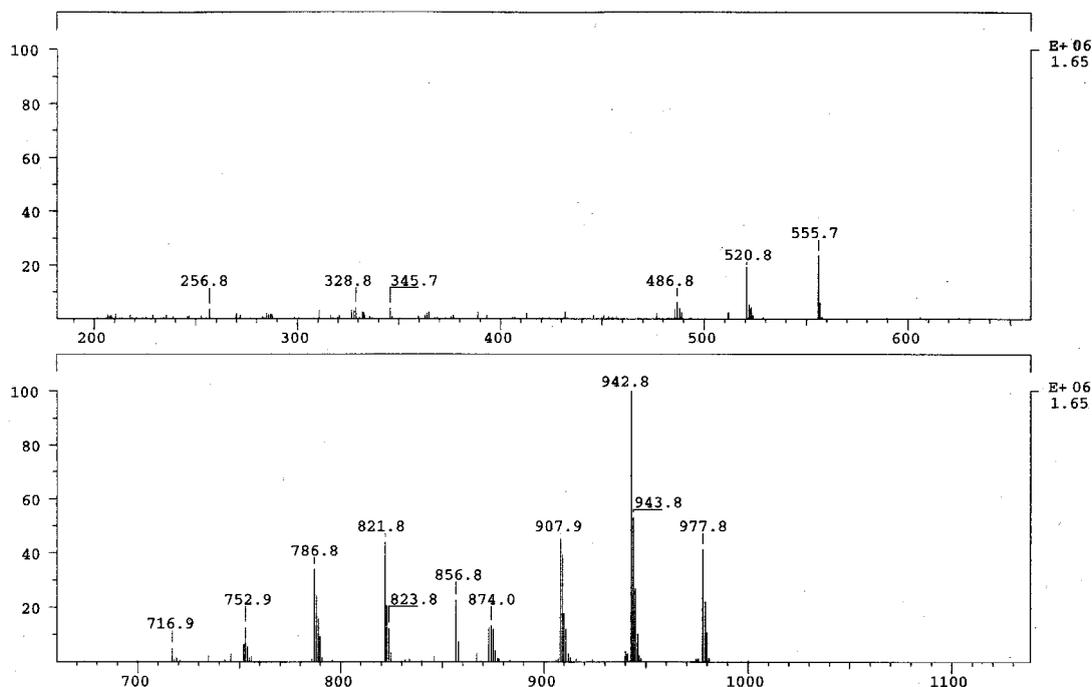


Abb. 7.19: EI-Massenspektrum von Cobalt(II)-Magnesium(II)-benzoat-hydrat bei einer Einlasstemperatur von 280 °C

In der Massenspektrometrie von Cobalt(II)-Magnesium(II)-benzoat-hexahydrat entstehen durch komplexe Reaktionen in der Gasphase heteronucleare Cobalt-Magnesiumcluster. Die Bildung solcher Cluster wurde schon beim heteronuclearen Cobalt(II)-magnesium(II)-acetat beobachtet.^[22] Die gebildeten Cluster haben vier Metallatome mit den Zusammensetzungen MgCo_3 , Mg_2Co_2 und Mg_3Co . Somit ergeben sich die Cluster $[\text{MgCo}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$, $[\text{Mg}_2\text{Co}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$ und $[\text{Mg}_3\text{CoO}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$. Das größte Ion $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$ wird in der Literatur als Molekülon beschrieben.^[21]

In der Massenspektren von Cobalt(II)-Magnesium(II)-benzoat-trihydrat finden sich die Ionen $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ ($m/e = 977.9$), $[\text{MgCo}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ ($m/e = 943.0$), $[\text{Mg}_2\text{Co}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ ($m/e = 908.0$), $[\text{Mg}_3\text{CoO}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ ($m/e = 874.0$), $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$ ($m/e = 856.9$), $[\text{Co}_3\text{MgO}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$ ($m/e = 822.0$),

$[\text{Co}_2\text{Mg}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$ (m/e = 786.8), $[\text{CoMg}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$ (m/e = 752.9),
 $[\text{Mg}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$ (m/e = 716.9), $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3]^+$ (m/e = 555.9),
 $[\text{Co}_2\text{MgO}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3]^+$ (m/e = 520.8), $[\text{CoMg}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3]^+$ (m/e = 486.8) (Abb. 5.2). $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_6)_6]^+$ ist das Molekülion. Im ersten Schritt wird ein Säuremolekül abgespalten und es entsteht aus $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$, aus $[\text{MgCo}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ $[\text{MgCo}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$, aus $[\text{Mg}_2\text{Co}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ $[\text{Mg}_2\text{Co}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$ und aus $[\text{Mg}_3\text{CoO}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$ $[\text{Mg}_3\text{CoO}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_5]^+$. Im zweiten Schritt wird $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ abgespalten und es verbleibt je nach Verhältnis der Cobalt und Magnesiumatome im Cluster entweder $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3]^+$ oder $[\text{MgCo}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3]^+$ oder $[\text{Mg}_2\text{CoO}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6]^+$.

7.7.4 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat-hydrat

Beim Erhitzen von Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat-hydrat im kontinuierlich gepumpten Vakuum entsteht ab 180 °C eine blaue Abscheidung an der Glaswand der Ampulle. Der verbleibende Rückstand ist violett. Ab 260 °C entsteht auch noch eine violette Abscheidung, die sich in der kälteren Zone der Ampulle abscheidet, als die blaue Abscheidung. Wasserfreies Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat lässt sich durch Entwässern des entsprechenden Hydrats für 12 Stunden bei 150 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum und anschließendem Erhitzen bei 310 °C für 24 Stunden darstellen. Bei einer Abscheidetemperatur von 265 °C bilden sich rosafarbene Kristalle an der Glaswand der Ampulle.

7.8 Die Kristallstruktur von wasserfreiem Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoat

7.8.1 Einkristallstrukturanalyse

Ein ausgesuchter Kristall der Größe $0.25 \times 0.15 \times 0.10$ mm, dargestellt wie in Kapitel 7.6.3 beschrieben, wurde in einem Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser mit Kel-F 90-Fett fixiert. Anschließend wurde das Markröhrchen zugeschmolzen, die Beugungsintensitäten des Kristalls wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer mit einer CCD-Kamera als Flächendetektor gemessen. Anhand der Lagen der Reflexe ergab sich mit Hilfe des Indizierungsprogramms des Diffraktometers die Elementarzelle. Der Kristall hatte eine monokline Zelle mit den Gitterkonstanten: $a = 17.4693(8)$ Å, $b = 14.1842(7)$ Å, $c = 10.4372(4)$ Å, $\beta = 95.314(3)^\circ$.

Die Zeit für die Aufnahme der Beugungsintensitäten für diesen Kristall betrug 2 Tage. Der aufgenommene Datensatz umfasste 4707 Reflexe, von denen 2355 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 5.12 %. Eine sinnvolle Lösung der Kristallstruktur gelang in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ (Nr. 15). Mit Hilfe der direkten Methoden (SHELXS-97) wurden die Lagen der Cobaltatome bestimmt. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, unter der Annahme einer anisotropen Schwingungsauslenkung für die Atome Cobalt, Magnesium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Bestimmung der Positionen der Cobaltatome, der Magnesiumatome und der daran gebundenen Sauerstoffatome gelang sehr genau, die Positionen der Kohlenstoffatome waren mit etwas größeren Fehlern behaftet. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

In Tabelle 7.13 sind die kristallographischen Daten und der Einzelheiten zur Messung der Beugungsdaten und der Strukturverfeinerung zusammengestellt. In den Tabellen 7.14, 7.15 und 7.16 sind die Ortskoordinaten der Atome, die Koeffizienten der anisotropen

Temperaturfaktoren und die Symmetrioperationen zusammengefasst. In den Tabellen 7.17 und 7.18 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Dabei wurden die Symmetrioperationen aus Tabelle 7.16 verwendet.

Tab. 7.13: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Messung der Beugungsintensitäten und der Strukturverfeinerung in der Struktur von $\text{CoMg}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{CoMgO}_8$
Raumgruppe, Kristallsystem	<i>C</i> 2/ <i>c</i> , monoklin (Nr. 15)
Gitterkonstanten	$a = 17.4693(8) \text{ \AA}$, $b = 14.1842(7) \text{ \AA}$, $c = 10.4372(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95.314(3)^\circ$
Zellvolumen	$1400.6(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet)	1.851 g/cm^3
Kristallfarbe/Form	violett/Stäbchen
Kristallabmessungen	$0.25 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messtemperatur	123K
Messbereich	$2\theta \text{ max} = 54.99^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	4707
Zahl der unabhängigen Reflexe	2355
R_{int}	5.12 %
Zahl der Reflexe in der Verfeinerung	2355
Zahl der verfeinerten Parameter	174
Verhältnis Reflexe/Parameter	9.1
Absorptionskoeffizient	2.00 mm^{-1}

Gütefaktoren:

$R(F)$ für Reflexe mit $F_0 > 4s(F_0)$	6.37 %
$R(F)$ für alle Reflexe	11.94 %
$wR(F^2)$	16.30 %
GooF	1.163(1)
max./min. Restelektronendichte	0.80/-0.84 e/Å ³

Tab. 7.14: Wyckoff-Symbol und Ortskoordinaten der Atome in der Struktur von $\text{CoMg}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z
Co	4e	0.5	0.37484(8)	0.5
Mg	4a	0.5	0.5	0.5
O(1)	8f	0.4825(3)	0.6352(3)	0.4455(4)
O(2)	8f	0.4646(3)	0.2813(3)	0.1227(4)
O(11)	8f	0.5839(3)	0.4895(3)	0.0397(4)
O(12)	8f	0.5775(3)	0.4583(3)	0.1657(4)
C(1)	8f	0.4624(4)	0.2904(5)	0.0015(6)
C(2)	8f	0.4368(4)	0.2063(5)	-0.0767(6)
C(3)	8f	0.4320(5)	0.1190(5)	-0.0183(6)
C(4)	8f	0.4063(5)	0.0404(5)	-0.0892(6)
C(5)	8f	0.3847(5)	0.0516(6)	-0.2184(6)
C(6)	8f	0.3881(6)	0.1367(6)	-0.2773(8)
C(7)	8f	0.4158(5)	0.2161(5)	-0.2088(6)
C(11)	8f	0.6088(4)	0.5024(4)	0.2637(5)
C(12)	8f	0.6742(4)	0.0070(4)	0.2523(5)
C(13)	8f	0.7090(4)	0.6116(5)	0.3611(6)
C(14)	8f	0.7691(5)	0.6737(6)	0.3465(8)
C(15)	8f	0.7939(5)	0.6923(6)	0.2268(9)
C(16)	8f	0.7594(5)	0.6475(6)	0.1193(7)
C(17)	8f	0.7005(4)	0.5844(5)	0.1316(6)

Tab. 7.15: Koeffizienten U^{ij} des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{CoMg}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co	0.0463(8)	0.0343(7)	0.0239(6)	0.0000(0)	0.0069(5)	0.0000(0)	0.0346(4)
Mg	0.036(2)	0.023(2)	0.017(2)	0.000(9)	0.005(1)	0.001(1)	0.0255(6)
O(1)	0.057(3)	0.029(3)	0.028(2)	0.003(2)	0.004(2)	0.000(2)	0.038(1)
O(2)	0.079(4)	0.038(3)	0.027(2)	0.001(2)	0.004(2)	-0.010(3)	0.048(2)
O(11)	0.041(3)	0.053(3)	0.026(2)	0.002(2)	0.009(2)	0.000(2)	0.040(1)
O(12)	0.040(3)	0.036(3)	0.024(2)	-0.001(2)	0.004(2)	0.000(2)	0.0333(9)
C(1)	0.038(4)	0.032(3)	0.032(3)	-0.005(3)	0.003(3)	0.002(3)	0.034(2)
C(2)	0.037(4)	0.037(4)	0.041(4)	-0.013(3)	0.007(3)	-0.005(3)	0.038(2)
C(3)	0.071(5)	0.035(4)	0.042(4)	-0.007(3)	0.015(4)	-0.009(4)	0.049(2)
C(4)	0.066(4)	0.066(4)	0.066(4)	0.000(3)	0.006(3)	0.000(3)	0.066(2)
C(5)	0.073(4)	0.052(4)	0.084(4)	-0.026(3)	0.009(3)	-0.021(3)	0.070(2)
C(6)	0.081(6)	0.065(5)	0.055(5)	-0.023(4)	-0.019(5)	0.008(5)	0.069(3)
C(7)	0.069(5)	0.043(4)	0.042(4)	-0.010(3)	-0.008(4)	0.008(4)	0.052(2)
C(11)	0.033(3)	0.031(3)	0.026(3)	0.004(3)	0.000(3)	0.002(3)	0.030(2)
C(12)	0.040(4)	0.031(3)	0.035(3)	0.003(3)	0.007(3)	0.000(3)	0.035(2)
C(13)	0.047(4)	0.045(4)	0.044(4)	0.001(3)	-0.004(3)	-0.008(3)	0.046(2)
C(14)	0.053(5)	0.054(5)	0.076(5)	0.001(4)	-0.015(4)	-0.013(4)	0.062(2)
C(15)	0.048(5)	0.055(5)	0.101(7)	0.024(5)	0.004(5)	-0.016(4)	0.068(3)
C(16)	0.048(4)	0.061(5)	0.061(5)	0.019(4)	0.019(4)	-0.004(4)	0.056(2)
C(17)	0.036(4)	0.049(4)	0.040(4)	0.005(3)	0.008(3)	-0.001(3)	0.041(2)

Tab. 7.16: Symmetrieoperationen

I	$-x+1$	$-y+1$	z
II	$-x+1$	y	$-z+1/2$
III	x	$-y+1$	$z-1/2$
IV	x	$-y+1$	$z+1/2$
V	$x+1/2$	$-y+1/2$	$z+1/2$
VI	$x-1/2$	$-y+1/2$	$z-1/2$

Tab. 7.17: Interatomare Abstände in der Struktur von $\text{CoMg}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Dabei wurden die Symmetrieoperationen aus Tabelle 7.4 verwendet.

Atome	Abstand [\AA]
Co – O(2)	1.938(4)
Co – O(2 ^I)	1.938(4)
Co – O(12)	2.057(4)
Co – O(12 ^I)	2.057(4)

Atome	Abstand [\AA]
Mg – O(1)	2.015(4)
Mg – O(1 ^I)	2.015(4)
Mg – O(11)	2.088(4)
Mg – O(11 ^I)	2.088(4)
Mg – O(12 ^{II})	2.178(4)
Mg – O(12 ^{IV})	2.178(4)

Atome	Abstand [\AA]
C(1) – O(1)	1.266(7)
C(1) – O(2)	1.269(7)
C(11) – O(11)	1.249(7)
C(11) – O(12)	1.278(7)
C(1) – C(2)	1.496(8)
C(11) – C(12)	1.478(8)

Tab. 7.18: Bindungswinkel in der Struktur von $\text{CoMg}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Dabei wurden die Symmetrieoperationen aus Tabelle 7.16 verwendet.

Atome	Winkel [$^\circ$]
O(2) – Co – O(12)	106.3(2)
O(2) – Co – O(12 ^I)	120.4(2)
O(2) – Co – O(2 ^I)	93.6(3)
O(2 ^I) – Co – O(12)	120.4(2)
O(2 ^I) – Co – O(12 ^I)	106.3(2)
O(12 ^I) – Co – O(12)	109.7(3)

Atome	Winkel [°]
O(1) – Mg – O(12 ^{IV})	91.9(2)
O(1) – Mg – O(12 ^{II})	88.1(2)
O(1) – Mg – O(11)	89.0(2)
O(1) – Mg – O(11 ^I)	91.0(2)
O(1) – Mg – O(1 ^I)	180.0(2)
O(1 ^I) – Mg – O(12 ^{IV})	88.1(2)
O(1 ^I) – Mg – O(12 ^{II})	91.9(2)
O(1 ^I) – Mg – O(11)	91.0(2)
O(1 ^I) – Mg – O(11 ^I)	89.0(2)
O(11 ^I) – Mg – O(12 ^{IV})	83.7(2)
O(11 ^I) – Mg – O(12 ^{II})	96.3(2)
O(11 ^I) – Mg – O(11)	180.0(2)
O(11) – Mg – O(12 ^{IV})	96.3(2)
O(11) – Mg – O(12 ^{II})	83.7(2)
O(12 ^{II}) – Mg – O(12 ^{IV})	180.0(0)

Atome	Winkel [°]
Co – O(2) – C(1)	126.1(4)
Mg – O(1) – C(1)	134.3(4)
Mg – O(11) – C(11)	153.0(4)
Mg – O(12) – C(11)	100.9(3)
O(1) – C(1) – C(2)	119.6(5)
O(2) – C(1) – C(2)	116.0(6)
O(11) – C(11) – C(12)	119.9(5)
O(12) – C(11) – C(12)	121.0(5)
O(1) – C(1) – O(2)	124.4(5)
O(11) – C(11) – O(12)	119.0(5)

7.8.2 Diskussion der Kristallstruktur von Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat

Die Struktur von Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat enthält ein kristallographisch unabhängiges Cobaltatom und ein kristallographisch unabhängiges Magnesiumatom (Abb. 7.20). Das Cobaltatom ist von den vier Sauerstoffatomen O(2), O(2¹), O(12) und O(12¹) der Benzoatgruppen umgeben (Abb. 7.21). Die Bindungslängen vom Co(1)-Atom zu den Sauerstoffatomen liegen zwischen 1.938 Å und 2.057 Å, die Bindungswinkel liegen zwischen 93.6° und 120.4°. Somit kann man als Koordinationspolyeder des Cobaltatoms ein stark verzerrtes Tetraeder annehmen. Es gibt aber noch zwei weitere Sauerstoffatome, O(11) und O(11¹), die einen Abstand zum Co(1)-Atom von 2.457 Å haben. Das Magnesiumatom ist von den sechs Sauerstoffatomen O(1), O(1¹), O(11), O(11¹), O(12) und O(12¹) der Benzoatgruppen umgeben (Abb. 7.21). Die Bindungslängen Mg(2) – Sauerstoff liegen zwischen 2.012 Å und 2.178 Å, die Bindungswinkel O(1) - Mg(2) – O(1¹), O(11) - Mg(2) – O(11¹), O(12) - Mg(2) – O(12¹) betragen wegen der speziellen Lage von Mg(2) auf einem Symmetriezentrum jeweils 180.0°, die übrigen Bindungswinkel liegen zwischen 83.66° und 96.34°. Das Koordinationspolyeder von Mg(2) kann somit als nur leicht verzerrtes Oktaeder aufgefasst werden. Der Abstand Co(1) und Mg(2) beträgt 3.156 Å. Das Cobaltatom Co(1) ist zum Magnesiumatom Mg(2) über das Sauerstoffatom O(11) und über die Carboxylatgruppen O(1) - C(1) – O(2) und O(12) – C(11) – O(11) verknüpft (Abb. 7.22). Über diese Verbrückungen bildet sich ein polymerer Strang entlang der kristallographischen c-Achse (Abb. 7.23, 7.24, 7.25). Die Carboxylatgruppe O(1) – C(1) – O(2) hat ausschließlich eine verbrückende Funktion, während die Carboxylatgruppe O(12) – C(11) – O(11) eine chelatisierende Funktion am Co(1)-Atom hat (Abb. 7.22). Die Längen der C – C-Bindungen in den Phenylringen liegen zwischen 1.358 Å und 1.403 Å, die C – C – C - Winkel der Kohlenstoffatome in den Phenylringen liegen zwischen 118.1° und 121.9°. Die Werte liegen im Bereich, der für Phenylgruppen üblich ist.

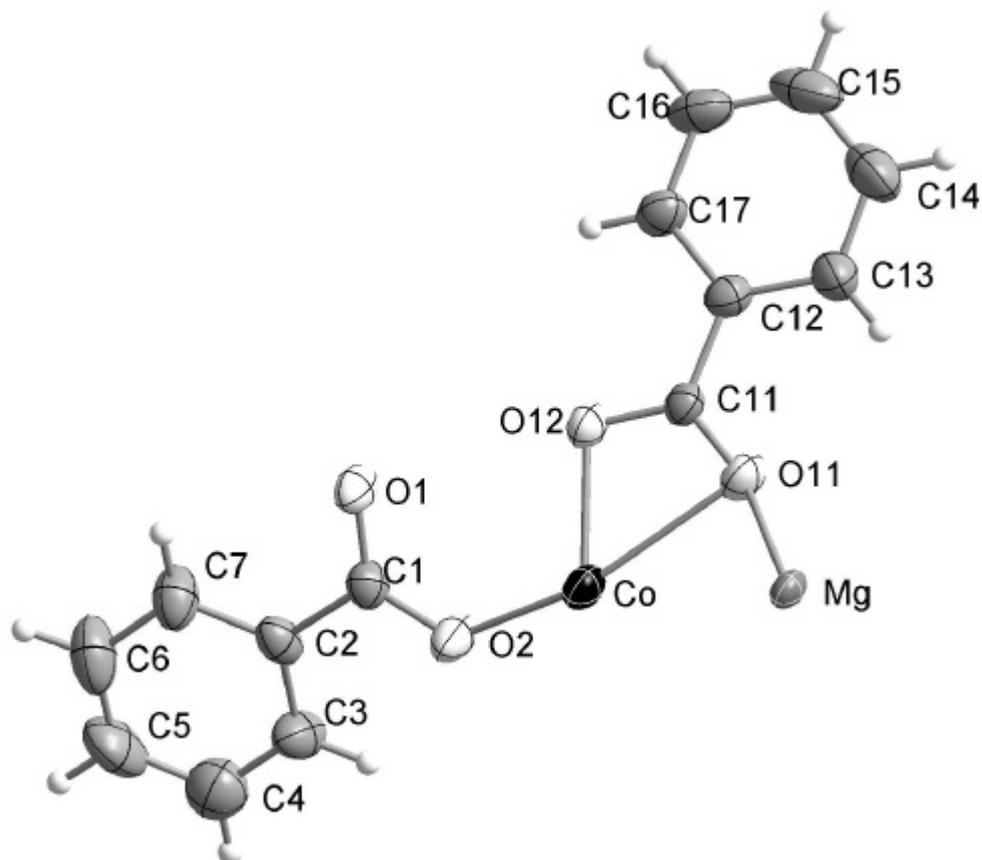


Abb. 7.20: Asymmetrische Einheit in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % skaliert.

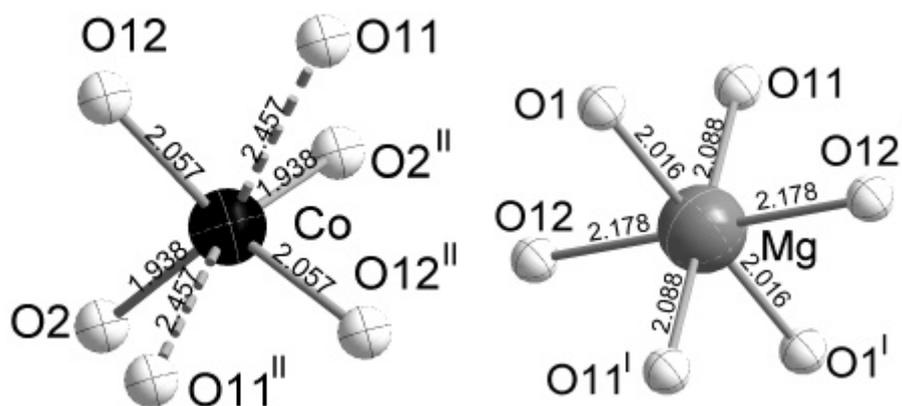


Abb. 7.21: Die Atome Co(1) links und Mg(2) rechts in ihrer Polyedrischen Umgebung in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat

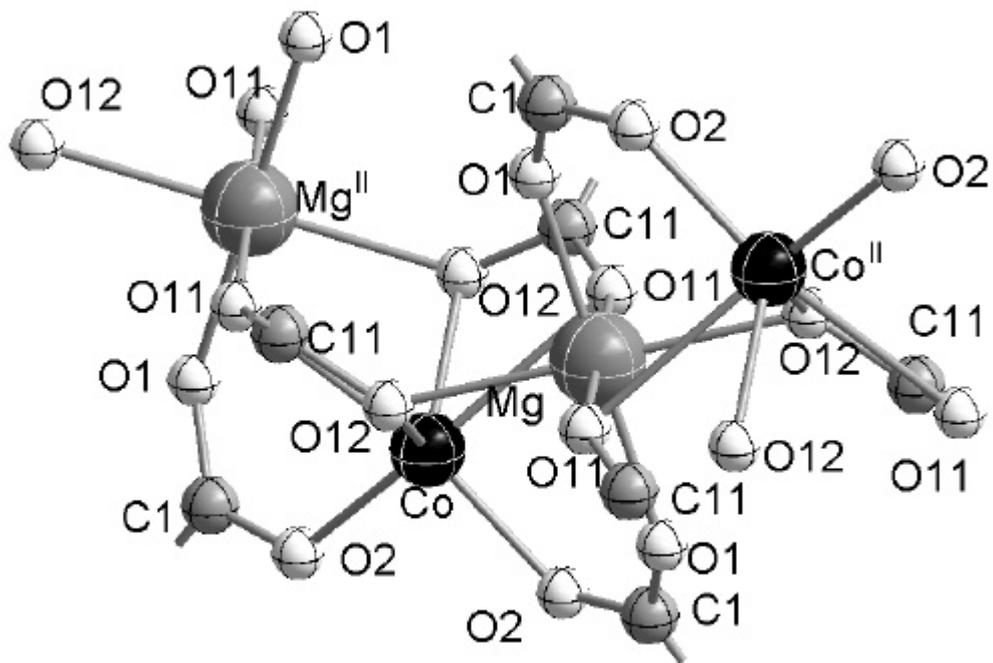


Abb. 7.22 Verbrückung der Atome Co(1) und Mg(2) über jeweils zwei Carboxylatgruppen in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat.

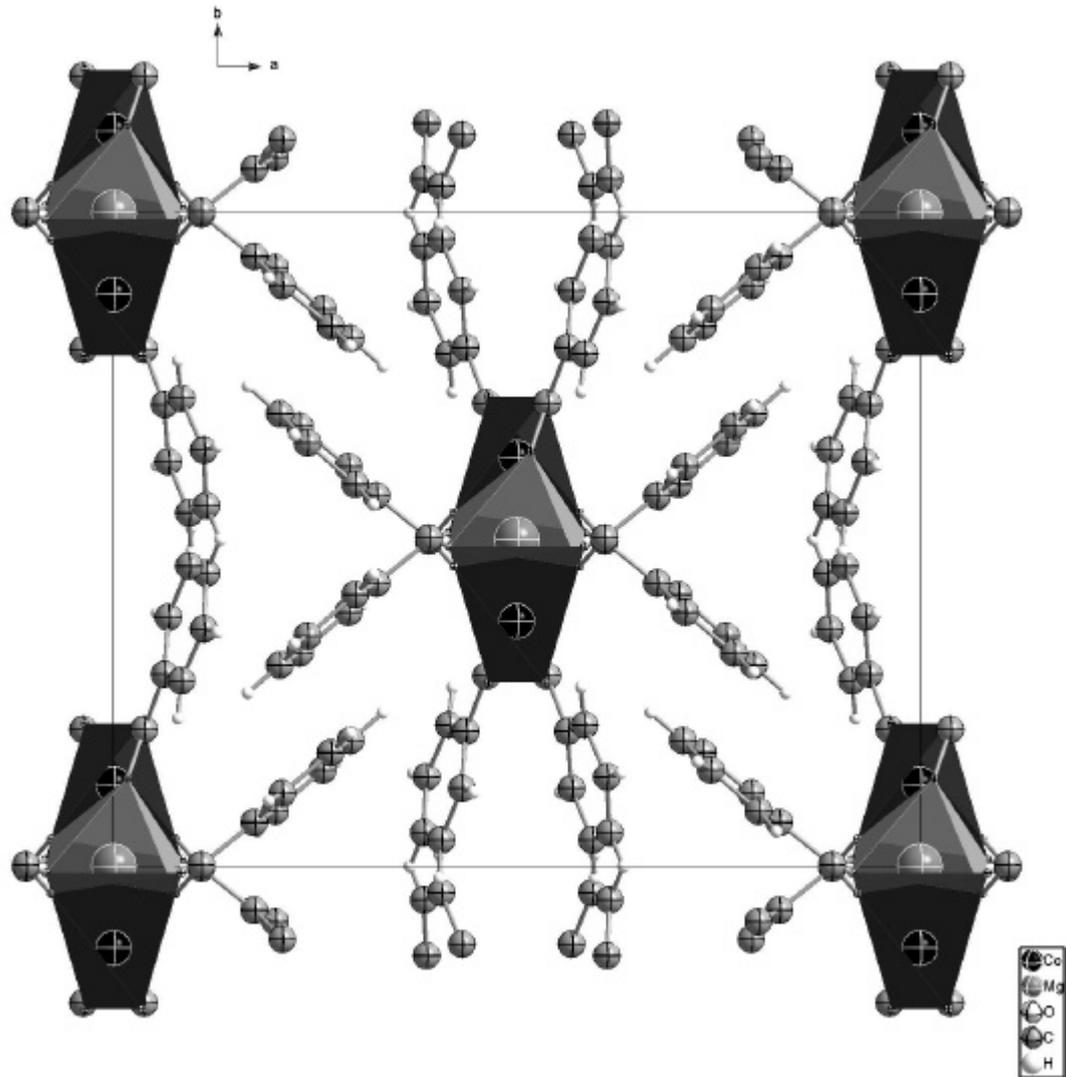


Abb. 7.23: Polyederkette mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse und Elementarzelle in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat.

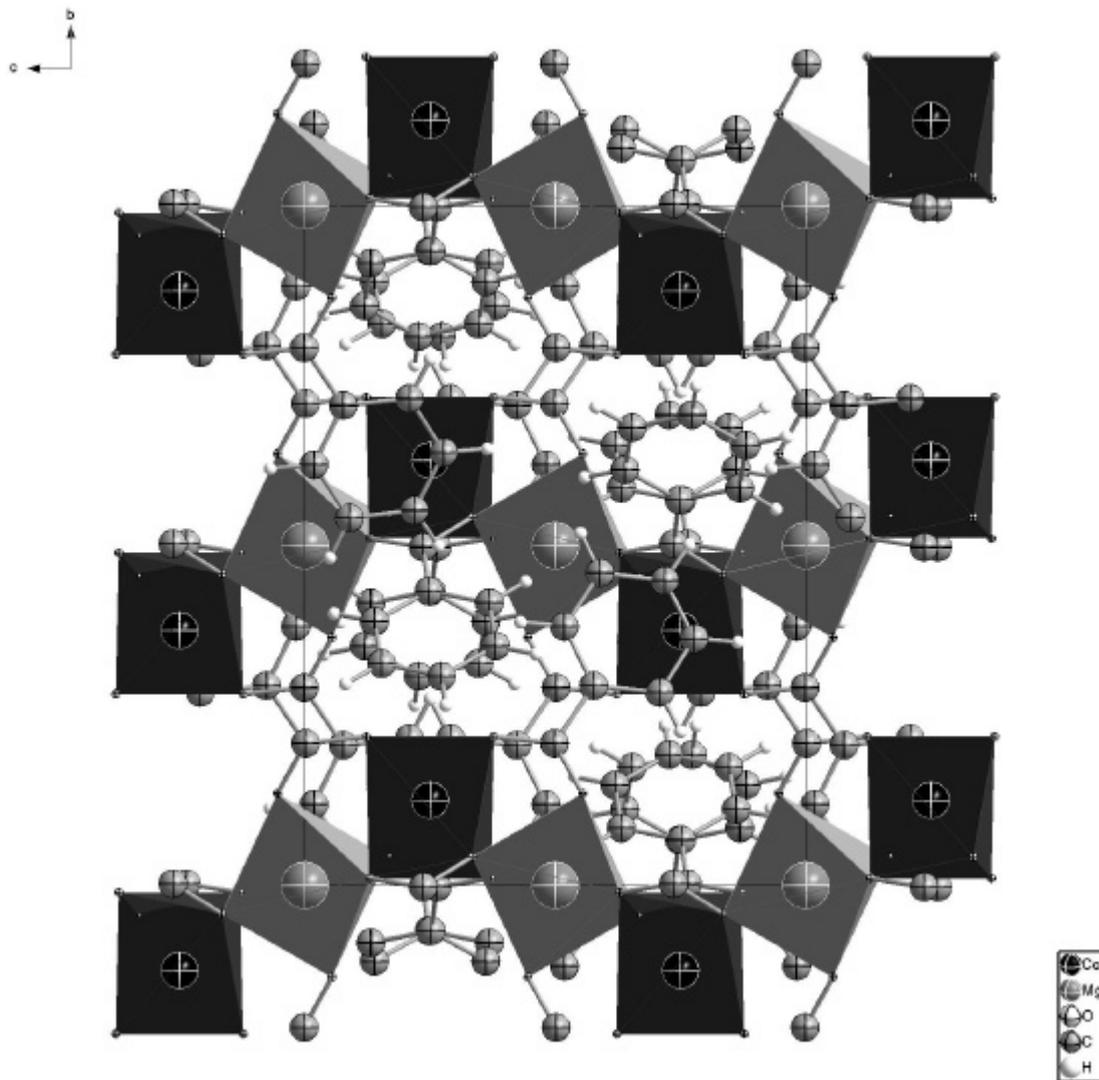


Abb. 7.24: Polyederkette mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse und Elementarzelle in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat.

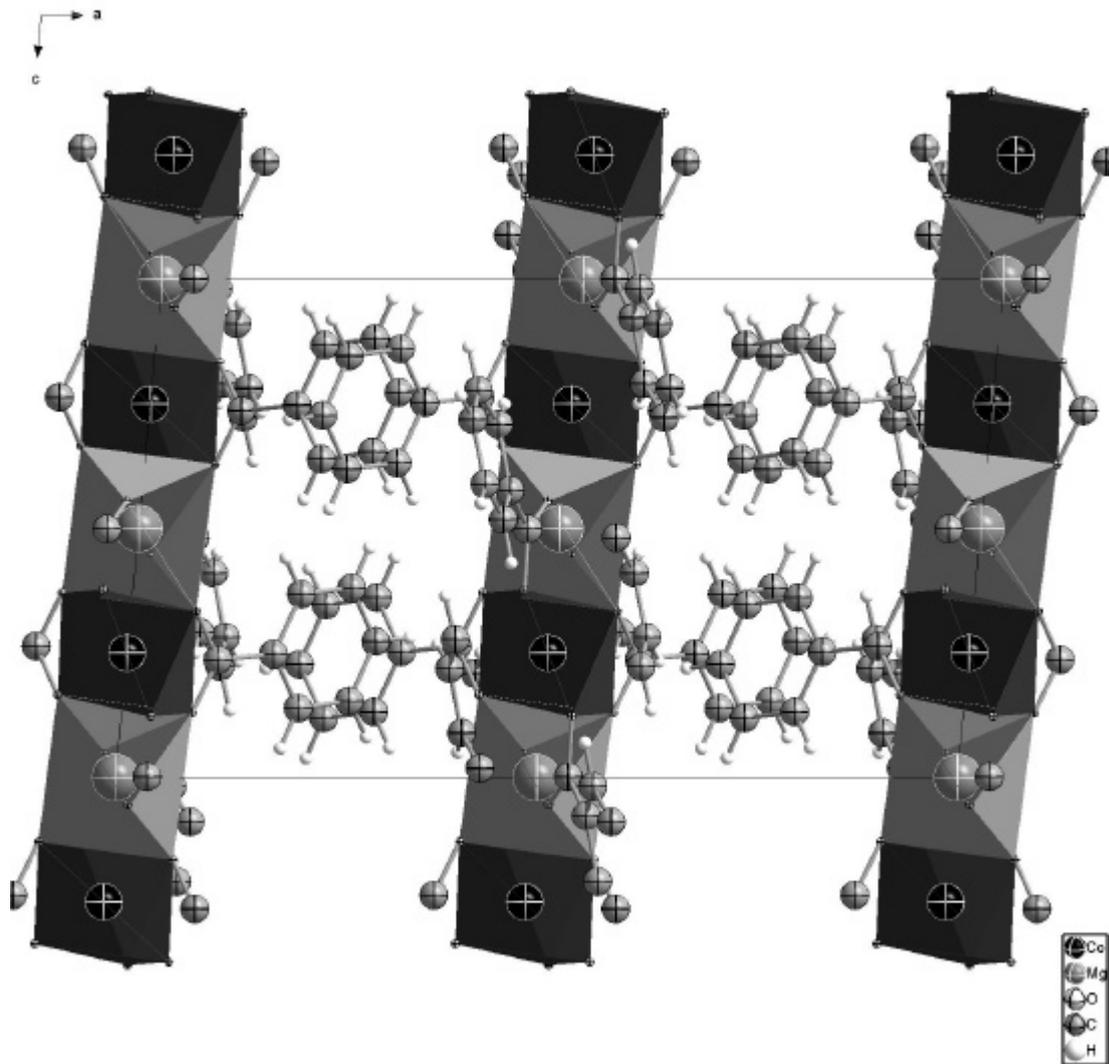


Abb. 7.25: Polyederkette mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse und Elementarzelle in der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat.

8 Strukturelle Merkmale der Cobalt(II)-carboxylate

In den Kapiteln 2-7 sind insgesamt zehn neue Cobalt(II)-carboxylate vorgestellt worden. In diesem Kapitel sollen nun die Gemeinsamkeiten der strukturellen Merkmale herausgehoben werden.

In allen Strukturen sind die Cobaltatome polyedrisch von den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen umgeben. Bei den basischen Cobalt(II)-carboxylaten Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid, Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid, Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid, Pentacobalt(II)-octakis(propionat)-oxid und Tetracobalt(II)-dinatrium(I)-oktakis(trifluoacetat)-oxid sind die Cobaltatome außerdem von den Oxidionen umgeben, beim basischen Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid noch zusätzlich von dem Sauerstoffatom des Hydroxidions.

In allen Strukturen haben die Carboxylatgruppen grundsätzlich verbrückende Funktionen an den Cobaltatomen. Es existieren jedoch zwei verschiedene Koordinationsmodi, μ_2 - und μ_3 -Verbrückungen, deren Prinzip in Abb. 8.1 dargestellt ist. Je höher der Verbrückungsgrad in einer Struktur, umso höher ist auch die Koordinationszahl am Cobaltatom.

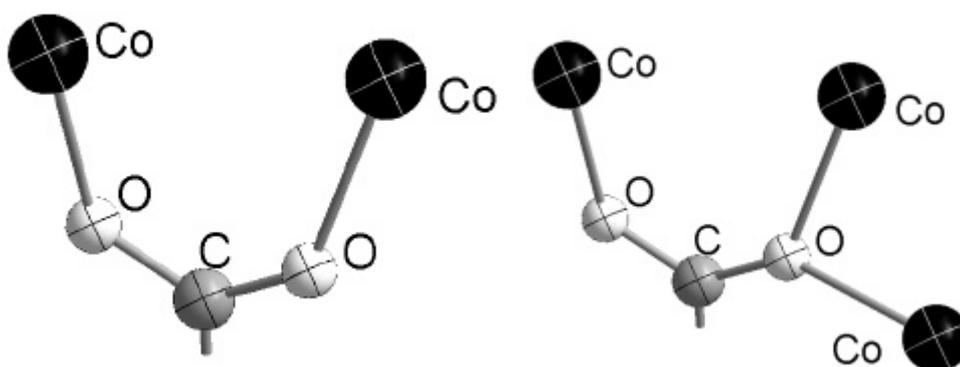


Abb. 8.1: Die Koordinationsmodi von Carboxylatgruppen: μ_2 -verbrückend links und μ_3 -verbrückend rechts.

Einige Carboxylatgruppen haben neben ihrer μ_2 - oder μ_3 -verbrückenden Funktion zusätzlich eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom. Dabei ist stets eine der beiden Cobalt - Sauerstoff - Bindungen größer als 2.5 Å. Die Prinzipien dieser Koordination sind in Abb. 8.2 gezeigt.

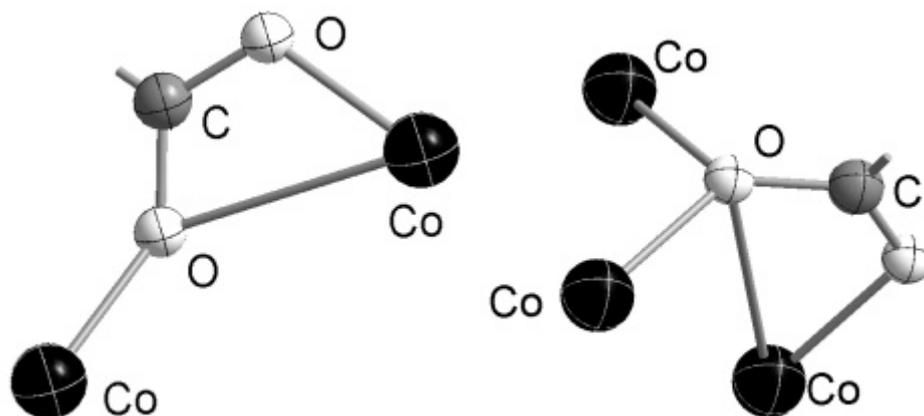


Abb. 8.2 Carboxylatgruppen mit chelatisierender und verbrückender Funktion. Links μ_2 -verbrückend, rechts μ_3 -verbrückend

Die Struktur von Tetracobalt(II)-dinatrium(I)-oktakis(trifluoaracetat)-oxid enthält drei Carboxylatgruppen, die μ_3 -Verbrückungen aufweisen (Abb. 8.3). Die restlichen fünf Carboxylatgruppen sind μ_2 -verbrückend. Weiterhin sind alle vier kristallographisch unabhängigen Cobaltatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Struktur enthält eine Einheit aus sieben Oktaedern, von denen drei flächenverknüpft und vier eckenverknüpft sind. Diese Einheit aus Oktaedern ist über die Natriumatome zur nächsten Einheit verknüpft. Insgesamt ergibt sich eine Schichtstruktur.

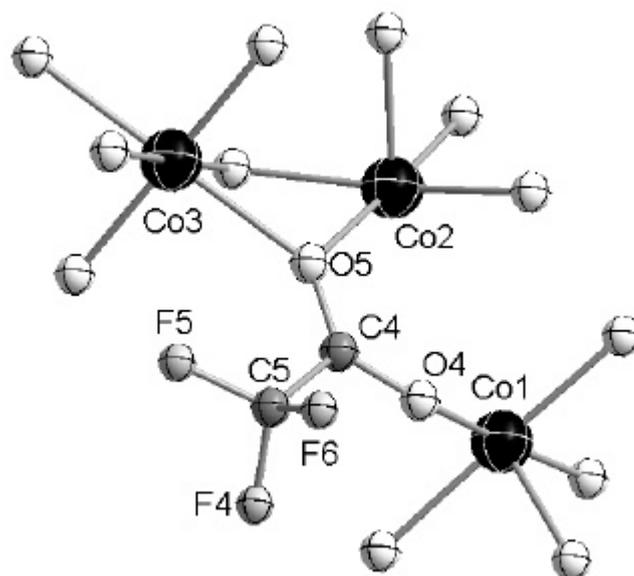


Abb. 8.3: Ausschnitt aus der Struktur von Tetracobalt(II)-dinatrium(I)-oktakis(trifluoacetat)-oxid. Dargestellt ist eine Carboxylatgruppe die drei Cobaltatome μ_3 -verbrückt.

Die Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid enthält sieben Carboxylatgruppen, die μ_5 -Verbrückungen aufweisen. Drei Carboxylatgruppen weisen μ_2 -Verbrückungen auf. Eine Carboxylatgruppe, die μ_3 -verbrückend ist, weist zusätzlich eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom auf (Abb. 8.4). Weiterhin sind fünf der sechs kristallographisch unterschiedlichen Cobaltatomen oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Das sechste Cobaltatom ist 5+1-fach von Sauerstoffatomen koordiniert. Diese Struktur enthält eine Einheit aus sechs kantenverknüpften Polyedern, die zur nächsten Einheit über eckenverknüpfte Oktaeder verknüpft sind. Insgesamt ergibt sich eine Schichtstruktur.

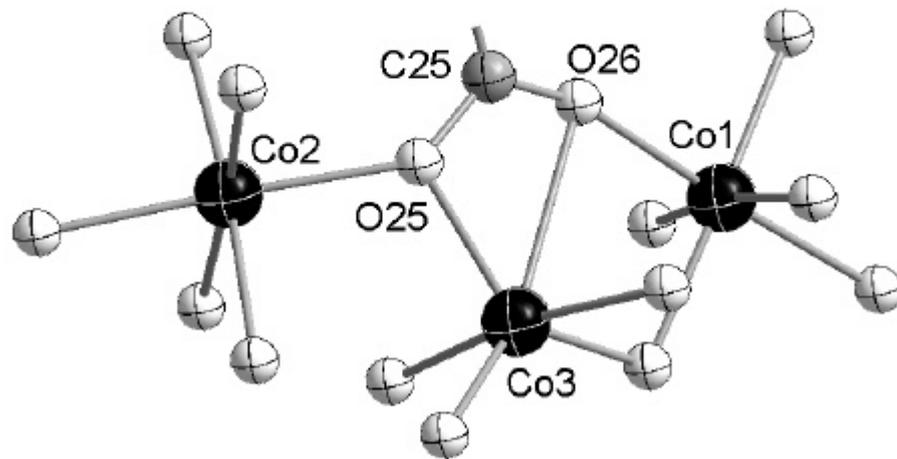


Abb. 8.4: Ausschnitt aus der Struktur von Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid. Dargestellt ist eine Carboxylatgruppe, die drei Cobaltatome μ_3 -verbrückt und zusätzlich eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom aufweist.

Tetracobalt(II)-hexapropionat-oxid weist zwölf Carboxylatgruppen mit μ_3 -Verbrückungen und sechs Carboxylatgruppen mit μ_2 -Verbrückungen auf (Abb. 8.5). Weiterhin sind sieben kristallographisch unabhängige Cobaltatome oktaedrisch und sechs tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. In dieser Struktur sind drei Oktaeder miteinander flächenverknüpft und zwei miteinander kantenverknüpft. Die Abstände der beiden Cobaltatome bei den flächenverknüpften Oktaedern sind sehr kurz und betragen 2.843, 2.847 und 2.863 Å. Weiterhin ist diese Oktaedereinheit zu zwei Tetraedern eckenverknüpft. Diese Polyederbaueinheit ist zu einer eindimensionalen Kette verknüpft.

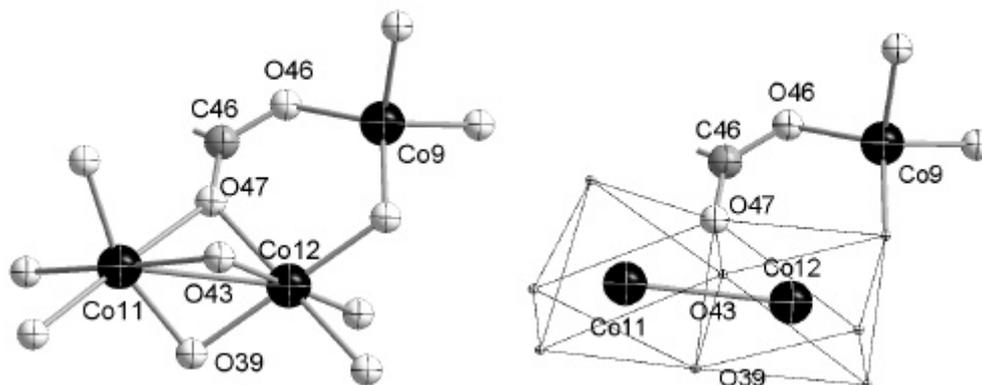


Abb. 8.5: Ausschnitt aus der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid. Links ist eine Carboxylatgruppe dargestellt, die drei Cobaltatome μ_3 -verbrückt. Rechts sind zwei flächenverknüpfte CoO_6 -Oktaeder dieser Struktur dargestellt.

Pentacobalt(II)-octakis(propionat)-oxid weist vier Carboxylatgruppen mit μ_3 -Verbrückungen und drei Carboxylatgruppen mit μ_2 -Verbrückungen auf (Abb. 8.6). Eine Carboxylatgruppe, die eine μ_2 -Verbrückung aufweist, hat an einem Cobaltatom eine chelatisierende Funktion (Abb.8.6). Weiterhin sind drei kristallographisch unabhängige Cobaltatome oktaedrisch, zwei tetraedrisch und ein Cobaltatom 5+1-fach von Sauerstoffatomen koordiniert. In dieser Struktur sind drei Oktaeder miteinander flächenverknüpft und drei Oktaeder miteinander kantenverknüpft (Abb. 8.7). Diese Einheit aus Oktaedern ist zu zwei Tetraedern eckenverknüpft. Diese Polyederbaueinheit ist zu einer eindimensionalen Kette verknüpft.

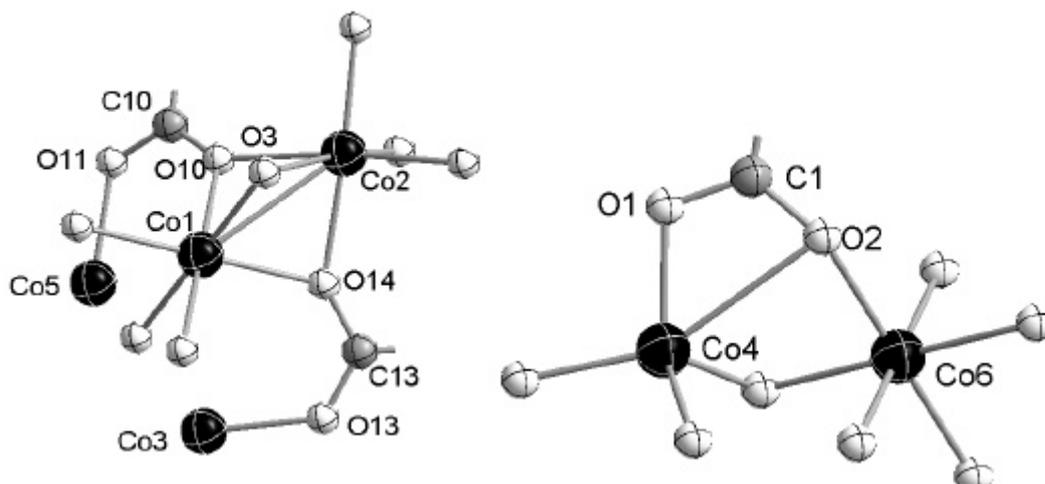


Abb. 8.6: Ausschnitt aus der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid. Links ist eine Carboxylatgruppe, die drei Cobaltatome μ_3 -verbrückt, dargestellt. Rechts ist eine Carboxylatgruppe, die μ_2 -verbrückend ist und zusätzlich eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom ausübt, dargestellt.

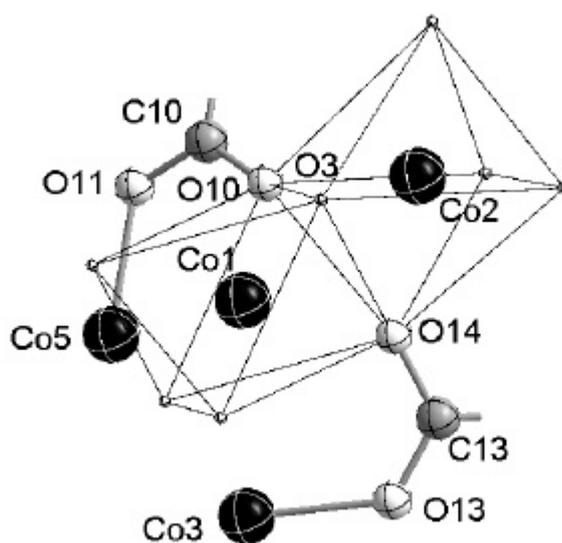


Abb. 8.7: Ausschnitt aus der Struktur von Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid. Dargestellt sind zwei flächenverknüpfte CoO_6 -Oktaeder.

Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid weist vier Carboxylatgruppen mit μ_3 -Verbrückungen und zwei Carboxylatgruppen mit μ_2 -Verbrückungen auf (Abb. 8.8).

Weiterhin sind drei Cobaltatome oktaedrisch und zwei Cobaltatome tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. In dieser Struktur sind drei CoO_6 -Oktaeder miteinander flächenverknüpft und zwei miteinander kantenverknüpft (Abb. 8.9). Weiterhin ist diese Oktaedereinheit zu zwei Tetraedern eckenverknüpft. Diese Polyederbaueinheit ist zu einer eindimensionalen Kette verknüpft.

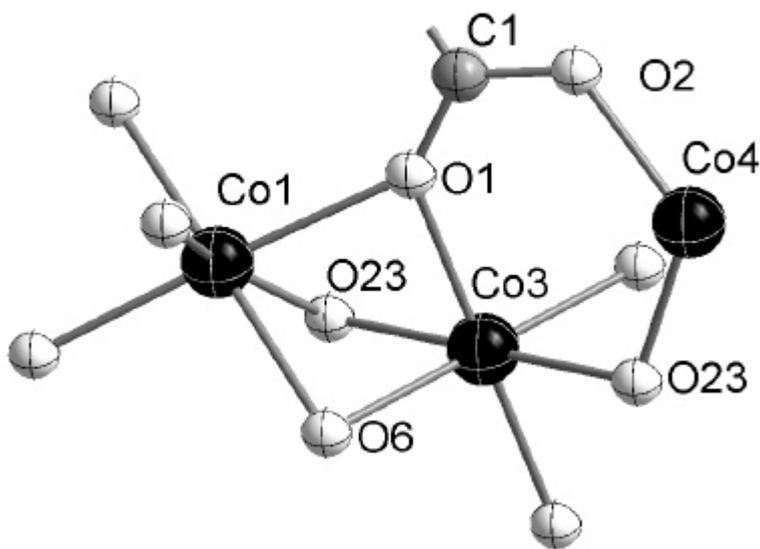


Abb. 8.8: Ausschnitt aus der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid. Dargestellt ist eine Carboxylatgruppe, die drei Cobaltatome μ_3 -verbrückt.

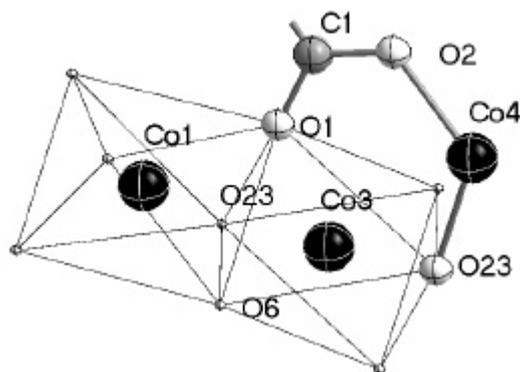


Abb. 8.9: Ausschnitt aus der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid. Dargestellt sind zwei flächenverknüpfte CoO_6 -Oktaeder.

Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid weist drei Carboxylatgruppen mit μ_3 -Verbrückungen auf. Zwei dieser Carboxylatgruppen mit μ_3 -Verbrückung haben eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom (Abb. 8.10). Eine Carboxylatgruppe weist eine μ_2 -Verbrückung auf. Weiterhin ist ein Cobaltatom oktaedrisch, ein Cobaltatom 5+1-fach koordiniert, ein Cobaltatom ist fünffach koordiniert und ein Cobaltatom tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Diese vier Polyeder sind miteinander kantenverknüpft, so dass sich ein abgeschlossenes Molekül aus acht Cobaltatomen ergibt.

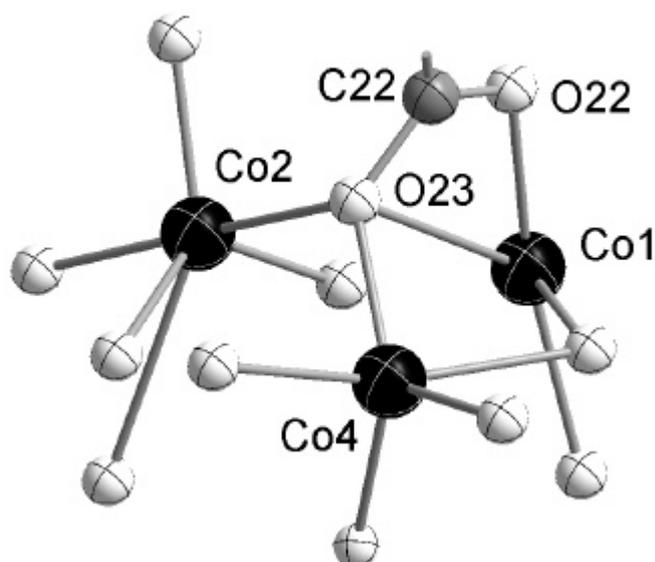


Abb. 8.10: Ausschnitt aus der Struktur von Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid. Dargestellt ist eine Carboxylatgruppe, die drei Cobaltatome μ_3 -verbrückt und zusätzlich eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom hat.

Wasserfreies Cobalt(II)-benzoat weist vier Carboxylatgruppen mit μ_2 -Verbrückung auf. Eine Carboxylatgruppe, welche eine μ_2 -Verbrückung aufweist, hat eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom (Abb. 8.11). Weiterhin gibt es zwei kristallographisch unabhängige Cobaltatome, von denen eins tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist, während das zweite eine 4+1 Koordination zu den Sauerstoffatomen aufweist. Das Cobaltatom Co(1) wird zum Co(2)-Atom über drei Carboxylatgruppen verbrückt,

während das Co(2)-Atom zum Co(1¹)-Atom über eine Carboxylatgruppe verbrückt wird. Es ergibt sich eine eindimensionale Kette.

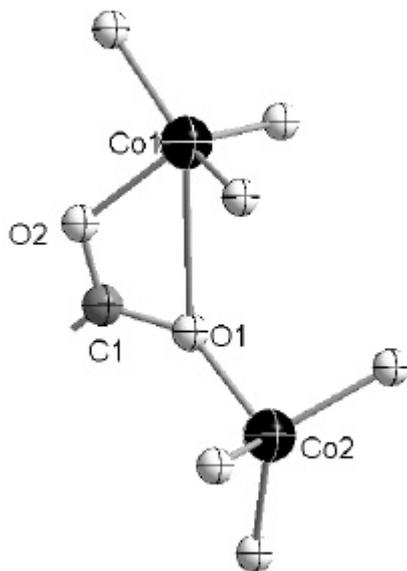


Abb. 8.11: Ausschnitt aus der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-benzoat. Dargestellt ist eine Carboxylatgruppe, die zwei Cobaltatome μ_2 -verbrückt und zusätzlich eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom ausübt.

Wasserfreies Cobalt(II)-dimethylacetat weist vier Carboxylatgruppen mit μ_2 -Verbrückung auf. Eine Carboxylatgruppe, die μ_2 -Verbrückung aufweist hat zusätzlich eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom (Abb. 8.12). Weiterhin gibt es zwei kristallographisch unabhängige Cobaltatome, von denen eines tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist, während das zweite eine 4+1-Koordination zu den Sauerstoffatomen aufweist. Das Cobaltatom Co(1) wird zum Co(2)-Atom über drei Carboxylatgruppen verbrückt, während das Co(2)-Atom zum Co(1¹)-Atom über eine Carboxylatgruppe verbrückt wird. Es ergibt sich eine eindimensionale Kette.

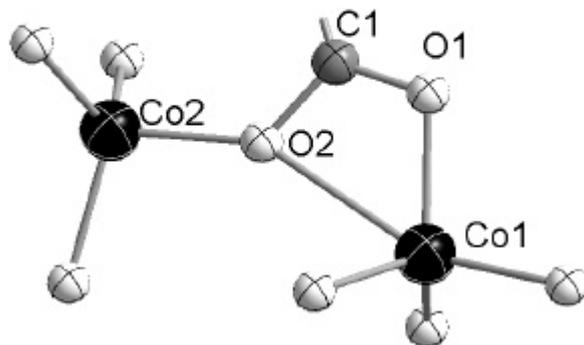


Abb. 8.12: Ausschnitt aus der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-dimethylacetat. Dargestellt ist eine Carboxylatgruppe, die zwei Cobaltatome μ_2 -verbrückt und zusätzlich eine chelatsierende Funktion an einem Cobaltatom ausübt.

Wasserfreies Cobalt(II)-trimethylacetat weist vier Carboxylatgruppen mit μ_2 -Verbrückungen auf (Abb. 8.13). Weiterhin gibt es zwei kristallographisch unabhängige Cobaltatome, die beide tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind. Das Cobaltatom Co(1) wird zum Co(2)-Atom über zwei Carboxylatgruppen verbrückt, genauso wird das Co(2)-Atom zum Co(1^h)-Atom über zwei Carboxylatgruppen verbrückt. Es ergibt sich eine eindimensionale Kette.

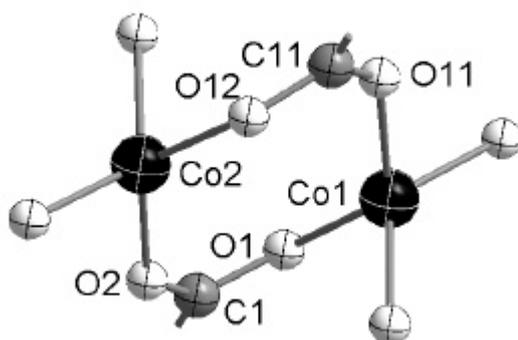


Abb. 8.13: Ausschnitt aus der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-trimethylacetat. Dargestellt ist eine Carboxylatgruppe, die zwei Cobaltatome μ_2 -verbrückt.

Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat hat zwei Carboxylatgruppen, die jeweils ein Cobalt- und ein Magnesiumatom verbrücken, somit also μ_2 -verbrückend sind. Eine Carboxylatgruppe ist am Cobaltatom, welches eine $4 + 2 -$ Koordination hat, chelatsierend (Abb. 8.14). Das Magnesiumatom ist in dieser Struktur oktaedrisch von den Sauerstoffatomen der Benzoatgruppe umgeben. Das Cobalt und das Magnesiumatom werden über die beiden μ_2 -verbrückenden Benzoatgruppe zu einer eindimensionalen Kette verknüpft.

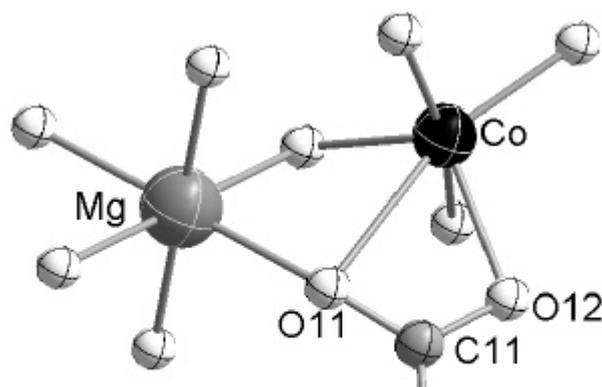


Abb. 8.14: Ausschnitt aus der Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-Magnesium(II)-benzoat. Dargestellt ist eine Carboxylatgruppe die das Cobalt- und das Magnesiumatom μ_2 -verbrückt und zusätzlich eine chelatsierende Funktion am Cobaltatom ausübt.

In den Strukturen von Pentacobalt(II)-octakis(propionat)-oxid, Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid und Tetracobalt(II)-hexakis(butanoat)-oxid existieren Abstände zwischen zwei Cobaltatomen die 2.843 Å bis 2.869 Å betragen und somit sehr kurz sind. Wenn man den Kovalenzradius für Co^{2+} von 1.250 Å zugrunde legt handelt es sich bei diesen Abständen nicht um Cobalt – Cobalt-Bindungen. In der Literatur sind Cobalt – Cobalt-Bindungen von 2.5 Å Länge sowohl beim Dicobaltoktacobonyl^[38] $d_{\text{Co-Co}} = 2.51 \text{ \AA}$ als auch bei Cobaltclustern wie $\text{Co}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}_4$ ^[39] $d_{\text{Co-Co}} = 2.467 \text{ \AA}$ beschrieben^[39]. Auch

in Verbindungen des zweiwertigen Cobalts sind schon Co - Co-Abstände von deutlich unter 3 Å beobachtet worden. Der Co - Co-Abstand in der Struktur von $[\text{Co}_7(\text{NH}_2\text{OHC}_2\text{H}_4)_6 (\text{CH}_3\text{COO})_3](\text{ClO}_4)_{0.75}(\text{CH}_3\text{COO})_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ beträgt 2.682 Å^[40] und der Co - Co-Abstand in der Struktur von $\text{Co}[(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2](\text{CH}_3\text{OH})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ beträgt 2.848 bzw. 2.915 Å^[41].

9 Thermisches Verhalten von Cobalt(II)-carboxylaten-hydraten

In den Kapiteln 2-7 wurde das thermische Verhalten von Cobalt(II)-carboxylaten untersucht und mit dem Verhalten von Cobalt(II)-acetat verglichen, welches im kontinuierlich gepumpten Vakuum bei Temperaturen von 250 °C ein blau-violettes, kristallines Sublimat bildet^[33]. Außerdem wurden von den Cobalt(II)-carboxylaten, die in dieser Arbeit untersucht wurden, Massenspektren aufgenommen, um festzustellen, ob diese in der Gasphase ebenfalls Cluster bilden, wie sie beim Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat beobachtet wurden. Im kontinuierlich gepumpten Vakuum bildet sich beim Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat ab 150 °C ein blaues Sublimationsprodukt (Foto 9.1). Der verbleibende Rückstand ist rosa.



Foto 9.1: Ampulle mit Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat bei 150 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum.

Im kontinuierlich gepumpten Vakuum bildet sich beim Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat ab 150 °C ein blaues Sublimationsprodukt (Foto 9.2). Der verbleibende Rückstand ist rosa.

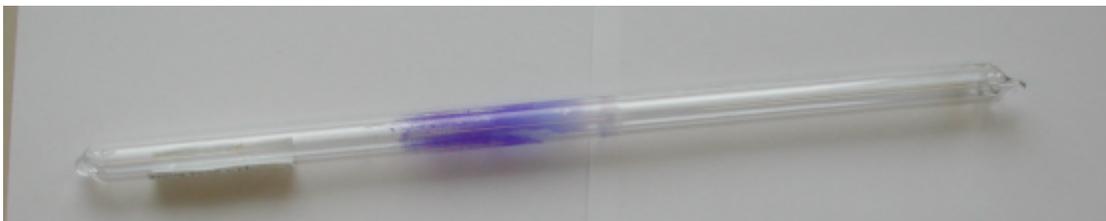


Foto 9.2: Ampulle mit Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat bei 150 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum.

Im kontinuierlich gepumpten Vakuum bildet Cobalt(II)-butanoat-dihydrat ab 170 °C ein blau-violettes Sublimationsprodukt (Foto 9.3). Der verbleibende Rückstand ist blau.



Foto 9.3: Ampulle mit Cobalt(II)-butanoat-dihydrat bei 200 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum.

Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat bildet im kontinuierlich gepumpten Vakuum ab 150 °C ein blaues Sublimationsprodukt. Ab 250 °C bildet sich zusätzlich noch ein rosafarbenes Sublimationsprodukt (Foto 9.4). Der Rückstand ist rosa.



Foto 9.4: Ampulle mit Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat bei 250 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum.

Cobalt(II)-benzoat-trihydrat bildet im kontinuierlich gepumpten Vakuum ab 120 °C ein blaues Sublimationsprodukt. Ab 210 °C entsteht noch ein violettes Sublimationsprodukt (Foto 9.5). Der verbleibende Rückstand ist violett.



Foto 9.5: Ampulle mit Cobalt(II)-benzoat-trihydrat bei 250 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum.

Cobalt(II)-propionat-trihydrat bildet im kontinuierlich gepumpten Vakuum sogar drei verschiedene Sublimationsprodukte. Ab 150 °C bildet sich zunächst ein blaues Sublimationsprodukt. Ab 210 °C entsteht noch zusätzlich ein blau-violettes und ein rosafarbenes Sublimationsprodukt (Foto 9.6). Der verbleibende Rückstand ist blau.



Foto 9.6: Ampulle mit Cobalt(II)-propionat-trihydrat oben bei 150 °C unten bei 220 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum.

Die Cobalt(II)-carboxylat-hydrate Cobalt(II)-trimethylacetat, Cobalt(II)-dimethylacetat, Cobalt(II)-butanoat, Cobalt(II)-trifluoracetat, Cobalt(II)-benzoat und Cobalt(II)-propionat bilden unter den Bedingungen der Massenspektrometrie Cluster der Zusammensetzung $[\text{Co}_4(\text{O}_2\text{CR})_6\text{O}]^+$, $[\text{Co}_4(\text{O}_2\text{CR})_5\text{O}]^+$ und $[\text{Co}_3(\text{O}_2\text{CR})_3\text{O}]^+$. Das lässt sich auf folgendes Abspaltungsmuster zurückführen: Von $[\text{Co}_4(\text{O}_2\text{CR})_6\text{O}]^+$ wird ein Teil Säure abgespalten und es entsteht $[\text{Co}_4(\text{O}_2\text{CR})_5\text{O}]^+$. Hiervon spaltet sich $\text{Co}(\text{O}_2\text{CR})_2$ ab und es verbleibt $\text{Co}_3(\text{O}_2\text{CR})_3\text{O}$.

Anhand der DTA/TG-Messungen ist das thermische Verhalten der untersuchten Cobalt(II)-carboxylat-hydrate ähnlich. Zunächst spaltet sich beim Erhitzen das Hydratwasser ab. Die Differenzial-Thermoanalyse zeigt in allen Fällen, dass es sich um einen endothermen Schritt handelt. Der Temperaturbereich für diesen Schritt unterscheidet sich jedoch. So liegt dieser für die endotherme Hydratwasserabspaltung von Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat bei 75 – 120 °C, von Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat bei 95 – 215 °C, von Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat bei 97 – 197 °C, von Cobalt(II)-propionat-trihydrat bei 40 – 195 °C und von Cobalt(II)-propionat-monohydrat bei 40 –

180 °C. Die Abspaltung des Hydratwassers von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat erfolgt über zwei Stufen. Die erste liegt im Temperaturbereich von 95 – 175 °C, die zweite liegt im Temperaturbereich von 180 – 210 °C. Die Abspaltung des Hydratwassers von Cobalt(II)-butanoat-dihydrat erfolgt ebenso über zwei Stufen. Die erste liegt im Temperaturbereich von 60 – 120 °C, die zweite liegt im Temperaturbereich von 160 – 280 °C.

Im nächsten Schritt spaltet sich bei Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat, Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat, Cobalt(II)-propionat-trihydrat, Cobalt(II)-propionat-monohydrat und Cobalt(II)-benzoat-trihydrat das entsprechende Carbonsäureanhydrid ab, während sich beim Cobalt(II)-butanoat-dihydrat und beim Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat der entsprechende Carbonsäureester abspaltet. Auch in diesem Schritt zeigt die DTA-Kurve, dass es sich um einen endothermen Schritt handelt und sich der Temperaturbereich unterscheidet. So liegt dieser für Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat bei 120 – 195 °C, für Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat bei 215 – 370 °C, für Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat bei 197 – 350 °C, von Cobalt(II)-propionat-trihydrat bei 195 – 400 °C, von Cobalt(II)-propionat-monohydrat bei 220 – 380 °C, von Cobalt(II)-benzoat-trihydrat bei 375 – 670 °C und für Cobalt(II)-butanoat-dihydrat bei 280 – 345 °C. In allen Fällen verbleibt Cobalt(II)oxid, dessen Kristallisation in der DTA-Kurve durch ein exothermes Maximum angezeigt wird.

Das thermische Verhalten von Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat-hexaydrat ist dem Verhalten der reinen Cobalt(II)-carboxylat-hydrate in vielen Punkten ähnlich. In der Massenspektrometrie entstehen heteronucleare Cobalt(II)-magnesium(II)-benzoate, deren Koordinationseinheiten die Zusammensetzungen $MgCo_3$, Mg_2Co_2 und Mg_3Co aufweisen. Das Abspaltungsschema entspricht dem von reinem Cobalt(II)-benzoat-hydrat, wenn man bei den Massen der Fragmente anstatt Cobalt die Summe der beiden Metallatome einsetzt. Somit ergibt sich für Cobalt(II)-Magnesium(II)-tetrabenzoat-Hexahydrat folgendes Abspaltungsschema: $M_4O(O_2C_7H_7)_6$ spaltet im ersten Schritt ein Säuremolekül ab und es verbleibt $M_4O(O_2C_7H_7)_5$. Von diesem Molekül wird $M(O_2C_7H_7)_2$ abgespalten und es verbleibt $M_3O(O_2C_7H_7)_3$.

Anhand der Thermogavimetrie sieht man, dass Cobalt(II)-Magnesium(II)-tetrabenzoat-Hexahydrat in der ersten Stufe alle Teile Hydratwasser in zwei Schritten abspaltet. Der erste Schritt liegt zwischen 75 – 83 °C, der 2. Schritt zwischen 205 – 360 °C. Die Zuordnung der zweiten Stufe zwischen 370 °C und 820 °C gelang nicht. Als Rückstand verbleibt gemischtes Cobalt(II)-magnesium(II)-oxid.

Interessanterweise bildet sich im kontinuierlich gepumpten Vakuum ab 310 °C ein violettes, heteronucleares Sublimationsprodukt, welches durch Einkristallstruktur-analyse als wasserfreies Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat charakterisiert werden konnte.

Die von aliphatischen Carbonsäuren abgeleiteten Cobalt(II)-carboxylat-hydrate Cobalt(II)-formiat, Cobalt(II)-acrylat, Cobalt(II)-difluoracetat, Cobalt(II)-monofluor-acetat, Cobalt(II)-dichloracetat und Cobalt(II)-trichloracetat bilden unter den gegebenen Bedingungen keine Sublimationsprodukte.

10 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde systematisch das thermische Verhalten von Cobalt(II)-carboxylat-hydraten untersucht und mit dem Verhalten von Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat, von dem bekannt war, dass es in der Massenspektrometrie Cluster der Zusammensetzung $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]^+$ bildet^[21,22] sowie bei Temperaturen von 250 °C im kontinuierlich gepumpten Vakuum ein blau-violettes, kristallines Sublimat bildet^[33], verglichen. Die Cobalt(II)-carboxylat-hydrate Cobalt(II)-trimethylacetat, Cobalt(II)-dimethylacetat, Cobalt(II)-butanoat, Cobalt(II)-trifluoracetat, Cobalt(II)-propionat und Cobalt(II)-benzoat zeigten in der massenspektrometrischen Fragmentierung die Bildung von Clustern der Zusammensetzung $[\text{Co}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6]^+$. Weiterhin bilden sich im kontinuierlich gepumpten Vakuum ab 150 °C Sublimationsprodukte, die in kristalliner Form abgeschieden wurden und deren Struktur durch Röntgenbeugung aufgeklärt werden konnten. Cobalt(II)-trimethylacetat-trihydrat und Cobalt(II)-dimethylacetat-trihydrat bilden als Sublimationsprodukt das entsprechende wasserfreie Cobalt(II)carboxylat, welches jeweils in einer Kettenstruktur kristallisiert (Abb. 10.1). Cobalt(II)-butanoat-dihydrat bildet als Sublimationsprodukt Tetracobalt-hexakis(butanoat)-oxid, welches ebenfalls in einer Kettenstruktur kristallisiert (Abb. 10.1), Cobalt(II)-trifluoracetat-tetrahydrat bildet als Sublimationsprodukt Tetracobalt(II)-Dinatrium(I)-oktakis(trifluoracetat)-oxid, welches in einer Schichtstruktur kristallisiert. Die Natriumatome stammen aus einer Reaktion mit der Glaswand der Ampulle. Cobalt(II)-benzoat-trihydrat bildet zwei Sublimationsprodukte, zum einen wasserfreies Cobalt(II)-benzoat, welches in einer Kettenstruktur kristallisiert, zum anderen Tetracobalt(II)-hexakis(benzoat)-oxid, welches in einer Molekülstruktur kristallisiert. Cobalt(II)-propionat-trihydrat bildet drei Sublimationsprodukte, zum einen Tetracobalt(II)-hexakis(propionat)-oxid welches in einer Kettenstruktur kristallisiert, zum anderen Pentacobalt(II)-oktakis(propionat)-oxid, welches ebenfalls in einer Kettenstruktur kristallisiert und außerdem noch Hexacobalt(II)-undekakis(propionat)-hydroxid, welches in einer Schichtstruktur kristallisiert.

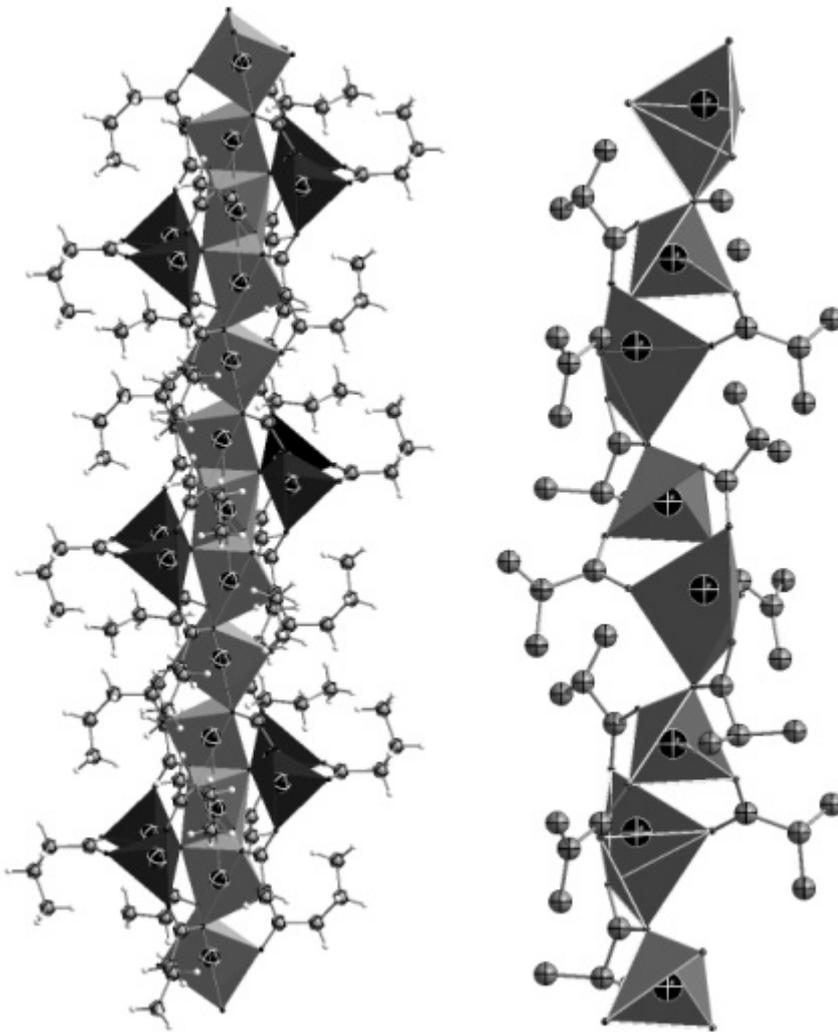


Abb. 10.1: Zwei Kettenstrukturen von Cobalt(II)-carboxylaten. Rechts ist die Struktur von wasserfreiem Cobalt(II)-dimethylacetat, links ist die Struktur von Tetracobalt-hexakis(butanoat)-oxid gezeigt.

Schließlich konnte gezeigt werden, dass auch gemischte Cobalt(II)-magnesium(II)-carboxylat-hydrate im kontinuierlich gepumpten Vakuum Sublimationsprodukte bilden. Im Massenspektrum von Cobalt(II)-magnesium(II)benzoat-hydrat wurden Cluster der Zusammensetzung $[M_4O(O_2CC_6H_5)_6]^+$, wobei M ein beliebiges Verhältnis von Cobalt zu Magnesium annehmen kann, nachgewiesen. Außerdem wurde bei 150 °C ein Sublimationsprodukt erhalten, welches in kristalliner Form abgeschieden wurde und dessen Struktur durch Röntgenbeugung aufgeklärt werden konnte. Das Sublimationsprodukt

wurde als wasserfreies Cobalt(II)-magnesium(II)-tetrabenzoat charakterisiert und kristallisiert in einer Kettenstruktur.

In allen Strukturen haben die Carboxylatgruppen grundsätzlich verbrückende Funktionen an den Cobaltatomen. Es existieren jedoch zwei verschiedene Koordinationsmodi, μ_2 - und μ_3 -Verbrückungen, deren Prinzip in Abb. 10.2 dargestellt ist. Je höher der Verbrückungsgrad in einer Struktur, umso höher ist auch die Koordinationszahl am Cobaltatom.

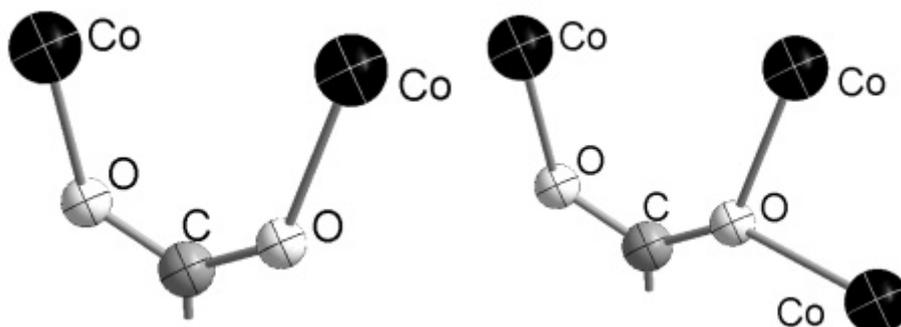


Abb. 10.2: Die Koordinationsmodi von Carboxylatgruppen: μ_2 -verbrückend links und μ_3 -verbrückend rechts.

Einige Carboxylatgruppen haben neben ihrer μ_2 - oder μ_3 -verbrückenden Funktion zusätzlich eine chelatisierende Funktion an einem Cobaltatom. Dabei ist stets eine der beiden Cobalt - Sauerstoff - Bindungen größer als 2.5 Å. Die Prinzipien dieser Koordination sind in Abb. 10.3 gezeigt.

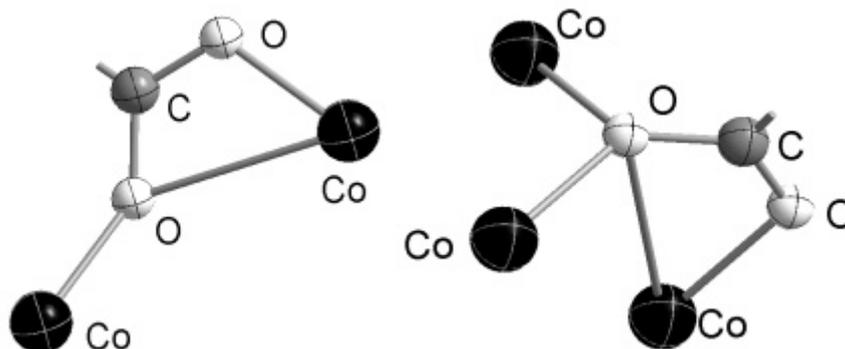


Abb. 10.3: Carboxylatgruppen mit chelatisierender und verbrückender Funktion. Links μ_2 -verbrückend, rechts μ_3 -verbrückend

11 Methoden und Arbeitstechniken

11.1. Apparaturen

11.1.1 Schutzgas-Vakuumanlage

Mit der kombinierten Anlage ist es möglich, ein Vakuum zu erzeugen und Argon als Schutzgas zu verwenden. Das Vakuum wurde mit einer Drehschieberölpumpe VakuuBrand RD4 der Firma Brand erzeugt. Der erreichte Enddruck betrug $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Das Argon der Firma Praxair wurde nacheinander durch vier Trockentürme geleitet. Die Trockenmittel wurden nach steigender Trocknungsstärke durchströmt. Es waren dies Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb mit einer Porengröße von 3 Å und auf einem porösen Träger aufgebracht Phosphorpentoxid. Zuletzt wurde das Argon durch einen auf 750 °C erhitzten Titanschwamm geleitet, um Spuren von Stickstoff und Sauerstoff zu entfernen.

11.1.2 Schutzgashandschuhkasten

Alle Arbeiten, die Schutzgas erfordern und nicht an der Argon-Anlage durchgeführt werden konnten, wurden im Handschuhkasten Labmaster 130 der Firma M. Braun durchgeführt. Zu diesen Arbeiten gehörte das Separieren der luftempfindlichen Kristalle. Die Atmosphäre in diesem Kasten hat einen Sauerstoffgehalt von unter 1 ppm und einen Wassergehalt von unter 1 ppm. Um die Anreicherung von Sauerstoff und Wasser in dem Kasten zu verhindern, wurde das Argon ständig umgewälzt und über einen Kupferkatalysator und Molekularsieb geleitet. Der Handschuhkasten war mit dem Stereomikroskop Leica MZ 56 ausgestattet, welches eine 40fache stufenlose Vergrößerung ermöglicht.

11.1.3 Reaktionsöfen

Die Ampullen wurden in einem horizontalen Röhrenofen geheizt.

11.1.4 Kristallfotos

Die Fotos wurden mit einer Digitalkamera der Firma Nikon, Modell Coolpix 990 gemacht.

11.2 Analytische Methoden

11.2.1 Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen

Die Intensitätsdaten von Kristallen wurden mit dem Vierkreisdiffraktometer Kappa CCD der Firma Nonius mit CCD-Detektor durchgeführt. Die Feinfokusröhre mit Molybdän-Anode wurde mit 50 kV Spannung und 23 mA Röhrenstrom betrieben. Die Röhrenstrahlung wurde an einem Graphitkristall monochromatisiert.

11.2.2 Röntgenstrukturanalyse an Pulvern

Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Transmissiondiffraktometer Stoe Stadi P der Firma Stoe erstellt. Zur Aufnahme wurde die $\text{CuK}_{\alpha 1}$ – Linie ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) verwendet. Monochromatisierung und Fokussierung auf dem Goniometerkreis erfolgte durch einen Germaniumeinkristall. Der so monochromatisierte Strahl traf dann in der Mitte des Goniometerkreises auf die Probe, die sich entweder auf einem Flächenträger oder, bei luftempfindlichen Substanzen, in einem zugeschmolzenen Kapillarröhrchen befand. Die Detektion der gebeugten Strahlung erfolgte mit Hilfe eines ortempfindlichen Proportionaldetektors (PSD). Die registrierten Reflexe wurden digital erfasst und als Messdatei gespeichert. Durch Vergleich der Reflexlagen und ihrer relevanten Intensitäten

mit Daten aus der ICSD-Datenbank konnten bereits charakterisierte Substanzen erkannt werden.

11.2.3 Energiedispersive Röntgenstrukturanalyse EDX

Für die Elektronenmikroskopie stand das digitale Rasterelektronenmikroskop DSM 950 der Firma Zeiss zur Verfügung. Im Hochvakuum wurden Elektronen aus einer Glühkathode emittiert, über eine Ringanode beschleunigt und über ein System aus Ablenk- und Fokussierspulen auf die Probe geleitet. Die Beschleunigungsspannung betrug bis zu 25 kV. Die Probe wurde mit Gold bedampft, um die Leitfähigkeit zu erhöhen und elektrostatische Aufladung der Probenoberfläche zu verhindern. Die Analyse der bei diesem Prozess entstandenden charakteristischen Röntgenstrahlung wurde mit dem rechnergestützten System EDAX PV 9800 der Firma Röntgenanalytik durchgeführt. Die von der Probe emittierten Sekundärelektronen wurden zur Bilderzeugung genutzt. Diese Abbildungen wurden mit einem Monitor abgebildet und konnten mit einem Videoprinter ausgedruckt werden.

11.2.4 Infrarotspektroskopie

Für die Infrarotspektroskopie stand ein Infrarotspektrometer der Firma Bruker Modell 113 zu Verfügung. Dazu wurde ein Preßling aus 200 mg KBr und 1,5 mg Substanz hergestellt.

11.2.5 Differenz-Thermoanalyse

Die Differenz-Thermoanalyse wurde mit einem Gerät der Firma Netzsch, Modell PA 414/3 unter Argon durchgeführt. Dazu wurden 10-20 mg Substanz in einen Korund-Tiegel gegeben.

11.2.6 Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Aufnahmen wurden mit einem Sektorfeldgerät der Firma Thermo Finnigan, Modell MAT 95 XL mit einer Genauigkeit von 0.2 Da durchgeführt.

11.3 Arbeitstechniken

11.3.1 Befüllen und Abschmelzen der Vakuumampullen

Es wurden ausschließlich Ampullen aus Borosilicatglas verwendet. Sie wurden aus einem Glasrohr hergestellt und hatten eine verjüngte Stelle um das Abschmelzen im Vakuum zu erleichtern. Beim Befüllen der Ampulle wurde ein Trichter mit langem Auslass verwendet, um ein Verschmutzen der Verjüngung zu vermeiden, was beim Abschmelzen zu einer Undichtigkeit der Ampulle führen könnte. Das Glasrohr wurde mit einem NS-14-Schliff versehen und an einen Abgriff der Vakuumapparatur angebracht. Die Ampulle wurde mit einem Erdgas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen.

11.3.2 Öffnen der Ampullen

Die Ampullen wurden nach der Reaktion mit einem Glasschneider angeritzt und mit Parafilm umwickelt. Anschließend wurden sie mit mechanischem Druck geöffnet.

11.3.3 Einkristallmanipulation

Zur Röntgenstrukturanalyse mit dem Einkristalldiffraktometer wurden die Kristalle in ein Markröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm gefüllt. Dazu wurden die Kristalle zunächst mit einer Stahlnadel von der Glaswand der Ampulle aufgenommen. Anschließend wurden sie mit einem Glasfaden, an dem sich etwas fluoriertes Fett befand, in das Markröhrchen geschoben. Durch das Fett hafteten die Kristalle an der Innenwand des Markröhrchens, welches nun zugeschmolzen werden konnte.

11.4 Verwendete Chemikalien:

Cobalt(II)-carbonat:	Firma Janssen Chemica, Reinheit: 99%
Propionsäure:	Firma Arcos organics, Reinheit 99%
Butansäure:	Firma Arcos organics, Reinheit 99%
Trifluoressigsäure:	Firma Fluka, Reinheit 98.9 %
Dimethylessigsäure:	Firma Fluka, Reinheit 98.9 %
Trimethylessigsäure:	Firma Arcos organics, Reinheit 99%
Benzoessäure:	Firma Fluka, Reinheit 98.9 %
Acrylsäure:	Firma Arcos organics, Reinheit 99%
Trichloressigsäure:	Firma Arcos organics, Reinheit 99%
Dichloressigsäure:	Firma Arcos organics, Reinheit 99%
Difluoressigsäure:	Firma Fluka, Reinheit 98.9 %
Monofluoressigsäure:	Firma Fluka, Reinheit 98.9 %
Argon (Argon 4.6):	Firma Praxair, Reinheit 99,996%

11.5 Verwendete Computerprogramme:

Mac OS 8.6	Betriebssystem für Macintosh (Fa. Apple)
Windows NT	Betriebssystem graphischer Benutzeroberfläche für IBM-kompatible PC (Fa. Microsoft)
Word 2000	Textverarbeitungsprogramm (Fa. Microsoft)

Word 7.0 für Mac	Textverarbeitungsprogramm für Macintosh (Fa. Microsoft)
DIAMOND 2.1 e	Programm für die graphische Darstellung von Kristallstrukturen (Crystal Impact 1999)
SHELXS-97	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen mit Patterson-Synthesen und direkten Methoden (Sheldrick, 1997)
SHELXL-97	Programm zur Verfeinerung einer berechneten Kristallstruktur (Sheldrick, 1997)
WinGX 98	Programmoberfläche zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen (Farrugia 1998)
STOE-Win-XPOW1.05	Steuerprogramm für Pulverdiffraktometer, graphische Erstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen

12 Literaturverzeichnis

- [1] C. Oldham, *Prog. Inorg. Chem.*, **1968**, *10*, 223
- [2] F. W. Clarke, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1878**, *11*, 1505
- [3] T. P. Smith, *Nature*, **1966**, *209*, 907
- [4] C. T. Martimer, P. W. Sellers, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1978 [5] E. Späth, *Monatshefte für Chemie*, **1912**, *33*, 246
- [6] J. D. Donaldson, J. F. Knifton, S. D. Ross, *Spektrchim. Acta*, **1964**, *20*, 847
- [7] J. Besson, H. D. Hardt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1954**, *277*, 188
- [8] W. H. Zachariasen, *J. Am. Soc.*, **1940**, *62*, 1011
- [9] V. Amirhalingam V. M. Padmanabhan, *Acta. Cryst.*, **1958**, *11*, 896
- [10] R. Kiriyaama, H. Ibamoto, R. Matsuo, *Acta. Cryst.*, **1954**, *7*, 482
- [11] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta. Cryst.*, **1953**, *6*, 227
- [12] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, J. H. Talbot, *Acta. Cryst.*, **1953**, *6*, 720
- [13] H. Koyoma, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1954**, *27*, 112
- [14] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta. Cryst.*, **1970**, *B26*, 673
- [15] A. Angel, *Trans. Chem. Soc.*, **1906**, *89*, 345
- [16] A. Angel, A. V. Harcaest, *J. Chem. Soc.*, **1902**, *81*, 1385
- [17] M. G. B. Drew, D. A. Edwards, R. Richards, *J. Chem. Soc. D.*, **1973**, 124
- [18] T. Ogura, Q. Fernando, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2611
- [19] D. C. K. Lin, J. B. Westmore, *Can. J. Chem.*, **1973**, *51*, 2999
- [20] A. Cairncross, H. Omura, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 248
- [21] J. Charalambous, R. G. Copperthwaite, S. W. Jeffs, D. E. Shaw, *Inorg. Chem. Acta.*, **1975**, *14*, 53-58
- [22] G. L. Marshall, *Org. Mass. Spektr.*, **1983**, *18*, 168-172
- [23] G. C. DiDonato, K. L. Busch, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1551
- [24] V. A. Spiachev, L. N. Reshetova, Y. S. Nekrasov, S. Y. Sivestrova, *Org. Mass. Spektr.*, **1978**, *13*, 491

-
- [25] C. F. Wenzel, *Lehre von der Verwandtschaft der Körper*, **1782**, 194
- [26] J. F. Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.*, **1953**, 3, 609
- [27] B. Nicolai, G. J. Kearley, M. R. Johnson, F. Fillaux, *Chem. Phys.*, **1998**, 109, 9062
- [28] A. N. Sobolev, E.B. Miminoshvili, K. E. Miminoshvili, *Acta Cryst.*, **2003**, E59, m836
- [29] R. Kuhlman, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 194
- [30] P. S. Bassi, H. S. Jamwal, B. S. Randhawa, *Thermochim Acta*, 71., **1983**, 15
- [31] M. A. Mohamed, S. A. Halawy, M. M. Ephraim, *J. Therm. Anal.*, **1994**, 41, 387
- [32] C. Balarew, D. Stoilva, R. Kraseva, *Thermochim Acta*, 92., **1985**, 719
- [33] Harald Schäfer, Claus Brendel, Helmut Rabeneck, Eduard Schibilla, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 518, 168
- [34] C. D. Garner, R. G. Senior, *Chem. Comm.*, **1974**, 580
- [35] *Pure Appl. Chem.*, 1, **1960**, 187
- [36] W. F. Maier, *Angew. Chem.*, **2003**, 116, 2062
- [37] M. Spohn, J. Strähle, *Z. Naturforschung*, **1988**, 43b, 540
- [38] K. Gavrilenko, V. Pavlishchuk, *J. Am Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12246
- [39] G. Aromi, R. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5142
- [40] I. P. Stolyarov, D. Kurmakov, *J. Chem. Soc.*, **1991**, 14, 938
- [41] A. M. Ivanov, Y. S. Antonyuk, *Neftekhimiya.*, **1976**, 16, 744
- [42] J. Muzak, J. P. Pete, *J. Mol. Cat.*, **1982**, 15, 373
- [43] N. Rathor, G. C. Saxena, *Ind. J. Chem.*, **2006**, 45b, 1254
- [44] H. V. Rasika, D. Wiechang Jin, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2317
- [45] G. Huttner, H. Lorenz, *Chem. Ber.*, **1995**, 108, 973
- [46] G. Sommer, L.E. Alexander, *Acta Chryst*, **1964**, 17, 732
- [47] V. Tudor, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta.*, **2008**, 361, 3446
- [48] T. Higgs, C. Carrano, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 291

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2004 bis August 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Beck angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Aufgabenstellung und seine persönliche Betreuung.

Herrn Prof. möchte ich für die Übernahme des Korreferates danken.

Herrn Dr. Jörg Daniels danke ich für die Aufnahme der Einkristalle.

Herrn Dr. Rudolph Hundt danke ich für die Unterstützung und Hilfe bei Problemen der Strukturlösungen.

Herrn Volker Bendisch gebührt mein Dank für die IR-Aufnahmen und die Fotos meiner Ampullen.

Frau Dr. Engeser danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Klaus Armbruster danke ich für die Unterstützung bei den DTA/TG-Messungen.

Ich möchte mich bei meinem Laborkollegen bedanken. Insbesondere danke ich Guido Zink für die schöne Zeit auch außerhalb des Labors 3001.

Mein Dank gilt auch den ACF-Praktikantinnen und Praktikanten, die zur Fertigstellung der Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises Prof. Beck für die angenehme Atmosphäre bedanken. Stellvertretend für alle möchte ich Doris Ernsthäuser und Marcus Zink hervorheben. Außerdem möchte ich mich bei den Sekretärinnen Frau Jokobi und Frau Schirop bedanken, die so etwas wie die gute Seele des Arbeitskreises sind.

Ich möchte mich bei meinem Vater und bei meiner Familie bedanken.

Zuletzt möchte ich an dieser Stelle meine Mutter erwähnen, die leider während meiner Promotion verstorben ist.