

# TRITHIOCARBONATE

Synthese und Strukturaufklärung  
anorganischer Salze des Anions der  
Trithiokohlensäure

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Sebastian Benz

aus

Solingen

Bonn, Dezember 2010

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck
2. Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum

Tag der Promotion: 21.02.2011

Erscheinungsjahr: 2011

Für meine Eltern

The most exciting phrase to hear in science,  
the one that heralds new discoveries, is not  
'Eureka!' but 'That's funny...'

– *Isaac Asimov* –



# INHALTSVERZEICHNIS

1. <i>Einleitung</i> . . . . .	1
1.1 Ziel der Arbeit . . . . .	7
2. <i>Experimenteller Teil</i> . . . . .	8
2.1 Analytische Methoden . . . . .	8
2.1.1 Induced Coupled Plasma - Optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES) . . . . .	8
2.1.2 Röntgenbeugung an Pulverproben . . . . .	8
2.1.3 Röntgenbeugung an Einkristallen . . . . .	9
2.1.4 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) . . . . .	9
2.1.5 Leistungskompensierte Differenzkalorimetrie (DSC) . . . . .	10
2.1.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	10
2.1.7 UV/ <i>vis</i> /NIR-Spektroskopie . . . . .	10
2.2 Allgemeine Präparationsbedingungen . . . . .	11
2.3 Synthese der Produkte . . . . .	11
2.3.1 Darstellung von $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	11
2.3.2 Darstellung von $\text{KCuCS}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	12
2.3.3 Darstellung von $\text{RbCuCS}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	12
2.3.4 Darstellung von $\text{CsCuCS}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	12
2.3.5 Darstellung von $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{CS}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	12
2.3.6 Darstellung von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	12
2.3.7 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . . . .	13
2.3.8 Darstellung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	13
2.3.9 Darstellung von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . . . . .	13
2.3.10 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	13
2.3.11 Darstellung von $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$ . . . . .	13
2.3.12 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	13
2.3.13 Darstellung von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	14
2.3.14 Darstellung von $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	14
2.3.15 Darstellung von $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ . . . . .	14
2.3.16 Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	14

2.4	Chemikalien . . . . .	15
2.5	Synthese der Edukte . . . . .	16
2.5.1	Darstellung konzentrierter Ammoniaklösungen . . . . .	16
2.5.2	Darstellung von CuCl . . . . .	16
2.5.3	Darstellung von Na <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> . . . . .	16
2.5.4	Darstellung von [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][PtCl <sub>4</sub> ] . . . . .	17
2.5.5	Darstellung von Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	17
3.	<i>Ergebnisse und Diskussion</i> . . . . .	18
3.1	Struktur und Eigenschaften der Kupfer(I)thiocarbonate . . . . .	18
3.1.1	MCuCS <sub>3</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O (M = NH <sub>4</sub> , K, Rb) . . . . .	19
3.1.2	CsCuCS <sub>3</sub> · $\frac{2}{3}$ H <sub>2</sub> O . . . . .	25
3.1.3	K <sub>2</sub> (Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> ) · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	28
3.1.4	NH <sub>4</sub> Cu(CS <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	31
3.1.5	Weitere Untersuchungen des Systems Cu/CS <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> . . . . .	38
3.2	Struktur und Eigenschaften von Trithiocarbonato-Komplexen der späten Übergangsmetalle . . . . .	39
3.2.1	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Ni(CS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] . . . . .	39
3.2.2	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][Pt(CS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	45
3.2.3	Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> . . . . .	50
3.2.4	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> [Co(CS <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · 6 NH <sub>3</sub> . . . . .	57
3.2.5	Trithiocarbonate des Mangans . . . . .	62
	[Mn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CS <sub>3</sub> ] . . . . .	62
	[Mn(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Mn(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O](CS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2 NH <sub>3</sub> . . . . .	66
3.3	Struktur und Eigenschaften von MnS(NH <sub>3</sub> ) und ZnS(NH <sub>3</sub> ) . . . . .	70
3.3.1	MnS(NH <sub>3</sub> ) . . . . .	71
3.3.2	ZnS(NH <sub>3</sub> ) . . . . .	77
3.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zu MnS(NH <sub>3</sub> ) und ZnS(NH <sub>3</sub> ) . . . . .	82
3.4	Struktur und Eigenschaften von Tl <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> . . . . .	83
3.5	Struktur und Eigenschaften von (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> · 2 NH <sub>3</sub> . . . . .	88
4.	<i>Weiterführende Untersuchungen</i> . . . . .	94
5.	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i> . . . . .	96
	<i>Literaturverzeichnis</i> . . . . .	103
6.	<i>Anhang</i> . . . . .	109
6.1	Datenblätter . . . . .	109
6.1.1	NH <sub>4</sub> CuCS <sub>3</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O . . . . .	109

---

6.1.2	$\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	111
6.1.3	$\text{RbCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	113
6.1.4	$\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	115
6.1.5	$\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{CS}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	118
6.1.6	$\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$	121
6.1.7	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$	124
6.1.8	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	127
6.1.9	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$	130
6.1.10	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$	132
6.1.11	$\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$	137
6.1.12	$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	140
6.1.13	$\text{MnS}(\text{NH}_3)$	144
6.1.14	$\text{ZnS}(\text{NH}_3)$	146
6.1.15	$\text{Tl}_2\text{CS}_3$	148
6.1.16	$(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$	150
6.2	Kristallaufnahmen	153
6.3	Pulverdiffraktogramme	155

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Molekül in der Struktur von $\text{H}_2\text{CS}_3$ . . . . .	1
1.2	$\pi$ -Orbitale des $\text{CS}_3^{2-}$ -Anions . . . . .	2
1.3	Reaktion von $\text{CS}_2$ und $\text{OH}^-$ zu $\text{CS}_3^{2-}$ . . . . .	3
2.1	Skizze der $\text{NH}_3$ -Einleitungsapparatur . . . . .	16
3.1	$\frac{2}{\infty} [\text{Cu}_2(\text{CS}_3)_{\frac{4}{3}}]$ -Schicht in den Strukturen des Typs $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	20
3.2	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	21
3.3	Ramanspektrum von $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	23
3.4	Infrarot-Spektrum von $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	24
3.5	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	25
3.6	Elementarzelle von $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	26
3.7	Elementarzelle von $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	27
3.8	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{K}_2(\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{CS}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	28
3.9	Elementarzelle von $\text{K}_2(\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{CS}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	29
3.10	Koordination der Cu-Atome in $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	31
3.11	Elementarzelle von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	32
3.12	Elektronendichte in der Elementarzelle von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ nach Entfernung des Atoms N2 aus der Liste der verfeinerten Atome . . . . .	33
3.13	Differenzfourierkarte der Region um N2 in der Elementarzelle von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ nach Verfeinerung mit harmonischen und anharmonischen Auslenkungsparametern . . . . .	33
3.14	Darstellung der Atome in der Elementarzelle von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (j.p.d.f.) . . . . .	34
3.15	Infrarot-Spektrum von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	35
3.16	Die magnetische Suszeptibilität von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	37
3.17	Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ . . . . .	38
3.18	Elementarzelle von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . . . .	40
3.19	Koordination der Ni-Atome in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . . . .	41
3.20	Vergleich von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ mit dem CsCl-Strukturtyp . . . . .	42
3.21	Magnetische Messung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . . . .	43
3.22	Elementarzelle von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	46



3.23 Vergleich von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0,3} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	47
3.24 UV-Vis-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	49
3.25 Strukturvorschläge für $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$	50
3.26 Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$	51
3.27 Elementarzelle von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$	52
3.28 Pulverdiffraktogramm von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$	53
3.29 Schwingungsspektren von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ im Bereich von 100 bis $1100 \text{ cm}^{-1}$	54
3.30 Schwingungsspektren von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ im Bereich von 1100 bis $3400 \text{ cm}^{-1}$	55
3.31 Strukturvorschlag für $\text{C}_2\text{S}_7\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6$	57
3.32 $[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]^{3-}$ in der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$	58
3.33 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ -Komplexe in der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$	59
3.34 Oxidation von $\text{Co}^{II}$ zu $\text{Co}^{III}$ durch $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_3$	61
3.35 Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3]$	63
3.36 Koordination der $\text{NH}_3$ -Liganden in $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3]$	63
3.37 Vergleich von $\text{TiO}_2$ mit $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$	64
3.38 Die Komplexe $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]$ in der Struktur von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	67
3.39 Chemische Umgebung der Solvatammoniakmoleküle in der Struktur von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	68
3.40 Koordination des Thiocarbonat-Anions in der Struktur von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	68
3.41 Koordination der Mn-Atome in der Struktur von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$	71
3.42 Ausschnitt aus der Struktur von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$	72
3.43 Raman-Spektrum von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$	73
3.44 Elektronenmikroskopische Aufnahme des grün zersetzten $\text{MnS}(\text{NH}_3)$	74
3.45 Strukturstammbaum für $\text{MnS}(\text{NH}_3)$	76
3.46 Raman-Spektrum von $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$	77
3.47 Pulverdiffraktogramm von $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$	78
3.48 Elementarzelle von $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$	79
3.49 DSC-Messung von $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$	80
3.50 Pulverdiffraktogramm von $\text{Tl}_2\text{CS}_3$	83
3.51 Koordinationspolyeder um die Tl-Atome in der Struktur von $\text{Tl}_2\text{CS}_3$	84
3.52 Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ zur Verdeutlichung der Verwandtschaft zum $\text{CaF}_2$ -Typ	85
3.53 Infrarot- und Ramanspektrum von $\text{Tl}_2\text{CS}_3$	86
3.54 Koordination des $\text{CS}_3^{2-}$ -Ions in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$	89
3.55 Koordination des $\text{NH}_4^+$ -Ions in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$	90

3.56	Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ zur Verdeutlichung der Strukturverwandschaft zum <i>anti</i> - $\text{CaF}_2$ -Typ . . . . .	91
3.57	Raman-Spektrum von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	92
5.1	Koordination der Ni-Atome in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . .	96
5.2	Stapelung der Komplexionen in der Struktur von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	97
5.3	Koordination des Wasserliganden in $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	98
5.4	Vergleich der Schichtstrukturen von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ und $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	98
5.5	$[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]^{3-}$ in der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	99
5.6	$\infty [\text{Cu}_2(\text{CS}_3)_4]$ -Schicht in den Strukturen des Typs $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	100
5.7	Darstellung der Atome in der Elementarzelle von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (j.p.d.f.) . . . . .	101
5.8	Das $\text{N}_2\text{H}_7$ -Kation in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	101
5.9	Vergleich der Strukturen von $\text{CaF}_2$ und $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ . . . . .	102
6.1	Kristallaufnahme von $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	153
6.2	Kristallaufnahme von $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	153
6.3	Kristallaufnahme von $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{CS}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	153
6.4	Kristallaufnahme von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	153
6.5	Kristallaufnahme von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . . . .	153
6.6	Kristallaufnahme von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	153
6.7	Kristallaufnahme von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . . . . .	154
6.8	Kristallaufnahme von $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$ . . . . .	154
6.9	Kristallaufnahme von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	154
6.10	Kristallaufnahme von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	154
6.11	Kristallaufnahme von $(\text{N}_2\text{H}_7)_2\text{CS}_3$ . . . . .	154
6.12	Pulverdiffraktogramm von $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	155
6.13	Pulverdiffraktogramm von $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	155
6.14	Pulverdiffraktogramm von $\text{RbCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	156
6.15	Pulverdiffraktogramm von $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	156
6.16	Pulverdiffraktogramm von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . . . .	157
6.17	Pulverdiffraktogramm des Abbauproduktes von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	157
6.18	Pulverdiffraktogramm des getemperten $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . . . . .	158

## TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Liste der verwendeten Chemikalien . . . . .	15
3.1	Aus Pulverdaten verfeinerte Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ) . . . . .	19
3.2	Kürzeste Abstände der Kupferatome in den Verbindungen $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ). . . . .	22
3.3	Frequenzen der IR- und Ramanschwingungen von festem $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	24
3.4	Frequenzen der Infrarotschwingungen von festem $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	36
3.5	Vergleich der in der Literatur beschriebenen ( $d_{Lit} / \text{Å}$ , $I_{Lit}$ ) mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten ( $d / \text{Å}$ , $I$ ) und den aus der Einkristallstruktur berechneten ( $I_{calc}$ ) Reflexpositionen sowie -intensitäten des Pulverdiffraktogramms von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . . . . .	53
3.6	Frequenzen der Raman- und IR-Schwingungen von festem $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ im Bereich von 100 bis $1100 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	54
3.7	Frequenzen der Raman- und IR-Schwingungen von festem $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ mit Zuordnung der Schwingungsbanden für das $\text{NH}_3$ -Molekül . . . . .	56
3.8	Berechnete Valenzsummen für die Atome in der Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-} [\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	59
3.9	Auswertung der Elementanalysen (EDX, ICP, C/H/N/S) von $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	77
3.10	Gegenüberstellung der RAMAN-Schwingungsfrequenzen in $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	78
3.11	Frequenzen der Raman- und Infrarotschwingungen von festem $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ . . . . .	87
3.12	Frequenzen der Ramanschwingungen von festem $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	92
6.1	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	109
6.2	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	110
6.3	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	110
6.4	Kristallografische Daten der Strukturverfeinerung von $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	111
6.5	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	112

6.6	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	112
6.7	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $\text{RbCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .	113
6.8	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{RbCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	114
6.9	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{RbCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	114
6.10	Kristallografische Daten der Strukturverfeinerung von $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ .	115
6.11	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	116
6.12	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	116
6.13	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})\text{CS}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	118
6.14	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})\text{CS}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	119
6.15	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})\text{CS}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	119
6.16	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ .	121
6.17	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	122
6.18	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{NH}_4\text{-Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	122
6.19	Gram-Charlier-Erweiterung des anharmonischen Auslenkungstensors von $\text{N}_2$ in $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	122
6.20	Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in der Struktur von $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . . . . .	122
6.21	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$	124
6.22	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . . . .	125
6.23	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . . . .	125
6.24	Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in der Struktur von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . . . . .	125
6.25	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	127
6.26	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	128

6.27	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	128
6.28	Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in der Struktur von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	128
6.29	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . . . . .	130
6.30	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . . . . .	131
6.31	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . . . . .	131
6.32	Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in der Struktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . . . . .	131
6.33	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	132
6.34	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	133
6.35	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	133
6.36	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome in der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	134
6.37	Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . . . . .	136
6.38	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$ . . . . .	137
6.39	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$ . . . . .	138
6.40	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$ . . . . .	138
6.41	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome in der Struktur von $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$ . . . . .	138
6.42	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	140
6.43	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	141
6.44	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	141
6.45	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome in der Struktur von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	142
6.46	Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in der Struktur von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	143

---

6.47	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	144
6.48	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	145
6.49	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$	145
6.50	Ausgewählte interatomare Abstände in der Struktur von $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	145
6.51	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	146
6.52	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	147
6.53	Ausgewählte interatomare Abstände in der Struktur von $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . . . . .	147
6.54	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ . . . . .	148
6.55	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ . . . . .	149
6.56	Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in der Struktur von $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ . . . . .	149
6.57	Kristallografische Daten der Strukturbestimmung von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ .	150
6.58	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	151
6.59	Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	151
6.60	Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . . . . .	152

## 1. EINLEITUNG

Trithiocarbonate wurden schon 1822 von *Zeise*<sup>[1]</sup> entdeckt und von *Berzelius*<sup>[2]</sup> näher charakterisiert. Sie beschrieben diese Verbindungen als „kohlungeschwefelte Salze“ oder „schwefelkohlensäure Salze“ von oft pfefferartigem Geschmack, die beim Erhitzen leicht zersetzt werden. Die Alkalisalze dieser Verbindungen bildeten mit Wasser eine intensiv orangefarbene Lösung, die bei der Zugabe von Salz-, Schwefel-, oder Essigsäure eine rote, ölige Flüssigkeit abschied. Sowohl *O'Donoghue* und *Kahan*<sup>[3]</sup> als auch *Yeoman*<sup>[4]</sup> vermuteten, dass es sich bei diesem Öl um die Trithiokohlensäure ( $\text{H}_2\text{CS}_3$ ) handelt und sie versuchten, diese zur Charakterisierung ihrer Eigenschaften in reiner Form darzustellen. Bei der Präparation von Lösungen der Trithiokohlensäure stellten *v. Halban* et al. als erste die, im Vergleich zum analogen  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , große Beständigkeit von  $\text{H}_2\text{CS}_3$  fest.<sup>[5]</sup> Die Synthese der reinen Substanz gelang schließlich *Mills* und *Robinson* durch Umsetzung von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$  mit einem Überschuß an Salzsäure.<sup>[6]</sup> Weitere Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften wurden 1963 von *Gattow* und *Krebs* durchgeführt, die Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Viskosität, Dichte, Dipolmoment und andere bestimmen konnten.<sup>[7]</sup> Ein Jahr später gelang die Aufklärung der Kristallstruktur durch Röntgenbeugung bei einer Temperatur von  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[8]</sup>

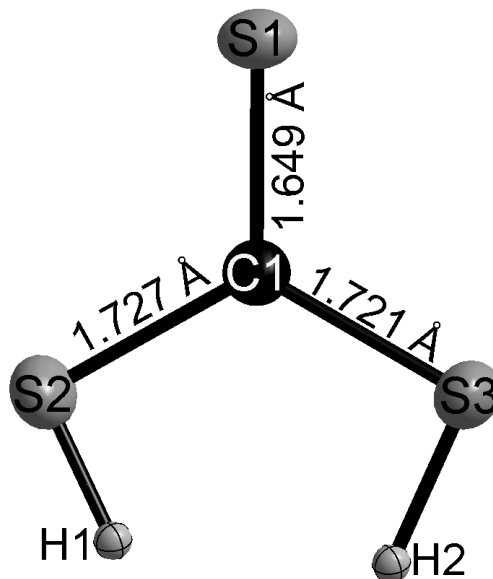


Abb. 1.1: Eines der vier symmetrieunabhängigen Moleküle in der Struktur der kristallinen Trithiokohlensäure  $\text{H}_2\text{CS}_3$ .

Das Thiocarbonat-Anion ist wie das Carbonat-Anion planar. Die Planarität des in Lösung vorliegenden  $\text{CS}_3^{2-}$  wird in der Struktur des festen  $\text{H}_2\text{CS}_3$  beibehalten, wobei, bedingt durch die Lage im Kristallgitter, die Punktsymmetrie des Moleküls von  $D_{3h}$  zu  $C_1$  reduziert ist. Aus der Einkristallstrukturanalyse geht hervor, dass die Trithiokohlensäure (Abb. 1.1) in Form diskreter Moleküle vorliegt. Die  $\text{H}_2\text{CS}_3$ -Moleküle sind über Wasserstoffbrücken zu alternierend rechtshändigen und linkshändigen Spiralen miteinander verbunden.<sup>[9]</sup> Die Ursache der Planarität des Thiocarbonat-Ions liegt in der Delokalisierung von sechs  $\pi$ -Elektronen über das gesamte Molekül. Ein Elektronenpaar befindet sich in einem bindenden  $\pi$ -Orbital mit  $a_2''$ -Symmetrie, während zwei weitere Paare nichtbindenden Orbitalen mit  $e_1''$ -Symmetrie zuzuordnen sind. Das LUMO des Moleküls bildet ein nicht besetztes  $\pi$ -Orbital mit antibindenden Wechselwirkungen zwischen dem  $p_z$ -Orbital des Kohlenstoffatoms und den  $p_z$ -Orbitalen der umgebenden Schwefelatome.<sup>[10]</sup>

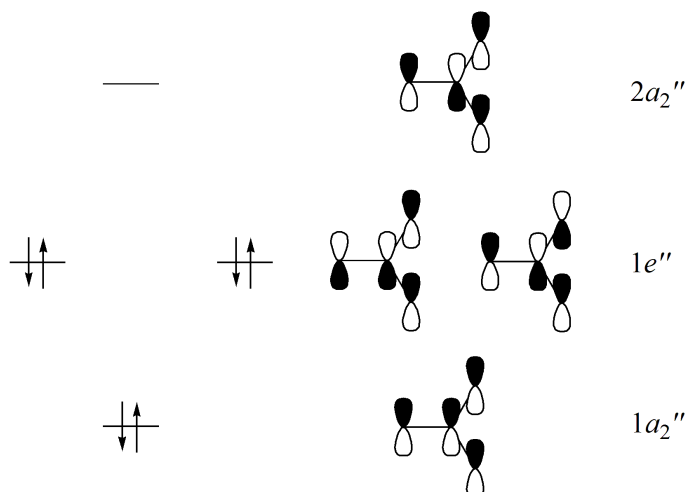
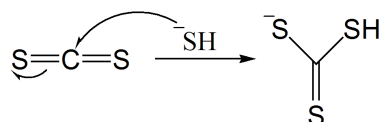


Abb. 1.2: Ausschnitt aus dem Molekülorbitalschema des  $\text{CS}_3^{2-}$ -Anions. Dargestellt sind in vereinfachter Form die  $\pi$ -Orbitale des  $\text{CS}_3^{2-}$ .

Eine vereinfachte Darstellung der bindenden, nichtbindenden und antibindenden  $\pi$ -Orbitale des  $\text{CS}_3^{2-}$ -Anions ist in Abbildung 1.2 gezeigt.

Die Herstellung von Lösungen, die das Trithiocarbonat-Anion enthalten, kann auf einfachem Weg durch Addition von Hydrogensulfid an Schwefelkohlenstoff in wässriger Lösung erfolgen.



Eine weitere Möglichkeit der Darstellung bietet die Umsetzung von Schwefelkohlenstoff in basischer wässriger Lösung, bei der sich neben Carbonat das Trithiocarbonat,  $\text{CS}_3^{2-}$



bildet. Der erste Schritt der Reaktion besteht in der Addition eines Hydroxid-Anions an das Schwefelkohlenstoffmolekül, wobei sich das Hydrogen-dithiocarbonat-Ion bildet.

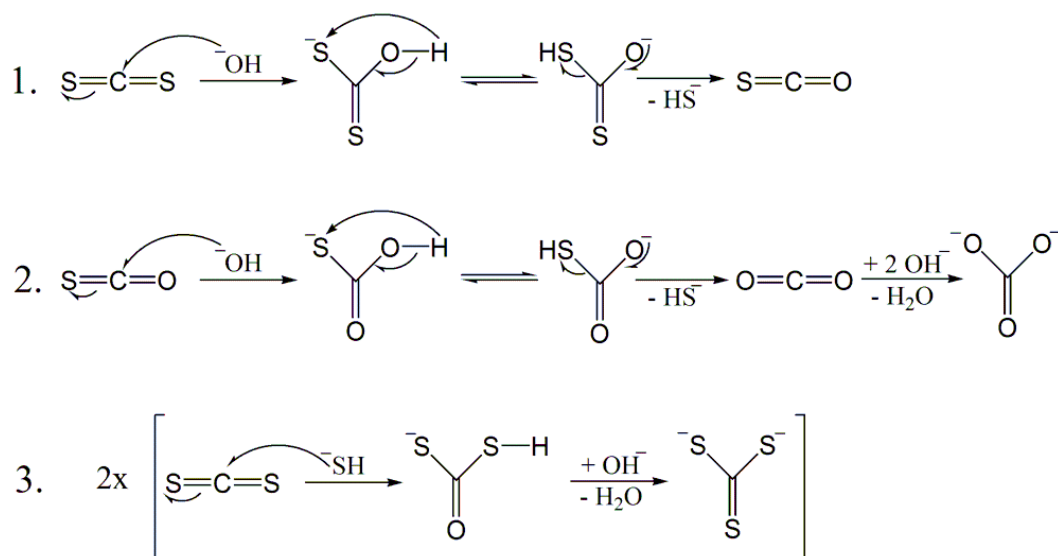


Abb. 1.3: Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Hydroxyl-Ionen zu Trithiocarbonat.

Die so gebildeten Dithiocarbonate lassen sich durch Reaktion mit Alkoholen als Xanthogenate ( $\text{CS}_2\text{OR}^-$ ) in der Reaktionslösung nachweisen.<sup>[11]</sup> Der weitere Verlauf der Reaktion ist vergleichbar mit der Hydrolyse des Schwefelkohlenstoffs<sup>[12]</sup> und kann wie in Abbildung 1.3 beschrieben werden. Neben Sulfiden, Hydroxiden und Alkoholen können an  $\text{CS}_2$  in auch Amide oder Ammoniak addiert werden und es bilden sich Dithiocarbamate der Formel  $\text{CS}_2\text{NR}_2^-$ . Die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit flüssigem Ammoniak bildet zunächst Ammoniumdithiocarbamat,  $\text{NH}_4\text{CS}_2\text{NH}_2$ , welches unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung schnell zum Ammoniumthiocyanat,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , zerfällt.

Die Tendenz des Schwefelkohlenstoffs mit Hydroxylgruppen zu Xanthogenaten zu reagieren, wird bei der industriellen Herstellung von Viskosefasern genutzt. Dazu wird zunächst Zellulose in wässriger Natronlauge zu Natriumzellulose umgesetzt. Diese reagiert im Anschluß mit Schwefelkohlenstoff zum Xanthogenat und bildet die Spinnmasse der Viskose. Diese Masse wird zu Fäden gesponnen und mit Schwefelsäure zu Zellulose und Schwefelkohlenstoff zersetzt. Die so gewonnenen Fasern werden als Viskose bezeichnet.

Das Trithiocarbonat-Anion kann aufgrund seiner Lewis-basischen Eigenschaft als Komplexligand dienen. So sind seit über 100 Jahren Verbindungen wie  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  oder  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$  bekannt. Bis heute sind jedoch nur sehr wenige Salze der Trithiokohlensäure mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert worden. *Krebs* et al. führten erste Untersuchungen an  $\text{BaCS}_3$  durch, die jedoch aufgrund der starken Verzwillingung der Kristalle kein eindeutiges Ergebnis lieferten.<sup>[13]</sup>

Die erste Strukturaufklärung gelang *McKee* et al. 1967 mit der Bestimmung der Kristallstruktur von Bis(tetraphenylarsonium)bis(trithiocarbonato)niccolat(II).<sup>[14]</sup> Weni-

ge Jahre später konnten von *Philippot* und *Lindquist* die Strukturen der wasserhaltigen Trithiocarbonate  $K_2CS_3 \cdot H_2O$  und  $Cs_2CS_3 \cdot H_2O$  aufgeklärt werden.<sup>[15, 16]</sup>

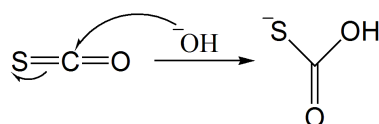
*Müller* et al. konnten vier homoleptische Thiocarbonato-Komplexe sowie einen Zink-Perthiocarbonato-Komplex mit großen, organischen Kationen isolieren<sup>[17]</sup> und anhand von Einkristallen strukturell charakterisieren. Bei den Thiocarbonato-Komplexen handelte es sich um die beiden isotypen Verbindungen  $(PPh_4)_3[Sb(CS_3)_3]$  und  $(PPh_4)_3[Bi(CS_3)_3]$ , sowie  $(PPh_4)_2[Sn(CS_3)_2]$  und  $(PPh_4)_3[As(CS_3)_3]$ .

Bei der Umsetzung von  $K_2CS_3$  mit Tetraphenylarsoniumchlorid in wässriger Lösung erhielt *Müller* bei Anwesenheit von Luftsauerstoff eine Substanz, die das Perthiodicarbonat-Anion,  $C_2S_6^{2-}$ , als Oxidationsprodukt des Trithiocarbonats enthielt.

Von *Hofmann* und *Höchtlen* wurden schon 1903 Kupfer(I)trithiocarbonate der Summenformel  $KCuCS_3$ ,  $NH_4CuCS_3$  sowie  $Cu_2CS_3 \cdot 2 KCN \cdot 2 H_2O$  beschrieben. Erst in den 1970er Jahren gelang es *Gattow* und *Voigt*, die Gitterkonstanten der Elementarzellen des Kalium-, Ammonium- sowie des  $\alpha$ -Rubidiumkupfer(I)trithiocarbonates zu bestimmen.<sup>[18]</sup> Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang ihnen außerdem die Darstellung weiterer Thiocarbonate, die sie als  $\beta$ -RbCuCS<sub>3</sub>,  $\alpha$ -CsCuCS<sub>3</sub>,  $\beta$ -CsCuCS<sub>3</sub> bezeichneten.

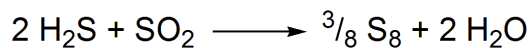
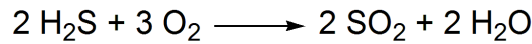
Das bisher einzige wasserfreie Thiocarbonat eines Alkalimetalls konnte 1993 von *Henseler* und *Jansen* in Form von Einkristallen präpariert und charakterisiert werden. Das  $\beta$ -Na<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> erhält man durch Umsetzung von Na<sub>2</sub>S mit CS<sub>2</sub> in Gegenwart katalytischer Mengen Ethanol innerhalb von 10 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C. Es bildet orangefarbene, stark hygroskopische Kristalle.<sup>[19]</sup>

Neben den Tri- und Dithiocarbonaten ist auch das Monothiocarbonat bekannt. Es bildet sich bei der Hydrolyse von Carbonylsulfid, COS, welches seinerseits ein Hydrolyseprodukt des Schwefelkohlenstoffs ist:



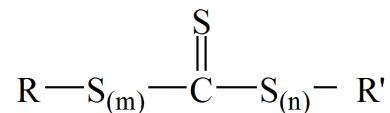
Carbonylsulfid ist die bei weitem häufigste in der Atmosphäre vertretene Schwefelverbindung ( $1,3 \text{ mg/m}^3$ )<sup>[20]</sup>. Sie wird zum einen bei Vulkanausbrüchen oder heißen Quellen freigesetzt, zum anderen als Fäulnisprodukt von Pflanzen emittiert.

Etwa ein Drittel des atmosphärischen Carbonylsulfids ist antropogenen Ursprungs und zum Teil ein Nebenprodukt der industriellen Entschwefelung von Erdöl. Die organischen Schwefelverbindungen werden mit Wasserstoff behandelt und das entstandene Schwefelwasserstoffgas dem Claus-Prozess zugeführt. Bei diesem Verfahren wird zunächst ein Teil des Schwefelwasserstoffgases mit Luftsauerstoff zu Schwefeldioxid verbrannt. Im Anschluß wird dieses wieder mit H<sub>2</sub>S zu Schwefel und Wasser umgesetzt:



Verunreinigungen des Gases mit Kohlendioxid führen bei diesem Verfahren auch zu den Produkten Carbonylsulfid (COS) und Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>), die aus dem Prozess entfernt und zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S hydrolysiert werden.

Aufgrund der Tendenz der Trithiocarbonate, sich in Sulfid und den giftigen Schwefelkohlenstoff zu zersetzen, können Lösungen von Alkali- und Erdalkalimetallthiocarbonaten in der Landwirtschaft als Nematozide eingesetzt werden. Zur Regulierung des CS<sub>2</sub>-Dampfdrucks werden den Lösungen geringe Mengen an Basen und Sulfiden oder Polysulfiden zugesetzt.<sup>[21]</sup> Organische Ester der Thiocarbonate wurden wegen ihrer pflanzenschädigenden Wirkung in den 1950er und 1960er Jahren als Herbizide eingesetzt. Diese Substanzen können mit der allgemeinen Formel



beschrieben werden, wobei R und R' Alkyl- oder Aryl-Reste darstellen.<sup>[22, 23]</sup> Die Länge der Schwefelketten (m, n) kann zwischen eins und drei variieren. Thiocarbonsäureester kommen heutzutage jedoch, wahrscheinlich aufgrund ihrer unspezifischen Wirkung, nicht mehr oder nur noch in vermindertem Umfang als Herbizide zur Anwendung.

Eine breite Anwendung finden diese Ester in der Trennung von Metallerzen durch Flotation. Einer wässrigen Suspension von feingemahlenem Erz werden dazu Zusätze wie Tenside, pH-Regulatoren und Schaumstabilisatoren zugesetzt und von unten Luft in die Suspension eingeblasen. Werden sogenannte „Sammler“ beigemischt, die an hydrophoben Bestandteilen (wie den Metallerzpartikeln) der Suspension haften, so schwimmen diese mit dem sich bildenden Schaum auf und können abgeschöpft werden. Die Verwendung organischer Ester der Trithiocarbonate als Sammler hat sich für die Abtrennung molybdänhaltiger Erze wie MoS<sub>2</sub> oder PbMoO<sub>4</sub> als effektiv erwiesen. Die Flotation anderer, zum Beispiel kupfer- und eisenhaltiger Bestandteile, wird dadurch effektiv unterdrückt.<sup>[24, 25]</sup>

Eine weitere Einsatzmöglichkeit thiocarbonathaltiger Verbindungen ist die Abtrennung von Nickel und Vanadium aus Erdöl. Ein hoher Gehalt an diesen Metallen vergiftet im Prozess des „cracking“, bei dem große organische Moleküle in kurzkettige Kohlenwasserstoffe gespalten werden, die Oberfläche der verwendeten Katalysatoren. Dieser Umstand führt oft zu einer vermehrten Abscheidung von Kohlenstoff und einer Inhibierung der Katalysatoroberfläche. Aus diesem Grund müssen diese Metalle zuvor aus dem Öl entfernt werden. Dafür eignen sich Lösungsmittel, die die Metalle komplexieren, sich aber nicht im Öl lösen wie  $\gamma$ -Butyrolacton, Ethylencarbonat oder auch Ethylentriithiocarbonat.<sup>[26]</sup>

Im Gegensatz zu den Thiocarbonaten ist das sauerstoffanaloge Carbonat in der Natur nahezu ubiquitär vertreten und kommt in gelöster Form in der Hydrosphäre und in fester Form in der Lithosphäre vor. Man findet es beispielsweise in Form der Erdalkalicarbonate Calcit, Aragonit oder Vaterit ( $\text{CaCO}_3$ ), Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) oder Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Ebenso sind in der Natur viele Übergangsmetallcarbonate vertreten. Dazu gehören Rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ ), Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) und der seltenere Smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ).

Obwohl das freie Anion der Kohlensäure in neutraler wie alkalischer Lösung sehr stabil ist, ist seine Lebensdauer in saurer Lösung nur sehr kurz. Wird Kohlendioxid in Wasser gelöst, so liegt der Anteil des mit dem Wasser reagierenden  $\text{CO}_2$  bei Normaldruck und -temperatur bei nur 0,2 %  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Das Anion der Kohlensäure ist für alle Säugetiere von essentieller Bedeutung, da mithilfe des Carbonat-Hydrogencarbonat-Puffers der pH-Wert des Blutes nahezu konstant gehalten wird. Auch in dieser Hinsicht unterscheidet sich das Anion von seinem Schwefelanalogen, das in Wasser nur sehr schwer löslich und im Gegensatz zum Carbonat sehr stabil ist.

Die im Vergleich zu den natürlich vorkommenden Carbonaten geringe Anzahl bisher charakterisierter Trithiocarbonate, machen diese Verbindungsklasse zu einem interessanten Thema. Die meisten wasserfreien Metalltrithiocarbonat-Salze sind in Wasser sehr schwer löslich und bilden bei der Darstellung aus diesem Grund oft amorphe Festkörper. Dieser Umstand und die Tendenz zur Bildung des Metallsulfids bieten eine Herausforderung bei der Synthese und Analyse dieser Substanzen.

## 1.1 Ziel der Arbeit

Ziele dieser Arbeit sind die Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen, die das Trithiocarbonat als Anion enthalten. Das Hauptaugenmerk liegt zunächst in der Aufklärung der Kristallstrukturen der Kupfer(I)trithiocarbonate sowie den schon früh beschriebenen Thiocarbonato-Komplexen der Übergangsmetalle, insbesondere des Nickels, Platins und Zinks. Weiterhin sollen neue weitere Thiocarbonate der Übergangsmetalle dargestellt und deren Strukturen und Eigenschaften analysiert und interpretiert werden. Da diese Verbindungen im Allgemeinen aus Ammoniaklösungen dargestellt werden, ist der Einfluß der Konzentration des Ammoniaks auf das Koordinationsverhalten des Anions von besonderem Interesse.

Obwohl die Thiocarbonate der Hauptgruppenelemente Thallium und Barium zu den stabilsten Salzen der Trithiokohlensäure gehören<sup>[27]</sup>, sind deren Kristallstrukturen bisher nicht bekannt. Weitere Aufschlüsse über die Eigenschaften und die Strukturen dieser Verbindungen sollen ebenfalls Ziel dieser Arbeit sein.

## 2. EXPERIMENTELLER TEIL

### 2.1 Analytische Methoden

#### 2.1.1 Induced Coupled Plasma - Optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES)

Zur chemischen Analyse wurden Substanzproben zunächst mit Königswasser im Mikrowellenofen aufgeschlossen und die Lösung mit Hilfe eines ICP-OES IRIS Advantage der Firma Thermo Jarrel Ash Corporation vermessen. Dabei wird die Probenlösung fein zerstäubt und in ein Argonplasma mit Temperaturen von ca. 10000 K eingeblasen. Die Aufspaltung des Emissionsspektrums erfolgt durch eine Échelleoptik, die Detektion der Intensitäten mit Hilfe eines CID-Halbleiter-Detektors. Der Messbereich erstreckt sich dabei von 165 bis 900 nm. Da jedes Element ein spezifisches Emissionsspektrum aufweist und die Emissionsintensität proportional zur Probenmenge ist, kann mit Hilfe geeigneter Standardlösungen die Zusammensetzung der Probe mit großer Genauigkeit ermittelt werden. Die Messung von Elementen, die bei der vorliegenden Temperatur nahezu vollständig ionisiert vorliegen (z.B. Alkalimetalle, Halogene) ist hierbei nicht möglich.

#### 2.1.2 Röntgenbeugung an Pulverproben

Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen wurden mit dem Zweikreis-Transmissions-Diffraktometer D8-ADVANCE der Firma BRUKER mit Germanium-Monochromator und  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Als Detektoren dienten ortsempfindliche, bewegliche Proportionalitätszähler (position sensitive detector, PSD). Alle Proben wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ( $d = 0,1 - 0,3 \text{ mm}$ ) in den Röntgenstrahl gebracht. Der erfasste Winkelbereich  $2\theta$  bzw. die Auflösung variierte von Probe zu Probe. Die Visualisierung der Daten erfolgt mit dem Programmpaket *WinXPow*<sup>[28]</sup>. Bekannte kristalline Substanzen konnten mit Hilfe der Datenbanken JCPDS<sup>[29]</sup> bzw. ICSD<sup>[30]</sup> identifiziert werden.

#### *Strukturlösung aus Pulverbeugungsdiagrammen*

Zur Bestimmung der Atompositionen aus Röntgenpulverbeugungsdaten wurden die gemessenen Pulverdiffraktogramme zunächst mit Hilfe eines externen Yttrium(III)oxid-Standards winkelnkorrigiert. Im Anschluss wurden die Reflexe mit Hilfe des Programmpaketes *WinXPow* indiziert und die gewonnenen Zellparameter verfeinert. Ein plausibles

Strukturmodell lieferte, nach Vorgabe einiger Startparameter wie Zellmaße, atomare Minimalabstände und Optimierungsgeschwindigkeit, das Programm *ENDEAVOUR*<sup>[31, 32]</sup>. Die Grundlage der Modellrechnungen beruht dabei auf einer Monte-Carlo-Simulation (Simulated Annealing), bei der zunächst die vorgegebenen Atome rein zufällig in der Elementarzelle verteilt und anschließend verschoben werden, um ein globales Minimum der Differenzfunktion der berechneten mit den gemessenen Reflexpositionen und -intensitäten des Pulverdiffraktogramms zu erlangen. Das aus der Struktur errechnete und das beobachtete Pulverdiffraktogramm wurden durch Minimierung der Fehlerquadratsumme (nach H. Rietveld<sup>[33, 34]</sup>) mit dem Programmpaket *GSAS* (*General Structure Analysis System*<sup>[35]</sup>) angeglichen.

### 2.1.3 Röntgenbeugung an Einkristallen

Zur Bestimmung der Zellparameter ausgewählter Einkristalle und der Aufnahme von Beugungsintensitäten wurde ein Röntgen-Vierkreisdiffraktometer  $\kappa$ -CCD der Firma Bruker-Nonius unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda=0.70930$  ) verwendet. Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgte mit einem CCD-Flächendetektor ( $\varnothing = 95$  mm). Die ermittelten Daten wurden mit den Programmen SHELXS<sup>[36]</sup> und SHELXL<sup>[37]</sup> innerhalb der Benutzeroberfläche WINGX<sup>[38]</sup> ausgewertet. Die grafische Interpretation der Kristallstrukturen wurde mit Hilfe des Programms DIAMOND<sup>[39]</sup> durchgeführt. Zur Berechnung anharmonischer Auslenkungsparameter wurde das Programm JANA2006 verwendet.<sup>[40]</sup> Die Darstellung der Elektronendichteisoflächen bzw. der Wahrscheinlichkeitsdichte (j.p.d.f) erfolgte mit dem Programm VESTA.<sup>[41]</sup>

### 2.1.4 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Zur chemischen Analyse wurden EDX-Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop DSM 940 (Fa. Zeiss) durchgeführt. Die Bildgebung wird dabei durch rückgestreute Elektronen (BSE = *back scattered electrons*) oder Sekundärelektronen ermöglicht. Die Proben wurden dazu im Schutzgashandschuhkasten auf einem Aluminiumträger (d=12 mm) mit leitfähiger Graphit-Klebefolie befestigt. Zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung wurden die Substanzen vor der Messung mit Gold bedampft (Sputtermodul 11430, Fa. SPI Supplies). Die Beschleunigungsspannung lag bei den Untersuchungen bei 25 kV, wobei bevorzugt an frischen Bruchkanten von Kristallen der Substanz gemessen wurde, um eine Messung der möglicherweise kontaminierten Oberfläche zu vermeiden. Die von der Probe ausgehende charakteristische Röntgenstrahlung wurde in dem System PV9800 (Fa. Edax) von einem lithiumgedrifteten Siliciumhalbleiter detektiert. Aus der Röntgenintensität lassen sich nach Integration, Berücksichtigung des Untergrunds und Korrekturrechnungen sowohl qualitative als auch quantitative elementanalytische Daten gewinnen.

### 2.1.5 Leistungskompensierte Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Lage und Enthalpie von Phasenübergängen wurde mit Hilfe des DSC 204 F1 Phoenix der Firma Netzsch bestimmt. Die Messung erfolgte in kalt verschweißten Aluminiumtiegel oder vergoldeten Stahltiegeln, die zur quantitativen Bestimmung der Phasenübergangsenergien mit der Probe genau abgewogen wurden. Ein Referenztiegel wurde während der Messung auf der gleichen Temperatur gehalten wie der Proben Tiegel. Die Messgröße ist bei dieser Methode die elektrische Leistung, die benötigt wird, um kalorische Effekte im Proben Tiegel zu kompensieren.

### 2.1.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### *Ramanspektroskopie*

Die zuvor anhand des Pulverdiffraktogramms auf Phasenreinheit überprüften Substanzen wurden in Rückstreuanordnung mit dem FT-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker gemessen. Als Quelle diente ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Die Bestimmung der Raman-Streuintensitäten der feingepulverten Proben erfolgte in zugeschmolzenen Kapillaren durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium-Detektor.

#### *Infrarotspektroskopie*

Die Messungen wurden am FT-IR-Spektrometer IFS 113v der Firma Bruker vorgenommen. Dazu werden 1 - 2 mg der Analysensubstanz mit 500 mg Kaliumbromid verrieben und zu Presslingen von 13 mm Durchmesser mit einer Belastung von 10 t komprimiert. Luftempfindliche Proben konnten im Schutzgashandschuhkasten präpariert werden.

### 2.1.7 UV/vis/NIR-Spektroskopie

Die Messungen von Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich des ultravioletten, sichtbaren und nahen Infrarotlichts wurden an einem Einkristall-Spektralphotometer CARY 17 durchgeführt, das an der Research School of Chemistry (Canberra, Australien) entwickelt wurde. Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe, als Detektor für den UV/vis-Bereich ( $12000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde ein Photomultiplier verwendet. Zur Messung im nahen Infrarot ( $6000 - 16000 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde ein Germanium-Halbleiterdetektor eingesetzt, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Mit Hilfe eines eingebauten Polarisationsfilters waren hierbei sowohl Messungen bei horizontaler als auch vertikaler Polarisation des eingestrahlten Lichts möglich. Da das Spektrometer nach dem Einstrahl-Prinzip arbeitet, war für jede Messung eine Basislinienmessung ohne Probe notwendig.



## 2.2 Allgemeine Präparationsbedingungen

### *Schutzgas-Handschuhkasten*

Soweit nicht näher angegeben, wurden alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsstabilen Proben in verschließbaren Rundkolben oder Erlenmeyerkolben durchgeführt. Die Handhabung luft- und wasserempfindlicher Substanzen erfolgte in einem Schutzgashandschuhkasten (Labmaster 130, Fa. M. Braun, Garching) oder im stetigen Argongegenstrom. Die Argonatmosphäre des Handschuhkastens wurde durch Umwälzung über einen Kupferkatalysator und Molekularsieb von Sauerstoff und Wasser befreit, so dass die mit einem Analysator bestimmten O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Werte immer im Bereich von 1 ppm lagen.

### *Vakuum-Schutzgas-Apparatur*

Alle Arbeiten mit luft- und wasserempfindlichen Substanzen, die außerhalb des Schutzgas-Handschuhkastens durchgeführt wurden, erfolgten an einer Vakuum-Schutzgas-Apparatur. Durch mehrmaliges wechselseitiges Befüllen mit Argon und anschließendem Evakuieren unter Erwärmung wurden die Reaktionsgefäße von Sauerstoff und Wasser, das durch die Reinigung noch an den Gefäßwänden haftete, befreit.

Das Schutzgas Argon wurde zur Reinigung durch vier hintereinander geschaltete Trockentürme geleitet, um es zunächst durch Silicagel, KOH-Plättchen, Molsieb und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> von Wasserresten zu befreien. Um Stickstoffreste und Sauerstoffspuren zu entfernen, wurde der vorgereinigte Gasstrom anschließend durch einen Ofen, der mit Titanschwamm in einem Quarzrohr beschickt war und dauerhaft auf 650° geheizt wurde, geleitet. Mit der angeschlossenen Ölrotationspumpe ließen sich Drücke von bis zu 10<sup>-3</sup> mbar erreichen.

## 2.3 Synthese der Produkte

### 2.3.1 Darstellung von NH<sub>4</sub>CuCS<sub>3</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O

2 g Kupfer(II)chlorid-Dihydrat wurden in 40 ml Ammoniaklösung (33 %) gelöst und mit 5 ml CS<sub>2</sub> versetzt. Dabei konnte ein rascher Farbumschlag der blauen Lösung nach rotbraun beobachtet werden. Nach Zusatz von 1 g Kupferblech kristallisierte bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Tagen das Produkt in trapezförmigen, grün reflektierenden Plättchen auf dem Blech aus. In dünner Schicht waren die Kristalle dunkelrot durchscheinend. Zur weiteren Analyse wurde das Produkt mit einem Skalpell von der Metalloberfläche entfernt und mehrfach zunächst mit Wasser, dann mit Ethanol/Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

### 2.3.2 Darstellung von $KCuCS_3 \cdot 1/2 H_2O$

2 g Kaliumhydroxid wurden in 20 ml Wasser gelöst und mit 1 g Kupfer(II)chlorid-Dihydrat versetzt. Nach Zugabe von 4 ml  $CS_2$  und 1 g Kupferblech kristallisierte das Produkt bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Tagen als trapezförmige, grün reflektierende Plättchen aus.

### 2.3.3 Darstellung von $RbCuCS_3 \cdot 1/2 H_2O$

5 ml Rubidiumhydroxidlösung (25 %) wurden mit 200 mg Kupfer(II)chlorid-Dihydrat versetzt. Nach Zugabe von 1 ml  $CS_2$  und 300 mg Kupferblech kristallisierte das Produkt bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Tagen in trapezförmigen, grün reflektierenden Plättchen auf dem Kupferblech aus.

### 2.3.4 Darstellung von $CsCuCS_3 \cdot 1/3 H_2O$

1 g Caesiumhydroxid wurden in 5 ml Wasser gelöst und mit 200 mg Kupfer(II)chlorid-Dihydrat versetzt. Nach Zugabe von 1 ml  $CS_2$  und 300 mg Kupferblech fiel das Produkt bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Tagen in Form von nadelförmigen, grün-blau schimmernden Kristallen an.

### 2.3.5 Darstellung von $K_2[Cu_2(CN)_2CS_3] \cdot 2 H_2O$

700 mg Ammoniumkupfer(I)trithiocarbonat-semihydrat wurden mit 900 mg Kaliumcyanid in 2 ml Wasser gelöst. Die tiefrote Lösung wurde filtriert und im Anschluss bis zum Auftreten einer dunklen, bleibenden Trübung mit Ethanol versetzt. Nach vierwöchigem stehen bei 0 °C kristallisierte das Produkt in Form von plättchenförmigen, tiefdunkelgrünen, rot durchscheinenden Kristallen.

### 2.3.6 Darstellung von $NH_4Cu(CS_2NH_2)_2$

100 mg Kupfer(II)chlorid-Dihydrat wurden mit 25 ml N,N-Dimethylformamid, 10 ml  $CS_2$  und 10 ml Ammoniakwasser (33 %) versetzt. Eine Stück Kupferblech wird hinzugegeben. Nach zwei Wochen bildete sich bei gelegentlichem Luftzutritt das Produkt auf dem Blech und auf dem Boden des Reaktionsgefäßes in Form würfelförmiger ( $\varnothing \sim 0,1$  mm), orange-farbener Kristalle. Es konnte außerdem eine Farbaufhellung der zunächst dunkelbraunen Lösung nach orange beobachtet werden. Zur Isolation des Produktes wurden die Kristalle entweder mit einem Skalpell vom Blech entfernt, oder durch Abdekantieren der Lösung und Waschen des Produktes mit Wasser erhalten. Das Produkt konnte nach Waschen mit Ethanol an Luft getrocknet werden.

### 2.3.7 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$

500 mg Nickel(II)sulfat-Hexahydrat wurden in 40 ml Ammoniakwasser (25 %) gelöst und mit 4 ml  $\text{CS}_2$  versetzt. Dabei erfolgte eine Änderung der Farbe der Lösung von violett nach tiefrot. Das Produkt bildete sich innerhalb weniger Tage in Form von tiefdunkelroten Nadeln. Als Nebenprodukt konnte ein brauner, sehr fein verteilter Niederschlag beobachtet werden, der sich durch mehrmaliges Schlämmen mit Wasser und dekantieren gut entfernen ließ. Zur Isolation wurden die Kristalle mit Ethanol gewaschen und an Luft getrocknet.

### 2.3.8 Darstellung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

50 mg  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  wurden mit 20 ml Ammoniakwasser (25 %) und 4 ml  $\text{CS}_2$  versetzt, wobei sich die Lösung schnell rot färbte. Nach 3 Tagen konnte eine Aufhellung der Farbe der Lösung nach gelb beobachtet werden, während sich das Produkt in Form roter Nadeln am Boden des Reaktionsgefäßes absetzte. Es konnte phasenrein durch Dekantieren, Waschen mit Ethanol und Trocknung an Luft isoliert werden.

### 2.3.9 Darstellung von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$

2 g Zinksulfat-Heptahydrat wurden in 40 ml Ammoniaklösung (25 %) gelöst und mit 3 ml  $\text{CS}_2$  versetzt. Nach 3 Stunden kristallisierte das Produkt in Form gelber, nadeliger Kristalle aus der gelben Lösung aus. Die Isolation des phasenreinen Produktes erfolgte durch Waschen mit Wasser, dann Ethanol und Trocknung an Luft.

### 2.3.10 Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$

200 mg  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden mit 30 ml Ammoniakwasser (25 %) und 4 ml  $\text{CS}_2$  versetzt. Nach 24 Stunden bildete sich das Produkt in Form dunkelgrüner Nadeln. Wurde das Produkt zur Trocknung mit Wasser und Ethanol gewaschen, verwitterten die Kristalle schnell unter Abgabe von Ammoniak.

### 2.3.11 Darstellung von $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$

30 ml Wasser wurden bei Raumtemperatur unter Luftausschluss mit Ammoniak gesättigt und mit 1 g Mangan(II)sulfat-Monohydrat versetzt. Nach Zugabe von 4 ml  $\text{CS}_2$  färbte sich die Lösung rot-orange und das Produkt bildete sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage in Form bis zu mehrerer Millimeter großer Kristalle von dunkelroter Farbe.

### 2.3.12 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$

30 ml Wasser wurden bei 0 °C unter Luftausschluss mit Ammoniak gesättigt und mit 1 g Mangan(II)sulfat-Monohydrat versetzt. Im Anschluss wurden 4 ml  $\text{CS}_2$  zugegeben und

die Lösung wurde mehrere Tage bei 0 °C gelagert. Im Verlauf der Reaktion färbt sich die Lösung rot-orange. Das Produkt fällt in Form rosafarbener, an Luft sehr oxidationsempfindlicher Kristalle an.

### 2.3.13 Darstellung von $MnS(NH_3)$

30 ml dest. Wasser wurden bei 0 °C unter Luftausschluss mit Ammoniak gesättigt und mit 1 g Mangan(II)sulfat-Monohydrat versetzt. Im Anschluss wurden 4 ml  $CS_2$  zugegeben und die Lösung wurde einen Monat bei 0 °C gelagert. Das gebildete  $[Mn(NH_3)_6]-[Mn(NH_3)_5H_2O](CS_3)_2 \cdot 2 NH_3$  wurde einen weiteren Monat bei Raumtemperatur in der Lösung gelagert. Das Produkt bildet sich in Form orangefarbener, nadeliger Kristalle. Als Nebenprodukt konnte ein grüner Niederschlag von amorphem MnS beobachtet werden.

### 2.3.14 Darstellung von $ZnS(NH_3)$

1 g Zinksulfat-Heptahydrat wurde in 30 ml einer gesättigten Ammoniaklösung (33%) gelöst und bei 0 °C mit 4 ml  $CS_2$  versetzt. Im Anschluss wurde die gelbe Lösung bei 0 °C über sechs Monate gelagert. Das Produkt fiel in Form eines farblosen Pulvers an und kann durch Filtration und mehrmaliges Waschen mit Wasser, dann mit Ethanol isoliert werden.

### 2.3.15 Darstellung von $Tl_2CS_3$

500 mg Natriumtrithiocarbonat wurden in 10 ml Wasser gelöst und das Produkt mit einem Überschuss an Thallium(I)nitratlösung versetzt. Der orangefarbene, sehr schwer lösliche Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser, zuletzt mit Ethanol gewaschen und im dynamischen Vakuum 24 h getrocknet.

### 2.3.16 Darstellung von $(NH_4)_2CS_3 \cdot 2 NH_3$

20 ml Wasser wurden bei Raumtemperatur mit Ammoniak gesättigt und mit 3 ml  $CS_2$  versetzt. Man ließ das Gemisch eine Stunde reagieren, wobei sich die Lösung orange färbte, und kühlte auf 0 °C ab. Nach wenigen Stunden kristallisierte das orangefarbene Produkt in z.T. millimetergroßen, würfelförmigen Kristallen aus. Das Produkt war bei Raumtemperatur nicht stabil und zersetzte sich schon bei Berührung.

## 2.4 Chemikalien

Tab. 2.1: Liste der verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien und der jeweiligen Anbieter

---

Schwefelkohlenstoff	Acros Organics
Kupfer(II)chlorid-Dihydrat	Merck
Kupfer	Sigma-Aldrich
Natriumethanolat	Fluka
Diethylether	Grüssing
Platin (Blech)	Sigma-Aldrich
Kaliumdisulfit	Riedel-de-Haën
Ammoniakwasser (25 %)	Grüssing
Palladium (Pulver)	Sigma-Aldrich
Ammoniak	Praxair
Kaliumhydroxid	Riedel-de-Haën
Rubidiumhydroxid	Acros Organics
Cäsiumhydroxid	Alfa Aesar
Kaliumcyanid	Merck
N,N-Dimethylformamid	Fisher Scientific
Mangan(II)sulfat-Monohydrat	Merck
Zinksulfat-Heptahydrat	Merck
Thallium(I)nitrat	Fluka
Nickel(II)sulfat-Hexahydrat	Fluka
Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat	Merck
Schwefelwasserstoff	Praxair

---

## 2.5 Synthese der Edukte

### 2.5.1 Darstellung konzentrierter Ammoniaklösungen

Zur Darstellung hochkonzentrierter, sauerstofffreier Ammoniaklösungen wurden jeweils 50 ml Wasser in einer Umkehrfritte vorgelegt und von unten mit Ammoniak bis zur Sättigung durchströmt. Im Anschluss wurde die Lösung ohne weiteren Luftkontakt in einen Seit-hahnkolben überführt, in dem weitere Edukte vorgelegt werden konnten (siehe Abb. 2.1).

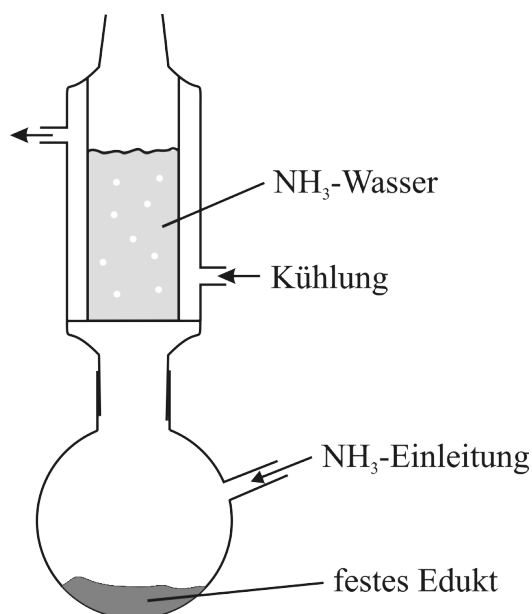


Abb. 2.1: Skizze der  $\text{NH}_3$ -Einleitungsapparatur

### 2.5.2 Darstellung von $\text{CuCl}$

10 g Kupfer(II)chlorid wurden in 100 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumsulfit in 50 ml Wasser versetzt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde im Argonstrom gefiltert und mit entgastem Wasser, dann mit Diethylether gewaschen und im dynamischen Vakuum getrocknet.

### 2.5.3 Darstellung von $\text{Na}_2\text{CS}_3$

Die Darstellung von Natriumtrithiocarbonat erfolgt in Anlehnung an die Methode nach Yeoman.<sup>[4]</sup> 100 ml einer 21 %igen Lösung von Natriumethanolat in Ethanol wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und unter Luftausschluss mit einem leichten Überschuss an Schwefelkohlenstoff versetzt. Es wurde wasserfreier Diethylether zugegeben bis eine leichte Trübung der Lösung auftrat. Es wurde auf 0 °C gekühlt, der lachsfarbene Niederschlag mit Ether gewaschen und filtert. Alle Arbeiten erfolgten unter Ausschluss von Luft.

#### 2.5.4 Darstellung von $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$

200 mg Platinblech wurden in Königswasser gelöst und die Salpetersäure durch mehrmaliges Einengen und Wiederaufnehmen in Salzsäure (37 %) verkocht. Man reduzierte mit einem geringen Überschuss an Kaliumdisulfit und versetzte die Lösung solange mit Ammoniakwasser (25 %) bis ein grüner Niederschlag ausfiel („Magnus“-Salz). Man ließ absitzen, dekantierte und wusch den Niederschlag mehrmals mit Wasser.

#### 2.5.5 Darstellung von $Pd(NH_3)_2Cl_2$

200 mg Palladiumpulver wurden in Königswasser gelöst und die Salpetersäure durch mehrfaches Einengen mit Salzsäure (konz.) abgeraucht. Die tiefbraune Lösung wurde abgekühlt, auf 50 ml verdünnt und solange mit Ammoniakwasser (25 %) versetzt, bis sich der rosa ausfallende Niederschlag wieder auflöste. Im Anschluss wurde die Lösung auf ein Volumen von ca. 10 ml eingengt und nach Abkühlen mit Salzsäure (37 %) versetzt. Das Produkt konnte als gelbe Fällung durch Filtration und zweimaliges Waschen mit je 5 ml Eiswasser isoliert werden.

### 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1 Struktur und Eigenschaften der Kupfer(I)thiocarbonate

Kupfersalze des Trithiocarbonats wurden bereits 1897 von *Hofmann* erstmals erwähnt. Er erhielt bei der Umsetzung einer konzentrierten, stark salzsauren Kupfer(I)chloridlösung mit Ammoniakwasser und Zugabe von Schwefelkohlenstoff nach einigen Tagen grüne Kristalle, die er wie folgt beschrieb: „Dicke, zu Drusen vereinte, völlig undurchsichtige Täfelchen von trapezoiden Umrissen, deren käfergrüner, metallischer Glanz nur wenig hinter dem der Fuchsinkristalle zurücksteht“.<sup>[42]</sup> *Hofmann* identifizierte die Substanz zunächst als das Kupfer(II)salz „CS<sub>3</sub>CuNH<sub>3</sub>“. Nachdem in Zusammenarbeit mit *Höchtlen* 1903 die Darstellung des „CS<sub>3</sub>CuK“ gelang, wurde die Summenformel zu „CS<sub>3</sub>CuNH<sub>4</sub>“ korrigiert.<sup>[43]</sup> Im Rahmen ihrer Untersuchungen stellten *Hofmann* und *Höchtlen* fest, dass sich das Ammoniumsalz in einer wässrigen Kaliumcyanidlösung mit tieferer Farbe löst. Bei Verringerung der Löslichkeit durch Zusatz von Ethanol kristallisiert eine Verbindung der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> · 2 KCN · 2 H<sub>2</sub>O aus. Sie bezeichneten diese aufgrund ihres metallischen Glanzes und des starken Pleochroismus als „eine der schönsten Verbindungen der anorganischen Chemie“.

*Seidel* und *Petzold* untersuchten 1969 den Magnetismus des NH<sub>4</sub>CuCS<sub>3</sub> und stellten einen Diamagnetismus mit einer für Kupfer(I)-Verbindungen typischen Grammsuszeptibilität von  $\chi_g = -0,32 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  fest.<sup>[44]</sup>

Wenige Jahre später führten *Gattow* und *Voigt* schwingungsspektroskopische Untersuchungen und Dichtebestimmungen der oben genannten Kupfer(I)trithiocarbonate durch und bestimmten deren Raumgruppen und Gitterkonstanten. Zusätzlich fanden sie ein weiteres, zum Kalium- bzw. Ammoniumkupfer(I)trithiocarbonat analoges „ $\alpha$ -RbCuCS<sub>3</sub>“ sowie ein ebenfalls in Form grüner Kristalle anfallendes „ $\alpha$ -CsCuCS<sub>3</sub>“<sup>[18]</sup>. Dabei vermuteten sie aufgrund der identischen Raumgruppe sowie vergleichbarer Gitterkonstanten eine Isotypie der ersten drei Verbindungen. Aus der Dichtebestimmung folgerten sie, dass „ $\alpha$ -CsCuCS<sub>3</sub>“ eine andere Struktur haben müsste. Weitere Verbindungen der Kupfer(I)trithiocarbonate konnten von *Müller et al.* mit den komplexen Anionen [Cu(CS<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>n-</sup> des Tetraphenylarsoniums und des Tetraphenylphosphoniums isoliert werden<sup>[45]</sup>.



3.1.1  $MCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  ( $M = NH_4, K, Rb$ )

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, kristallisieren die Kupfer(I)trithiocarbonate  $MCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  mit  $M = (NH_4, K, Rb)$  in grün reflektierenden Plättchen von trapezoider Form. In sehr dünner Schicht erscheinen die Kristalle in der Durchsicht rot. Im Rahmen der Kristallstrukturanalyse konnten alle drei Verbindungen als isotyp identifiziert werden. Aus diesem Grund wird die Struktur im Folgenden exemplarisch anhand des  $KCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  beschrieben. Die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur konnten für alle Verbindungen anhand der Pulverdiffraktogramme (siehe Anhang Abb. 6.12-6.14) verfeinert werden und sind in Tabelle 3.1 angegeben. Wie aus der Tabelle hervorgeht, nehmen die Volumina der Elementarzellen mit den Ionenradien der Kationen in der Reihenfolge  $K^+ < NH_4^+ < Rb^+$  zu.

Tab. 3.1: Aus Pulverdaten verfeinerte Gitterkonstanten der Elementarzellen der Verbindungen  $MCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ )

M	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$NH_4$	10,0915(6)	9,6668(7)	6,0353(4)	588,75(9)
K	10,0225(4)	9,3688(4)	6,0291(2)	566,12(5)
Rb	10,1475(3)	9,6516(3)	6,0629(2)	593,80(4)

*Kristallstruktur*

Für die Kristallstrukturanalyse des  $KCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  wurde ein geeigneter Kristall der Größe  $0,3 \times 0,17 \times 0,05 \text{ mm}^3$  ausgewählt.<sup>[46]</sup> Die Messung der Intensitäten der Beugungsreflexe erfolgte bei 123 K. Die orthorhombische Elementarzelle wurde als primitiv angenommen, da keine systematischen Auslöschungen aufgrund von Zentrierung beobachtet werden konnten. Die Gütewerte der Mittelung über die Reflexintensitäten in den Laueklassen ließen auf eine Symmetrie von  $mmm$  schließen. Aus dem Fehlen der Reflexe  $h0l$  mit  $h + l = 2n + 1$  ergaben sich die möglichen Raumgruppen  $P2_1nm$ ,  $Pmn2_1$  und  $Pmnm$ . Die Strukturlösung in der hochsymmetrischen Raumgruppe  $Pmnm$  blieb erfolglos. Aus diesem Grund wurde für die Lösung die azentrische Raumgruppe  $Pmn2_1$  ausgewählt. Im Verlauf der Strukturverfeinerung konnte die absolute Struktur basierend auf der anomalen Dispersion anhand der Intensitätsunterschiede der Friedel-Paare  $hkl$  und  $\overline{hkl}$  bestimmt werden.

Es zeigte sich, dass die Intensitäten der Reflexe bei Pulvermessungen aufgrund der plättchenförmigen Gestalt der Kristalle und den damit verbundenen Textureffekten von den aus dem Einkristall berechneten Intensitäten abwichen.

Die Elementarzelle von  $KCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  enthält zwei Formeleinheiten. Eines der zwei symmetrieunabhängigen Trithiocarbonat-Anionen in der Struktur koordiniert mit den Schwefelatomen an insgesamt sechs Kupferatome. Die Cu–S-Abstände betragen 2,274, 2,351 und 2,397 Å. Das Anion befindet sich in einer Spiegelebene, die durch die Atome C1 und S1

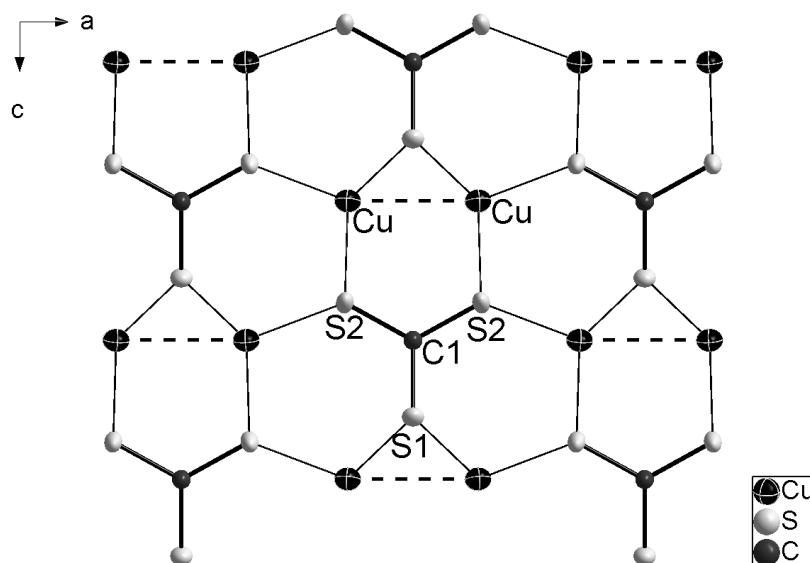


Abb. 3.1: Blick auf eine  ${}^2_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{CS}_3)_4]$ -Schicht in den Strukturen des Typs  $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  aus der kristallografischen  $b$ -Richtung. Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt.

verläuft und hat somit die Lagesymmetrie  $m$ . Die Schwefelatome S2 koordinieren einerseits jeweils von der Seite an eines der in Paaren mit einem Abstand von rund 2,82 Å angeordneten Kupferatome, andererseits verbrücken sie ein weiteres dieser Paare und bilden so einen nahezu planaren fünfgliedrigen Ring ( $-\text{S}2-\text{Cu}-\text{Cu}-\text{S}2-\text{C}$ ). Das Schwefelatom S1 koordiniert an eines der Kupfer-Paare in einer symmetrisch  $\mu_2$ -verbrückenden Position. Auf diese Weise wird ein zweidimensionales Netzwerk leicht gewellter Schichten ausgebildet, die mit der Niggli-Formel  ${}^2_{\infty}[\text{Cu}_2(\text{CS}_3)_4]$  beschrieben werden können. Jedes Thiocarbonat-Ion in der Schicht ist dabei von vier Kupfer-Paaren umgeben. Dieses Netzwerk ist, isoliert betrachtet, elektrisch neutral (Abb. 3.1). Die verbleibenden Thiocarbonat-Ionen befinden sich mit den Atomen C2 und S4 in der Spiegelebene und verbrücken ebenfalls über S3 die Kupferatome mit einer Cu-S-Distanz von 2,291 Å. Das Schwefelatom S4 wirkt nicht weiter koordinierend und ragt aus der Ebene heraus zwischen die Schichten. Betrachtet man die Koordination der Kupferatome, so läßt sich deren Umgebung auch als leicht verzerrtes Tetraeder beschreiben, bei dem das Zentralteilchen aus der Mitte herausgerückt ist. Die Tetraeder sind über drei Ecken jeweils mit einem weiteren  $\text{CuS}_4$ -Tetraeder verknüpft. Die vierte Ecke wird von einem Schwefelatom des terminal zwischen die Schichten ragenden Thiocarbonats gebildet (Abb. 3.2). Die verbleibenden Kationen und das Kristallwasser sind zwischen den Schichten lokalisiert. Dabei nehmen die Kationen die allgemeine Lage  $4b$  ein, das Sauerstoffatom des Wassermoleküls kann auf der speziellen Lage  $2a$  lokalisiert werden. Auf diese Weise enthält die Elementarzelle pro Formeleinheit nur ein halbes Wassermolekül. Der Struktur mit der Summenformel  $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  kommt somit die

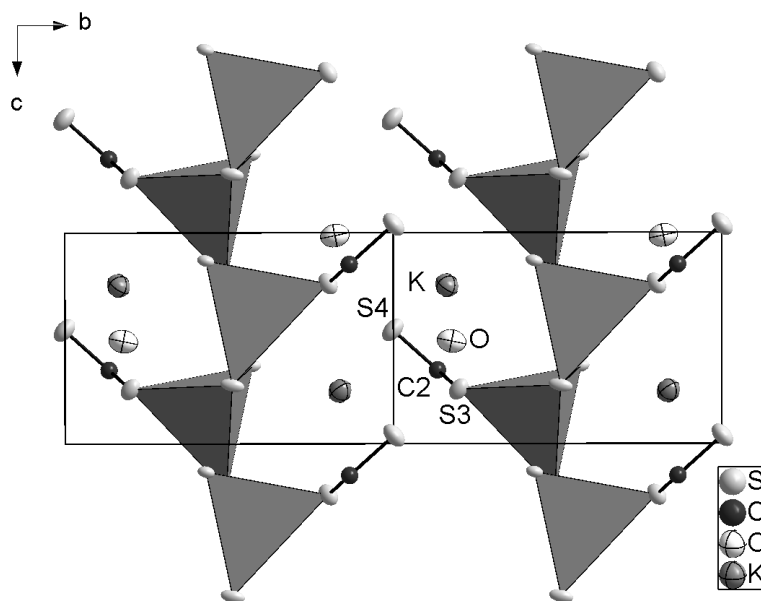


Abb. 3.2: Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  stellvertretend für den Verbindungstyp  $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Blick auf die Elementarzelle aus der kristallografischen  $a$ -Richtung. Die unmittelbare Umgebung der Kupferatome ist in Form von Tetraedern illustriert. Die Schwingungsellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Niggli-Formel  $\text{M}_2\text{O}_\infty[\text{Cu}_2(\text{CS}_3)_4(\text{CS}_3)] \cdot \frac{2}{2} \text{H}_2\text{O}$  zu. Die relativ großen anisotropen Auslenkungsparameter des Sauerstoffatoms sprechen für eine hohe Beweglichkeit des Wassermoleküls in der Struktur und sind wahrscheinlich der Grund dafür, dass die Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden konnten.

Ein bemerkenswertes Strukturmerkmal der Verbindungen des Formeltyps  $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ) ist der relativ kurze Cu–Cu-Abstand, der deutlich unterhalb der Distanzen zwischen den anderen Kationen ( $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$ ) liegt. Eine Gegenüberstellung der Kation-Kation-Abstände ist in Tabelle 3.2 gegeben.

Eine Wechselwirkung der Kupfer-Kationen im Sinne einer Elektronenpaarbindung ist hier auszuschließen, da Kupfer(I) mit einer  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration keine ungepaarten Elektronen hat und keine klassischen Metall-Metall-Bindungen bildet. Bindende Wechselwirkungen zwischen  $d^{10}$ -konfigurierten Übergangsmetallen wurden jedoch schon vielfach diskutiert.<sup>[47]</sup> So findet man beispielsweise in vielen ternären Silber(I)oxiden und -sulfiden wie  $\text{SrAg}_6\text{O}_4$  oder  $\text{AgSbS}_2$  ausgedehnte Ketten oder Netzwerke aus  $\text{Ag}^+$ -Ionen, in denen der Ag–Ag-Abstand deutlich unterhalb des Abstandes in elementarem Silber liegt (2,89 Å).

Auch für Kupferverbindungen findet man vielfach sehr kurze Metall-Metall-Abstände. Beispielsweise liegt im  $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$  der Cu–Cu-Abstand bei 2,403 Å und unterschreitet damit den in elementarem Kupfer vorliegenden (2,54 Å) schon um mehr als 0,1 Å.<sup>[48]</sup> Die kürzeste bisher gefundene Cu–Cu-Distanz, die den Metallradius des Kupfers um 0,2 Å

Tab. 3.2: Kürzeste Abstände der Kupferatome in den Verbindungen  $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ).

	Cu–Cu-Abstand / Å	M–M-Abstand / Å
$\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	2,8166(4)	4,560(4)
$\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	2,8246(6)	4,559(2)
$\text{RbCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	2,8226(3)	4,3822(4)

unterschreitet, findet man mit 2,348 Å in einer Komplexverbindung der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_3(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot 0,5 \text{C}_6\text{H}_{14}$ . Hierbei sind drei Cu(I)-Ionen von drei 1,5-Di(p-tolyl)-1,4-pentaazadien-3-id-Liganden koordiniert und bilden eine lineare  $\text{Cu}_3^{3+}$ -Einheit.<sup>[49]</sup>

Vergleicht man den Cu–Cu-Abstand in den hier beschriebenen Kupfer(I)trithiocarbonaten mit dem des elementaren Kupfers, so stellt man fest, dass der Abstand in den Thio-carbonaten um fast 0,3 Å größer ist. Die Wechselwirkung der  $d^{10}$ -Elektronen ist demnach schwach. Dennoch ist eine Wechselwirkung, welche die Paarbildung von  $\text{Cu}^+$ -Ionen möglich macht, bei den hier untersuchten Verbindungen von großem Einfluß für die Ausbildung der Strukturen.

## Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Das Raman-Spektrum (Abb. 3.3) von  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  zeigt scharfe Banden im Bereich von  $100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ . Im IR-Spektrum (Abb. 3.4) sind scharfe Banden in den Bereichen

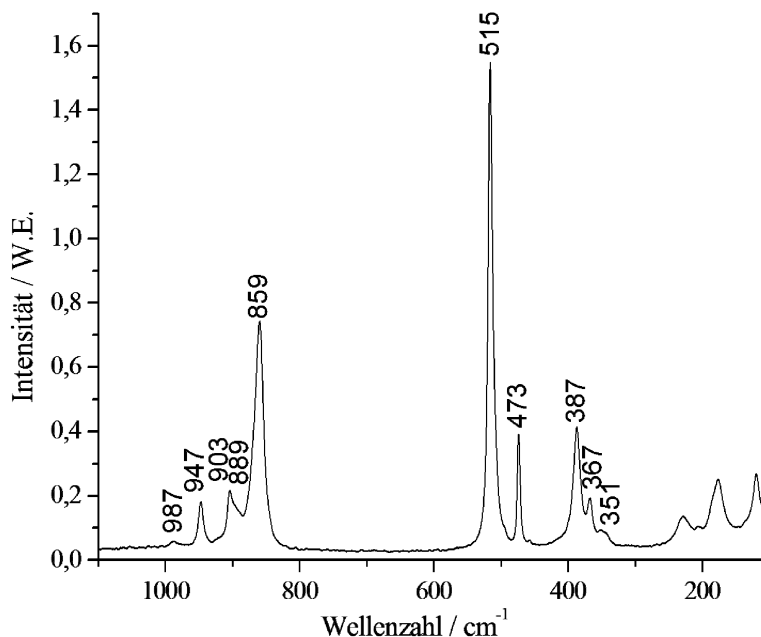


Abb. 3.3: Ramanspektrum von  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von  $100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ .

von  $100\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$  und von  $450\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar, zwischen  $200$  und  $450 \text{ cm}^{-1}$  kann man drei sehr breite Schwingungsbanden erkennen.

Durch die Existenz zweier symmetrieunabhängiger Thiocarbonat-Ionen in der Struktur von  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  gibt es zwei Sätze von  $\text{CS}_3$ -Schwingungsbanden, die den jeweiligen Anionen nur schwer zugeordnet werden können. Durch die Lagesymmetrie der Trithiocarbonat-Ionen im Kristall wird die Symmetrie des freien  $\text{CS}_3^{2-}$  von  $D_{3h}$  zu  $C_s$  erniedrigt. Daraus ergibt sich eine Aufhebung der Entartung der asymmetrischen Valenzschwingung sowie der *in-plane*-Deformationsschwingung, so dass die Schwingungen der Rasse  $E'$  in  $A'$  und  $A$  aufspalten. Dieser Umstand erschwert zusätzlich die genaue Zuordnung der Banden. Die Schwingungsbanden der asymmetrischen Valenzschwingung können in den Bereich von  $859$  bis  $947 \text{ cm}^{-1}$  eingeordnet werden. Als stärkste Bande kann die symmetrische Valenzschwingung bei  $515/516 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden, während bei  $473$  und  $495 \text{ cm}^{-1}$  die *out-of-plane*-Deformationsschwingungen zu erwarten sind. Die *in-plane*-Deformationsschwingungen erstrecken sich über einen Bereich von  $313$  bis  $409 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Auflistung der Schwingungsbanden im Raman- und Infrarot-Spektrum (Abb. 3.4) und deren Zuordnung ist in Tabelle 3.3 angegeben. Bei  $3548$  und  $3482 \text{ cm}^{-1}$  liegen Banden der O-H-Valenzschwingungen und bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  die Schwingungsbanden der Deformationsschwingung des Kristallwassermoleküls. Die Banden unterhalb von  $300 \text{ cm}^{-1}$  liegen im Bereich der Gitterschwingungen und können nicht näher zugeordnet werden.

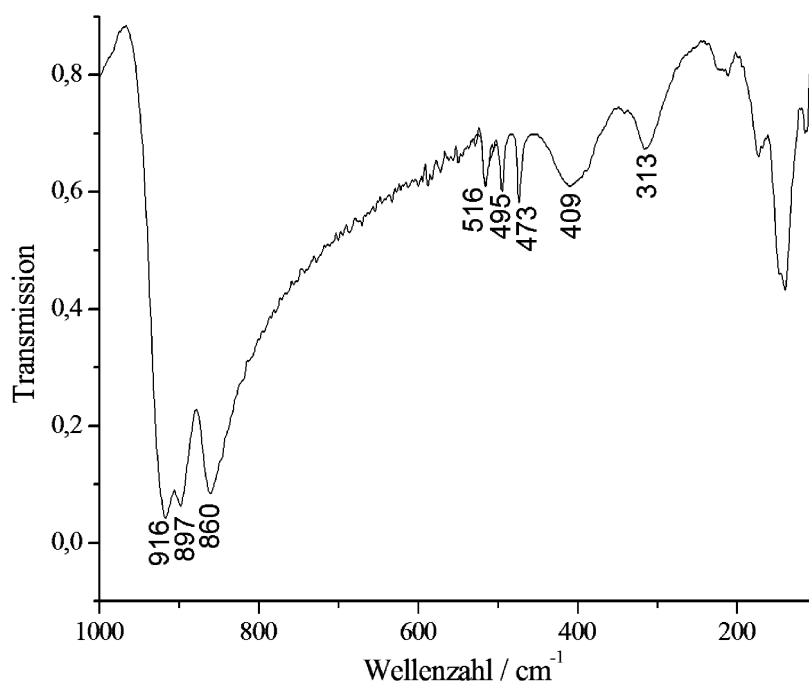


Abb. 3.4: Infrarot-Spektrum von  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von  $100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$

Tab. 3.3: Frequenzen der IR- und Ramanschwingungen von festem  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  mit Zuordnung der Normalschwingungsmoden für das freie  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ion mit der Punktsymmetrie  $D_{3h}$  und der Lagesymmetrie  $C_S$  im Kristallgitter.

IR	Raman / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$D_{3h}$	$C_S$
–	947	$\nu_{asym}$	$E'$	$A'+A''$
916	–	$\nu_{asym}$	$E'$	$A'+A''$
897	903	$\nu_{asym}$	$E'$	$A'+A''$
860	859	$\nu_{asym}$	$E'$	$A'+A''$
516	515	$\nu_{sym}$	$A_1'$	$A'$
495	–	$\delta_{out\ of\ plane}$	$A_2''$	$A'$
473	473	$\delta_{out\ of\ plane}$	$A_2''$	$A'$
409	387	$\delta_{in\ plane}$	$E'$	$A'+A''$
–	367	$\delta_{in\ plane}$	$E'$	$A'+A''$
–	351	$\delta_{in\ plane}$	$E'$	$A'+A''$
313	–	$\delta_{in\ plane}$	$E'$	$A'+A''$

3.1.2  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ 

Die von *Gattow* und *Voigt* beschriebene Verbindung „ $\text{CsCuCS}_3$ “ kann durch Umsetzung einer wässrigen Caesiumhydroxid-Lösung mit Kupfer(II)chlorid, Kupferblech und Schwefelkohlenstoff erhalten werden (s. Kap. 2.3.4). Im Verlauf der Strukturverfeinerung konnte durch Differenzfouriersynthese noch in der Struktur enthaltenes Kristallwasser gefunden werden.

*Kristallstruktur*

$\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in Form blau-grün glänzender, in der Durchsicht roter, nadelförmiger Kristalle. Die Kristallnadeln waren in einer Richtung sehr dünn oder zeigten im Beugungsbild zusätzliche Reflexe, die auf multiple Verwachsungen hinwiesen. Für die Einkristallstrukturanalyse wurde ein Kristall der Größe  $0,5 \times 0,05 \times 0,02 \text{ mm}^3$  ausgewählt und die Intensität der Beugungsreflexe im gekühlten Stickstoffstrom bei 123 K gemessen. Die ermittelten Gitterkonstanten betragen  $a = 6,5682(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 30,2429(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,5469(2) \text{ \AA}$  mit einem monoklinen Winkel von  $123,225(1)^\circ$ . Die Güterwerte der Mittelung über die Intensität der Reflexe in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $2/m$  schließen. Die monokline Elementarzelle wurde als primitiv angenommen, da keine

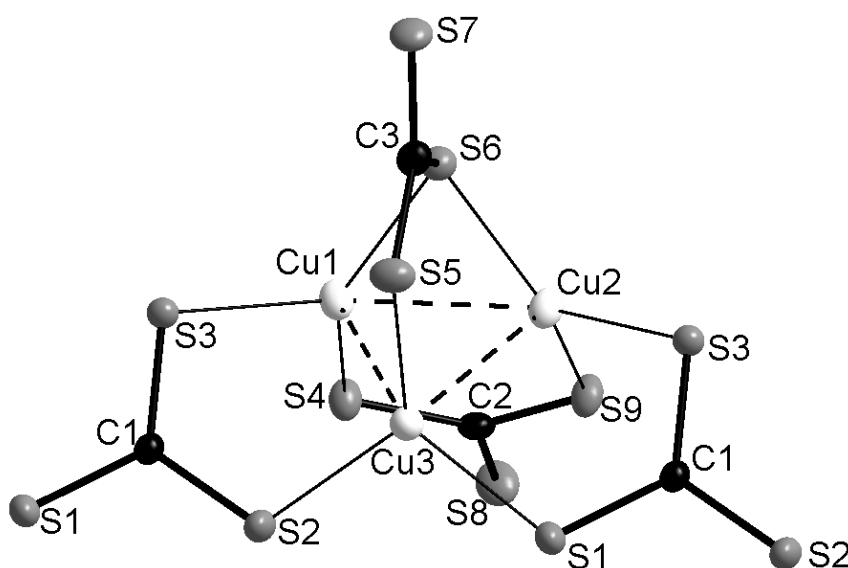


Abb. 3.5: Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . Für die Darstellung der anisotropen Schwingungsellipsoide der Atome wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt.

systematischen Auslöschungen beobachtet werden konnten, die auf eine Zentrierung hinweisen. Mit der Abwesenheit der Reflexe  $0k0$  mit  $k = 2n + 1$  und der Reflexe  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  waren die Auslöschungsbedingungen für eine  $2_1$ -Schraubenachse und eine  $c$ -

Gleitspiegelebene erfüllt. Die sich daraus ergebende Raumgruppe  $P2_1/c$  wurde für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet.

In der Struktur von  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$  bilden die Kupferatome ein Dreieck mit den Kantenlängen 2,822, 2,804 und 2,627 Å. Drei Trithiocarbonat-Anionen koordinieren mit jeweils zwei Schwefelatomen an je eine Seite der Kupfer-Tripel, während ein weiteres senkrecht auf der Ebene zu finden ist, die durch die Kupferatome aufgespannt wird (Abb. 3.5). Die kürzesten Cu–S-Abstände liegen zwischen 2,224(2) und 2,321(2) Å. Zwei der vier Thiocarbonat-Ionen verbrücken die  $\text{Cu}_3^{3+}$ -Einheit zu Strängen, die mit der Niggli-Formel  $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_3(\text{CS}_3)_2(\text{CS}_3)_{\frac{3}{2}}]$  beschrieben werden können (Abb. 3.6). Die zwei terminalen Liganden weisen mit dem nicht koordinierenden Schwefelatom in den Raum zwischen den Strängen. In den Zwischenräumen der Stränge sind außerdem pro  $\text{Cu}_3(\text{CS}_3)_3$ -Formeleinheit drei Caesiumionen sowie zwei Sauerstoffatome der Kristallwassermoleküle lokalisiert (Abb. 3.7), so dass sich die Summenformel zu  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$  ergibt. Die Caesiumionen sind nur

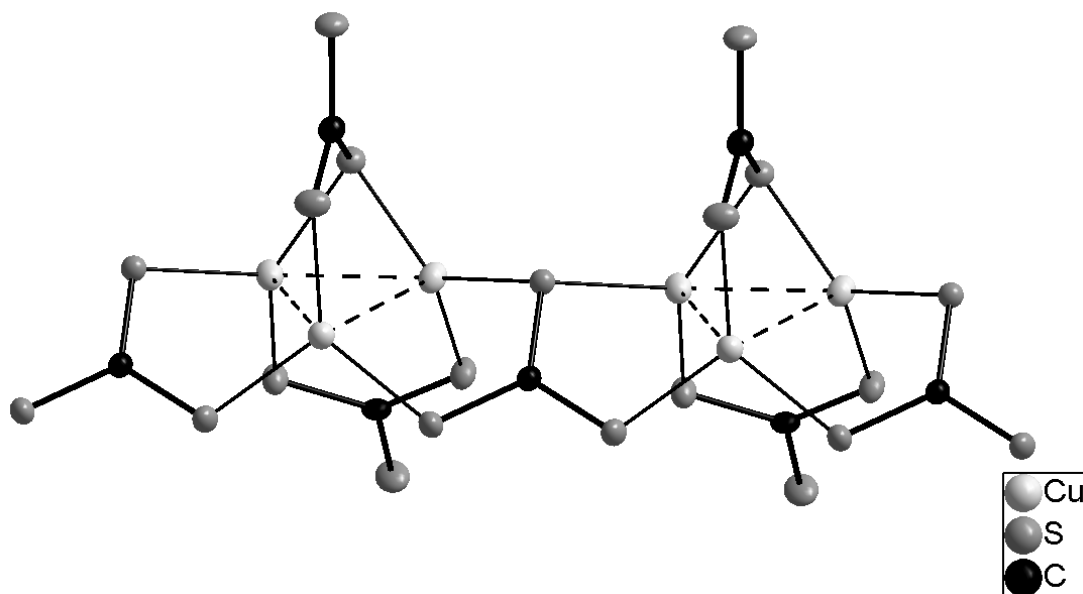


Abb. 3.6: Darstellung eines  $\text{Cu}_3(\text{CS}_3)_4$ -Stranges in der Struktur von  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gewählt.

schwach koordiniert. Die kürzesten Abstände zu Cs(1) werden zu den Schwefelatomen der Thiocarbonat-Ionen ausgebildet und liegen zwischen 3,544(2) und 3,563(3) Å. Die kürzesten Kontakte von Cs(2) und Cs(3) werden zu den Kristallwassermolekülen ausgebildet. Berücksichtigt man Cs–O-Abstände von 2,9 bis 3,7 Å, so bilden die Polyeder um die  $\text{Cs}^+$ -Atome Ketten, die parallel zu den  $\text{Cu}_3(\text{CS}_3)_3$ -Strängen verlaufen.

Der schwache elektrostatische Kontakt der kationischen und anionischen Ketten ist wahrscheinlich der Hauptgrund für die allgemein schlechte Kristallqualität. So konnten auch im Beugungsbild des hier untersuchten Kristalls zusätzliche Reflexe gefunden werden,



die auf eine Zwillingsbildung oder sogar mehrfache Verwachsung hinweisen. Ein weiterer Hinweis dafür ist die hohe Restelektronendichte von  $4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , die jedoch in der Nähe der Caesiumatome lokalisiert ist.

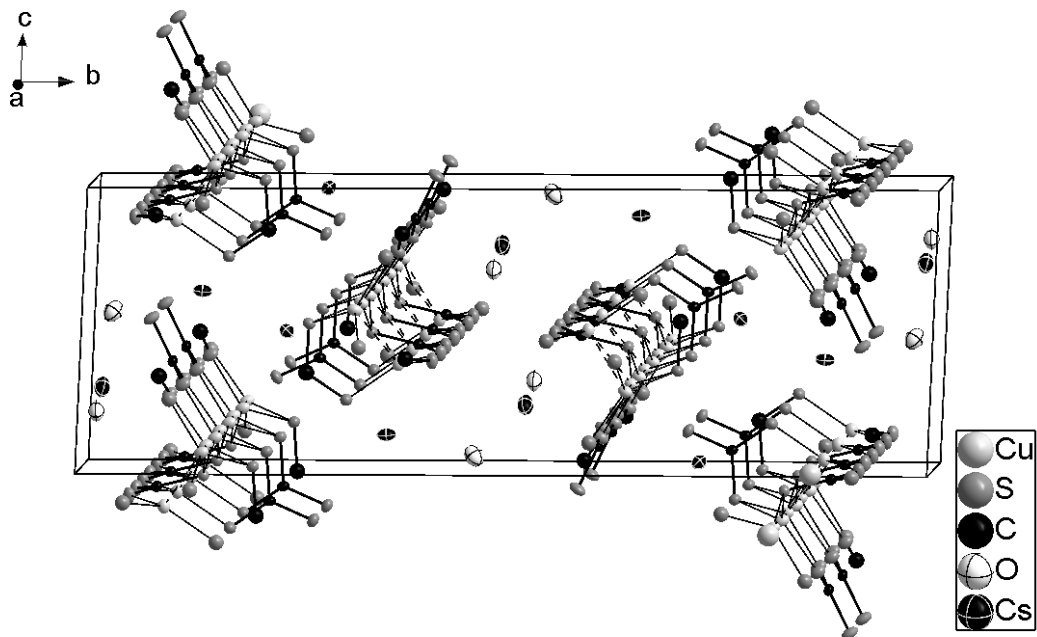


Abb. 3.7: Darstellung der  $\text{Cu}_3(\text{CS}_3)_4$ -Stränge in der Elementarzelle von  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt.

3.1.3  $K_2(Cu_2(CN)_2CS_3) \cdot 2 H_2O$ 

Die von von *Hofmann* und *Höchtlen* als „eine der schönsten Verbindungen der anorganischen Chemie“ bezeichnete Verbindung der Zusammensetzung  $Cu_2CS_3 \cdot 2 KCN \cdot 2 H_2O$  bildet sich bei der Umsetzung von  $NH_4CuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  mit Kaliumcyanid in wässriger Lösung (Darstellung siehe Kap. 2.3.5).

*Kristallstruktur*

Die Verbindung kristallisiert in Form grün reflektierender, rot durchsichtiger und sehr dünner Plättchen. Aufgrund starker Verwachsungen, wurde ein sehr kleiner Kristall der Größe  $0,1 \times 0,04 \times 0,004 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Zusätzliche Reflexe im Beugungsbild gaben Hinweis darauf, dass es sich auch bei dieser Probe nicht um einen Einkristall handelte. Es konnte jedoch kein Zwillingsgesetz gefunden werden.

Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Elementarzelle wurden als  $a = 10,232(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 18,937(2) \text{ \AA}$  und  $c = 11,549(1) \text{ \AA}$  ermittelt. Die Güterwerte der Mittelung der Reflexintensitäten in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $mmm$  schließen. Da keine systematischen Auslöschungen beobachtet werden konnten, die auf Zentrierungen hinweisen, wurde die Elementarzelle als primitiv angenommen. Das Fehlen der Reflexe  $0kl$  und  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  ließ auf  $c$ -Gleitspiegelebenen senkrecht zu den kristallografischen  $a$ - und  $b$ -Achsen schließen. Aus der Abwesenheit der Reflexe  $hk0$  mit  $h + k = 2n + 1$  waren die Auslöschungsbedingungen für eine  $n$ -Gleitspiegelebene senkrecht zur  $c$ -Achse erfüllt. Für die Strukturlösung und -verfeinerung wurde die sich daraus ergebende Raumgruppe  $Pccn$  gewählt.

Die asymmetrische Einheit der Struktur von  $K_2(Cu_2(CN)_2CS_3) \cdot 2 H_2O$  enthält zwei sym-

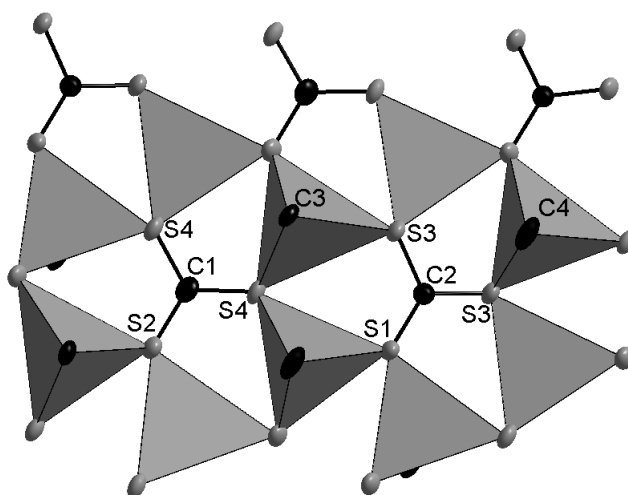


Abb. 3.8: Ausschnitt aus einer Schicht in der Struktur von  $K_2(Cu_2(CN)_2CS_3) \cdot 2 H_2O$ . Die Koordinationspolyeder um die Kupferatome sind grau gezeichnet. Zur Darstellung der anisotropen Schwingungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % gewählt.

metrieunabhängige Kupferatome, die verzerrt tetraedrisch von drei Schwefelatomen der Trithiocarbonat-Anionen und einem Kohlenstoffatom des Cyanid-Ions umgeben sind. Die Cu–S-Abstände liegen zwischen 2,31 und 2,39 Å, während die Cu–C-Distanzen 1,94(1) und 1,91(1) Å betragen. Die Tetraeder sind an jeder Ecke, die von einem S-Atom gebildet wird, mit einem weiteren Tetraeder verknüpft, so dass Schichten ausgebildet werden (Abb. 3.8). Diese haben einen minimalen Abstand von 3,47(2) Å voneinander, der zwischen den Stickstoffatomen der Cyanid-Gruppen liegt. Die Niggli-Formel zur Beschreibung der Schichten lautet  $\infty [Cu(CN)(CS_3)_{3/6}]$ . Da die Cyanid-Ionen in jeder Schicht in dieselbe Richtung weisen, ist jede der Schichten, isoliert betrachtet, polar. Durch die zentrosymmetrische Raumgruppe sind die benachbarten Schichten jedoch gegensinnig angeordnet, so dass die gesamte Struktur unpolar ist.

Zwischen den Schichten befinden sich die zwei zum Ladungsausgleich benötigten Kaliumkationen und zwei Wassermoleküle (Abb. 3.9). Die Kohlenstoffatome der zwei symme-

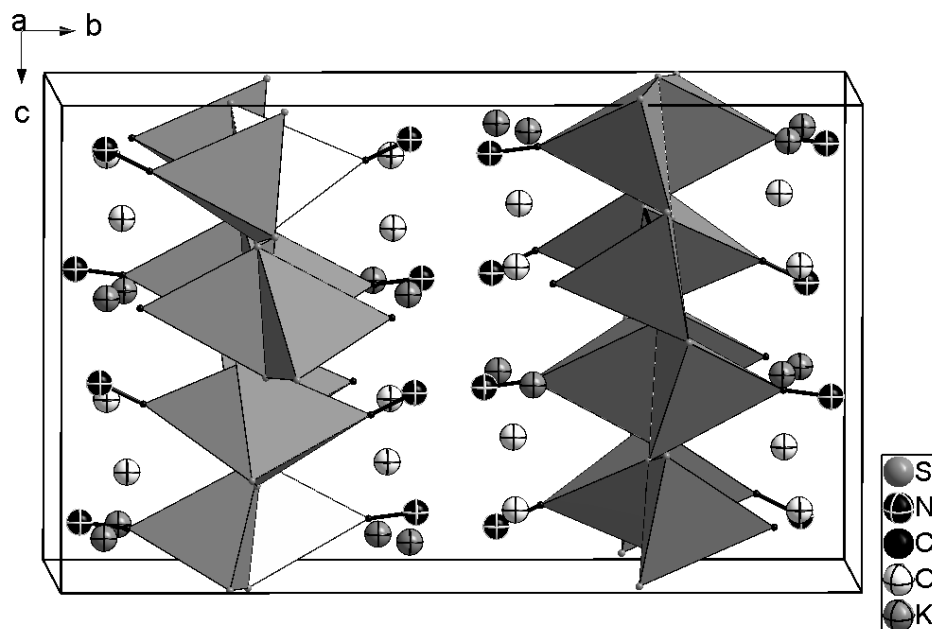


Abb. 3.9: Elementarzelle von  $K_2(Cu_2(CN)_2CS_3) \cdot 2 H_2O$ . Die Koordinationspolyeder um die Kupferatome sind grau gezeichnet. Zur Darstellung der Atome wurde ein willkürlicher Radius von 0,3 Å festgelegt.

trieunabhängigen Thiocarbonat-Anionen in der Struktur von  $K_2(Cu_2(CN)_2CS_3) \cdot 2 H_2O$  befinden sich auf den speziellen *Wyckoff*-Lagen  $4d$  und  $4c$ . Damit sind beide Anionen auf zweizähligen Achsen lokalisiert, wodurch die Symmetrie des  $CS_3^{2-}$  von  $D_{3h}$  nach  $C_2$  erniedrigt wird. Die zweizählige Achse bedingt die strikte Planarität der  $CS_3$ -Gruppen. Betrachtet man die C–S-Bindungslängen innerhalb der Thiocarbonat-Anionen, so stellt man fest, dass sich diese für eine der beiden unabhängigen  $CS_3$ -Gruppen trotz sehr ähnlicher Koordination der Schwefelatome scheinbar stark voneinander unterscheiden. Man findet

für ein  $\text{CS}_3^{2-}$  C–S-Abstände von 1,73(1) und 1,70(2) Å, die im Rahmen der Standardabweichungen gleich sind. Im Falle des zweiten Thiocarbonat-Moleküls liegen jedoch Bindungslängen von 1,75(1) und 1,65(2) Å vor. Die Interpretation dieser Diskrepanz fällt allerdings schwer, weil die Standardabweichungen der C–S-Abstände hier aufgrund der durch die Verzwilligung bedingte schlechten Qualität der Strukturbestimmung groß sind.

3.1.4  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ 

Eine Verbindung der Summenformel  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  bildet sich in würfelförmigen, orangefarbenen Kristallen direkt auf dem bei der Synthese (Darstellung s. Kap. 2.3.6) verwendeten Kupferblech und ist an Luft für mehrere Stunden unverändert haltbar.

*Kristallstruktur*

Für die Strukturanalyse wurde ein Kristall der Größe  $0,06 \times 0,06 \times 0,07 \text{ mm}^3$  ausgewählt und die Intensität der Beugungsreflexe bei 110 K im gekühlten Stickstoffstrom gemessen. Die ermittelten Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle betragen  $a = 6,5396(3) \text{ \AA}$  und  $c = 5,4751(2) \text{ \AA}$ . Die Güterwerte der Mittelung über die Reflexintensitäten in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $4/mmm$  schließen. Da keine systematischen Auslöschungen aufgrund von Zentrierung oder Translationsoperatoren beobachtet werden konnten, standen die Raumgruppen  $P4$ ,  $P\bar{4}$ ,  $P4/m$ ,  $P422$ ,  $P4mm$ ,  $P\bar{4}2m$ ,  $P\bar{4}m2$  und  $P4/mmm$  zur Auswahl. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde zunächst in der Raumgruppe  $P\bar{4}$  durchgeführt. Nicht berücksichtigte Symmetrieelemente konnten im Anschluß mit Hilfe des Programms *KPLOT*<sup>[50]</sup> gefunden und damit die Raumgruppe zu  $P\bar{4}m2$  bestimmt werden. Die absolute Struktur wurde durch die Effekte der anomalen Dispersion anhand der Intensitätsunterschiede der Friedel-Paare  $hkl$  und  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  ermittelt.

In der Struktur von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  sind die Kupferatome von vier Schwefelatomen je

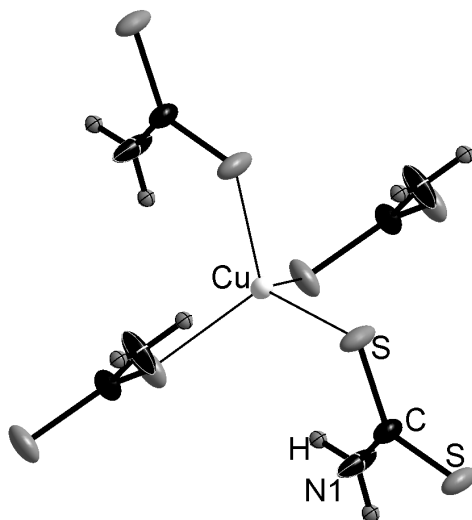


Abb. 3.10: Koordination der Cu-Atome in  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . Die S–H-Wasserstoffbrücken sind gestrichelt dargestellt. Schwingungsellipsoide der Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

eines Dithiocarbamat-Anions im Abstand von  $2,316(1) \text{ \AA}$  in Form eines Tetraeders umgeben (Abb. 3.10). Die maximale Symmetrie  $T_d$  dieser Baugruppe ist im Kristall zu  $D_{2d}$  erniedrigt, welche sich in einer Verzerrung der Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  auf  $113,623(2)$

und  $101,453(1)^\circ$  zeigt. Da die zentralen  $\text{CuS}_4$ -Tetraeder alle in dieselbe Richtung weisen, ergibt sich die Polarität der Gesamtstruktur. Die Tetraeder sind über die Thiocarbamat-Ionen zu Schichten verknüpft, welche nur durch relativ schwache S–H-Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind (Abb. 3.11 links). Der Aufbau der Schichten kann demzufolge auch mit der Niggli-Formel  $\frac{1}{\infty}[\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_{\frac{4}{2}}]$  beschrieben werden. Die H-Brücken werden zwischen den Schwefelatomen in der einen Schicht und den H-Atomen der Amidgruppe des Carbamats in der nächsten Schicht ausgebildet. Der S–H-Abstand beträgt  $2,83(7) \text{ \AA}$  und ist damit im Rahmen der Standardabweichung genauso groß wie der S–H-Abstand innerhalb eines isolierten Thiocarbamat-Anions. Die Lage der netzwerkbildenden

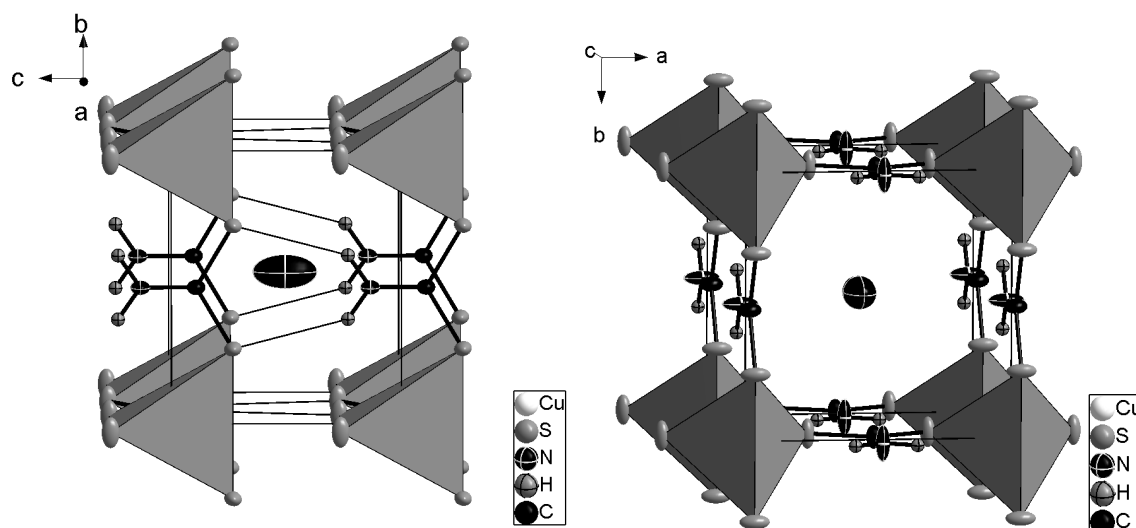


Abb. 3.11: Blick auf die Elementarzelle von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  aus der kristallografischen  $a$ - (links) und  $b$ -Richtung (rechts). Schwingungsellipsoide der Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % illustriert.

Atome auf nur vier Flächen der Elementarzelle führt zu einer kanalartigen Struktur, die einem weiteren Atom oder kleinen Molekül im Zentrum des Kanals Translationsfreiheit in einer Richtung läßt (Abb. 3.11). Die Elektronendichte auf dieser Position mit der Lagesymmetrie  $\bar{4}m2$  kann als Sauerstoff- oder Stickstoffatom eines Wassermoleküls oder Ammonium-Kations verfeinert werden. Die Beweglichkeit kann man zum einen an den großen anisotropen Auslenkungsparametern erkennen, zum anderen kann im Zentrum des Kanals noch eine deutlich erhöhte Restelektronendichte festgestellt werden, die sich keinem zusätzlichen Atom zuordnen läßt. In Abbildung 3.12 ist die Elektronendichte nach dem Entfernen des Ammonium-Stickstoffatoms aus der Liste der verfeinerten Atome im Zentrum der Zelle gezeigt. Die Elektronendichte erstreckt sich entlang der kristallografischen  $c$ -Achse und zeigt einen deutlich anharmonischen Verlauf (Abb. 3.12).

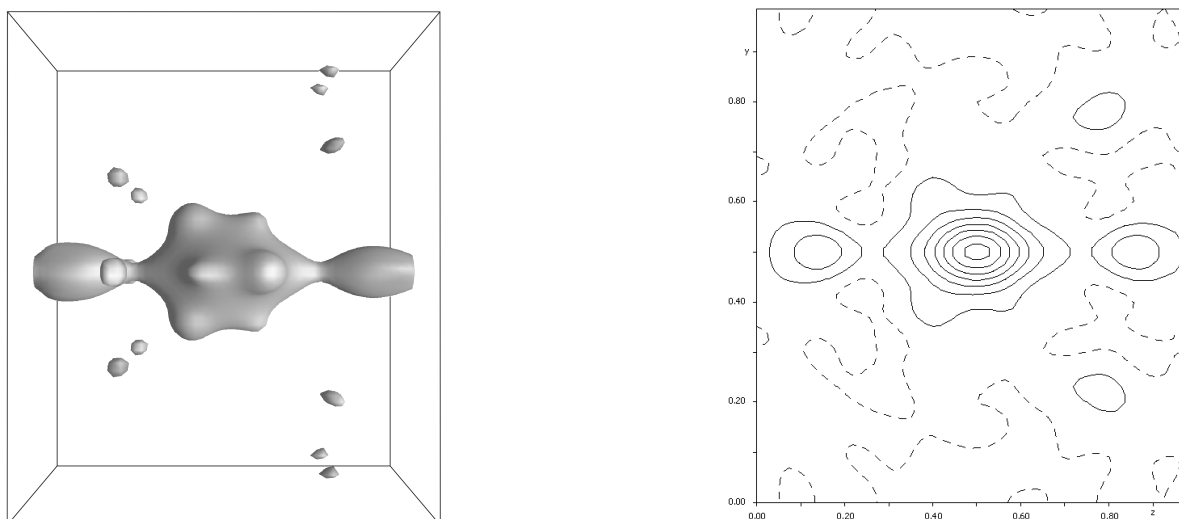


Abb. 3.12: links: Blick auf die Elementarzelle von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  aus der kristallografischen  $a$ -Richtung (rechts). In grau dargestellt ist die Isofläche einer Elektronendichte von  $0,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

rechts: Differenzfourierkarte der Region um die Position von N2 nach Entfernung dieses Atoms aus der Liste der verfeinerten Atome. Eine Konturlinie entspricht  $0,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , gestrichelte Linien entsprechen negativen Werten.

In der Differenzfourierkarte sind nach der Verfeinerung des N2-Atoms mit der Annahme eines harmonischen Schwingungspotentials zwei positive Maxima erkennbar, die auf eine Splitlage hindeuten. Die Verfeinerung als Splitlage mit harmonischen anisotropen Auslenkungsparametern war jedoch nicht sinnvoll möglich. Aus diesem Grund wurde die Elektronendichte durch anharmonische Auslenkungsparameter angepasst, was zu einer deutlichen Verringerung der Restelektronendichte um die Position von N2 führte (Abb. 3.13).

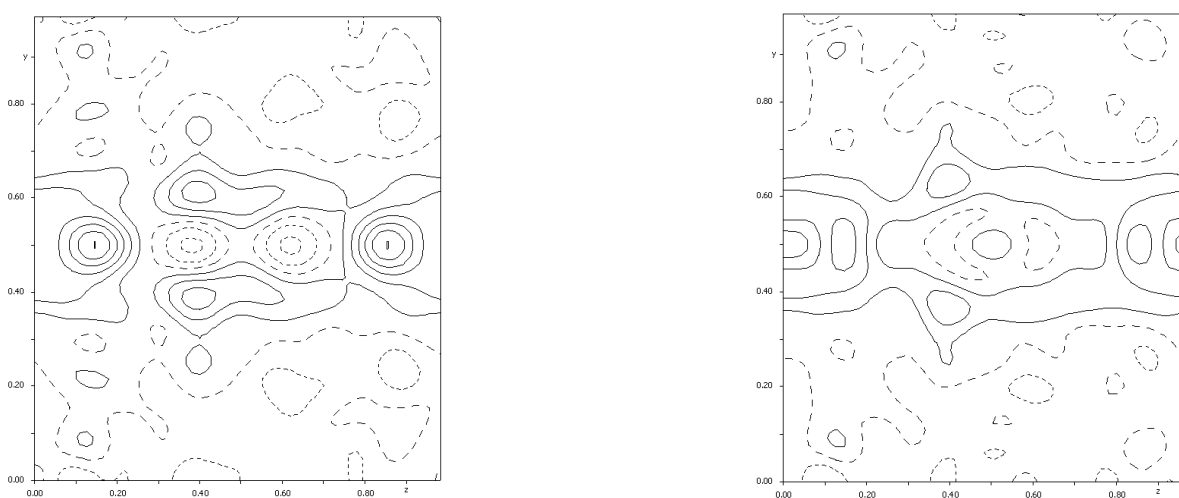


Abb. 3.13: Differenzfourierkarte der Region um N2 nach Verfeinerung mit harmonischen (links) und anharmonischen (rechts) Auslenkungsparametern. Eine Konturlinie entspricht  $0,25 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , gestrichelte Linien entsprechen negativen Werten.

Zur Beschreibung von nicht-harmonischen Effekten hat sich die Gram-Charlier-Erweiterung des Temperaturfaktors bewährt.<sup>[51, 52]</sup> Aus diesen Temperaturfaktoren kann die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (*joint probability density function*) j.p.d.f. der Atome abgeleitet werden. Die j.p.d.f. dient dann zur Visualisierung der Auslenkung in Form von 3D-Isoflächen. Durch die Anwendung von anharmonischen Auslenkungsparametern dritter Ordnung kann die Elektronendichteverteilung des N2-Atoms in der Struktur von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  gut beschrieben werden (Abb. 3.14). Die Parameter der Verfeinerung sind im Anhang (Tab. 6.19) angegeben.

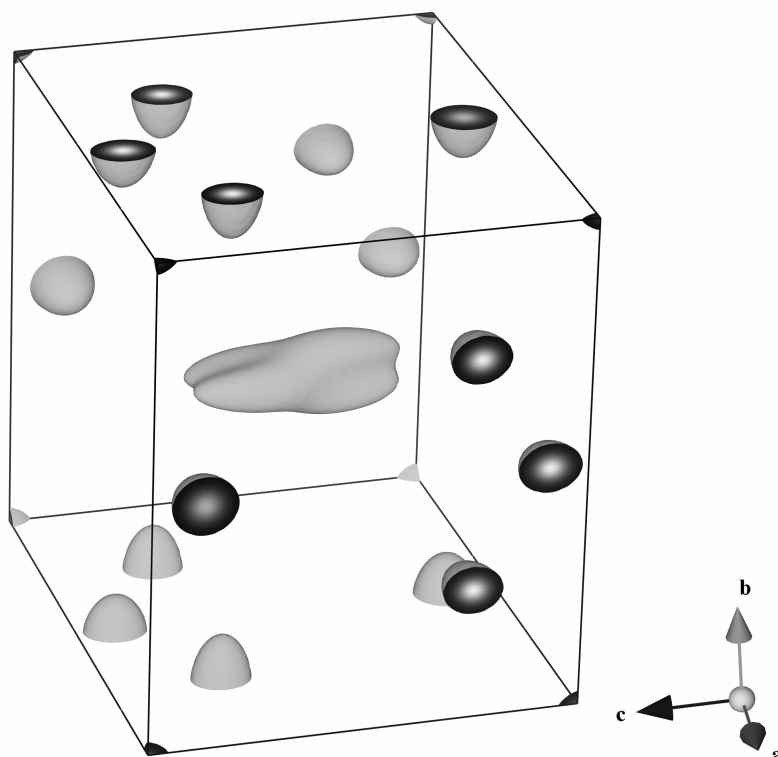


Abb. 3.14: Darstellung der Elementarzelle von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . Die Atome sind mit harmonischen und für das N-Atom des zentral angeordneten  $\text{NH}_4^+$ -Ions mit anharmonischen Auslenkungen durch Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte-Isoflächen (j.p.d.f.) repräsentiert.

Die Frage nach der Ladung der Kupfer-Ionen kann anhand der Strukturdaten aus der Röntgenbeugung zunächst nicht eindeutig beantwortet werden. Leider konnten die Wasserstoffatome des sich im Zentrum der Elementarzellen befindenden Atoms nicht eindeutig zugeordnet werden. Damit besteht die Möglichkeit, dass es sich zum einen um ein Wassermolekül handelt und die negative Ladung des Thiocarbamats durch zweiwertiges Kupfer ausgeglichen wird. Zum anderen könnte hier ein Ammonium-Ion neben einwertigem Kupfer vorliegen.

Einen ersten Hinweis könnte der Cu–S-Abstand, der mit  $2,316(1)$  Å im Bereich der Cu(I)–S-Bindungslänge in  $\text{NaCuTiS}_3$ <sup>[53]</sup> liegt, geben. Auch in dieser Struktur sind die Kupfer(I)-



Ionen von Schwefel in Form eines leicht verzerrten Tetraeders in einer Distanz von 2,247(2) bis 2,412(3) Å umgeben. Vergleicht man allerdings mit Kupfer(II)sulfid<sup>[54]</sup>, so muß man feststellen, dass sich die Cu–S-Abstände der tetraedrisch koordinierten Kupferatome nicht signifikant von denen in  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  unterscheiden. Eine endgültige Aussage über die Oxidationsstufe des Kupfers kann beispielsweise durch den spektroskopischen Nachweis des Ammonium-Ions oder durch die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften gemacht werden.

#### *Schwingungsspektroskopische Untersuchungen*

Um Aufschluß über die Natur der im Zentrum der Elementarzelle gefundenen Elektronendichte zu erhalten, wurde ein Infrarot-Spektrum von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  aufgenommen. Die Aufnahme von vergleichenden Ramanspektren war aufgrund der Instabilität der Probe im Laserstrahl nicht möglich. Im Bereich von 500 bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  sind scharfe Schwingungsbanden zu sehen, während zwischen  $3200$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$  zwei breite Banden erkennbar sind (Abb. 3.15). Die N–H-Deformationsschwingungen der Thiocarbamat-Gruppe sind

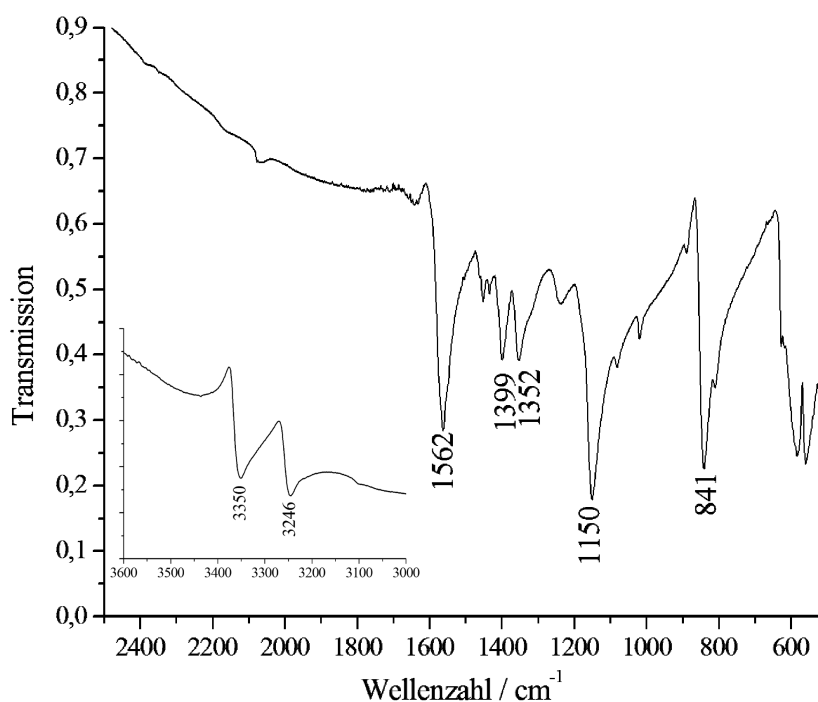


Abb. 3.15: IR-Spektrum von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  im Bereich von  $500$ - $2500\text{ cm}^{-1}$  und von  $3000$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ .

bei  $1150$  ("N–H-rocking") und  $1562\text{ cm}^{-1}$  (N–H-Amid II-Biegeschwingung<sup>[55]</sup>) zu finden, während die Bande bei  $1399\text{ cm}^{-1}$  der C–N-Streckschwingung zuzuordnen ist. Die Banden bei  $3246$  und  $3350\text{ cm}^{-1}$  liegen im Bereich der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Eine Auflistung der hier zugeordneten Banden ist in Tabelle 3.4 angegeben.

Tab. 3.4: Ausgewählte Frequenzen der IR-Schwingungen von festem  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ .

IR	Raman / $\text{cm}^{-1}$
1150	$\delta(\text{NH}_2)$ (rocking)
1399	$\nu(\text{CN})$
1562	$\delta(\text{NH}_2)$ (Amid II)
3246	$\nu_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$
3350	$\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$

Schwingungsbanden der Valenz- ( $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) oder Deformationsschwingungen ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[56, 57]</sup> eines Hydratwassermoleküls konnten nicht gefunden werden. Die Schwingungsbanden des Ammonium-Ions liegen im Bereich von  $3000\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$  und werden möglicherweise durch die asymmetrische Valenzschwingung der Amid-Gruppe überlagert. Es ist also keine endgültige Entscheidung über das Vorliegen von  $\text{NH}_4$ -Ionen oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen möglich und somit kann auf der Basis des Schwingungsspektrums die Oxidationsstufe der Kupferionen nicht eindeutig bestimmt werden.

#### *Magnetische Messung*

Eine weitere Möglichkeit, die Oxidationsstufe des Kupfers zu ermitteln ist die Messung des magnetischen Verhaltens einer Probe der Verbindung. So wird für Cu(I) rein diamagnetisches Verhalten erwartet, für das Vorliegen von Cu(II) jedoch paramagnetisches Verhalten mit einem *spin-only*-Moment von 1,73 Bohrschen Magnetonen entsprechend einem ungepaarten Elektron pro Cu(II)-Ion.

Zur Bestimmung der Oxidationsstufe der Kupferionen in  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  wurden magnetische Messungen einer festen Probe durchgeführt. Die Messung erfolgte mit einer Faraday-Waage in einem Temperaturbereich von  $50\text{-}300 \text{ K}$ . Dabei wurde die Gewichtsänderung der Probe bei jeder Temperatur (T) für fünf verschiedene Feldstärken bestimmt und daraus die Massenssuszeptibilität ( $\chi_m$ ) ermittelt. Die Datenpunkte wurden im Abstand von  $10 \text{ K}$  aufgenommen.

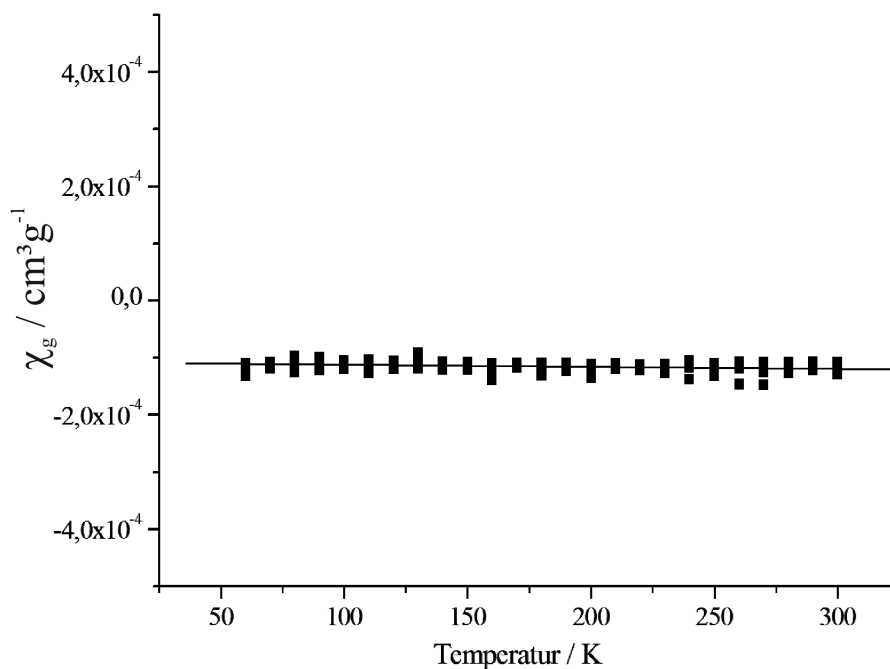


Abb. 3.16: Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  über einen Temperaturbereich von 50 bis 300 K.

Die Probe zeigte über den gemessenen Temperaturbereich diamagnetisches Verhalten (Abb. 3.16) mit einer Grammsuszeptibilität von  $\chi_g = -0,407(8) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  <sup>[44]</sup>. Da die gesamte Probe diamagnetisch ist, kann das magnetische Verhalten nur durch die Anwesenheit von Cu(I)-Ionen erklärt werden, so dass in guter Übereinstimmung zum Schwingungsspektrum die Summenformel zu  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  bestätigt werden kann. Das stark dislozierte Atom im Zentrum der Elementarzelle kann somit als das N-Atom eines Ammoniumions gedeutet werden.

3.1.5 Weitere Untersuchungen des Systems Cu/CS<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>

Setzt man Kupferblech mit Schwefelkohlenstoff in einer konzentrierten Ammoniaklösung (47 %) ohne Zusatz von Cu(II)-Salzen um, so erhält man nach 4 Monaten bei Raumtemperatur ein Produkt, das direkt auf dem Blech aufwachsend in Form metallisch glänzender, nadelförmiger Kristalle anfällt. Das Röntgen-Diffraktogramm einer pulverförmigen Probe (Abb. 3.17) zeigte scharfe Reflexe, die der Verbindung NH<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> zugeordnet werden konnten. NH<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> wurde zuerst von *Merz* und *Weith* 1869 dargestellt<sup>[58]</sup> und als orthorhombisches Cu<sub>2</sub>S beschrieben. Später durchgeführte, röntgenografische Analysen von *Posnjak*, *Allen* und *Mervin* konnten die tatsächliche Zusammensetzung ermitteln und stellten die tetragonale Symmetrie der Struktur fest.<sup>[59]</sup> Erste Untersuchungen der Kristallstruk-

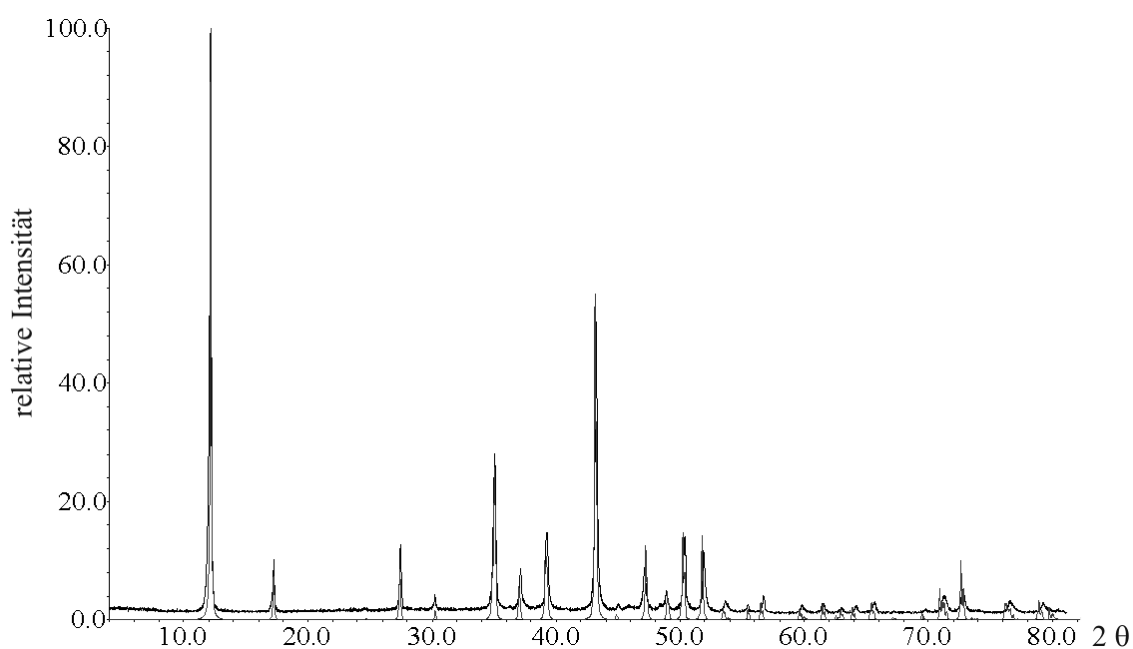


Abb. 3.17: Aus den Daten der Einkristallstrukturbestimmung berechnetes (grau) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von NH<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>

tur wurden von *Gattow* durchgeführt<sup>[60]</sup> und später von *Norén* et al. als Struktur mit Kupfer-Fehlordnung, die beim Abkühlen inkommensurat ausordnet, neu interpretiert.<sup>[48]</sup> Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurde versucht, ein analoges Kupfer(I)trithiocarbonat mit Natrium bzw. Thallium darzustellen. Bei den angefallenen Produkten handelte es sich jedoch immer um schwarzbraune, röntgenamorphe Pulver. Auch die direkte Synthese eines Kupfer(II)trithiocarbonates mit Kupferpulver, Schwefel und Schwefelkohlenstoff mißlang. Bei dem resultierenden Produkt handelte es sich immer um Kupfer(II)sulfid.

Auch der Versuch der Substitution des Kupfers durch Silber im NH<sub>4</sub>CuCS<sub>3</sub> · ½ H<sub>2</sub>O schlug fehl, da nach der Zugabe von Schwefelkohlenstoff zur ammoniakalischen Silberchloridlösung schon nach wenigen Minuten schwarzes Ag<sub>2</sub>S ausfiel.

## 3.2 Struktur und Eigenschaften von Trithiocarbonato-Komplexen der späten Übergangsmetalle

### 3.2.1 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$

Trithiocarbonate des Nickels sind schon seit 1896 bekannt. Erstmals wurde eine Substanz dieser Klasse bei Experimenten von *Wiede* entdeckt, der sie aus einer ammoniakalischen Nickellösung mit Schwefelkohlenstoff erhalten konnte.<sup>[61]</sup> Basierend auf der Analyse der Zusammensetzung stellte er die Summenformel als „ $\text{CS}_3\text{Ni}(\text{NH}_3)_3$ “ auf. In den darauf folgenden Jahren wird diese Verbindung in Zusammenarbeit mit *Hofmann* immer wieder im Kontext ähnlicher Amminkomplexe wie derjenigen des Eisens, Platins und Cobalts erwähnt.<sup>[42, 43]</sup> Weitergehende Untersuchungen und magnetische Messungen des Nickelkomplexes wurden erst 1969 von *Seidel* und *Petzold* durchgeführt.<sup>[44]</sup> Da sie zunächst von einem oktaedrisch koordinierten *high-spin*-Komplex mit zwei ungepaarten Elektronen ausgingen, berechneten sie ein theoretisches magnetisches *spin-only*-Moment von 2,83 Bohrschen Magnetonen (B.M.). Aus dem tatsächlich gemessenen, geringeren magnetischen Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2,19$  B.M., bezogen auf die oben genannte Summenformel, schlossen *Seidel* und *Petzold* auf eine bindende Wechselwirkung der Nickelatome untereinander. *Burke* und *Fackler* konnten aus den Schwingungsspektren ableiten, dass die Nickelatome im Kristall zwei getrennte Komplexzentren bilden.<sup>[62]</sup> Beim Vergleich mit Referenzspektren stellten sie fest, dass es sich bei diesen Teilchen zum einen das Hexamminnickel(II)-Kation und zum anderen um das Bistrithiocarbonatnickel(II)-Anion handeln mußte. Bei erneuten magnetischen Messungen ermittelten sie ein effektives magnetisches Moment von 3,32 B.M. bezogen auf die von ihnen neu vorgeschlagene, verdoppelte Summenformel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . Diese Vermutung konnte durch die Interpretation der von *Müller* et al. gemessenen Elektronen-, Infrarot- und Photoelektronenspektren eindrucksvoll untermauert werden.<sup>[45]</sup> Dieses Ergebnis passt außerdem zu dem zuvor gemessenen, kleinen magnetischen Moment, weil  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  zwar als oktaedrischer *high-spin*-Komplex vorliegt, das  $[\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$ -Anion aber eine quadratisch planare Anordnung haben und aus diesem Grund mit acht Elektronen in einer *low-spin*-Konfiguration diamagnetisch sein sollte.

Von *Johri* et al. wurden zudem 1970 thermogravimetrische Studien an diversen Thiocarbonaten, unter anderem des Nickels, Eisens, Kobalts, Zinks oder Platins durchgeführt<sup>[63]</sup>, darunter auch an dem von *Wiede* beschriebenen „ $\text{CS}_3\text{Ni}(\text{NH}_3)_3$ “. Die Synthese erfolgte jedoch, im Gegensatz zu der von *Wiede*, durch Fällung mit Kaliumtrithiocarbonat aus ammoniakalischer Übergangsmetallsalzlösung, wobei das entstandene Produkt als  $\text{NiCS}_3$  beschrieben wird. Bei der thermischen Zersetzung bis 490 °C zeigte die Gewichtsdiagrammkurve eine Gewichtsreduktion, die als Verlust von anhaftendem Wasser und Schwefelkohlenstoff interpretiert wurde. Das gebildete Nickelsulfid reagierte im Anschluß bei 700 °C

mit Luftsauerstoff unter Gewichtszunahme zu Nickelsulfat weiter, um dann bei 900 °C in Nickeloxid überzugehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$  durch Röntgenbeugung am Einkristall ermittelt und wurden nähere Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften durchgeführt.

#### Kristallstruktur

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$  kristallisiert in Form tiefdunkelroter Nadeln, die mehrere Stunden an Luft unverändert gelagert werden können (Darstellung siehe Kap. 2.3.7). Für die Kristallstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe  $0,4 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}^3$  ausgewählt und die Beugungsreflexe unter Kühlung des Kristalls im Stickstoffstrom bei 123 K gemessen. Die ermittelten Gitterkonstanten betragen  $a = 6,7848(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,9846(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,8879(2) \text{ \AA}$  mit einem monoklinen Winkel von  $\beta = 100,59(1)^\circ$ . Es konnten keine systematischen Auslöschungen aufgrund von Zentrierung beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde das Gitter als primitiv angenommen. Die Güte der Mittelung der Reflexintensitäten in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $2/m$  schließen. Mit der Abwesenheit der Reflexe  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  und der Reflexe  $0k0$  mit  $k = 2n + 1$  waren die Auslöschungsbedingungen für eine  $c$ -Gleitspiegelebene sowie eine  $2_1$ -Schraubenachse erfüllt und die Raumgruppe ergab sich somit als  $P2_1/c$ . Die Elementarzelle (Abb. 3.18)

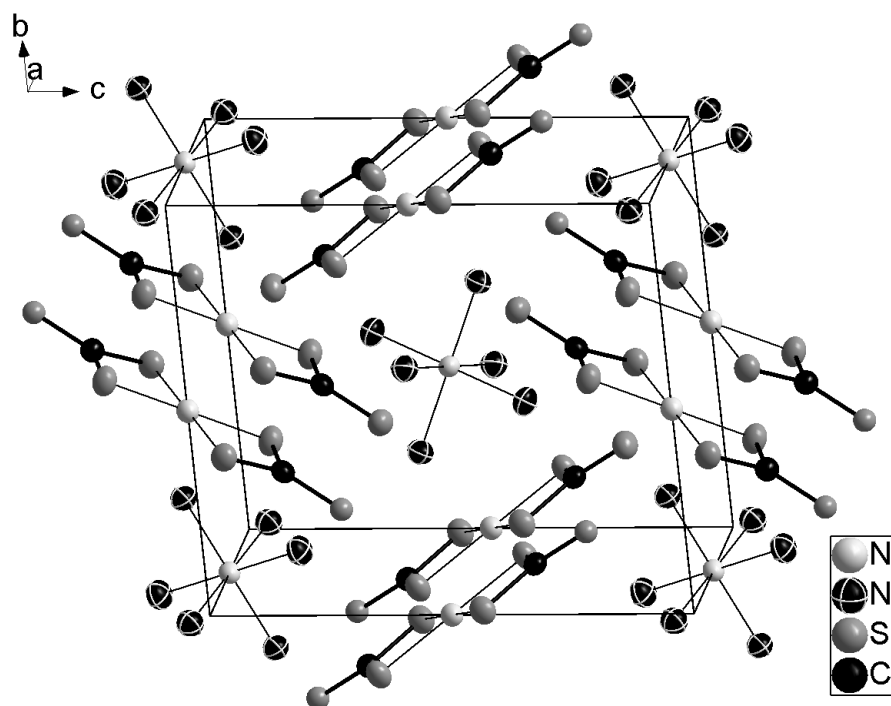


Abb. 3.18: Blick auf die ergänzte Elementarzelle der Struktur  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gewählt. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

hat ein Volumen von  $791,61(2) \text{ \AA}^3$  und enthält zwei Formeleinheiten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden in idealen Positionen berechnet und nach einem Reitermodell verfeinert.

In der Struktur liegen zwei symmetrieunabhängige Nickelatome vor, von denen eines nahezu ideal oktaedrisch in einer Distanz von  $2,13\text{--}2,15 \text{ \AA}$  von Ammoniakmolekülen umgeben ist. Die Lagesymmetrie  $C_i$  läßt eine Verzerrung der idealen Oktaedersymmetrie zu. Die Abweichungen der N–Ni–N-Winkel von  $90^\circ$  sind jedoch sehr klein und liegen im Bereich von  $1^\circ$ . Das zweite Nickelatom ist von vier Schwefelatomen zweier Trithiocarbonat-Anionen in Form eines Rechtecks mit den Kantenlängen  $2,78$  und  $3,41 \text{ \AA}$  koordiniert (Abb. 3.19). Die Ni–S-Abstände betragen  $2,1976(4)$  und  $2,2075(5) \text{ \AA}$ . Da auch dieses Nickelatom mit der Wyckoff-Lage  $2c$  auf einem Inversionszentrum zu finden ist, wird die Gruppe der koordinierenden Atome in eine streng planare Konformation gezwungen. Die C–S-Abstände im Thiocarbonat liegen im Falle der an das Nickelatom koordinierenden Schwefelatome S(1) und S(3) bei  $1,720(1)$  und  $1,728(2) \text{ \AA}$ . Der C–S(2)-Abstand ist für das nicht koordinierende Schwefelatom aufgrund des erhöhten Doppelbindungsanteils kürzer und beträgt  $1,673(2) \text{ \AA}$ . Die Deformation des Anions aufgrund dessen Koordination an das Nickel

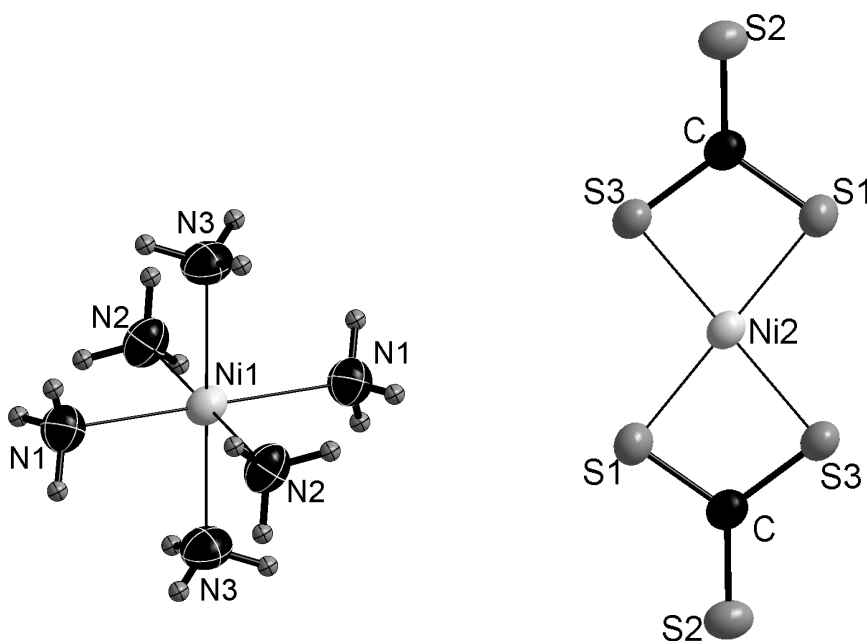


Abb. 3.19: Koordination der Nickelatome in der Struktur von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . Ni1 ist von Ammoniakmolekülen oktaedrisch koordiniert (links), während Ni2 eine verzerrt quadratisch-planare Umgebung mit den Schwefelatomen der  $\text{CS}_3^{2-}$ -Anionen eingeht (links). Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt.

zeigt sich auch an den S–C–S–Winkeln. Der Winkel S(1)–C–S(3) ist mit  $107,63^\circ$  deutlich kleiner als die für das freie Anion erwarteten  $120^\circ$ , die verbleibenden S–C–S-Winkel be-

tragen  $126,49(9)^\circ$  und  $125,87(9)^\circ$ . Dies spiegelt die Reduktion der idealen  $D_{3h}$ -Symmetrie des Trithiocarbonats nach  $C_1$  wieder.

Nähert man die komplexen Anionen und Kationen als Kugeln an, so kann man die Struktur mit der des Cäsiumchlorid-Typs vergleichen (Abb. 3.20). Hier sind die  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kationen in Form eines leicht verzerrten, abgeflachten Würfels von  $[\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$ -Anionen umgeben und umgekehrt.

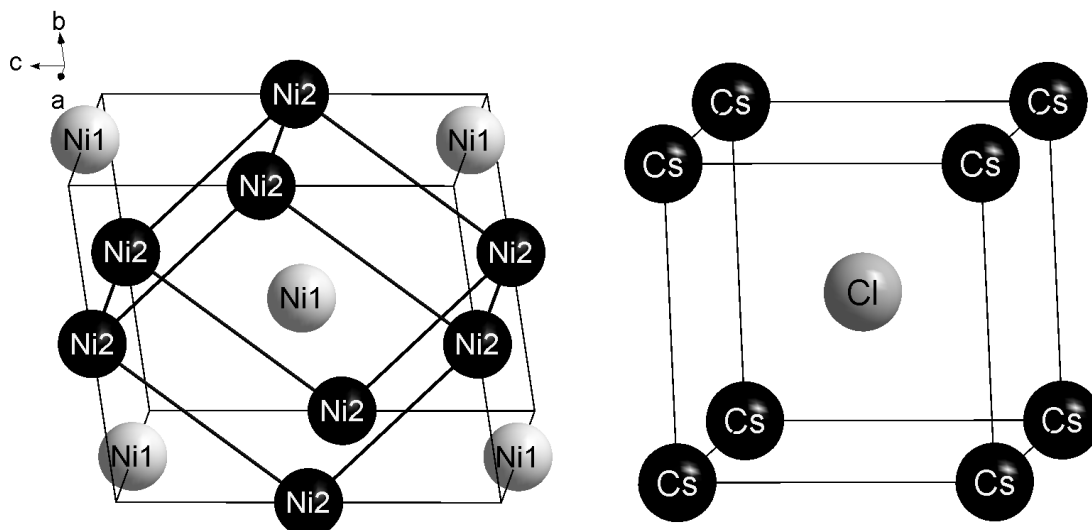


Abb. 3.20: Anordnung der Nickelatome in der Elementarzelle von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$  (links) zum Vergleich mit dem CsCl-Strukturtyp (rechts). Der Radius der Ni-Atome wurde willkürlich auf  $1 \text{ \AA}$ , der Radius der Cs- und Cl-Atome auf  $0,5 \text{ \AA}$  gesetzt.

Die Ursache, aus der die Verbindung nicht in einer höhersymmetrischen Form kristallisiert, liegt wahrscheinlich darin, dass es keine Raumgruppe gibt, in der die Lagen  $m\bar{3}m$  für einen  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$ -Oktaeder und die Lagen  $mmm$  für ein idealsymmetrisches  $\text{Ni}(\text{CS}_3)_2$ -Teilchen mit gleicher Multiplizität vorliegen.

### Magnetische Messung

Da die Nickelatome zum einen eine oktaedrische, zum anderen eine verzerrt quadratisch-planare Koordination aufweisen, sind die magnetischen Eigenschaften der Verbindung von besonderem Interesse.

Die in der Literatur beschriebenen, gemessenen magnetischen Momente weichen mit 3,1 und 3,3 B.M. etwas voneinander ab. Aus diesem Grund wurde die Messung mit einer frisch präparierten Probe wiederholt. Die Messung erfolgte mit einer Faraday-Waage in einem Temperaturbereich von 5-300 K. Dabei wurde die Gewichtsänderung der Probe bei jeder Temperatur (T) für sechs verschiedene Feldstärken bestimmt und daraus die molare Suszeptibilität ( $\chi_m$ ) ermittelt. Die Datenpunkte wurden im Bereich von 300-50 K im Abstand von 10 K, unterhalb davon im Abstand von 5 K aufgenommen. Beim Abkühlen zeigt die



Substanz bis zu einer Temperatur von 20 K nahezu ideales Curie-Weiss-Verhalten. Unterhalb 25 K zeigten die gemessenen Werte der Gewichts­differenz zunehmend starke Schwankungen, so dass diese nicht zur Auswertung herangezogen wurden. Die Curie-Konstante ( $C$ ) kann aus der Auftragung des Kehrwerts der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur in Form der Steigung einer durch die Messpunkte gelegten Geraden ermittelt werden (Abb. 3.21). Das zugrundeliegende Curie-Weiss-Gesetz lautet:

$$\chi_m = \frac{T - \Theta}{C}$$

Mit der Weiss-Konstante  $\Theta$  werden kooperative magnetische Phänomene berücksichtigt. Ist  $\Theta > 0$ , so kann bei tiefen Temperaturen mit ferromagnetischen Effekten gerechnet werden. Bei  $\Theta < 0$  überwiegen ferrimagnetische oder antiferromagnetische Effekte. Mit

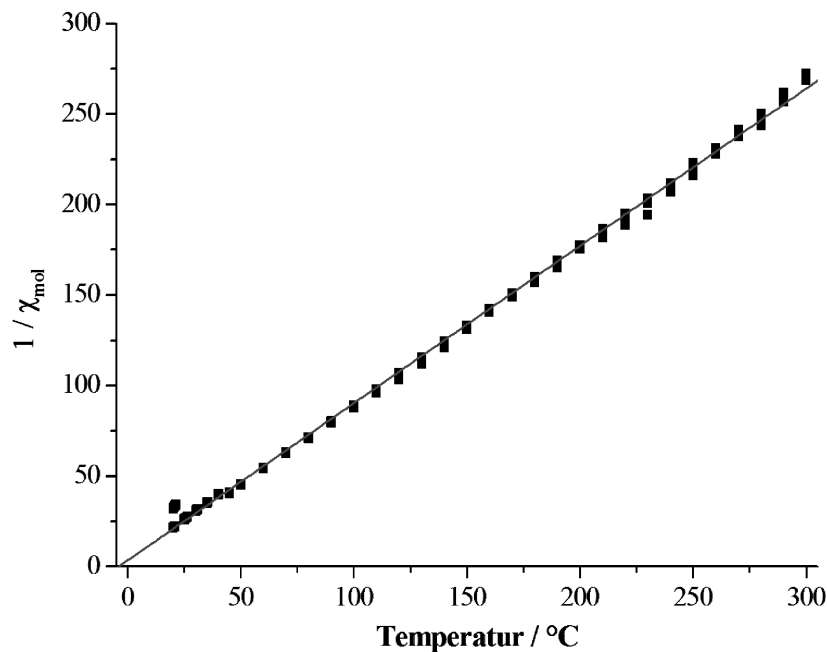


Abb. 3.21: Magnetische Messung der Verbindung  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . Aufgetragen sind die Temperatur auf der Abszisse gegen den Kehrwert der molaren Suszeptibilität auf der Ordinate.

Hilfe der Curie-Konstanten läßt sich das magnetische Moment  $\mu$  der gemessenen Substanz wie folgt berechnen:

$$\mu = \sqrt{\frac{3k_B \cdot C}{\mu_0 \cdot N_A}}$$

Dabei werden die Boltzmann-Konstante  $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-16} \text{ erg/deg}$ , die Avogadro-Konstante  $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , die im cgs-Einheitensystem als  $\mu_0 = 1$  definierte magnetische Feldkonstante und die ermittelte Curie-Konstante  $C = 1,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{deg} \cdot \text{mol}^{-1}$

eingesetzt.

Es ergibt sich dann ein magnetisches Moment von  $\mu = 2,813 \cdot 10^{-20} \text{ erg/Oe}$ . Wird dieses durch das magnetische Moment eines Elektrons  $\mu_e = 9,2847 \cdot 10^{-21} \text{ erg/Oe}$  geteilt, so erhält man:

$$\mu_{Bohr} = 3,03 \pm 0,01 \text{ B.M.}$$

Dieser Wert liegt nahe an dem von *Seidel* und *Petzold* ermittelten und auf die doppelte molare Masse korrigierten Wert von  $\mu_{eff} = 2,19 \text{ B.M.} \cdot \sqrt{2} = 3,1 \text{ B.M.}$

Die aus dem x-Achsenabschnitt ermittelte Weiss-Konstante beträgt  $\Theta = -3,4 \pm 0,4 \text{ K}$  und ist somit etwas kleiner als der Literaturwert<sup>[45]</sup> ( $\Theta = -10 \text{ K}$ ). Dies läßt darauf schließen, dass die Verbindung nahezu ideal paramagnetisch ist und auch bei tiefen Temperaturen kaum antiferro- oder ferrimagnetische Kopplungen der magnetischen Zentren auftreten.

3.2.2  $[Pt(NH_3)_4][Pt(CS_3)_2] \cdot 2 H_2O$ 

Neben dem oben beschriebenen  $[Ni(NH_3)_6][Ni(CS_3)_2]$  erwähnte *Hofmann* gegen Ende des 19. Jahrhunderts eine Substanz der Zusammensetzung „ $Pt(NH_3)_2S_3C+1H_2O$ “.<sup>[42]</sup> Bei den Untersuchungen der Schwingungsspektren von Nickel-, Palladium- und Platinkomplexen mit schwefelhaltigen Liganden wie Trithiocarbonat, N-Cyanodithiocarbaminat oder 1,1-Dicyano-ethylen-2,2-dithiolat fanden *Fackler* und *Coucouvanis* 1966, dass die Metalle stets von den Schwefelatomen der Liganden quadratisch-planar koordiniert sind.<sup>[64]</sup> Aus der Interpretation des IR-Spektrums und dem Vergleich mit den Schwingungsspektren von  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  und des Anions  $[Pt(CS_3)_2]^{2-}$  schlossen *Burke* und *Fackler* auf die Anwesenheit der Tetramminplatin(II)- und des Bistritiocarbonatoplatinat(II)-Komplexes. Aus diesem Grund korrigierten sie die Summenformel der von *Hofmann* gefundenen Substanz zu  $[Pt(NH_3)_4][Pt(CS_3)_2] \cdot 2 H_2O$ .<sup>[62]</sup> Die Aufklärung der bislang unbekanntenen Kristallstruktur ist Bestandteil dieser Arbeit und wird im folgenden Kapitel beschrieben.

Ein interessanter Aspekt an Komplexen des zweiwertigen Platins ist der, dass in vielen Verbindungen mit einfach aufgebauten Liganden Kolumnarstrukturen ausgebildet werden, in denen die Platinatome entlang einer Richtung aufgereiht sind. Ein bekanntes Beispiel dafür ist das grüne Magnus-Salz<sup>[65]</sup>  $[Pt(NH_3)_2][PtCl_4]$  für das eine elektronische Wechselwirkung der Platinatome (Pt–Pt-Abstand: 3,25 Å) vielfach diskutiert wurde.<sup>[66, 67]</sup> Einige Verbindungen dieser Art wurden außerdem wegen ihrer Vapochromie, dass heißt der Veränderung ihrer optischen Eigenschaften bei Einlagerung von Wasser oder flüchtigen organischen Molekülen in die Kristallstruktur, bereits eingehender untersucht.<sup>[68, 69]</sup>

*Kristallstruktur*

Die Verbindung kristallisiert in Form roter, an Luft stabiler nadelförmiger Kristalle, die sich in Wasser nur schwer lösen (Darstellung siehe Kap. 2.3.8). Für die Strukturanalyse wurde ein Kristall der Größe  $0,5 \times 0,03 \times 0,03 \text{ mm}^3$  ausgewählt. Die ermittelten Gitterkonstanten betragen  $a = 7,0592(6) \text{ Å}$ ,  $b = 11,023(1) \text{ Å}$ ,  $c = 10,8315(8) \text{ Å}$  mit einem monoklinen Winkel von  $\beta = 115,486(5)^\circ$ . Die Gütewerte der Mittelung der Reflexintensitäten in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $2/m$  schließen. Mit der Abwesenheit der Reflexe  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  und der Reflexe  $0k0$  mit  $k = 2n + 1$  waren die Auslöschungsbedingungen für eine  $c$ -Gleitspiegelebene sowie eine  $2_1$ -Schraubenachse erfüllt und die Raumgruppe ergab sich somit als  $P2_1/c$ . Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Wasserstoffatome wurden, soweit möglich, geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert.

Die Platinatome haben die *Wyckoff*-Lage  $2b$  beziehungsweise  $2a$  und befinden sich damit auf Inversionszentren. Eines der Platinatome bildet mit vier Ammoniakmolekülen ein quadratisches Tetramminplatin(II)-Kation. Im Rahmen der Standardabweichungen sind die Pt–N-Abstände mit  $2,044(5) \text{ Å}$  gleich. Die Abweichungen der N–Pt–N-Winkel von

idealen  $90^\circ$  sind sehr gering und betragen  $88,9(2)^\circ$  und  $91,0(2)^\circ$ . Das zweite Platinatom ist in Form eines Rechtecks von den Schwefelatomen zweier Trithiocarbonat-Anionen umgeben und bildet ein Bistrithiocarbonatoplatinat(II)-Anion. Die Schwefel-Platin-Abstände liegen bei 2,32 und 2,33 Å. Die C–S-Bindungslängen betragen 1,738(7) und 1,720(8) Å für die an das Platin koordinierenden Schwefelatome S(1) und S(2). Die verbleibende C–S-Bindung ist mit 1,666(8) Å deutlich kürzer. Wie bei  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$  ist der S–C–S-Winkel für die koordinierenden Schwefelatome kleiner als  $120^\circ$  und beträgt  $107,7(4)^\circ$ . Die anderen Winkel sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleich und liegen bei  $126,1(4)^\circ$ . Die Inversionszentren erzwingen die strenge Planarität der beiden Gruppen  $\text{Pt}(\text{CS}_3)_2$  sowie  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ . Das in die Struktur eingelagerte Hydratwasser ist schwach koordiniert und bildet lediglich eine schwache Wasserstoffbrücke mit einem  $\text{O}\cdots\text{N}$ -Abstand von 3,03 Å zu jeweils einem Ammoniakliganden des Platins aus. Die schwache Koordination ist auch an den großen thermischen Auslenkungsparametern des Sauerstoffatoms (siehe Tab. 6.27) erkennbar. Damit konnte die 1972 von *Burke* und *Fackler* vorgeschlagene Struktur durch die jetzt durchgeführte Kristallstrukturanalyse erstmals bestätigt werden. In Abbildung 3.22 ist die Elementarzelle von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aus der kristallografischen  $a$ -Richtung gezeigt. Die kationischen und anionischen Baugruppen sind

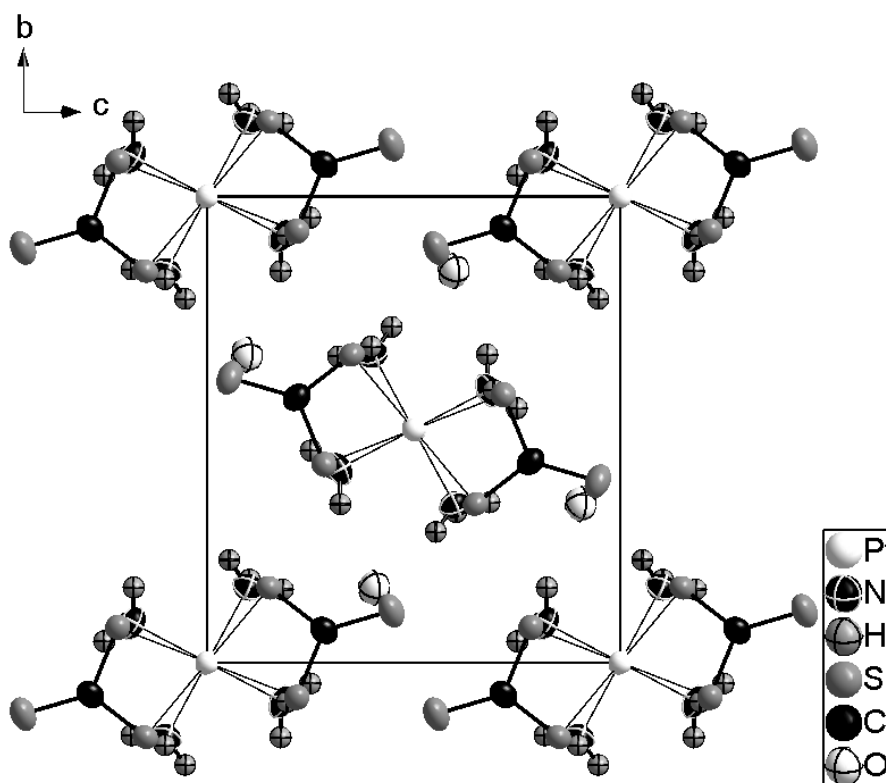


Abb. 3.22: Blick auf die ergänzte Elementarzelle der Struktur von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aus der kristallografischen  $a$ -Richtung. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gewählt. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

im Wechsel entlang der  $a$ -Achse in Form von Strängen angeordnet. Die benachbarten Stränge sind um eine halbe Translationsperiode in dieser Richtung versetzt. Die Platinatome besetzen alle Ecken und in kristallografischer  $a$ -Richtung vier Kantenmitten der Elementarzelle sowie zwei Seitenmitten der  $bc$ -Fläche und das Zentrum. Aus diesem Grund liegt der kürzeste Pt–Pt-Abstand mit  $3,5299(3)$  Å bei genau einer halben  $a$ -Gitterkonstanten. Vergleicht man die Anordnung der Platinatome (Abb. 3.23) in der Verbindung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit denen der Tetracyanoplatinate(II) wie des farblosen  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , so fällt auf, dass die Pt–Pt-Distanzen im Kristallgitter mit  $3,48$  Å im genannten Fall durchaus vergleichbar sind.<sup>[70]</sup> Krogmann stellte fest, dass durch teilweise Oxidation des Platins mit beispielsweise Chlor oder Brom neue Verbindungen wie  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{X}_{0,3} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) entstehen, in denen der Abstand der Metallatome auf  $2,88$  Å verringert ist.<sup>[71, 72]</sup> Das Platin hat in diesen Verbindungen eine durchschnittliche Oxidationsstufe von 2,3. Salze dieser Art zeigen, neben einer Farbvertiefung zum violetten oder sogar metallischem Glanz, eine stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit entlang der Nadelachse der Kristalle, die mit der Wachstumsrichtung der Pt–Pt-Stränge zusammenfällt. Man kann den Wandel zum elektrischen Leiter durch die Überlappung der  $d_{z^2}$ -Orbitale in Stapelrichtung erklären. Durch die Oxidation werden Elektronen aus dem vorher gefüllten Leitungsband entfernt, wodurch die Ladungsträger eine gewisse Beweglichkeit erlangen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die Verbindung  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

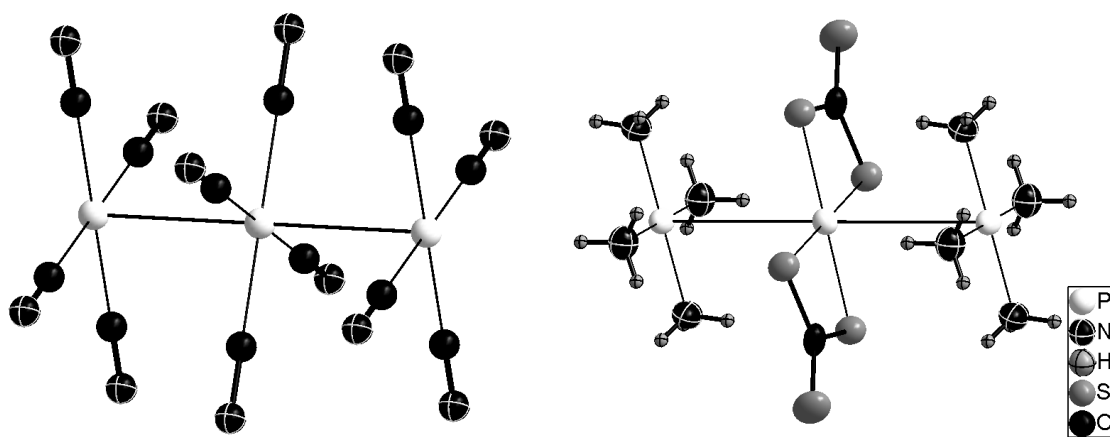


Abb. 3.23: Vergleich der Kolumnarstrukturen in den Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (links) und  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0,3} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  (rechts). Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gewählt.

in Anlehnung an die Synthese der Krogmann'schen Salze zu oxidieren. Da die Oxidation des Thiocarbonat-Liganden durch Chlor oder Brom ebenfalls sehr wahrscheinlich ist, schien hier ein „milderer“ elektrochemischer Weg sinnvoll. Durch die Leitfähigkeit der Krogmann'schen Salze ist es möglich, diese auf der Anode einer elektrochemischen Zelle

direkt in kristalliner Form abzuscheiden. In diesem Fall wurden zwei Platindrähte als Anode und Kathode in einer gesättigten ammoniakalischen Lösung (25 %) des Platinsalzes benutzt und die angelegte Spannung auf 2 V erhöht, so dass ein Stromfluss von ca. 9  $\mu\text{A}$  gemessen werden konnte. Leider kam es auch nach einigen Wochen nicht zu der erhofften Reaktion an der Elektrode. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der im Vergleich zum Platin leichten Oxidierbarkeit anderer Lösungsbestandteile wie zum Beispiel des Trithiocarbonats selbst, für das die Oxidation zum Perthiodicarbonat wie auch eine Zersetzung in Schwefelkohlenstoff und Sulfidionen mit anschließender Oxidation des Sulfids möglich ist.

Der auffälligste Unterschied der Strukturen von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  liegt darin, dass bei der ersteren der kationische Komplex oktaedrisch von Ammoniak koordiniert ist, bei letzterem näherungsweise quadratisch-planar. Aus diesem Grund wird für die Platinverbindung auch ein rein diamagnetisches Verhalten erwartet. Die Koordination eines Übergangsmetallions mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration hängt entscheidend von zwei Effekten ab. Zum einen fördert die Abstoßung der d-Orbitale untereinander die Tendenz zur Oktaederkoordination. Auf der anderen Seite wird die quadratisch-planare Anordnung bei Liganden, die in der „spektrochemischen Reihe“ auf der starken Seite stehen und somit eine große Ligandenfeldaufspaltung bewirken, bevorzugt. Unter der Annahme, dass sich die Liganden dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital annähern, wird die energetische Anhebung des  $d_{z^2}$ -Orbitals so groß, dass diese Koordination begünstigt wird. Die Abstoßung von relativ diffusen 5d-Elektronen ist wesentlich geringer, als von kompakteren 3d-Elektronen. Aus diesem Grund bildet Platin(II) mit fast allen Liganden planare Komplexe, während Nickel(II) nur mit starken Liganden in dieser Konformation vorliegt. Mit dem Trithiocarbonat-Anion als Liganden, der eine große Ligandenfeldaufspaltung verursacht, resultiert das den Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2]$  gemeinsame Strukturmerkmal der planaren  $[\text{M}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$ -Gruppe.

*UV-Vis-Spektrum*

Ein Absorptionsspektrum (Abb. 3.24) von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wurde im Bereich von 330 bis 900 nm aufgenommen, um Aufschlüsse über die Ursache der roten Farbe der Verbindung zu erhalten. Die Verbindung ist bis zu einer Wellenzahl von ca.  $16800 \text{ cm}^{-1}$

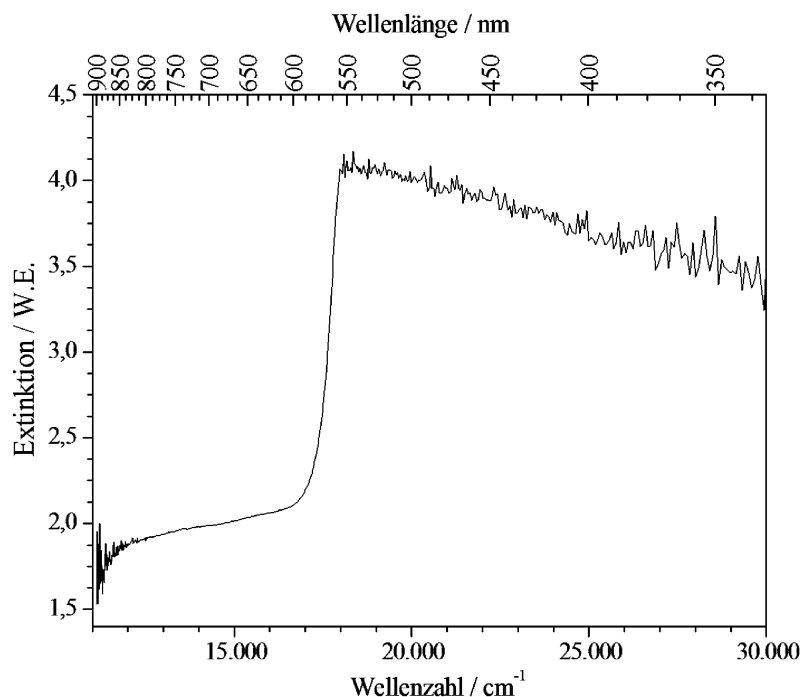


Abb. 3.24: UV-Vis-Spektrum eines Einkristalls der Verbindung  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von 330 bis 900 nm.

nahezu transparent. Oberhalb dieses Bereichs erfolgt bis  $18000 \text{ cm}^{-1}$  eine starke der Zunahme der Extinktion, welche mit dieser Intensität für einen *charge-transfer*-Übergang charakteristisch ist. Dabei wird vermutlich ein Elektron von einem nichtbindenden  $\pi$ -Orbital des Thiocarbonats auf das Platinatom übertragen.

Das Ergebnis der UV-Vis-Messung deckt sich mit der schon mit bloßem Auge erkennbaren roten Farbe der Verbindung. Es kann allerdings keine Aussage über die Aufspaltung des Ligandenfelds gemacht werden, weil durch die *charge-transfer*-Bande alle spektralen Effekte, denen elektronische *d-d*-Übergänge zugrunde liegen, überlagert werden.

3.2.3  $Zn(NH_3)_2CS_3$ 

*Hofmann* untersuchte ebenfalls ein Zink-Trithiocarbonat, welches er aus einer ammoniakalischen Zinklösung mit Schwefelkohlenstoff darstellen konnte. Er ordnete dem Produkt der Reaktion aus elementanalytischen Untersuchungen die Summenformel  $Zn(NH_3)_2CS_3$  zu.<sup>[42]</sup> Zur Bestimmung der im Kristall vorliegenden Verknüpfung von Ammoniak, Zink und Thiocarbonat untersuchten *Müller et al.* 1973 die Schwingungsspektren des Diamminzinktrithiocarbonats und der entsprechenden deuterierten Verbindung.<sup>[45]</sup> Für die analog hergestellte Nickelverbindung konnten sie die Existenz sowohl eines Hexamminnickel(II)- als auch eines Bistrithiocarbonato-nickolat(II)-komplexes beweisen. Aus diesem Grund lag die Vermutung nahe, im Falle des Zinks könnten ebenso Tetramminzink-Kationen und Bistrithiocarbonato-zinkat-Anionen vorliegen. Aus Infrarotspektren konnte *Müller* die Anwesenheit von  $Zn-NH_3$ - und  $Zn-S_2CS$ -Gruppen ableiten, nicht jedoch die des  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ -Komplexes. Mit Hilfe von Raman-Spektren und durch den anschließenden Vergleich der Bandenintensitäten der symmetrischen und asymmetrischen  $Zn-N$ -Valenzschwingungen widerlegte er schließlich das Vorliegen des Tetramminzink-Kations und schlug deshalb die in Abbildung 3.25 aufgeführten Strukturen vor.

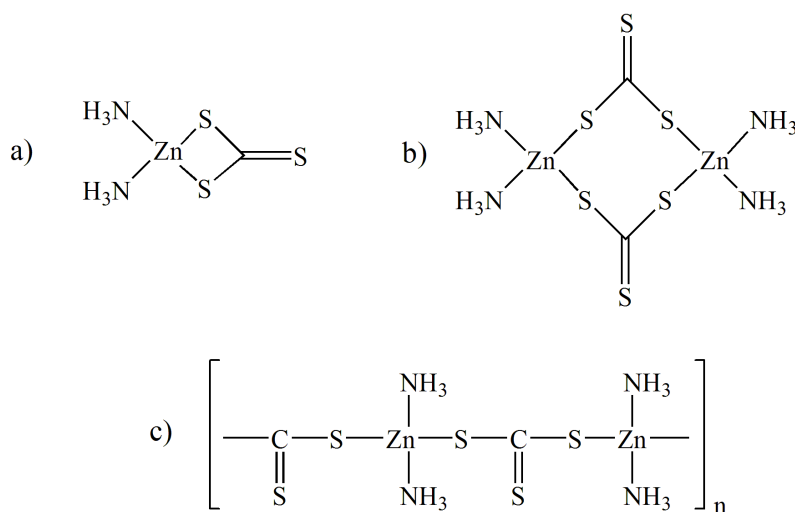


Abb. 3.25: Strukturvorschläge für die Koordination der Zink-Atome in der Verbindung Diamminzink(II)trithiocarbonat<sup>[45]</sup>

Nach seinen Vorschlägen könnte  $Zn(NH_3)_2CS_3$  monomer vorliegen (a), wobei sowohl die Ammoniakmoleküle als auch das Thiocarbonat an ein Zinkatom koordiniert sind. Es ist außerdem ein zweikerniger Aufbau denkbar, bei dem das Thiocarbonat zwei Zinkatome verbrückt und Ammoniak als terminaler Ligand gebunden ist (b). Die dritte Möglichkeit besteht in einer polymeren Struktur, in welcher die Thiocarbonat-Anionen die Zinkatome zu Ketten verknüpfen (c). Der Vorschlag unregelmäßiger polymerer Ketten wurde allerdings von *Müller* aufgrund des gut reproduzierbaren Pulverdiffraktogramms als der



unwahrscheinlichste angesehen.

### Kristallstruktur

Diamminzinktrithiocarbonat (Darstellung siehe Kap. 2.3.9) kristallisiert in Form stark verwachsener gelber Nadeln, die bei Raumtemperatur für einige Stunden beständig sind. Für die Einkristallstrukturanalyse wurde ein Kristall der Größe  $0,07 \times 0,05 \times 0,03 \text{ mm}^3$  ausgewählt und die Intensität der Beugungsreflexe bei 123 K gemessen. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a = 6,4127(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,7958(5) \text{ \AA}$  und  $c = 8,9554(4) \text{ \AA}$  bestimmt. Die Güterwerte der Mittelung der Reflexintensitäten in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $mmm$  schließen. Mit der Abwesenheit der Reflexe  $hkl$  mit  $h + k = 2n + 1$  war die Auslöschungsbedingung für eine  $C$ -Zentrierung erfüllt. Aus der Auslöschung der Reflexe  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  konnte auf eine  $c$ -Gleitspiegelebene senkrecht zu kristallografischen  $b$ -Achse geschlossen werden. Die sich ergebenden möglichen Raumgruppen waren  $C2cm$ ,  $Cmc2_1$  und  $Cmcm$ . Für die Strukturlösung und -verfeinerung wurde die Raumgruppe  $Cmcm$  ausgewählt. Die Elementarzelle hat ein Volumen von  $677,41(5) \text{ \AA}^3$  und enthält vier Formeleinheiten.

In der Struktur von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  sind die Zinkatome tetraedrisch von zwei Ammoniakmolekülen und zwei Schwefelatomen je eines Trithiocarbonat-Anions koordiniert. Die stärkste Verzerrung im Vergleich zum idealen Tetraeder zeigt sich im  $\text{S}(2)\text{-Zn-S}(2)$ -Winkel, der bei  $96,88(4)^\circ$  liegt. Alle anderen Winkel weichen nicht mehr als  $5^\circ$  vom Tetraederwinkel, der  $109,5^\circ$  beträgt, ab.

Die Thiocarbonat-Anionen sind mit den Zink-Kationen zu Ketten verknüpft (Abb. 3.26), die mit der Niggli-Formel  $\frac{1}{\infty}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{CS}_3)_2]$  beschrieben werden können. Die ideale  $D_{3h}$ -

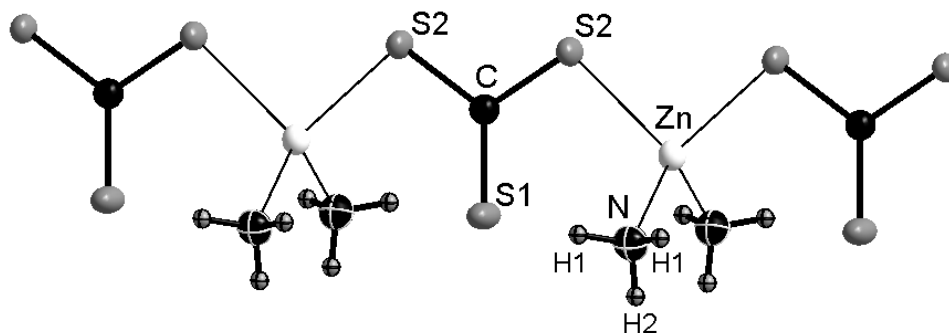


Abb. 3.26: Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt.

Symmetrie des freien Thiocarbonat-Ions ist im Kristall zu  $C_{2v}$  ( $m2m$ ) reduziert, was sich durch eine Verzerrung des Anions äußert. Die  $\text{C-S}(1)$ -Bindung, an der das nicht koordinierende Schwefelatome beteiligt ist, ist mit  $1,666(6) \text{ \AA}$  im Vergleich zu den anderen  $\text{C-S}(2)$ -Bindungen ( $1,740(4) \text{ \AA}$ ) deutlich kürzer. Zusätzlich ist der Winkel  $\text{S}(2)\text{-C-S}(2)$  auf  $112,84(6)^\circ$  gestaucht und die  $\text{S}(2)\text{-C-S}(1)$ -Winkel entsprechend auf  $123,6(2)^\circ$  erwei-

tert.

Bei der Strukturverfeinerung wurden in der Differenzfourierkarte alle Wasserstoffatome gefunden. Damit konnten Wassermoleküle als Liganden ausgeschlossen und die Anwesenheit von  $\text{NH}_3$ -Molekülen gesichert werden. Innerhalb eines Stranges weisen die Tetraeder in dieselbe Richtung, womit eine polare Teilstruktur gebildet wird. Durch die inversionssymmetrische Raumgruppe liegen benachbarte Stränge mit der entgegengesetzten Vorzugsrichtung vor, so dass Gesamtstruktur nicht polar ist. Wie man in Abbildung 3.27 erkennen kann, liegen die  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ -Ketten isoliert voneinander vor. Der kleinste Abstand der Ketten beträgt  $2,79 \text{ \AA}$  und liegt zwischen den Schwefelatomen des Thiocarbonats und den Wasserstoffatomen der Ammoniakmoleküle des benachbarten Stranges vor. Bei dieser Distanz werden die Stränge zunächst nur paarweise verknüpft. Mit einem N-S-Abstand von  $3,533(4) \text{ \AA}$  kann die Wasserstoffbrücke als sehr schwach<sup>[73]</sup> angesehen werden. Erst bei ei-

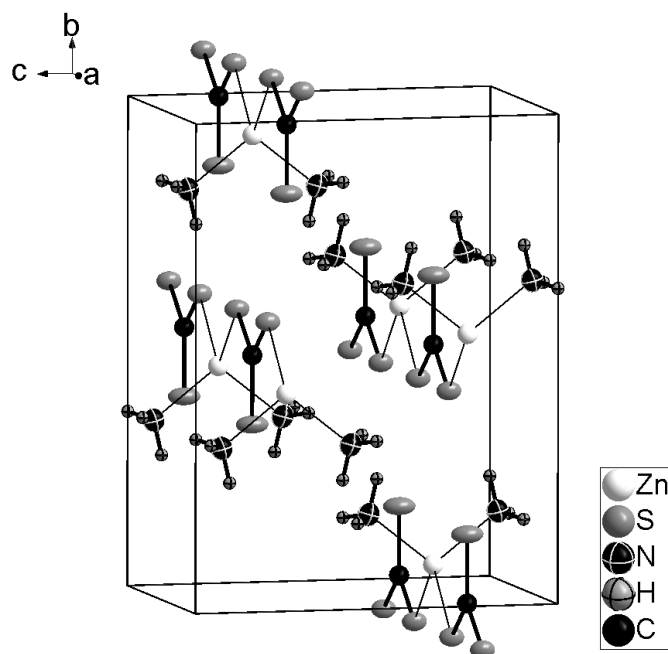


Abb. 3.27: Elementarzelle von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % gewählt.

ner Erweiterung der S-H-Koordination auf  $3 \text{ \AA}$  kann die Struktur als Raumnetz gesehen werden, welches überwiegend durch schwache elektrostatische beziehungsweise dispersive Wechselwirkung zusammengehalten wird. Der N-S-Abstand beträgt für diese Wasserstoffbrücke dann  $3,761(4) \text{ \AA}$ .

Vergleicht man die Kristallstruktur von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  mit den von Müller vorgeschlagenen Strukturen, so stellt man fest, dass die verworfene Variante der Kettenstruktur in diesem Fall realisiert wird. Müller ging davon aus, dass die polymere Kettenstruktur zu unregelmäßig sein müsse, um ein gut reproduzierbares Pulverdiffraktogramm zu erhalten. Vergleicht man die Reflexpositionen des von Müller aufgenommenen Diffrakto-

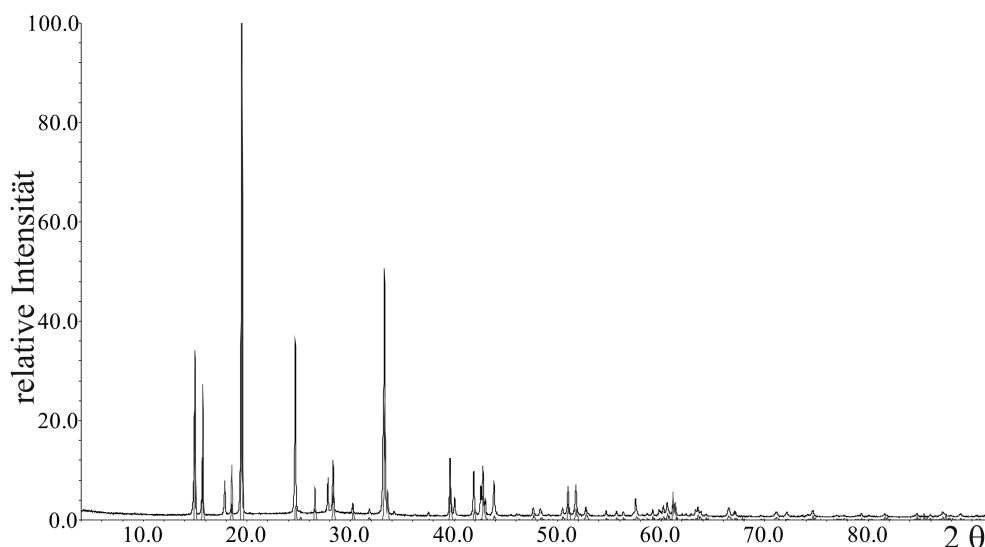


Abb. 3.28: Gemessenes und berechnetes (grau) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$

gramms und des im Rahmen dieser Arbeit reproduzierten (Tab. 3.5, Abb. 3.28), so bleibt kein Zweifel daran, dass es sich um dieselbe Verbindung handelt. Zusätzlich konnten noch einige schwache Reflexe gefunden und zugeordnet werden. Abweichungen von den aus der Kristallstruktur berechneten Intensitäten sind wahrscheinlich auf Textureffekte zurückzuführen.

Tab. 3.5: Vergleich der in der Literatur beschriebenen ( $d_{Lit} / \text{Å}$ ,  $I_{Lit}$ ) mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten ( $d / \text{Å}$ ,  $I$ ) und den aus der Einkristallstruktur berechneten ( $I_{calc}$ ) Reflexpositionen sowie -intensitäten des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . In der rechten Spalte ist die Indizierung der einzelnen Reflexe aufgeführt.

$d_{Lit} / \text{Å}$	$d / \text{Å}$	$I_{Lit}$	$I$	$I_{calc}$	hkl
5,91	5,90	20	34,0	41,4	020
5,63	5,63	10	12,7	19,1	110
4,94	4,95	7	7,9	11,1	021
	4,78		2,4	3,3	111
4,55	4,54	100	100	100	002
3,60	3,60	30	38,7	50,6	022
	3,35		0,7	1,0	130
3,21	3,20	10	7,1	10,6	200
3,14	3,15	15	12,1	18,4	131
	2,95		2,1	3,2	040
	2,81		1,1	1,7	041
2,69	2,70	30	13,1	22,0	132
	2,69		50,8	81,3	221
	2,67		1,2	2,7	113
	2,61		0,7	1,3	202
	2,39		0,8	1,6	222
2,27	2,27	15	10,5	17,3	004

## Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Von einer frisch präparierten Probe von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  konnte ein Raman- und ein Infrarot-Spektrum aufgenommen werden (Abb. 3.29). Das Raman-Spektrum zeigt scharfe Banden im Bereich von 300 bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  sowie breite Banden zwischen  $3100$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Im IR-Spektrum sind Banden zwischen  $200$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $3100$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. In der Punktsymmetrie  $D_{3h}$  ist die Schwingung  $A_1'$  des  $\text{CS}_3^{2-}$ -Anions Raman-

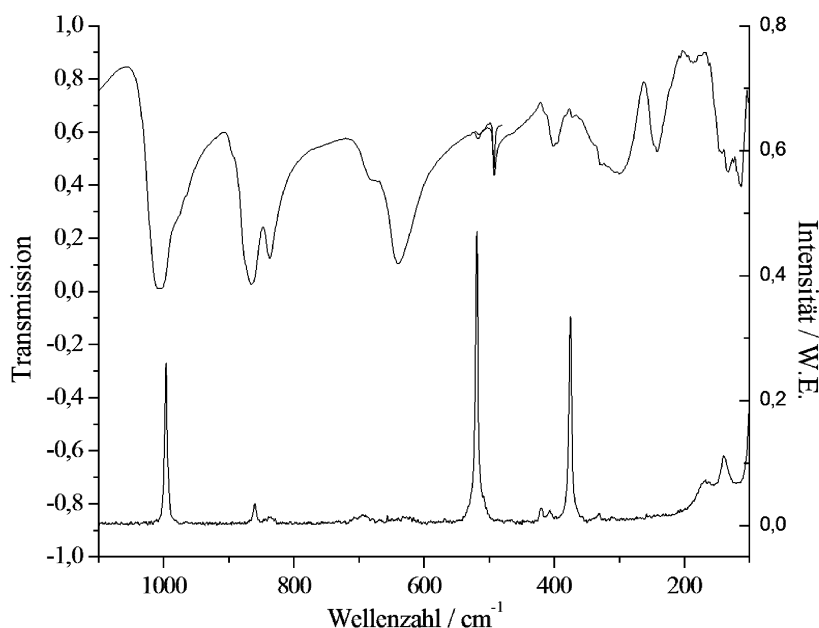


Abb. 3.29: Raman- (Kurve unten) und IR-Spektrum (Kurve oben) von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  im Bereich von  $100$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$

aktiv, während die  $A_2''$ -Schwingung IR-aktiv ist. Die zwei entarteten  $E'$ -Schwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv. Im Kristall ist die  $D_{3h}$ -Symmetrie des freien Thio-carbonats zu  $C_{2v}$  reduziert. Dadurch wird die symmetrische Valenzschwingung ( $A_1'$ ) IR-aktiv und die *out-of-plane* Deformationsschwingung ( $A_2''$ ) Raman-aktiv. Die Entartung

Tab. 3.6: Frequenzen der Raman- und Infrarotschwingungen von festem  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  im Bereich von  $100$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$  mit Zuordnung der Normalschwingungsmoden für das freie  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ion mit der Punktsymmetrie  $D_{3h}$  und der Lagesymmetrie  $C_{2v}$  im Kristallgitter.

Raman / $\text{cm}^{-1}$	IR / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$D_{3h}$	$C_{2v}$
375	372	$\delta_{in\ plane}$	$E'$	$A_1+B_1$
401	406	$\delta_{in\ plane}$	$E'$	$A_1+B_1$
411	419	$\delta_{out\ of\ plane}$	$A_2''$	$B_2$
519	494	$\nu_{sym}$	$A_1'$	$A_1$
996	977 / 1005	$\nu_{asym}$	$E'$	$A_1+B_1$

der asymmetrischen Valenzschwingung und der *in-plane* Deformationsschwingung wird aufgehoben. Es sind also in den Spektren jeweils sechs Banden für die Schwingungen des

$\text{CS}_3^{2-}$ -Anions zu erwarten. Das Auftreten einer Schwingungsbande bei  $494\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum kann durch die Faktorgruppenanalyse erklärt werden. In der Faktorgruppe  $D_{2h}$  werden alle inneren Schwingungen der Symmetrierasse  $A_1$  in  $A_g$  und  $B_{3u}$  aufgespalten, die entweder Raman( $g$ ) oder IR-aktiv( $u$ ) sind. Diese beiden Banden mit einem deutlich erkennbaren Energieunterschied rühren von Kopplungen der beiden unabhängigen  $\text{CS}_3^{2-}$ -Anionen in der schwingungsspektroskopischen Elementarzelle her. Die Frequenzen der Raman- und IR-Schwingungen des Trithiocarbonats in  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

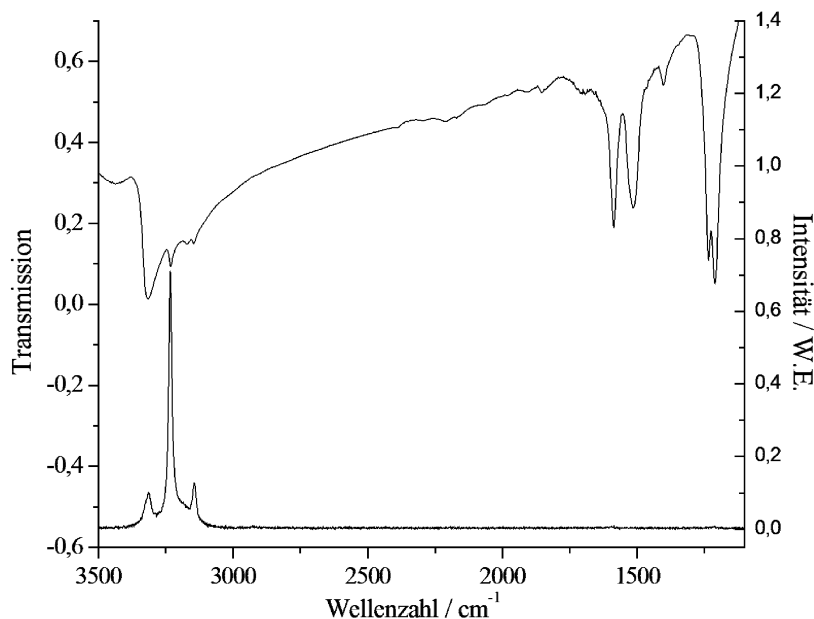


Abb. 3.30: Raman- (Kurve unten) und IR-Spektrum (Kurve oben) von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  im Bereich von  $1100$  bis  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

Die Lage der N–H-Schwingungsbanden zeigt gute Übereinstimmung mit den bereits in der Literatur<sup>[74]</sup> beschriebenen Schwingungsspektren der Hexamminmetallchalkogenometallate. Eine Zusammenfassung der N–H-Schwingungsbanden von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  ist in Tabelle 3.7 angegeben. Die Banden im Bereich von  $3100$  bis  $3400\text{ cm}^{-1}$  können den symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen des  $\text{NH}_3$ -Moleküls zugeordnet werden. Die Schwingungsbanden zwischen  $1200$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  liegen im Bereich der asymmetrischen bzw. symmetrischen N–H-Deformationsschwingung. Im IR-Spektrum sind zusätzlich Banden bei  $680$  und  $639\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die der N–H-Schaukelschwingung zugeordnet werden können. Die Zn–N-Schwingungen sind im IR-Spektrum im Bereich von  $275$  bis  $350\text{ cm}^{-1}$  zu finden, wobei eine schwache Bande bei  $330\text{ cm}^{-1}$  auch im Raman-Spektrum zu sehen ist. Weitere Schwingungsbanden sind im IR-Spektrum bei  $864$  bzw.  $837\text{ cm}^{-1}$  und im Raman-Spektrum bei  $860$  bzw.  $834\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Schwingungen in diesem Bereich ergeben sich nach Horn und Sterzel<sup>[75]</sup> durch Kombinationen der Schwingungen mit den Rassen  $A_1'$  und  $E'$ . Die Bande bei  $864\text{ cm}^{-1}$  kann durch eine solche Kombination

Tab. 3.7: Frequenzen der Raman- und Infrarotschwingungen von festem  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  mit Zuordnung der Schwingungsbanden für das  $\text{NH}_3$ -Molekül

Raman / $\text{cm}^{-1}$	IR / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
3313 / 3232 / 3143	3314 / 3231 / 3172 / 3145	$\nu(\text{N-H})$
	1585 / 1512	$\delta_{as}(\text{N-H})$
	1401 / 1234 / 1211	$\delta_s(\text{N-H})$
	680 / 639	$\rho(\text{N-H})$

erklärt werden ( $(372 + 517) \text{ cm}^{-1} = 866 \text{ cm}^{-1}$ ). Für die Bande bei  $834 \text{ cm}^{-1}$  kann eine Kombination der Zn-N-Schwingung mit der C-S-Schwingung der Rasse E' angenommen werden ( $(330 + 517) \text{ cm}^{-1} = 824 \text{ cm}^{-1}$ ).

3.2.4  $[Co(NH_3)_6]_3[Co(CS_3)_3]_2 \cdot 6 NH_3$ 

Ein weiteres von *Hofmann* gegen Ende des 19. Jahrhunderts zuerst erwähntes Trithiocarbonat hat die Zusammensetzung  $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ . Er bezeichnete die Verbindung als außerordentlich stabil und unterzog sie eingehenderen Untersuchungen zur Koordination der Liganden an das Metallatom.<sup>[61, 42, 43]</sup> *Müller* versuchte auch hier in Zusammenarbeit mit *Krebs*<sup>[76]</sup> das Schwingungsspektrum dieser Verbindung mit dem der deuterierten zu vergleichen und daraus die Banden der Ammin- sowie der Metall-Ammoniak-Schwingung zuzuordnen. Für den Fall der  $C_2S_7$ -Baugruppe schlossen sie isolierte  $CS_3^{2-}$ - und  $CS_4^{2-}$ -Anionen aus. Auch die von ihnen zunächst aufgestellte Vermutung, es handele sich hier um zwei über ein zusätzliches Schwefelatom verbrückte Trithiocarbonat-Ionen konnte schwingungsspektroskopisch widerlegt werden. Die als wahrscheinlich angenommene Struktur wurde deshalb als zwei isoliert vorliegende Thiocarbonat-Ionen und ein Schwefelatom, welches entweder als  $S^0$  oder  $S^{2-}$  zwei Kobalt-Kationen verknüpft (Abb. 3.31). Trotz der

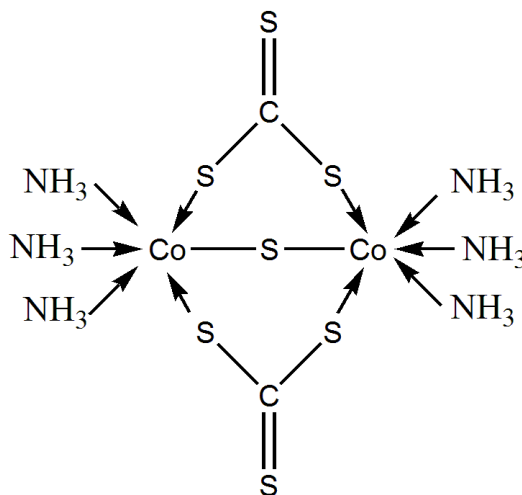


Abb. 3.31: Strukturvorschlag nach *Müller* und *Krebs* für  $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$

Bestrebungen von *Müller* und *Krebs* konnte die Kristallstruktur der von *Hofmann* beschriebenen Verbindung  $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$  bisher nicht aufgeklärt werden. Die Aufklärung der Struktur ist Bestandteil dieser Arbeit.

#### Kristallstruktur

Die nach Literaturangaben<sup>[61]</sup> aus Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat, Ammoniakwasser (25 %) und Schwefelkohlenstoff hergestellte Verbindung (siehe Kap. 2.3.10) kristallisiert in Form tiefdunkelgrüner Nadeln, die bei Lagerung an Luft schnell zu einem schwarzen, sich dann nicht mehr verändernden Produkt verwittern. Bei dieser Zersetzung ist ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall mit den Dimensionen  $0,17 \times 0,03 \times 0,03 \text{ mm}^3$  ausgewählt und die Beugungsdaten unter Kühlung des Kristalls auf 123 K gemessen. Die Güterwerte der Mittelung über die Reflexintensitäten in

den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $2/m$  schließen. Mit der Abwesenheit der Reflexe  $hkl$  mit  $h + k = 2n + 1$  war die Auslöschungsbedingung für eine  $C$ -Zentrierung erfüllt. Die Auslöschung der Reflexe  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  wiesen auf eine  $c$ -Gleitspiegelebene entlang der  $b$ -Achse hin. Daraus ergaben sich die möglichen Raumgruppen  $Cc$  und  $C2/c$ . Für die Strukturlösung wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/c$  gewählt.

Die ermittelten Gitterkonstanten betragen  $a = 33,678(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,5181(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,3206(4) \text{ \AA}$ , der monokline Winkel  $97,871(2)^\circ$ . Die relativ große Zelle ( $V = 5376(1) \text{ \AA}^3$ ) enthält 4 Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit enthält drei Kobaltatome, wobei zwei die allgemeine Lage  $8f$  (Co1, Co3) besetzen und eines die Lage  $4a$  (Co2) im Inversionszentrum hat. In der ersten Koordinationssphäre ist Co3 oktaedrisch von sechs Schwefelatomen koordiniert, die zu drei Trithiocarbonat-Anionen gehören (Abb. 3.32). Um einen

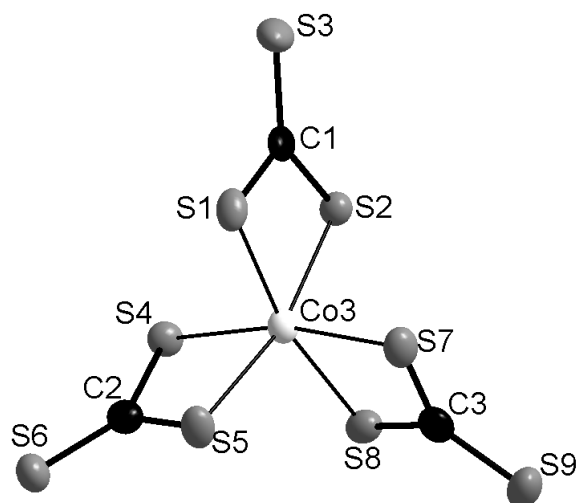


Abb. 3.32: Das  $[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]^{3-}$ -Anion in der Struktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{ NH}_3$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gewählt.

Hinweis auf die Oxidationsstufen der Kobaltatome zu bekommen, wurde eine Valenzsummenrechnung mit dem Programm *KPlot* durchgeführt. Grundlage der Berechnung ist die Korrelation von Bindungslänge und Oxidationsstufe von Kation-Anion-Paaren, die schon von *Pauling* beobachtet wurde.<sup>[77, 78]</sup> Die hier berechneten Valenzsummen sind in Tabelle 3.8 aufgelistet. Für die Berechnung kommt folgende Formel<sup>[79]</sup> zur Anwendung ( $i$  und  $j$  bezeichnen Atome in der Kristallstruktur):

$$V_j = \sum_j \exp((R_{ij} - d_{ij})/0,37)$$

$R_{ij}$  : Länge der Einfachbindung  $i$ - $j$

$d_{ij}$  : gemessener Abstand des Anion-Kation-Paars  $i$ - $j$



Tab. 3.8: Berechnete Valenzsummen für die Atome in der Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_2]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$

Atom	Nr.	Valenzsumme
Co	1 / 2 / 3	1,683 / 1,704 / 2,981
C	1-3	4,09-4,14
S	1-9	1,45-1,85
N	1-9	4,52-4,57
H	alle	1,38

Die tabellierten Werte<sup>[80]</sup> für die Bindungslängen  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}$  und  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-S}$  wurden vor der Berechnung der Valenzsummen an  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  und  $\text{Co}_2\text{NiS}_4$  kalibriert. Dabei konnten  $R_{\text{Co-N}}$  zu 1,707 Å und  $R_{\text{Co-S}}$  zu 2,008 Å erhalten werden. Die Co-S-Abstände im Tris-trithiocarbonatocobaltat sind nahezu gleich und liegen zwischen 2,256(1) und 2,277(1) Å. Die Kobaltatome Co1 und Co2 sind von Ammoniakmolekülen in Form leicht verzerrter Oktaeder mit Distanzen von 2,16 bis 2,20 Å umgeben (Abb. 3.33). Wie man aus

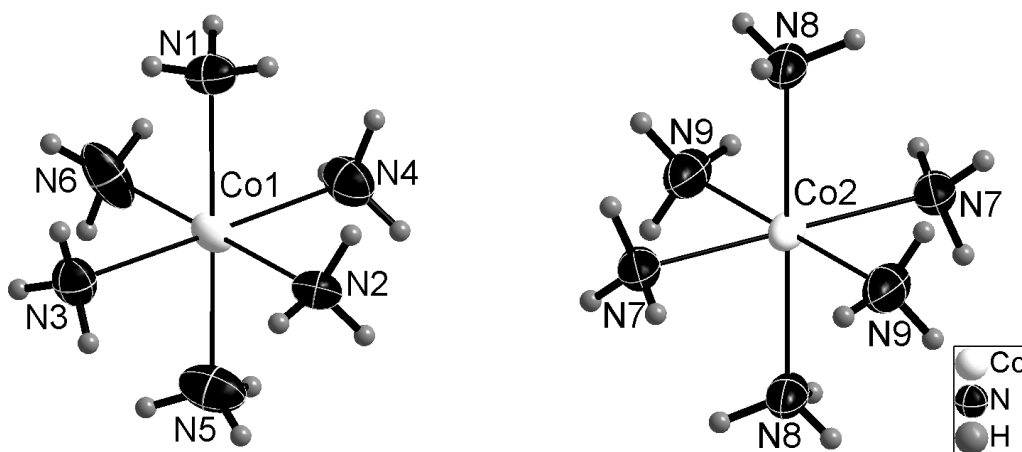


Abb. 3.33: Die beiden symmetrieunabhängigen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ -Komplexe in der Struktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_2]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gewählt. Die Positionen der Wasserstoffatome sind berechnet.

der Valenzsummenrechnung erkennen kann, wird für das Kobaltatom, welches von drei Thiocarbonat-Liganden umgeben ist eine dreiwertige Ladung vorhergesagt, während die von Ammin-Liganden umgebenen Kobaltatome nur eine zweifach positive Ladung tragen sollten. Dieses Ergebnis erscheint plausibel, weil die höhere Ladung des Zentralteilchens von vielen hochgeladenen Liganden elektrostatisch besser ausgeglichen werden kann. Eine eindeutige Aussage über die Oxidationstufen der Kobaltatome könnte durch eine Messung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung erlangt werden. Aus den von Müller et al. durchgeführten magnetischen Messungen an Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsonium-tris-trithiocarbonatocobaltat(III) geht hervor, dass der Thiocarbo-

natokomplex diamagnetisch sein sollte, während das zentrale Teilchen des Hexamminkobalt(II)-Komplexes eine *high-spin*  $d^7$ -Elektronenkonfiguration mit nicht gepaarten Elektronen haben sollte.<sup>[45]</sup> Für die hier beschriebene Verbindung werden also pro Formeleinheit neun ungepaarte Elektronen angenommen. Daraus ergibt sich ein erwartetes magnetisches Moment (*spin-only*) von  $9,95 \mu\text{B}$ . Magnetische Messungen einer Probe der getrockneten Substanz konnten aufgrund der leichten Zersetzung der Verbindung nicht durchgeführt werden.

Schon zuvor wurden Tris(Thiocarbonato)-Komplexe von dreiwertigen Kationen beschrieben. Müller et al. klärten die Strukturen mit Tetraphenylphosphonium-Kationen und  $[\text{M}(\text{CS}_3)_3]^{3-}$ -Anionen (mit  $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) auf und fanden Anhaltspunkte für die Existenz eines  $[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]^{3-}$ -Ions in  $(\text{PPh}_4)_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]$ .<sup>[17]</sup> Hier sind die Metallatome in ähnlicher Weise von Thiocarbonat koordiniert wie im vorliegenden Beispiel.

Leider konnten aufgrund der Kristallqualität die Wasserstoffatome in der Differenzfourierkarte nicht gefunden werden und somit im Falle der Liganden um Co1 und Co2 anhand der Kristallstrukturbestimmung keine eindeutige Entscheidung gefällt werden, ob es sich dabei nicht auch um Wasser anstelle von Ammoniak handeln könnte. Die Hinweise darauf, dass hier tatsächlich Amminkomplexe vorliegen, bestehen in einer leichten Zunahme des Gütewertes  $wR_2$  bei Substitution von Stickstoff gegen Sauerstoff im Verlauf der Strukturverfeinerung sowie der elementanalytischen Untersuchungen des von Hofmann untersuchten Produktes. Zusätzlich zu den Liganden um die Kobalt-Ionen findet man bei der Strukturlösung pro Formeleinheit noch drei Elektronendichtemaxima, die den Stickstoffatomen von Solvatammoniak zugeordnet werden können. Die rasche Zersetzung der grünen Verbindung zum schwarzen Endprodukt und der dabei freiwerdende deutliche Ammoniakgeruch sprechen für diese Zuordnung. Fasst man alle bisherigen Ergebnisse zusammen, so erhält man die Summenformel als  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Die offensichtliche Diskrepanz der Summenformel zu der in der Literatur beschriebenen kann so erklärt werden, dass die Verbindung beim Verwittern Ammoniak verliert. Allein durch den Verlust des Solvatammoniaks reduziert sich die Summenformel zu  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{7.2}\text{C}_{2.4}\text{S}_{7.2}$ . Dies entspricht, bis auf einen Überschuss an Ammoniak, der schon früher beschriebenen Zusammensetzung.

Die Ursache der Oxidation des Kobalts im Verlauf der Reaktion ist bisher ungeklärt. Eine Oxidation durch den in der Mutterlauge gelösten Sauerstoff erscheint nicht sehr wahrscheinlich, da die Reaktion auch in entgastem, konzentriertem Ammoniakwasser abläuft. Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit des Kobalt(II)-Ions in stark alkalischer Lösung, erscheint eine Reduktion des Wassers oder des Ammoniaks unter Wasserstoffentwicklung plausibel (Abb. 3.34).

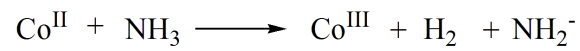
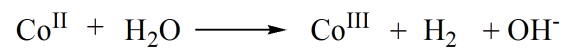
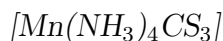


Abb. 3.34: Oxidation von  $\text{Co}^{\text{II}}$  durch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  unter Wasserstoffentwicklung

Durch die Komplexierung des Kobalt(III)-Ions durch die Trithiocarbonat-Anionen könnte das Redoxpotential  $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$  weiter abgesenkt und die Reaktion zusätzlich begünstigt werden.

### 3.2.5 Trithiocarbonate des Mangans

Bisher wurden in der Literatur keine Trithiocarbonate von Amminkomplexen des zweiwertigen Mangans erwähnt. Das Kation ist in alkalischen Lösungen, wie sie bei der Darstellung der Thiocarbonate verwendet werden, sehr leicht oxidierbar und geht schnell in den vierwertigen Zustand über. Aus diesem Grund müssen alle Arbeiten bei der Darstellung und der anschließenden weiteren Analyse unter strengstem Luftausschluß erfolgen. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit ist es erstmals gelungen, mit  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$  und  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  Trithiocarbonato-Komplexe des zweiwertigen Mangans darzustellen und deren Kristallstrukturen aufzuklären. Dabei wurde ein Mangan(II)salz in einer sauerstofffreien ammoniakalischen Lösung vorgelegt und durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff das Anion direkt in der Lösung erzeugt (Darstellung siehe Kap. 2.3.12 und Kap. 2.3.11).



#### Kristallstruktur

Tetramminmangan(II)trithiocarbonat kristallisiert in Form tiefroter Kristalle und ist an Luft ausgesprochen oxidationsempfindlich. Für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse wurde ein geeigneter Kristall der Größe  $0,5 \times 0,4 \times 0,2 \text{ mm}^3$  nach der Methode von *Kottke* und *Stalke* unter Stickstoffkühlung in perfluoriertem Öl ausgewählt.<sup>[46]</sup> Die Messung der Intensitäten der Beugungsreflexe erfolgte bei 123 K. Die ermittelten Gitterkonstanten betragen  $a = 7,509 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,400 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,397 \text{ \AA}$  mit einem monoklinen Winkel von  $\beta = 124,6^\circ$ . Die Güterwerte der Mittelung der Reflexintensitäten in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $2/m$  schließen. Es konnten keine systematischen Auslöschungen beobachtet werden, die auf eine Zentrierung hinweisen. Aus diesem Grund wurde die Elementarzelle als primitiv angenommen. Mit der Abwesenheit der Reflexe  $0k0$  mit  $k = 2n + 1$  war die Auslöschungsbedingung für eine  $2_1$ -Schraubenachse senkrecht zur kristallografischen  $b$ -Richtung erfüllt. Die Auslöschung der Reflexe  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  ließ auf eine  $c$ -Gleitspiegelebene schließen. Die sich daraus ergebende Raumgruppe  $P2_1/c$  wurde für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet. In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten.

In der Differenzfourierkarte konnten alle Wasserstoffatome gefunden werden. Die Struktur enthält isolierte  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3]$ -Baugruppen, in denen die Manganatome in Form eines verzerrten Oktaeders von vier Ammoniakmolekülen und zwei Schwefelatomen des Trithiocarbonates umgeben sind (s. Abb. 3.35). Der Abstand der Stickstoffatome der  $\text{NH}_3$ -Liganden vom Mn-Atom ist nahezu gleich und liegt zwischen 2,25 und 2,27 Å. Die Distanzen der koordinierenden Schwefelatome des Thiocarbonat-Anions von den Manganatomen betragen 2,6461(3) und 2,6562(4) Å. Die  $\text{NH}_3$ -Moleküle, die axial zu einer

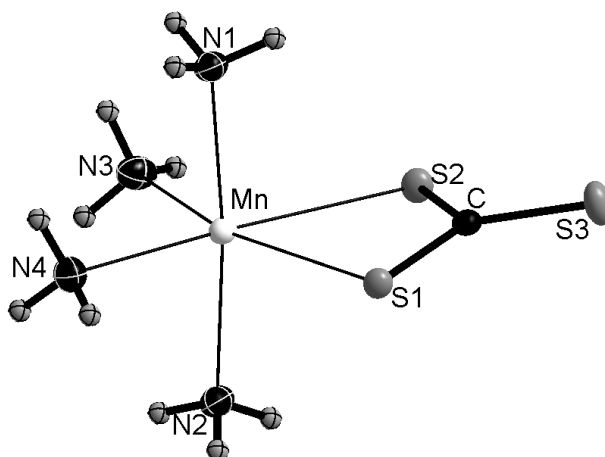


Abb. 3.35: Das Molekül in  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3]$ . Die Größe der Schwingungsellipsoide wurde mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % festgelegt. Die Radien der Wasserstoffatome wurden willkürlich gewählt.

durch Mn, S(1) und S(2) aufgespannten Ebene liegen, sind deutlich in die vom  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ion abgewandte Richtung verschoben. Der Winkel N(1)–Mn–N(2) wird dadurch auf  $171^\circ$ , im Gegensatz zu den  $180^\circ$  im idealen Oktaeder, reduziert. Diese Deformation hat nicht nur den erhöhten Raumbedarf der Schwefelliganden zur Ursache, sondern auch die Bindung der Wasserstoffatome der Amminliganden über schwache Wasserstoffbrücken an die Thiocarbonat-Schwefelatome der benachbarten Komplexe.

Obwohl die  $D_{3h}$ -Symmetrie des freien  $\text{CS}_3^{2-}$  im Kristall auf die Punktgruppe  $C_1$  redu-

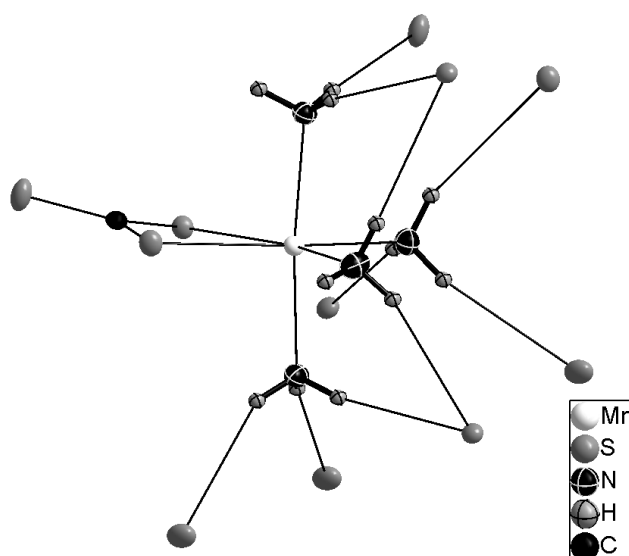


Abb. 3.36: Koordination der  $\text{NH}_3$ -Liganden in  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3]$  bis zu einer S–H-Distanz von 2,85 Å. Die Größe der Schwingungsellipsoide wurde mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % festgelegt.

ziert ist, sind die Abweichungen von der höheren Symmetrie sehr gering. Definiert man eine Ebene durch die Atome S(1), S(2) und S(3), so beträgt der Abstand des Kohlenstoffatoms im Thiocarbonat von dieser Ebene nur 0,015(1) Å. Die Deformation der planaren Anordnung ist also vernachlässigbar klein. Auch die S–C–S-Bindungswinkel weichen mit 121,06(6)°, 121,63(7)° und 117,29(6)° nur wenig von den 120° des freien Anions ab. Für die koordinierenden S-Atome findet man auch hier zwei längere C–S-Bindungen mit 1,731(1) bzw. 1,725(1) Å und eine kurze mit 1,696(1) Å.

Nähert man die oktaedrischen Moleküle als Kugeln an und definiert die Position des Manganatoms als Zentrum, so kann man die Anordnung dieser Kugeln von einer dichten Packung ableiten. Beim Blick entlang der kristallografischen *a*-Achse stellt man fest, dass die Kugeln in Form von gewellten Schichten von verzerrter hexagonaler Symmetrie angeordnet sind. Dabei sind jeweils zwei Schichten zueinander versetzt. Blickt man auf die *bc*-Ebene so fällt eine weitere strukturelle Analogie auf, denn es wird ein Verknüpfungsmuster gebildet, das dem des Rutilstark ähnelt (Abb. 3.37). Im Rutil-Strukturtyp bilden die

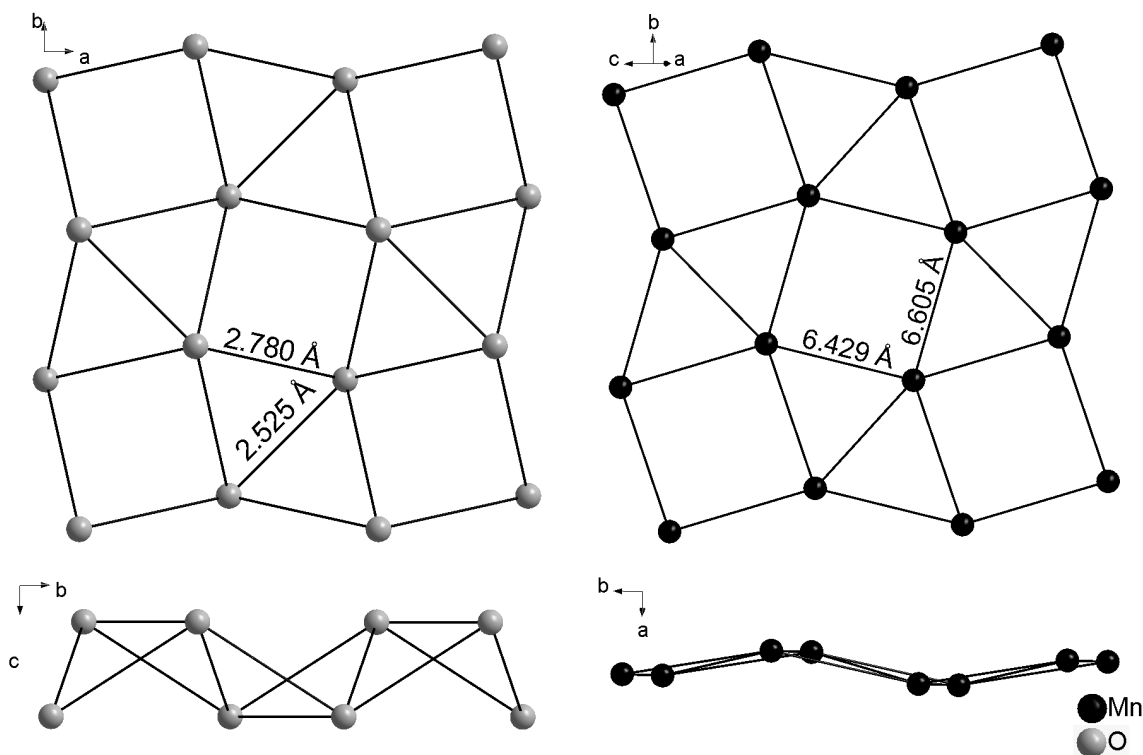
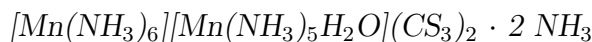


Abb. 3.37: Gegenüberstellung der Anordnung der Sauerstoffatome im Rutil (links) und der Manganatome im  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$  (rechts) mit Blick auf eine (oben) und senkrecht zu einer (unten) Schicht der packenden Teilchen. Für die Darstellung der Sauerstoffatome wurde ein Radius von 0,2 Å, für die der Manganatome ein Radius von 0,5 Å festgesetzt.

Sauerstoffatome eine verzerrt hexagonal dichteste Packung, auch tetragonal dichte Packung genannt, bei der jede zweite Oktaederlücke von Titanatomen besetzt ist.  $\text{TiO}_2$  weist eine, tetragonal dichte Packung mit ecken- und kantenverknüpften Oktaedern der

---

$O^{2-}$ -Ionen auf. Da die Komplexeilchen  $[Mn(NH_3)_4CS_3]$  durch das Thiocarbonat-Anion deutlich von der Kugelsymmetrie abweichen, werden die Oktaederlücken dieser Packung teilweise von den nicht koordinierenden Atomen des  $CS_3^{2-}$  ausgefüllt.



Ein weiterer Thiocarbonato-Komplex des zweiwertigen Mangans, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, bildet sich ebenfalls bei der Umsetzung von Mn(II)-Salzen in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff. Im Gegensatz zur Bildung von  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$  wird aber bei der Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  in einer bei 0 °C gesättigten Ammoniaklösung (47 %) gearbeitet. Die weitere Reaktion der Lösung findet ebenfalls bei dieser Temperatur statt (Darstellung siehe Kap. 2.3.12). Das Produkt fällt in Form rosafarbener Kristalle an, die sehr oxidationsempfindlich sind. Wegen der geringen Stabilität der Verbindung außerhalb der Lösung wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle nur im gekühlten Stickstoffstrom in perfluoriertem Öl ausgewählt.<sup>[46]</sup> Die Messung der Beugungsintensitäten erfolgte bei 123 K. Die ermittelten Gitterkonstanten betragen  $a = 13,0493(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 27,3928(4) \text{ \AA}$  und  $c = 7,0740(1) \text{ \AA}$ . Die Güterwerte der Mittelung der Reflexintensitäten in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie *mmm* schließen. Die Elementarzelle wurde als primitiv angenommen, weil keine systematischen Auslöschungen von Reflexen aufgrund von Zentrierungen beobachtet werden konnten. Aus dem Fehlen der Reflexe  $0kl$  mit  $k+l = 2n+1$  ergab sich die Auslöschungsbedingung für eine  $n$ -Gleitspiegelebene senkrecht zur kristallografischen  $a$ -Richtung. Die Auslöschungsbedingung für eine  $a$ -Gleitspiegelebene senkrecht zur kristallografischen  $c$ -Richtung war mit der Abwesenheit der Reflexe  $hk0$  mit  $h = 2n+1$  erfüllt. Daraus ergaben sich die möglichen Raumgruppen *Pnma* und *Pn2<sub>1</sub>a*, von denen die erstere, zentrosymmetrische für die Strukturlösung und -verfeinerung gewählt wurde. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. In der Differenzfourierkarte konnten alle Wasserstoffatome gefunden werden.

Eines der beiden symmetrieunabhängigen Manganatome befindet sich mit der Wyckoff-Lage  $4a$  in einem Inversionszentrum und ist von sechs Ammoniakmolekülen in Form eines Oktaeders in einer Distanz von 2,721(1) Å, 2,288(1) Å und 2,279(2) Å umgeben (Abb. 3.38). Das zweite Manganatom befindet sich in einer Spiegelebene und ist ebenfalls oktaedrisch von Liganden umgeben. Fünf dieser Liganden befinden sich im Abstand von 2,26 bis 2,30 Å zum Mangan und können als NH<sub>3</sub>-Moleküle identifiziert werden. Der sechste Ligand hat einen deutlich kürzeren Abstand von 2,209(1) Å vom Zentralatom. Dieser Umstand und die Anwesenheit von nur zwei Wasserstoffatomen lassen darauf schließen, dass es sich hierbei um ein Wassermolekül handelt. Jedes der Wasserstoffatome des H<sub>2</sub>O-Moleküls ist über eine Wasserstoffbrücke an ein weiteres, als Solvat in der Struktur eingelagertes NH<sub>3</sub>-Molekül gebunden. Mit dem N–H-Abstand von 1,98(2) Å beziehungsweise dem N···O-Abstand von 2,792(1) Å und einem O–H···N-Winkel von 170(1)° kann die Wasserstoffbrückenbindung als „mäßig stark“ bis „stark“ eingestuft werden.<sup>[81]</sup> Die Solvatammoniakmoleküle sind außerdem über schwache Wasserstoffbrücken mit S–H-Distanzen von 2,72(2), 2,79(2), 3,02(2) und 3,04(2) Å an vier Schwefelatome dreier Thiocarbonat-



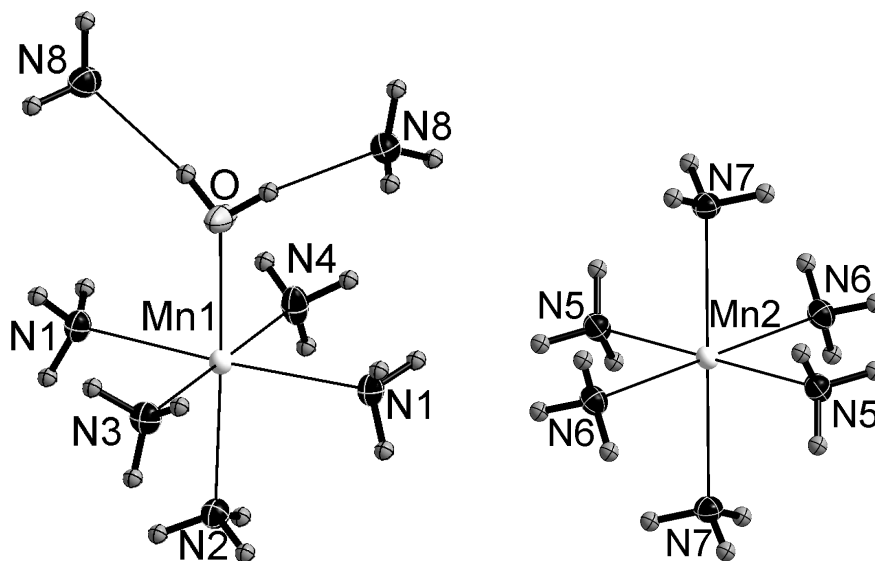


Abb. 3.38: Die oktaederförmigen Komplexionen  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$  (links) und  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]$  (rechts) in der Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Die Abbildung zeigt, dass an den  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden zusätzlich zwei Ammoniakmoleküle über Wasserstoffbrücken gebunden sind. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % gewählt.

Anionen koordiniert (Abb. 3.39). Damit ist die Koordination der Solvatammoniakmoleküle so stark, dass die Verbindung in der Mutterlösung auch bei Raumtemperatur mehrere Tage ohne Ammoniakverlust beständig bleibt.

Betrachtet man die unmittelbare Umgebung des Sauerstoffatoms im Wassermolekül, so stellt man fest, dass dieses, bedingt durch die Spiegelebene, die durch Mn1 und O verläuft, strikt planar von Mn1 und H9 koordiniert wird. Eine solche Koordination ist für Wasserliganden ungewöhnlich, da das Sauerstoffatom des Wassermoleküls im Allgemeinen mit nur einem der freien Elektronenpaare an das Metallatom koordiniert. Dies führt zu einer Auslenkung eines der Wasserstoffatome aus der Ebene, die durch Metall, Sauerstoff und Wasserstoff definiert wird. Die deutliche Auslenkung des Sauerstoffatoms aus dieser Ebene in der hier gefundenen Struktur könnte ein Hinweis darauf sein, dass zwar die Wasserstoffatome durch die Koordination an die Solvatammoniakmoleküle fixiert werden, die Position des Sauerstoffatoms jedoch durch die zwei Koordinationsmöglichkeiten der freien Elektronenpaare auf beiden Seiten der Ebene statistisch verteilt ist.

Die Atome des Thiocarbonat-Anions befinden sich auf einer allgemeinen Lage (8d), wodurch die  $D_{3h}$ -Symmetrie des freien Anions im Kristall auf  $C_1$  reduziert wird. Die C–S-Bindungslängen unterscheiden sich voneinander nur sehr wenig und betragen 1,712(1), 1,714(1) und 1,724(1) Å. Auch die Abweichung der S–C–S-Winkel von  $120^\circ$  sind mit maximal  $0,5^\circ$  sehr klein. Die Ursache dieser geringen Deformation im Vergleich zur trigonalplanaren Anordnung liegt in der schwachen Koordination des  $\text{CS}_3^{2-}$ , denn in der unmittel-

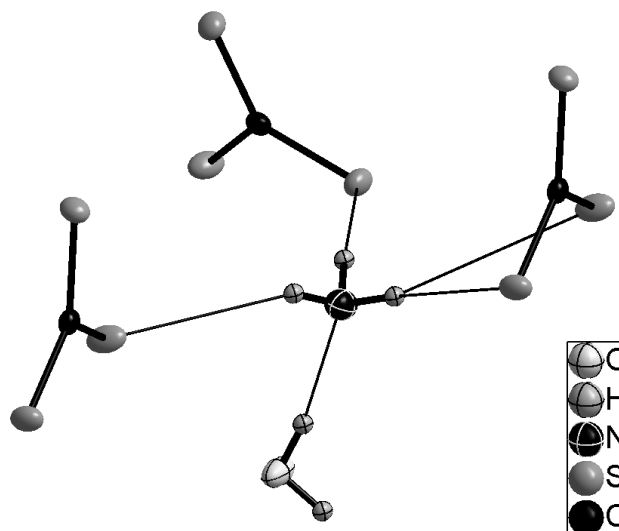


Abb. 3.39: Koordination des Solvatammoniakmoleküls in der Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{[Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % gewählt.

telbaren Umgebung des Anions befinden sich nur die Wasserstoffatome der  $\text{NH}_3$ -Moleküle (Abb. 3.40). Auch die kürzeste S–H-Wasserstoffbrücke ist mit einer Distanz von 2,66(1) Å als schwach einzustufen.

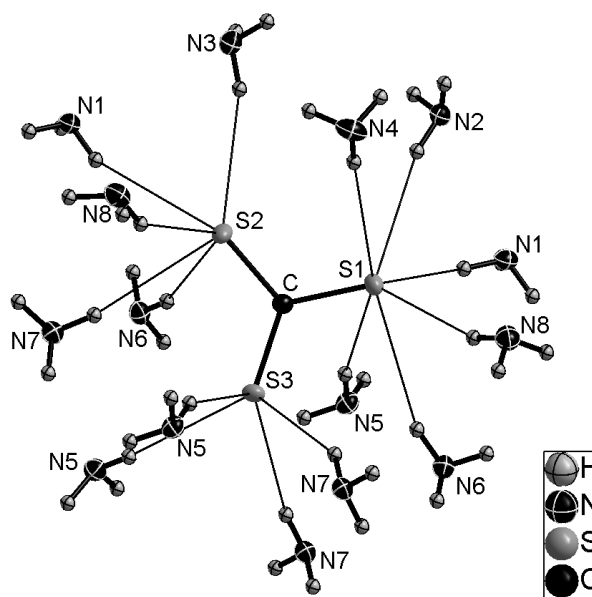


Abb. 3.40: Koordination des Thiocarbonat-Anions in der Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{[Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  bis zu einer S–H-Distanz von 2,9 Å. Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % gewählt.

*Vergleich der Mangan(II)trithiocarbonate*

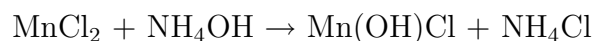
Bei der Darstellung von  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$  war die Konzentration der Ammoniaklösung mit 33 % wesentlich geringer als bei der Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Die im letzteren Fall verwendete Ammoniaklösung, die bei 0 °C gesättigt wurde, hat mit ca. 48 % eine wesentlich größere  $\text{NH}_3$ -Konzentration.

Vergleicht man die oben beschriebenen Mangan(II)trithiocarbonate, so fällt auf, dass sie sich in ihrem strukturellen Aufbau stark voneinander unterscheiden. Bei  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$  befindet sich das Thiocarbonat-Anion in der unmittelbaren Koordinationssphäre des Manganatoms, während das Anion bei  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  isoliert vorliegt und selbst nur schwach koordiniert wird. Die Ursache für die Ausbildung dieser unterschiedlichen Strukturmerkmale ist in den Präparationsbedingungen der Verbindungen zu finden. Bei erhöhter  $\text{NH}_3$ -Konzentration sinkt zum einen die Wahrscheinlichkeit einer Koordination des mit dem Ammoniak um das Zentralteilchen konkurrierenden Thiocarbonat-Anions. Zum anderen wird die Koordination des  $\text{CS}_3^{2-}$  durch Wasserstoffatome begünstigt.

So unterschiedlich die beiden Thiocarbonate des Mangans auch sein mögen, beide zersetzen sich nach einigen Wochen zu einem amorphen, grünen Produkt der Zusammensetzung  $\text{MnS}$ . Im Falle des  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  bildet sich zuvor ein Zwischenprodukt in Form orangefarbener Nadeln der Zusammensetzung  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ , welches in Kapitel 3.3.1 näher beschrieben wird.

### 3.3 Struktur und Eigenschaften von $MnS(NH_3)$ und $ZnS(NH_3)$

Die Fällung von Übergangsmetallen als Sulfide aus wässriger Lösung wird schon seit über hundert Jahren in der qualitativen wie auch quantitativen Analyse durchgeführt.<sup>[82]</sup> *Fresenius* untersuchte bereits 1861 den Einfluß von Ammoniumchlorid und Ammoniakwasser auf die Fällungsgeschwindigkeit sowie die Beschaffenheit des Niederschlags von Nickel-, Kobalt-, Zink-, Mangan-, Eisen- und Uransalzen durch Ammoniumsulfidlösungen. Dabei stellte er im Falle des Zinks und Mangans fest, dass der Zusatz von Ammoniaklösung die Fällung deutlich verlangsamt. Bemerkenswert ist hierbei, dass Mangan niemals in Form des grünen  $\alpha$ -Mangansulfids ausfällt, sondern als feinverteilter „fleischroter“ Niederschlag. Dieser Niederschlag wird im Allgemeinen als „wasserhaltiges Mangansulfid“ oder Manganhydroxidhydrogensulfid angesehen.<sup>[83]</sup> Da diese Fällungsform schlecht filtrierbar ist, untersuchte *Meinecke* die zunächst ausgefallene Verbindung und versuchte eine Methode zu finden, sie in das besser handhabbare grüne Sulfid zu überführen. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass der fleischrote Niederschlag durch Zugabe von Ammoniak in der Siedehitze (insbesondere bei Anwesenheit von Glycerin zur Siedepunktserhöhung) schnell in grünes Mangansulfid übergeht.<sup>[84]</sup> Diese Auffälligkeiten führten 1923 zu näheren Studien durch *Mickwitz* und *Landesen*. Sie schlossen aus der Analyse der Mutterlauge darauf, dass sich signifikante Mengen  $NH_3$  im rosafarbenen Bodenkörper befinden mußten. Die Beobachtungen erstreckten sich über einen Zeitraum von über sechs Jahren<sup>[85, 86, 87]</sup>, wobei festgestellt wurde, dass die Umwandlung im allgemeinen zunächst vom rosafarbenen in einen orangefarbenen Niederschlag und dann erst in das grüne Produkt erfolgt. Die Ammoniakkonzentration hat dabei einen beschleunigenden Einfluß auf die Umwandlung zum grünen Mangansulfid. Die größte Reaktionsgeschwindigkeit stellte *Landesen* bei einer Konzentration von 0,9 mol  $NH_3$  pro mol Mangan fest. Eine Hemmung der Umwandlung durch deutlich höhere Ammoniakkonzentrationen wurden mit einer vermehrten Bildung des rosafarbenen  $Mn(OH)_2$  begründet. Die Beschaffenheit des Niederschlags sowie seine Zersetzungsreaktion wurden von *Landesen* wie folgt formuliert:



Nach diesen Gleichungen reagiert das Mangan zunächst zum Manganhydroxidhydrogensulfid, welches sich anschließend unter Wasserabspaltung zum grünen Mangansulfid zersetzt. Weitere Untersuchungen zur Struktur und Zusammensetzung der Fällungsform des Mangansulfids aus neutraler bis ammoniakalischer Lösung sind nicht bekannt.

3.3.1  $MnS(NH_3)$ 

Die orangefarbenen, nadelförmigen Kristalle der Verbindung  $MnS(NH_3)$  sind sehr oxidationsempfindlich und bilden sich – wie in Kapitel 2.3.13 beschrieben – bei der langsamen Zersetzung von  $[Mn(H_2O)(NH_3)_5][Mn(NH_3)_6](CS_3)_2 \cdot 2 NH_3$  bei Raumtemperatur.

Die Verbindung ist außerhalb der Lösung nicht stabil. Für die Strukturanalyse wurden geeignete Einkristalle aus diesem Grund in perfluoriertem Öl ausgewählt.<sup>[46]</sup> Die Messung der Intensitäten der Beugungsreflexe erfolgte bei 123 K. Die ermittelten Gitterkonstanten lauten  $a = 6,6688(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,0936(5) \text{ \AA}$  und  $c = 6,4174(7) \text{ \AA}$ . Die Elementarzelle wurde als primitiv angenommen, weil keine systematischen Auslöschungen von Reflexen aufgrund von Zentrierungen beobachtet werden konnten. Die Güterwerte der Mittelung der Reflexintensitäten in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $mmm$  schließen. Aus dem Fehlen der Reflexe  $0kl$  mit  $l = 2n + 1$  und  $h0l$  mit  $h = 2n + 1$  ergaben sich die Auslöschungsbedingungen für die  $c$ - beziehungsweise  $a$ -Gleitspiegelebenen senkrecht zur kristallografischen  $a$ - beziehungsweise  $b$ -Achse. Von den daraus resultierenden möglichen Raumgruppen  $Pca2_1$  und  $Pcam$  wurde die erstere, nicht-zentrosymmetrische für die Strukturlösung gewählt. Im Verlauf der Strukturverfeinerung konnte die absolute Struktur durch die Effekte der anomalen Dispersion anhand der Intensitätsunterschiede der Friedel-Paare  $hkl$  und  $\overline{hkl}$  bestimmt werden. Die Elementarzelle enthält vier Formel-

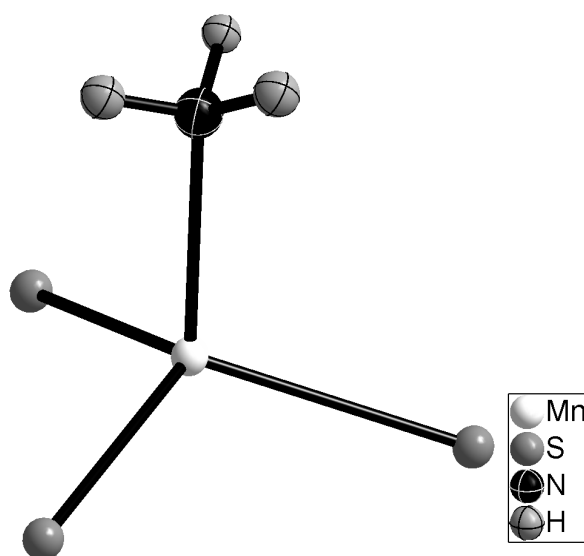


Abb. 3.41: Koordination der Manganatome in der Struktur von  $MnS(NH_3)$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungsellipsoide wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % gewählt.

einheiten, wobei sich alle Atome auf der allgemeinen Lage  $4a$  befinden. Die kristallografischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 6.47 zusammengestellt. Ortskoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände sind in Tab. 6.48, Tab. 6.49 und Tab. 6.50 aufgelistet. Im Verlauf der Struktur-

verfeinerung konnten in der Differenzfourierkarte alle Wasserstoffatome gefunden werden. Die Manganatome sind verzerrt tetraedrisch von drei Schwefelatomen im Abstand von 2,42 beziehungsweise 2,43 Å und einem Ammoniakmolekül mit einer Mn–N-Distanz von 2,19 Å umgeben (Abb. 3.41). Die S–Mn–S-Winkel liegen im Bereich von 113°, die S–Mn–N-Winkel zwischen 101° und 108°. Jeder Tetraeder ist an drei Ecken über die Schwefelatome mit zwei weiteren Tetraedern verknüpft. Die vierte, nicht verbrückende Ecke wird vom Ammoniakmolekül eingenommen. Auf diese Weise werden Schichten ausgebildet, für die das Niggli-Symbol mit  $\infty^2 [MnS_{3/3}NH_3]$  formuliert werden kann. Innerhalb einer Schicht

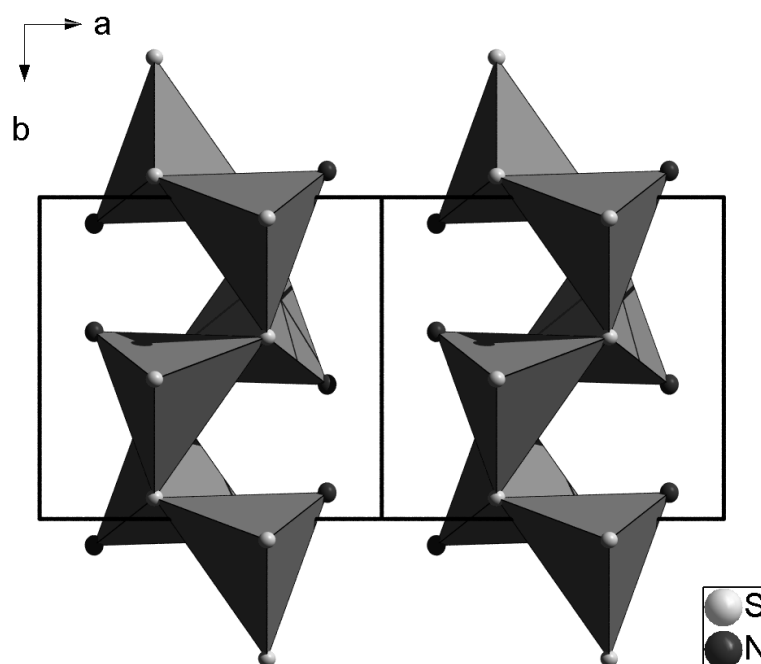


Abb. 3.42: Blick die Struktur von  $MnS(NH_3)$  aus der kristallografischen  $c$ -Richtung. Es sind zwei benachbarte Elementarzellen gezeigt. Die Koordination der Manganatome ist durch Polyeder dargestellt.

weisen die Tetraeder alle mit dem  $NH_3$ -Terminus in dieselbe Richtung und bilden somit eine polare Teilstruktur aus. Die Polarität der Gesamtstruktur ergibt sich daraus, dass die angrenzenden Schichten translatorisch äquivalent sind (Abb. 3.42). Der kleinste Abstand zwischen zwei Schichten beträgt 2,601 Å und liegt zwischen den Wasserstoffatomen der einen und den Schwefelatomen der angrenzenden Schicht.

#### Ramanspektrum

Ein Ramanspektrum (Abb. 3.43) von  $MnS(NH_3)$  konnte von einigen nadelförmigen Kristallen in der Mutterlauge aufgenommen werden. Die rückgestreute Intensität war dabei im Verhältnis zum Grundrauschen klein und ein Anhaften der Reaktionslösung an den Kristallen ließ sich nie ganz vermeiden. Von den charakteristischen Valenzschwingungen des  $NH_3$ -Moleküls kann nur eine Bande bei  $3129\text{ cm}^{-1}$  sicher zugeordnet werden. Die

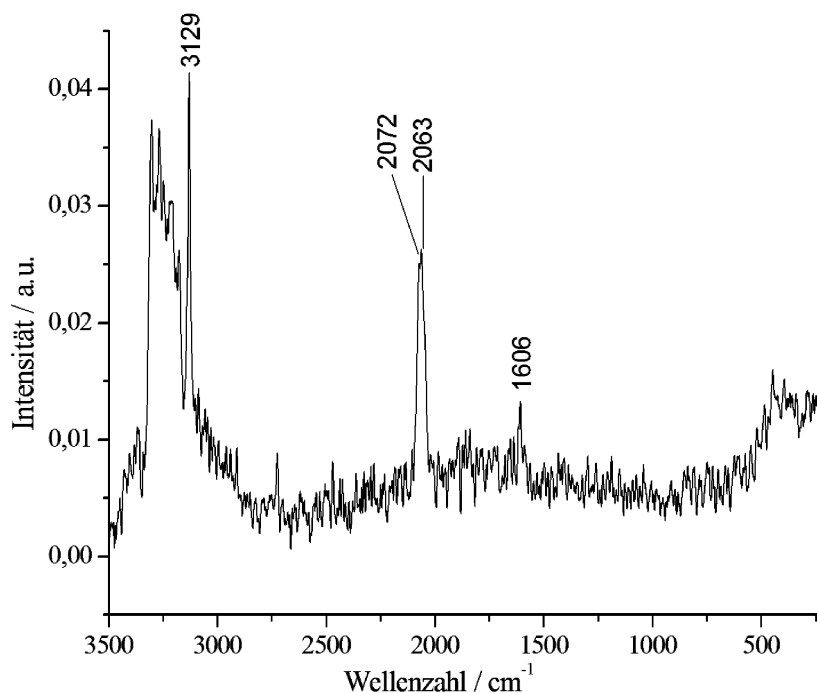


Abb. 3.43: Raman-Spektrum von  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$  im Bereich von 250-3500  $\text{cm}^{-1}$

Banden der energiereicheren Schwingungen oberhalb von  $3129 \text{ cm}^{-1}$  sind nicht mehr einzeln aufzulösen. Es ist nur eine der Deformationsschwingungsbanden bei  $1606 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar, weitere werden durch das Rauschen des Untergrundes überlagert. Die intensive Doppelbande bei  $2072 / 2063 \text{ cm}^{-1}$  kann der C–N-Valenzschwingung des Thiocyanat-Ions zugeordnet werden<sup>[88]</sup>, welches als unvermeidbares Endprodukt der Solvolyse von Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak in der Mutterlauge vorhanden ist.

#### Weitere Untersuchungen

Trotz der relativ großen Beständigkeit der Verbindung erfolgt auch bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  eine langsame Umwandlung des  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$  in ein schwarz-grünes Folgeprodukt. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 3.44) dieses Rückstandes ließ vermuten, dass es sich hierbei um mikrokristallines Mangan(II)sulfid handelte. Ebenso lieferte die energiedispersive Röntgenmikroanalyse ein Verhältnis von Mangan zu Schwefel-Verhältnis von 1:1,13.

Die röntgenographische Untersuchung einer pulverförmigen Probe zeigte jedoch durch das Fehlen von Bragg-Reflexen, dass diese amorph war. Die grüne Substanz konnte durch Tempern bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  in einer evakuierten Duranglasampulle innerhalb weniger Tage vollständig in das thermodynamisch stabile, grüne  $\alpha$ -Mangansulfid überführt werden. Nach der Born-Landé-Gleichung<sup>[89]</sup> lässt sich die Gitterenergie dieses Sulfids zu

$$U_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{N_A A a b e^2}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 3305 \text{ kJ/mol}$$

berechnen. Dabei ist  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $d_0$  der interatomare Abstand ( $2,611 \text{ \AA}$ ),  $A$  der entsprechende Madelung-Faktor des Kochsalz-

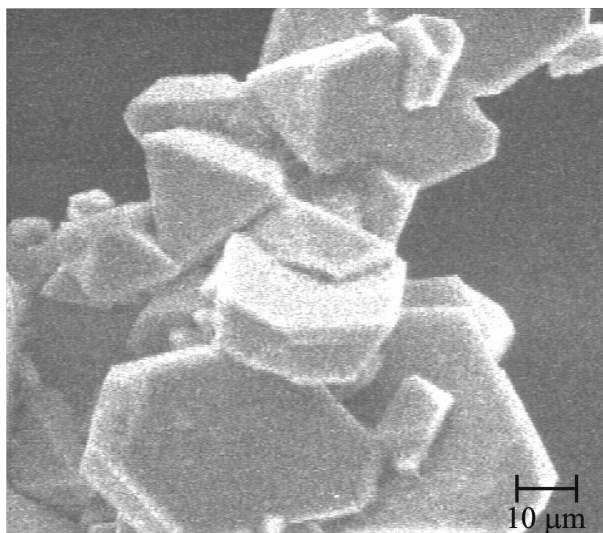


Abb. 3.44: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe des grünen Rückstandes bei der Zersetzung von  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$

Strukturtypen (1,74756),  $e$  die elektrische Elementarladung und  $n$  der Born-Exponent, der hier zu 9 gewählt wurde. Als Faktoren  $a$  und  $b$  werden die Ladungen von Kationen und Anionen eingesetzt. Obwohl keine quantitative Aussage über den Wert der Gitterenergie des  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$  gemacht werden kann, so kann man zumindest davon ausgehen, dass die des grünen  $\text{MnS}$  betragsmäßig größer ist. Durch die Substitution eines Sulfid-Ions durch Ammoniak in der Struktur des  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$  wird zwar Mn–N-Bindungsenergie gewonnen, jedoch auch ein großer Anteil an Mn–S-Coulomb-Wechselwirkung eingebüßt. Die sehr geringe Tendenz der Verbindung bei Raumtemperatur in die stabilere Form des  $\text{MnS}$  überzugehen lässt sich damit begründen, dass kein Symmetriezusammenhang zwischen der Kochsalzstruktur des Mangansulfids mit Koordinationszahl 6 am Mn-Atom und der des Mangansulfid-Ammoniakats mit Koordinationszahl 4 am Mn-Atom besteht. Aus diesem Grund muss die Verbindung tagelang getempert werden, um eine vollständige Reorganisation des Kristallgitters zu ermöglichen.

#### *Strukturableitung von einem Aristotyp*

Die Struktur von  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$  kann als Ausdünnungsvariante des hexagonalen Diamanten beziehungsweise des Wurtzits aufgefasst und durch eine Serie von Obergruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen Raumgruppen beschrieben werden.<sup>[90]</sup> Der erste Schritt erfolgt in Form eines translationengleichen Symmetrieabstiegs vom Index 2 (t2) von der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  des Lonsdaleits zu  $P6_3mc$  des Wurtzits, wobei die Zentrosymmetrie verloren geht und die Wyckoff Lage  $4f$  in zwei unabhängige Lagen  $2b$  ausdifferenziert. Diese Lagen werden von den Zink- beziehungsweise Schwefelatomen besetzt. Die nächste Symmetriereduktion (t3) führt zur orthorhombischen Raumgruppe  $Cmc2_1$ . Durch die Einführung der Gitterzentrierung wird die Elementarzelle verdoppelt. Der nun folgende klassenglei-



che Symmetriestieg vom Index 3 ist mit einer Ursprungsverschiebung um  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  verbunden und bewirkt den Verlust der Zentrierung. Die sich ergebende Raumgruppe ist  $Pbc2_1$  und entspricht bereits der des  $MnS(NH_3)$ . Allerdings ist ein weiterer Schritt der Symmetriereduktion notwendig. In diesem letzten Schritt wird durch einen isomorphen Übergang vom Index 2 die Elementarzelle in der kristallografischen  $a$ -Richtung verdoppelt. Erst jetzt können beide vormals durch Zink besetzte Lagen mit Schwefel und Stickstoff besetzt werden. Substituiert man nun eines der Schwefelatome durch Mangan und lässt die zweite Schwefelposition unbesetzt, so ergibt sich die Struktur des  $MnS(NH_3)$ . Die Ableitung des Strukturzusammenhangs ist ein Form eines „Bärnighausen-Stammbaums“<sup>[90]</sup> in Abbildung 3.45 zusammengefasst.

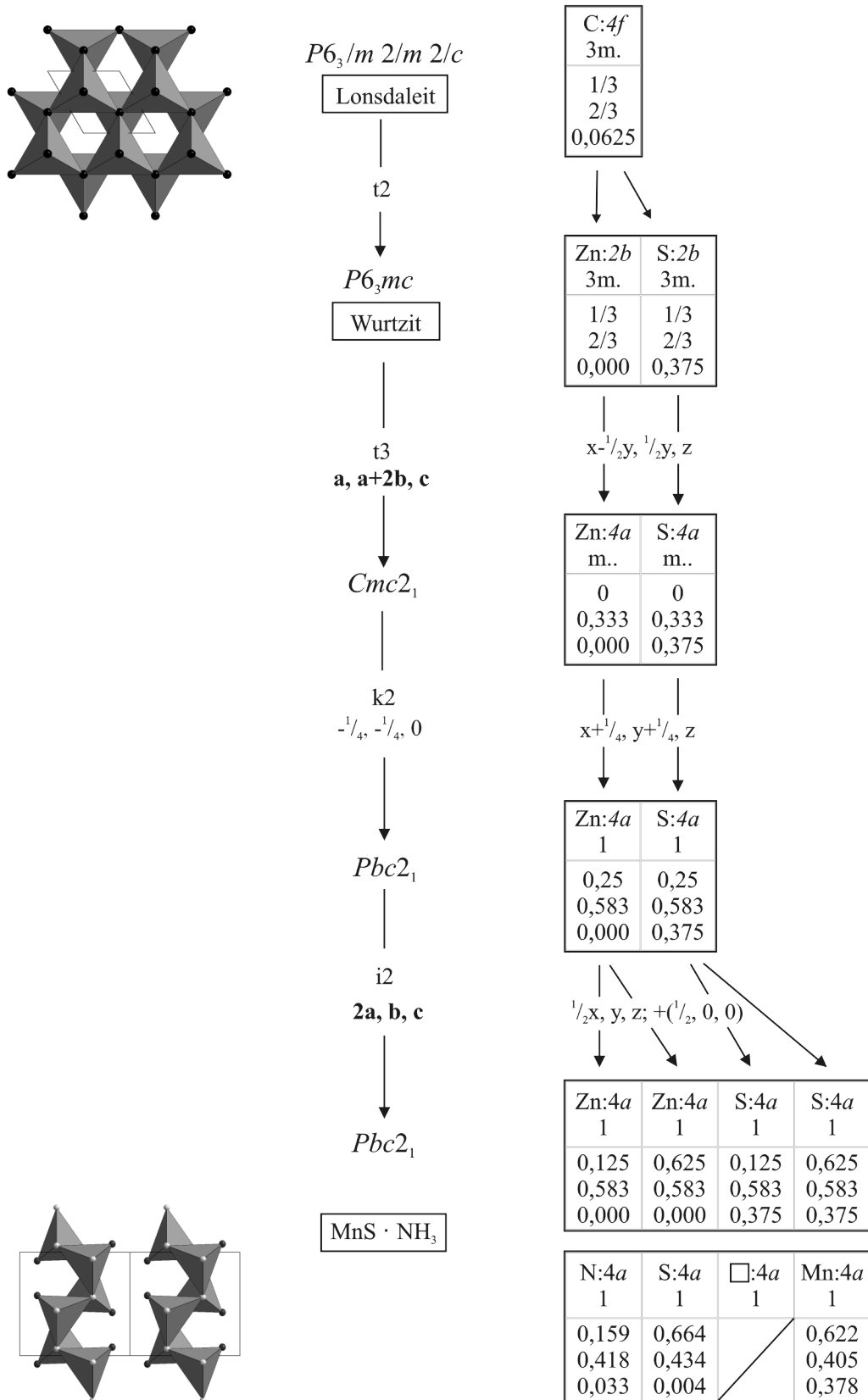


Abb. 3.45: Gruppe-Untergruppe-Beziehung des Übergangsmetall-Ammoniakats MnS(NH<sub>3</sub>) und dessen Aristotyp Lonsdaleit.

3.3.2  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ 

Läßt man Kristalle der Verbindung  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  längere Zeit (3-4 Tage) in der Mutterlauge stehen, so zersetzen sich diese zu einem farblosen Pulver. Aus den Untersuchungen der Zusammensetzung dieser Substanz mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ergab sich ein Verhältnis von Zink zu Schwefel von 1:1. Dieses Ergebnis wurde

Tab. 3.9: Auswertung der Elementanalysen (EDX, ICP, C/H/N/S) von  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . Angegeben sind in den Spalten auf der linken Seite auf Schwefel normierte Atomanzahlen. In den Spalten auf der rechten Seite sind die Ergebnisse der ICP- und C/H/N/S-Verbrennungsanalytik in Massenprozent (M-% angegeben.)

	ber.	EDX	ICP	C/H/N/S	ber.(M-%)	ICP	C/H/N/S
Zn	1	0,77	0,96		57,11	57,6	
S	1	1	1	1	28,01	29,4	27,92
N	1			0,95	12,23		11,55
H	3			2,95	2,64		2,59

durch ICP-OE-spektroskopische Analysen bestätigt. Mit Hilfe der C/H/N/S-Verbrennungsanalyse konnten schließlich sowohl der Stickstoff- als auch der Wasserstoffgehalt bestimmt werden, so dass sich die Summenformel der Verbindung als  $\text{H}_3\text{NSZn}$  ergab. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Das Ramanspektrum der Probe (Abb. 3.46) zeigte zudem die charakteristischen Valenz- und Deformationsschwingungsbanden des Ammoniakmoleküls

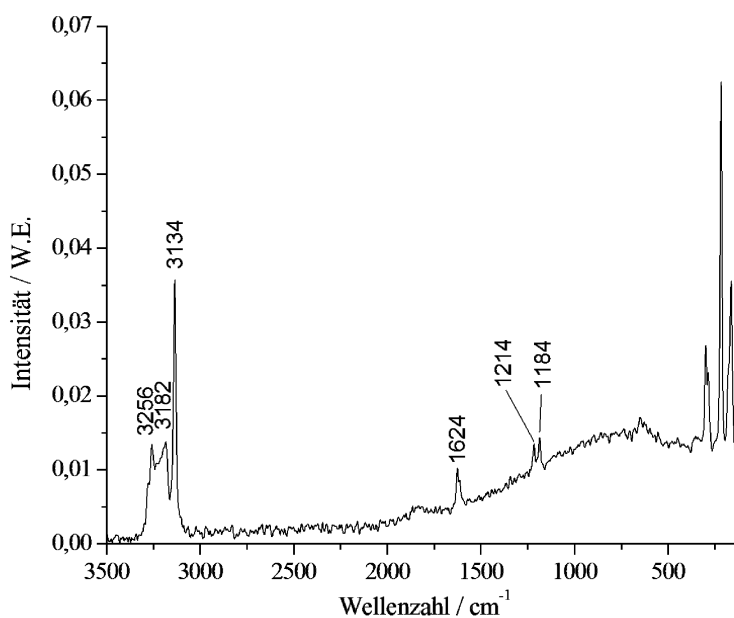


Abb. 3.46: Raman-Spektrum von  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$

Zum Vergleich sind die Lagen der Schwingungsbanden von  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ <sup>[91]</sup> und  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$  in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Die Banden unterhalb von  $350\text{ cm}^{-1}$  gehören zu Zn-N-

bzw. Zn–S-Valenzschwingungen und können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Tab. 3.10: Gegenüberstellung der RAMAN-Schwingungsfrequenzen der Valenz- und Deformations-schwingungen der koordinierenden  $\text{NH}_3$ -Moleküle in  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$

Schwingung	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{ZnS}(\text{NH}_3)$
$\nu(\text{N-H})$	3275	3256
	3233	3182
	3150	3134
$\delta(\text{N-H})$	1596	1624
	1253	1214
	1239	1184

### Kristallstruktur

Die Kristallstruktur wurde anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms (Abb. 3.47) bestimmt, da von der Verbindung keine für eine Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. Dazu wurde eine Probe der farblosen Substanz mit Ethanol gewaschen, an Luft getrocknet und zur Messung des Röntgenpulverdiffraktogramms in eine Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm gefüllt.

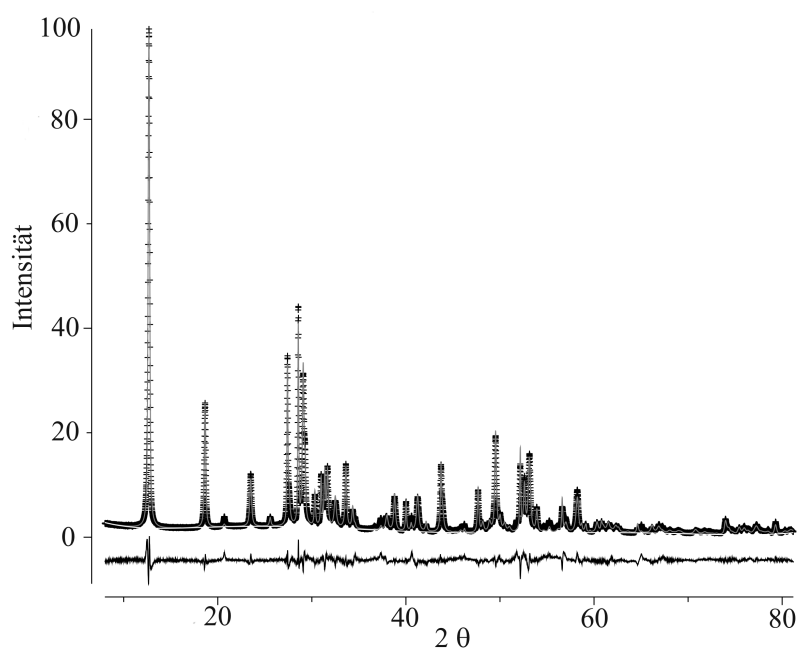


Abb. 3.47: Pulverdiffraktogramm von  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ ; weiß durchgezogen: Untergrundkurve; schwarz gekreuzt: Messpunkte; grau, durchgezogen: berechnete Kurve; schwarz, durchgezogen: Differenzkurve,  $I_{\text{calc}} - I_{\text{obs}}$ ; Der Winkelbereich ab  $50^\circ$  ist vergrößert dargestellt.

Der gemessene Winkelbereich ( $2\theta$ ) lag zwischen  $4^\circ$  und  $81^\circ$ , die Auflösung bei  $0,0073^\circ$ . Das Diffraktogramm ließ sich mit Hilfe des ITO-Algorithmus<sup>[92]</sup> in einem orthorhombischen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 13,894(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,4919(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,238(1)$

Å indizieren. Aus den zonalen Auslöschungen der Reflexe  $0kl$  mit  $k \neq 2n + 1$ ,  $h0l$  mit  $l \neq 2n + 1$  und  $hk0$  mit  $h \neq 2n + 1$  konnte die Raumgruppe  $Pbca$  ermittelt werden. Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt acht. Nach der Ermittlung eines sinnvollen Strukturmodells mit Hilfe des Programms *ENDEAVOUR* konnte mit dem Programm *GSAS* zunächst eine modellunabhängige Anpassung der Reflexprofileparameter (Le Bail-Fit) durchgeführt werden. Mit abweichenden Halbwertsbreiten einiger Reflexe im Winkelbereich ( $2\theta$ ) von  $25^\circ$  bis  $35^\circ$  ergab sich eine deutliche Diskrepanz von gemessenen und berechneten Reflex-Intensitäten bei der anschließenden Rietveld-Verfeinerung.<sup>[34]</sup> Bei Anwendung einer Orientierungsverteilungsfunktion (*spherical harmonical preferential orientation*)<sup>[93, 94]</sup> mit 12 Termen konnte jedoch eine zufriedenstellende Anpassung der Intensitäten erreicht werden.

Die Gitterkonstanten konnten nach der Verfeinerung zu  $a = 13,9163(3)$  Å,  $b = 6,5009(9)$  Å,  $c = 6,2446(8)$  Å ermittelt werden. Die kristallografischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 6.51 zusammengestellt. Ortskoordinaten und ausgewählte interatomare Abstände sind in Tab. 6.52 und Tab. 6.53 aufgelistet.

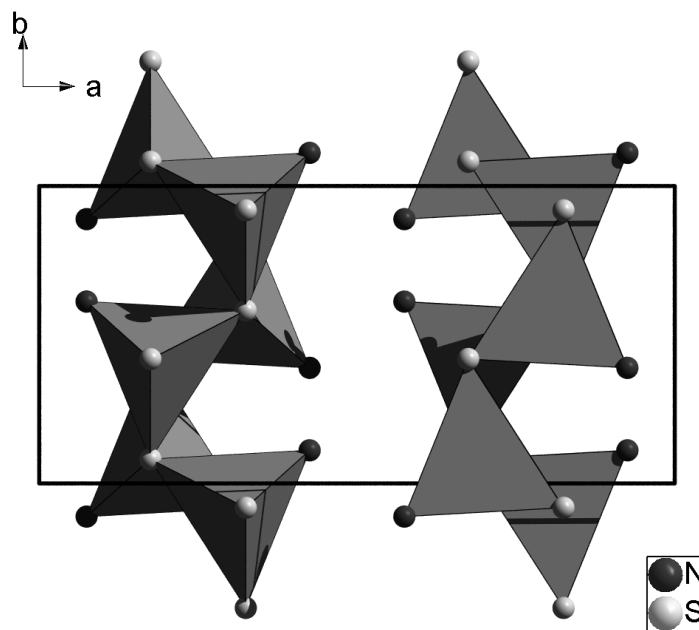


Abb. 3.48: Blick auf die erweiterte Elementarzelle der Struktur von  $ZnS(NH_3)$  aus der kristallografischen  $c$ -Richtung. Die Koordination der Zinkatome ist in der Polyederdarstellung gezeigt.

Die Struktur ist aus Schichten über Schwefelatome eckenverknüpfter  $ZnS_3(NH_3)$ -Tetraeder aufgebaut und läßt sich somit mit der Niggli-Formel  $\infty [ZnS_{3/3}(NH_3)]$  beschreiben. Der Zn–S-Abstand liegt dabei zwischen  $2,27$  Å und  $2,39$  Å, während das Stickstoffatom des terminalen Ammoniakmoleküls mit  $2,10$  Å signifikant näher an das Zinkatom gebunden ist. Jede Schicht für sich ist aufgrund der Ausrichtung der Ammoniakmoleküle polar. Durch

die inversionssymmetrische Raumgruppe sind die Schichten jedoch paarweise gegenläufig angeordnet (Abb. 3.48). Dies führt dazu, dass die gesamte Struktur im Gegensatz zu der des  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$  nicht polar ist.

#### *Differenzkalorimetrie*

An  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$  wurde eine differenzkalorimetrische Messung durchgeführt (Abb. 3.49), um den thermischen Verlust des Ammoniaks und eine denkbare Umwandlung in  $\text{ZnS}$  in der Zinkblende- oder Wurtzitstruktur zu überprüfen. 1,66 mg der mit Ethanol gewaschenen und im Vakuum getrockneten Probe wurden einem kaltverschweißten Aluminiumtiegel gemessen. Um zu vermeiden, daß sich der Tiegel durch den Verlust des Ammoniaks aufbläht, wurde der Deckel vor der Messung perforiert. Der gemessene Temperaturbereich lag zwischen 25 und 300 °C. Im Leistungs-Temperaturverlauf kann ein thermischer Effekt

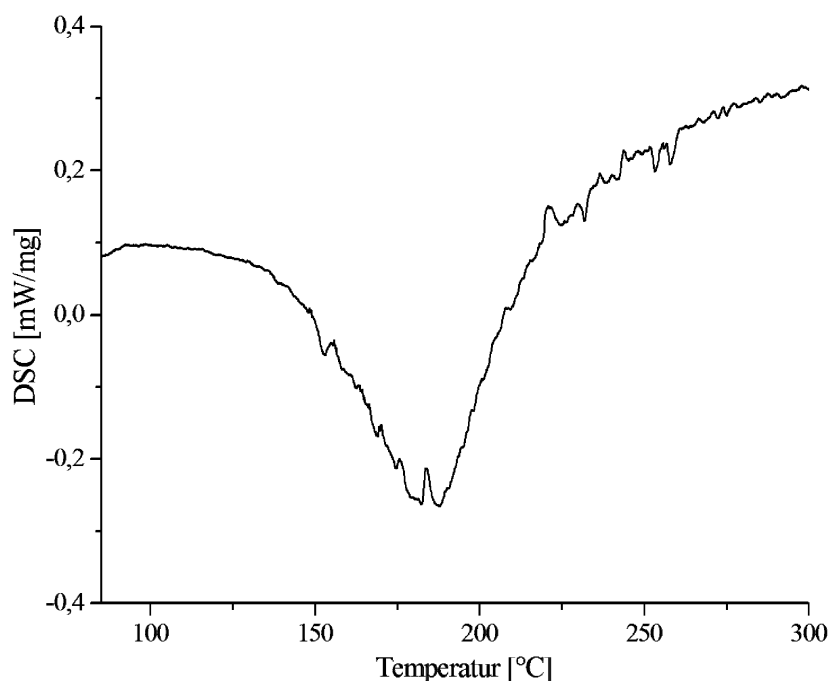


Abb. 3.49: Differenzkalorimetrische Messung von  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . Es wird ein endothermer Wärmefluss beobachtet, der sich über einen Temperaturbereich von 150 bis 210 °C erstreckt.

festgestellt werden, der sich über einen Temperaturbereich von 150-210 °C erstreckt. Die ermittelte Zersetzungswärme beträgt -4,6 kJ/mol, wobei eine exakte Quantifizierung der Enthalpie aufgrund der Breite des Signals schwierig ist.

Die hohe Zersetzungstemperatur und die endotherme Zersetzungsenthalpie sind ein Beleg für die große Stabilität der Verbindung, welche sich in der Beständigkeit bei Raumtemperatur zeigt. Die Umwandlung in ein kristallines Zinksulfid konnte im Verlauf der Messung nicht beobachtet werden.

Tempert man die Probe allerdings für 2 Wochen bei 400 °C in einer evakuierten Duranglasampulle, zeigt das im Anschluss aufgenommene Pulverdiffraktogramm deutlich ver-

breiterte Bragg-Reflexe, die dem Beugungsbild des Wurtzits zugeordnet werden können. Diese Linienverbreiterung ist darauf zurückzuführen, dass die vollständige Reorganisation der Atomlagen auch nach dieser Zeit noch nicht beendet ist.

Auch hier besteht wie im Falle des Mangansulfid-Ammoniakats kein Symmetriezusammenhang zwischen der Struktur des  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$  und der des thermodynamisch stabilen Sphalerits oder Wurtzits. So zeigt zwar jede  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ -Schicht ein ähnliches Verknüpfungsmuster wie im Wurtzit. Um aber zu dieser Struktur zu gelangen, müßte die Zentrosymmetrie der Raumgruppe  $Pbca$  verloren gehen und jede zweite Schicht in ihr Inverses gekehrt werden. Eine Ableitung der Struktur von  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$  von einem Aristotypen konnte nicht gefunden werden. Zwar kann die Struktur des Lonsdaleits als Aristotyp gesehen werden, von dem man in vier Schritten ( $P6_3/mmc$   $\xrightarrow{-t3}$   $Cmcm$   $\xrightarrow{-k2}$   $Pbcm$   $\xrightarrow{-i2}$   $Pbcm$   $\xrightarrow{-k2}$   $Pbca$ ) zum Zinksulfid-Ammoniakat kommt. Allerdings kann man erst in der Raumgruppe  $Pbca$  die Atompositionen zu einer chemisch sinnvollen Struktur besetzen. Selbst in der nächsthöheren Raumgruppe  $Pbcm$  führte eine Substitution der zwei symmetrieunabhängigen Positionen durch zum Beispiel Zink- und Schwefelatome zu einer Struktur, in der Anionen von Anionen und Kationen von Kationen koordiniert sind.

### 3.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zu $MnS(NH_3)$ und $ZnS(NH_3)$

Die bisherigen Berichte über Ammoniakate von Übergangsmetallchalkogeniden beschränken sich auf Disulfide des Tantals wie des Titans.<sup>[95, 96, 97]</sup>  $TiS_2$  und  $TaS_2$  bilden jeweils eine Schichtstruktur, bei der jede Schicht aus einer Lage von Metallatomen besteht, die von zwei Lagen von Schwefelatomen eingefasst wird. Diese Schwefel-Metall-Schwefel-Schichtstrukturen sind in der Lage, eine Reihe von organischen Molekülen wie Pyridin, Anilin, Tributylphosphin und eben auch Ammoniak zu intercalieren. In den 1970er Jahren wurde diese Verbindungsklasse auf ihre Eigenschaften als Supraleiter hin untersucht.

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen lassen sich allerdings nicht in diese Reihe von Intercalationsverbindungen einordnen, da der Ammoniak kovalent an das Metallatom gebunden ist. Damit konnten nicht nur zwei völlig neue und bisher einzigartige Struktur motive gefunden werden, die untereinander große Ähnlichkeit zeigen. Die beiden Sulfid-Ammoniakate sind zudem die ersten Vertreter einer neuen Klasse von anorganischen Substanzen.

Die Tatsache, dass bei der langsamen Zersetzung der Trithiocarbonate der Amminkomplexe des Zinks und des Mangans die Sulfid-Ammoniakate gebildet werden, gibt Grund zu der Annahme, dass es sich bei den Produkten, die bei der Fällung dieser Metalle aus ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumhydrogensulfid oder Ammoniumsulfid um eben diese Verbindungen handelt. Vor allem die orangene Farbe des Fällungsproduktes von Mangansalzen als auch dessen Tendenz, langsam in eine stabile grüne Modifikation der Zusammensetzung  $MnS$  überzugehen, decken sich mit den Beobachtungen, die für das Mangansulfid-Ammoniakat gemacht wurden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die lange unbeantwortete Frage nach der Natur der sulfidischen Fällungsform dieser Metallionen aus ammoniakalischer Lösung eine Antwort gefunden hat.



### 3.4 Struktur und Eigenschaften von $Tl_2CS_3$

Thallium(I)trithiocarbonat gehört neben Bariumtrithiocarbonat zu den stabilsten Salzen der Trithiokohlensäure<sup>[27]</sup>. Die orangefarbene Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich und kann leicht zum Beispiel durch Zugabe von Thalliumnitratlösung zu einer wässrigen Lösung von  $Na_2CS_3$  gefällt werden. Trotz Modifikation der Fällungsbedingungen wie Arbeiten in verdünnten Lösungen, Variation der Fällungstemperatur oder langsame Diffusion der beiden Lösungen konnten aufgrund der geringen Löslichkeit keine Einkristalle der Verbindung erhalten werden. Der bei der Fällung erhaltene Niederschlag wurde filtriert, mehrfach mit Wasser und zuletzt mit Ethanol gewaschen und das Pulver für die weiteren Analysen im dynamischen Vakuum über 24 Stunden getrocknet. Zur Messung wurde eine pulverförmige Probe der Verbindung in eine Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm gefüllt. Der gemessene Winkelbereich ( $2\theta$ ) lag zwischen  $4^\circ$  und  $81^\circ$ , die Auflösung bei  $0,0073^\circ$ . Das Pulverdiffraktogramm konnte mit Hilfe des DICVOL-Algorithmus<sup>[98]</sup> in einem monoklinen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 11,447(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,285(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,171(2) \text{ \AA}$  und einem monoklinen Winkel von  $118,76(1)^\circ$  indiziert werden. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $578,4(2) \text{ \AA}^3$ . Für

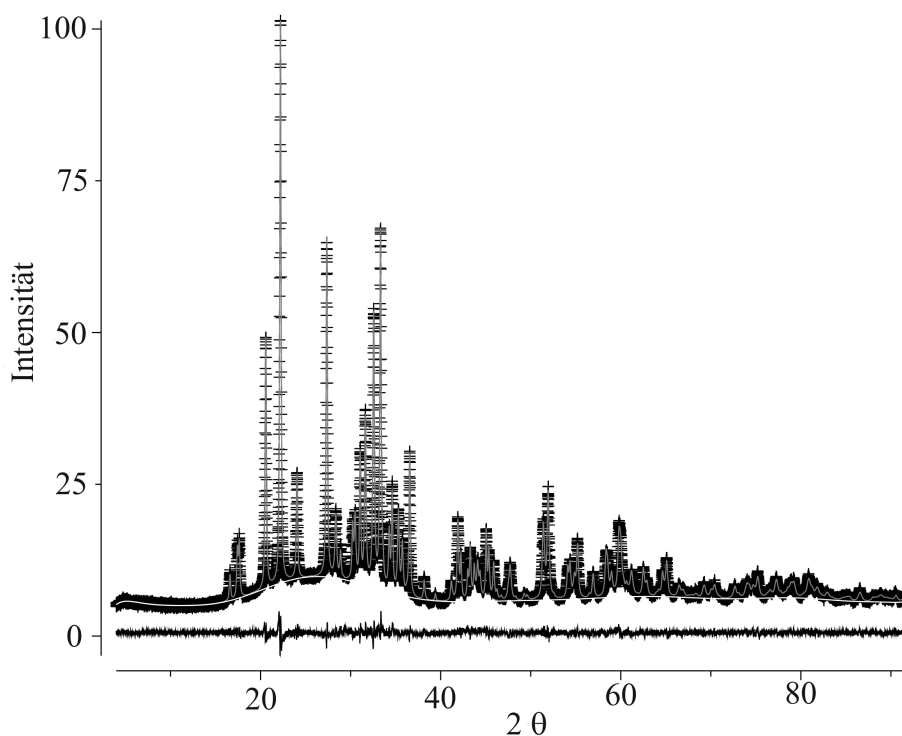


Abb. 3.50: Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $Tl_2CS_3$ ; weiß durchgezogen: Untergrundkurve; schwarze gekreuzt: Messpunkte; grau, durchgezogen: berechnete Kurve; schwarz, durchgezogen: Differenzkurve, berechnet-gemessen

die Modellrechnung mit dem Programm *ENDEAVOUR* wurde die Anzahl der Formel-

einheiten pro Zelle auf vier festgelegt. Aufgrund des in Vergleich zum Thallium relativ geringen Röntgenstreubeitrags des Kohlenstoffs im Thiocarbonat-Anion, wurde dieses aus der Struktur von  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  für die Modellrechnung als *rigid body* übernommen. Zunächst erfolgte die Rechnung in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Zusätzliche Symmetrie wurde im Anschluss mit dem Programm *KPLOT*<sup>[50]</sup> gesucht. Die zusätzlich gefundenen Symmetrieelemente führten zu einem monoklinen, basisflächenzentrierten Gitter und der Raumgruppe  $C2/c$ .

Der Untergrund konnte durch eine Tschebyschev-Funktion erster Ordnung, wie sie im Programm *GSAS* Anwendung findet, mit 16 Termen angepasst werden. Im letzten Schritt schloss sich die Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells an, bei der das Reflexprofil mit einer Pseudovoigt-Funktion mit 19 Parametern angenähert wurde. Die Verfeinerung der Zellparameter, isotropen Auslenkungsparameter und Ortskoordinaten der Atome erfolgte mit dem Programm *GSAS*. Das gemessene und das berechnete Pulverdiffraktogramm sind in Abb. 3.50 zu sehen. Kristallografische Daten, Ortsparameter, atomare Temperaturfaktoren und ausgewählte Bindungslängen sind in den Tabellen 6.54 - 6.56 zusammengefasst. Die Struktur von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  ist aus isolierten  $\text{Tl}^+$ - und  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ionen aufgebaut. Die Trithiocarbonat-Ionen befinden sich auf zweizähligen Achsen, die ideale Punktsymmetrie  $D_{3h}$  ist auf  $C_2$  erniedrigt. Die Abweichung von der höheren Symmetrie ist jedoch sehr gering, denn die zwei unabhängigen C-S-Bindungen unterscheiden sich in ihrer Länge nur um 0,002 Å. Auch die S-C-S-Winkel weichen mit  $117,3^\circ$  und  $2 \times 121,3^\circ$  vom Idealwert  $120^\circ$  nur wenig ab. Die zweizählige Achse bedingt eine strenge Planarität des Molekülanions. In der Struktur sind die Trithiocarbonat-Ionen parallel angeordnet und die  $\text{Tl}^+$ -Kationen füllen den verbleibenden Raum zwischen diesen Schichten. Betrachtet man die Koordi-

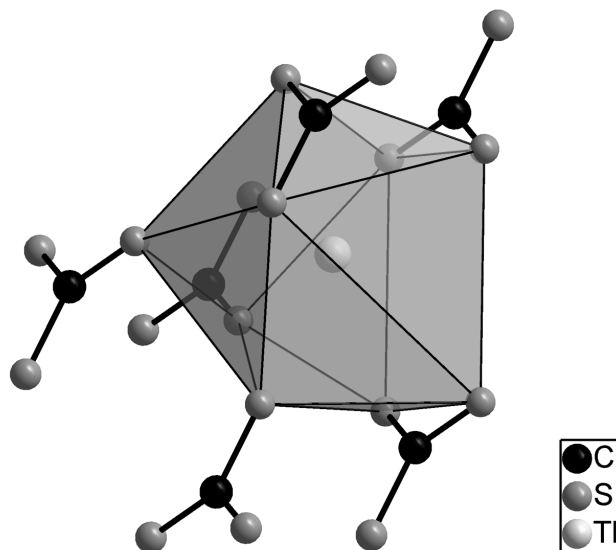


Abb. 3.51: Koordinationspolyeder um die Thalliumatome in der Struktur von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ .

nationssphäre der Kationen bis zu einem Tl-S-Abstand von 4,7 Å, so findet man vier

koordinierende Thiocarbonat-Anionen. Wird diese Sphäre auf 5,6 Å erweitert, so werden zwei weitere Anionen in die nähere Koordination der  $\text{Tl}^+$ -Ionen aufgenommen. Drei Anionen fungieren als einzähnige Liganden mit einem koordinierenden Schwefelatom und drei als Chelatliganden mit zwei koordinierenden Schwefelatomen. Daraus resultiert für das Kation eine ungewöhnliche Umgebung in Form eines irregulären Polyeders mit neun Ecken (Abb. 3.51). Die Tl-S-Abstände liegen dabei zwischen 3,06 und 4,08 Å. Die Kristallstruktur ist eng verwandt mit der des  $\beta\text{-Na}_2\text{CS}_3$ <sup>[19]</sup>. Ein entscheidender Unterschied wird in der geringeren Koordinationszahl von  $\text{Na}^+$ - im Vergleich zum  $\text{Tl}^+$ -Ion deutlich. Beide Strukturen können vom *anti*- $\text{CaF}_2$  - bzw.  $\text{Li}_2\text{O}$ -Strukturtyp abgeleitet werden. Die Kationen bilden hier eine stark verzerrt würfelförmige Anordnung, in der jeder zweite Würfel mit einem Trithiocarbonat-Anion gefüllt wird (Abb. 3.52). Dabei ist die Abweichung von der idealen Würfelform bei  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  noch größer als im Falle von  $\beta\text{-Na}_2\text{CS}_3$ . Da beide Strukturen im selben Raumgruppentyp kristallisieren und sowohl vergleichbare Gitterkonstanten wie Atompositionen haben, kann die Strukturverwandschaft von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  und  $\beta\text{-Na}_2\text{CS}_3$  am besten als isopuntual<sup>[99]</sup> beschrieben werden. Thalliumtrithiocarbonat zeigt damit keine strukturelle Ähnlichkeit zu seinem Sauerstoff enthaltenden Verwandten  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ .

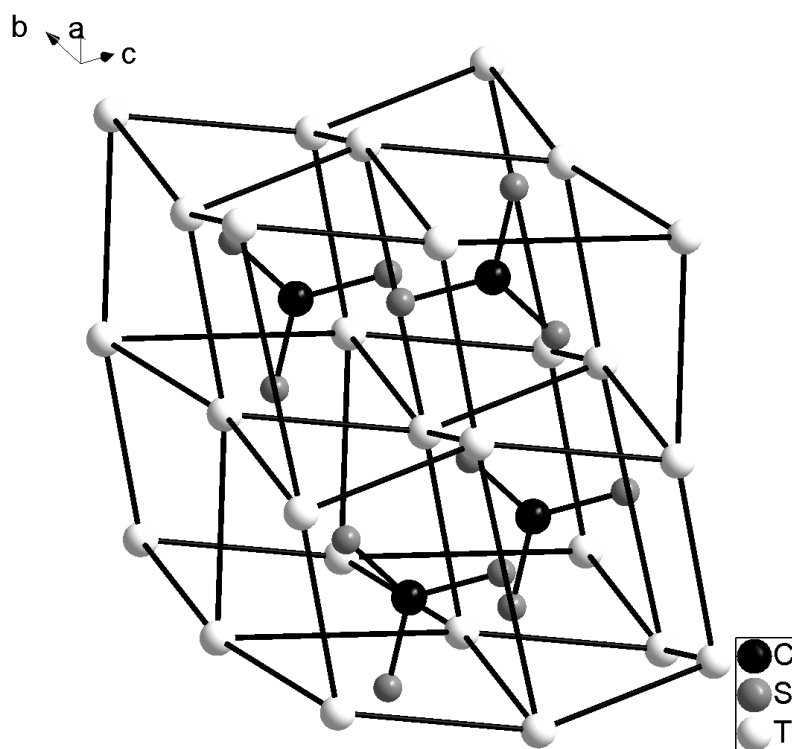


Abb. 3.52: Darstellung der Struktur von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  zur Verdeutlichung der Strukturverwandschaft zum  $\text{CaF}_2$ -Typ. Gezeigt ist das verzerrt-kubische  $\text{Tl}^+$ -Netzwerk, in dem die  $\text{CS}_3^{2-}$ -Anionen die Hälfte der Würfellücken besetzen.

### Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Infrarotspektren diverser Trithiocarbonate, darunter auch  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ , wurden bereits früher aufgenommen<sup>[75]</sup> und detaillierte Analysen der Schwingungsmoden durchgeführt. *Horn* und *Sterzel* kamen im Rahmen ihrer Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass die Lagesymmetrie des Thiocarbonat-Anions im Kristall von  $D_{3h}$  nach  $C_{2v}$ ,  $C_2$  oder  $C_S$  erniedrigt sein muß. Die tatsächlich gefundene Lagesymmetrie  $C_2$  für das  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ion bestätigt diese Vorhersage.  $\beta\text{-Na}_2\text{CS}_3$  zeigt sieben Schwingungsbanden, die vier Normalschwingungen zugeordnet werden konnten<sup>[19]</sup>. Zusätzlich dazu konnten Raman-Spektren von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  aufgenommen werden, die neben schlecht aufgelösten Gitterschwingungen im Bereich um  $120\text{ cm}^{-1}$  zwischen  $300\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  vier scharfe und eine breitere Bande zeigen. In der

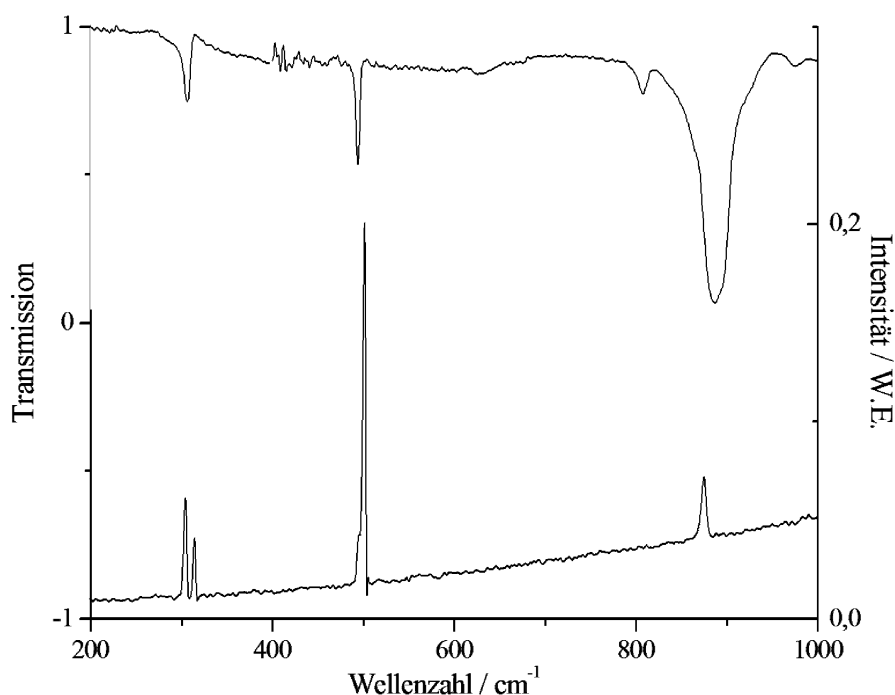


Abb. 3.53: Infrarot- und Ramanspektrum von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ .

Punktgruppe  $D_{3h}$  sind drei der vier möglichen Schwingungen Raman-aktiv. Die Entartung der asymmetrischen Valenzschwingung  $\nu_{asym}$  und der *in-plane*-Deformationsschwingung wird in der  $C_2$ -Symmetrie aufgehoben. Die *out-of-plane*-Deformationsschwingung wird Raman-aktiv, die symmetrische Valenzschwingung IR-aktiv. Aus diesem Grund können für das Thiocarbonat-Anion sechs Schwingungsbanden erwartet werden.

Die breite Bande bei  $875\text{ cm}^{-1}$  wird zwei nicht aufgelösten Banden der asymmetrischen Valenzschwingung zugeordnet. Das Auftreten einer IR-aktiven Schwingung bei  $884\text{ cm}^{-1}$  kann mit Hilfe der Faktorgruppenanalyse erklärt werden. Alle inneren Schwingungen der Symmetrierasse A und B in der Punktgruppe  $C_2$  werden in der Faktorgruppe  $C_{2h}$  ( $2/m$ ) in zwei unabhängige Schwingungen  $A_g$  und  $A_u$  bzw.  $B_g$  und  $B_u$  aufgespalten, die entweder IR (*u*)- oder Raman-aktiv (*g*) sind. Diese beiden Banden mit einem kleinen, aber

deutlich erkennbaren Energieunterschied rühren von Schwingungskopplungen der beiden unabhängigen  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ionen in der schwingungsspektroskopischen Elementarzelle her. Im

Tab. 3.11: Frequenzen der Raman- und Infrarotschwingungen von festem  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  mit Zuordnung der Normalschwingungsmoden für das freie  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ion mit der Punktsymmetrie  $D_{3h}$  und der Lagesymmetrie  $C_2$  im Kristallgitter.

Raman / $\text{cm}^{-1}$	IR / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$D_{3h}$	$C_2$
304	311	$\delta_{in\ plane}$	E'	A+B
313	311	$\delta_{in\ plane}$	E'	A+B
495	494	$\delta_{out\ of\ plane}$	$A_2''$	B
501	494	$\nu_{sym}$	$A_1'$	A
875	884	$\nu_{asym}$	E'	A+B

IR-Spektrum überlappen die *out-of-plane* Deformationsschwingungen und die symmetrische Valanzschwingung bei  $494\ \text{cm}^{-1}$ . Die Aufspaltung der *in-plane* Deformationsschwingung, die durch die Aufhebung der Entartung verursacht wird kann nicht aufgelöst werden. In Tab. 3.11 sind die beobachteten Schwingungen der Spektren zusammengefaßt.

#### Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  wurden mit Hilfe differenzkalorimetrischer Messungen untersucht. Dabei zeigt die Verbindung keine Phasenübergänge bis  $150\ ^\circ\text{C}$ . Bei einer *onset*-Temperatur von  $155\ ^\circ\text{C}$  beginnt eine thermische Zersetzung. Diese erstreckt sich über einen relativ weiten Bereich von  $50\ ^\circ\text{C}$  und ist von Gasentwicklung (Schwefelkohlenstoff) begleitet. Damit ist  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  thermisch labiler als das analoge  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ , welches sich erst oberhalb von  $250\ ^\circ\text{C}$  zersetzt<sup>[27]</sup>.

### 3.5 Struktur und Eigenschaften von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$

Bereits im Jahr 1822 entdeckte *Zeise*, dass bei Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu einer alkalischen bzw. ammoniakalischen Lösung durch Alkohol Fällungen beobachtet werden können, die er als Schwefelkohlenstoffsalze bezeichnete<sup>[1]</sup>. *O'Donoghue* und *Kahn* erhielten 1906 das Ammoniumtrithiocarbonat durch Umsetzung von Trithiokohlensäure mit flüssigem Ammoniak<sup>[3]</sup>. Eine weitere Methode zur Darstellung der Verbindung wird von *Yeoman* beschrieben<sup>[4]</sup>. Dabei sättigte er zunächst Ethanol mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff, um, unter Ausschluß von Luft, nach Zugabe von  $\text{CS}_2$ , das  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$  in Form roter Kristalle zu erhalten. Einige Jahre später beschrieben *Mills* und *Robinson* eine andere Möglichkeit Ammoniumtrithiocarbonat darzustellen. Bei der Untersuchung von Thio- und Perthiocarbonaten setzten sie Ammoniumpentasulfid mit Schwefelkohlenstoff um und schieden das Produkt durch Sublimation über der Lösung ab<sup>[6]</sup>.

Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit wurde die Synthese in wässriger Lösung versucht. Dazu wurde eine bei 0 °C mit Ammoniak gesättigte wässrige Lösung (ca. 47 Gew.-%  $\text{NH}_3$ ) mit Schwefelkohlenstoff versetzt und zur Kristallisation bei -20 °C gelagert (Details zur Darstellung siehe Kap. 2.3.16). Schon nach wenigen Stunden bildeten sich große ( $\varnothing = 0,5$  mm) orangefarbene Kristalle (Abb. 3.55).

#### *Kristallstruktur*

$(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$  ist bei Raumtemperatur nicht stabil und zerfließt schon bei leichter Berührung. Aus diesem Grund erfolgten die Auswahl der Kristalle und die Messung der Beugungsintensitäten in einem stetig gekühlten Stickstoffstrom ( $T < 150$  K). Die ermittelten Gitterkonstanten betragen  $a = 9,2947(5)$  Å,  $b = 9,8036(4)$  Å,  $c = 10,3113(6)$  Å mit einem monoklinen Winkel von  $97,336(3)^\circ$ . Die Güterwerte der Mittelung über die Reflexintensitäten in den einzelnen Laueklassen ließen auf die Symmetrie  $2/m$  schließen. Mit dem Fehlen der Reflexe  $hkl$  mit  $h + k = 2n + 1$  und der Reflexe  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  waren die Auslöschungsbedingungen für ein  $C$ -zentriertes Gitter und eine  $c$ -Gleitspiegelebene senkrecht zur kristallografischen  $b$ -Achse erfüllt, so dass sich zwei mögliche Raumgruppen  $C2/c$  bzw.  $Cc$  ergaben. Für die Strukturlösung wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/c$  gewählt. Die Elementarzelle hat ein Volumen von  $931,9(4)$  Å<sup>3</sup> und enthält vier Formeleinheiten. Bei der Strukturanalyse konnten die Orts- und isotropen Auslenkungsparameter aller Wasserstoffatome frei verfeinert werden. Die Struktur ist aus isolierten  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ionen so wie zwei Ammoniakmolekülen pro Formeleinheit aufgebaut und ist eng verwandt mit der des Thallium(I)trithiocarbonats. Wie in der Struktur von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  sind die Trithiocarbonat-Anionen parallel zueinander ausgerichtet und befinden sich auf der zweizähligen Achse, die durch die Atome C und S2 läuft. Die ideale Punktsymmetrie  $D_{3h}$  ist dadurch nach  $C_2$  reduziert. Die Abweichung von der idealen Symmetrie ist hier sogar noch geringer als bei  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ . Die Bindungslängen

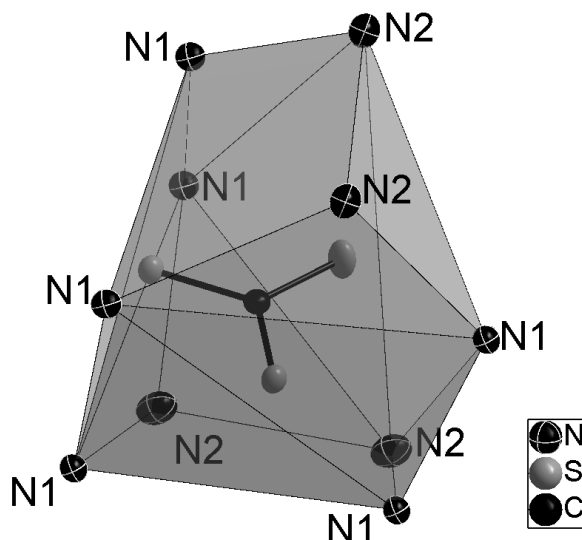


Abb. 3.54: Koordinationspolyeder um das  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ion in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$  mit einer C–N-Distanz bis 4,55 Å. Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

unterscheiden sich um 0,2 Å während die Abweichungen der S–C–S-Bindungswinkel von idealen  $120^\circ$  nur  $2 \times 121,003(7)^\circ$  und  $117,99(1)^\circ$  betragen. Betrachtet man die unmittelbare Umgebung des Trithiocarbonats bis zu einer C–N-Distanz von 4,55 Å, so ergibt sich ein irreguläres 10er-Koordinationspolyeder, dessen Ecken aus sechs Ammoniumionen (N1) und vier Ammoniakmolekülen (N2) bestehen (Abb. 3.54). Das Ammonium-Kation ist von drei Trithiocarbonat-Anionen und einem Solvatammoniakmolekül koordiniert. Jedes  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ion koordiniert mit zwei Schwefelatomen an jeweils ein Wasserstoffatom des  $\text{NH}_4^+$ . Die S–H-Abstände liegen zwischen 2,4 Å und 3,5 Å. Der Bereich der N–H $\cdots$ S-Winkel erstreckt sich von  $113^\circ$  für die größte N–H $\cdots$ S-Distanz bis zu nahezu linearen  $177(1)^\circ$ . Mit dem verbleibenden Wasserstoffatom bildet das Ammonium-Ion mit einer N $\cdots$ N-Distanz von 2,865(2) Å eine sehr kurze Wasserstoffbrücke zum  $\text{NH}_3$ -Molekül aus (Abb. 3.55). Der N–H $\cdots$ N-Winkel beträgt  $169(2)^\circ$  und liegt somit nahe an einer linearen Brücke. Die hier vorliegende Wasserstoffbrückenbindung kann nach Jeffrey<sup>[81]</sup> sowohl aufgrund ihres kurzen N $\cdots$ N-Abstandes als auch des N–H $\cdots$ N-Winkel nahe  $180^\circ$  als „mäßig stark“ bis „stark“ bezeichnet werden und ist damit überwiegend elektrostatischer Natur. Die Dissoziationsenergie kann dabei in den Bereich von 17-62 kJ/mol eingeordnet werden<sup>[73]</sup>. Ein weiterer Grund der für ein Ammoniakat relativ großen Stabilität der Verbindung liegt darin begründet, dass der Solvatammoniak nicht nur eine Wasserstoffbrücke zum Ammonium-Ion ausbildet, sondern ebenfalls mit schwachen Brücken an vier umgebende Thiocarbonat-Anionen koordiniert ist, wenn man eine N $\cdots$ S-Distanz von maximal 4 Å zugrunde legt. Die N–H $\cdots$ S-Winkel liegen zwischen  $129(2)^\circ$  und  $163(2)^\circ$ . Aufgrund der relativ starken Bindung der Ammonium-Ionen an die Ammoniakmoleküle kann man dieses molekula-

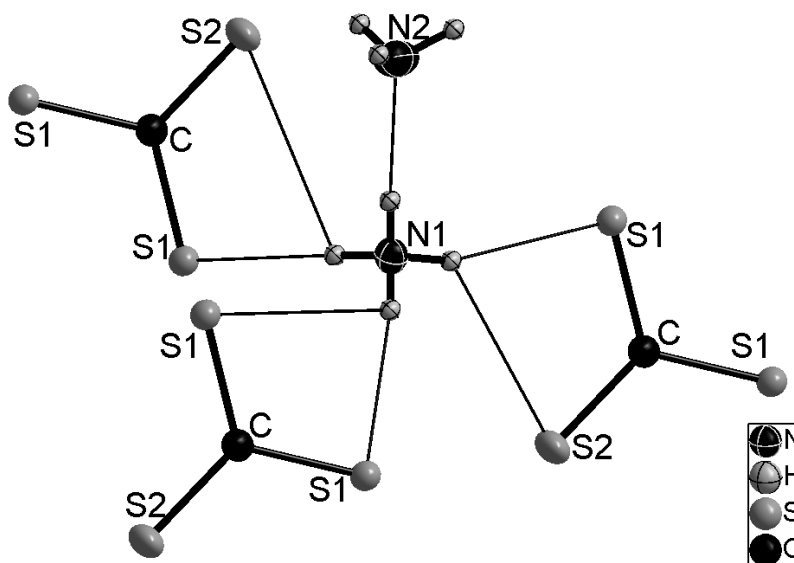


Abb. 3.55: Koordination des Ammonium-Ions in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Die S–H- bzw. die  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt gezeichnet. Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

re Aggregat besser als Diamminhydrogen(1+)-Ion ( $\text{N}_2\text{H}_7^+$ ) auffassen. Das Kation wurde bereits von *Berthold* et al.<sup>[100]</sup> im Ammoniakaddukt des Ammoniumiodids  $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$  beschrieben, bei dem bei Raumtemperatur allerdings eine Orientierungsfehlordnung vorliegt. Der  $\text{N} \cdots \text{N}$ -Abstand ist hier sehr kurz und beträgt nur 2,69(5) Å. Eine nicht fehlgeordnete Variante des  $\text{N}_2\text{H}_7^+$  liegt im von *Pfisterer* et al. beschriebenen  $(\text{NH}_4)[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{P}(\text{NH}_2)\text{S}_3] \cdot \text{NH}_3$  vor<sup>[101]</sup>, bei dessen Strukturaufklärung erstmalig die Lokalisierung der Wasserstoffatome gelang. Der  $\text{N} \cdots \text{N}$ -Abstand der Wasserstoffbrückenbindung wurde zu 2,864(3) Å gefunden. Im Vergleich zum hier beschriebenen  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$  liegt hier also eine im Rahmen der Standardabweichung identische Distanz von  $\text{NH}_4^+$  zum  $\text{NH}_3$  vor.

Damit konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht nur eine neue Verbindung mit einem Solvatsystem der Art  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$  charakterisiert werden. Es konnten darüber hinaus auch alle Wasserstoffpositionen des  $\text{N}_2\text{H}_7$ -Kations gefunden werden, was bisher nur für das  $(\text{NH}_4)[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{P}(\text{NH}_2)\text{S}_3] \cdot \text{NH}_3$  gelungen war. Über solche Systeme ist bisher im Gegensatz zu Solvatsystemen mit  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ - bzw.  $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$ -Brücken strukturemisch nur wenig bekannt. Diese Tatsache ist umso ungewöhnlicher, da bei starken  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken die Dissoziationsenergien von  $\sim 100$  kJ/mol relativ groß sind<sup>[102]</sup> (zum Vergleich:  $[\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}]^- \sim 163$  kJ/mol;  $[\text{H}_2\text{O}-\text{H} \cdots \text{OH}_2]^+ \sim 138$  kJ/mol).

Wie bei  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  kann die Struktur als eine Verzerrungsvariante des *anti*- $\text{CaF}_2$  verstanden werden, in der die Kationen eine stark verzerrte würfelförmige Anordnung haben, bei der in jeder zweiten Würfellocke das Anion zu finden ist (Abb. 3.56). Im Gegensatz zum  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  werden die verbleibenden Würfellocken hier durch die Solvat-Ammoniakmoleküle besetzt. Dabei sind diese aufgrund der Bindung an die Ammoniumionen allerdings stark



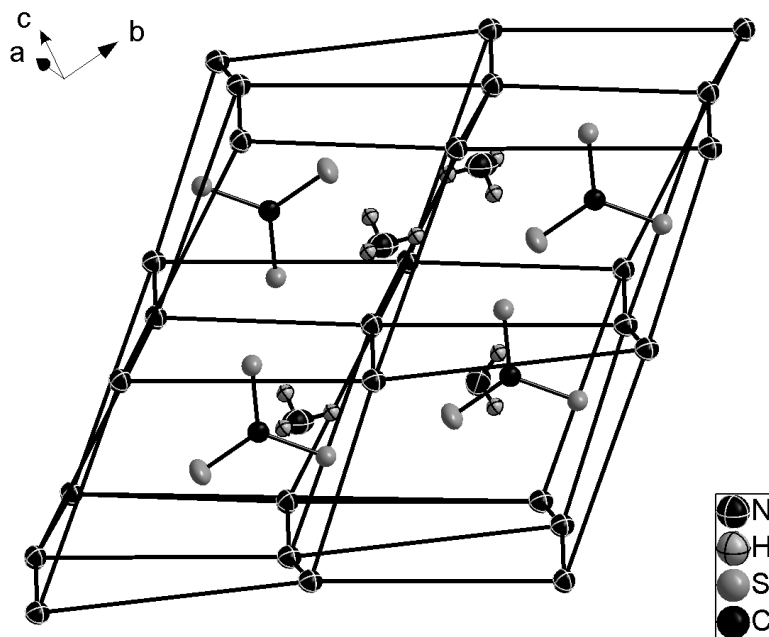


Abb. 3.56: Darstellung der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$  zur Verdeutlichung der Strukturverwandtschaft zum *anti*- $\text{CaF}_2$ -Typ. Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen weggelassen worden.

aus den Zentren der Würfel in Richtung der Würfelflächen herausgerückt. Obwohl beide Verbindungen in derselben Raumgruppe kristallisieren und die Atompositionen teilweise vergleichbar sind, sind die strukturellen Unterschiede so groß, dass hier, im Gegensatz zum Fall von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  und  $\beta\text{-Na}_2\text{CS}_3$  keine isopuntuale Strukturverwandtschaft zu  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  oder  $\beta\text{-Na}_2\text{CS}_3$  besteht.

#### *Schwingungsspektroskopische Untersuchungen*

Ein Ramanspektrum von einigen Kristallen der Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$  konnte durch die Glaswand des Reaktionsgefäßes aufgenommen werden (Abb. 3.57). Das Spektrum zeigt scharfe Banden im Bereich von  $300 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sowie breite Banden zwischen  $2500 \text{ cm}^{-1}$  und  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Die Bande bei  $161 \text{ cm}^{-1}$  liegt im Bereich der Gitterschwingungen. Durch die Erniedrigung der idealen  $D_{3h}$ -Symmetrie der  $\text{CS}_3^{2-}$ -Anionen im Kristall zur Punktgruppe  $C_2$  wird die Entartung der asymmetrischen Valenzschwingung und der *in-plane* Deformationsschwingung aufgehoben. Die *out-of-plane* Deformationsschwingung wird Raman-aktiv, die symmetrische Valenzschwingung IR-aktiv. Wie bei  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  können auch hier sechs Raman-aktive Schwingungen des Trithiocarbonat-Ions erwartet werden. Die Bande bei  $908 \text{ cm}^{-1}$  wird der asymmetrischen Valenzschwingung zugeordnet. Es kann jedoch in diesem Fall keine Aufspaltung beobachtet werden. Die symmetrische Valenzschwingung bei  $503 \text{ cm}^{-1}$  ist wie erwartet die stärkste. Im Falle der *in-plane*

Tab. 3.12: Frequenzen der Ramanschwingungen von festem  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$  mit Zuordnung der Normalschwingungsmoden für das freie  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ion mit der Punktsymmetrie  $D_{3h}$  und der Lagesymmetrie  $C_2$  im Kristallgitter.

Raman / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$D_{3h}$	$C_2$
313	$\delta_{in\ plane}$	$E'$	A+B
478	$\delta_{out\ of\ plane}$	$A_2''$	B
503	$\nu_{sym}$	$A_1'$	A
908	$\nu_{asym}$	$E'$	A+B

Deformationsschwingungen findet man auch keine Aufspaltung durch die Aufhebung der Entartung und es kann nur die Bande bei  $313 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Unterhalb von  $500 \text{ cm}^{-1}$  ist der Untergrund stark erhöht, wodurch die *out-of-plane* Deformationsschwingung wahrscheinlich überdeckt wird. Sie wird bei  $478 \text{ cm}^{-1}$  vermutet. Die Lagen der Schwingungsbanden und deren Zuordnung zu den Normalschwingungsmoden sind in Tab. 3.12 zusammengefasst. Die Banden oberhalb von  $2500 \text{ cm}^{-1}$  (Ausschnittsvergrößerung

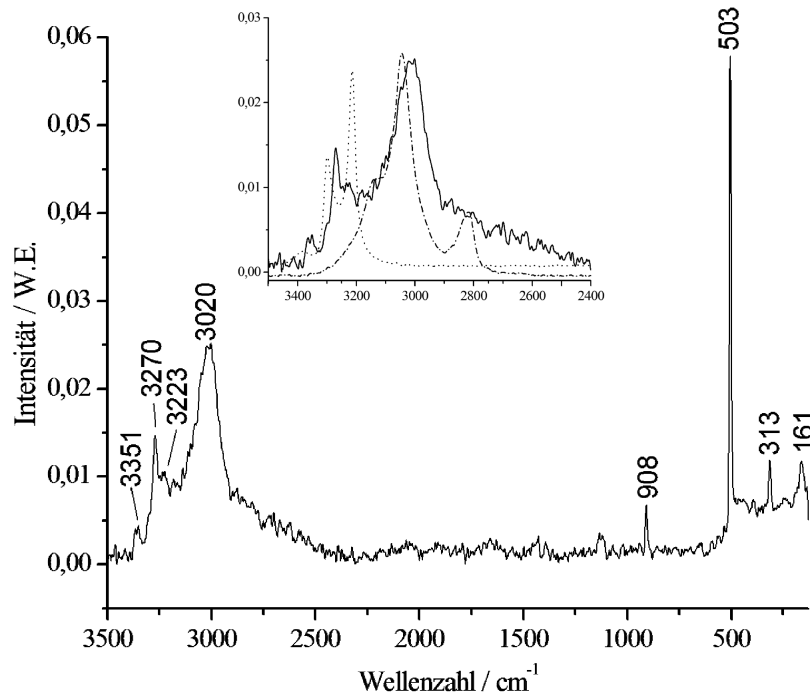


Abb. 3.57: Raman-Spektrum von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Der Bereich zwischen  $2400 \text{ cm}^{-1}$  und  $3500 \text{ cm}^{-1}$  ist zum Vergleich mit den Spektren von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und flüssigem  $\text{NH}_3$  vergrößert dargestellt (durchgezogen:  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ ; gepunktet:  $\text{NH}_3(\text{l})(20 \text{ }^\circ\text{C})$ ; gestrichelt:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ ).

Abb. 3.57) liegen im Bereich der Schwingungen des Solvatammoniaks bzw. des Ammoniumions. Zur besseren Zuordnung dieser Banden wurden vergleichend die Spektren von Ammoniumchlorid und flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Gegenüberstellung zeigt, dass die breite Bande bei  $3020 \text{ cm}^{-1}$  den Valenzschwingungen des Ammonium-Ions<sup>[103]</sup>, die Banden bei  $3223 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3270 \text{ cm}^{-1}$  und  $3351 \text{ cm}^{-1}$  den Schwin-

gungen  $2\nu_4$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  des Ammoniakmoleküls zugeordnet werden können<sup>[104]</sup>. Sowohl die Schwingungsfrequenzen des Solvatammoniaks als auch die des Ammonium-Ions in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$  sind im Vergleich zu flüssigem Ammoniak bzw. Ammoniumchlorid um ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Diese Rotverschiebung steht im Einklang mit der starken Wasserstoffbrückenbindung (N-H $\cdots$ N) des  $\text{N}_2\text{H}_7$ -Kations. Infrarotspektren zum Vergleich der Raman-Schwingungsbanden mit den IR-aktiven konnten von der Verbindung aufgrund der Zersetzung bei der Präparation leider nicht aufgenommen werden.

## 4. WEITERFÜHRENDE UNTERSUCHUNGEN

Zusätzlich zu den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Ergebnissen wurden weitere Versuche unternommen, neue Verbindungen, die das Trithiocarbonat als Anion enthalten, darzustellen und zu charakterisieren. Die direkte Umsetzung von Salzen zweiwertiger Metalle mit  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  in wässriger Lösung oder deren Umsetzung mit  $\text{CS}_2$  in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung, scheiterten an der Tendenz der Metalle zur Sulfidbildung oder an der Bildung amorpher pulverförmiger Produkte, wie die Reaktionen von Kupfer-, Chrom-, Cadmium-, Eisen- und Titansalzen gezeigt haben. Eine Möglichkeit, kristalline Produkte zu erhalten, könnte die langsame Extraktion dieser amorphen Pulver mit Wasser, flüssigem Ammoniak oder organischen Lösungsmitteln bieten. Man kann sich im Falle der Extraktion mit Ammoniak die Bildung weiterer, den bislang beispiellosen Zink- und Mangansulfid-Ammoniakaten analogen Verbindungen vorstellen.

Die unterschiedlichen anionischen Komplexe der Nickel- und der Platinverbindungen werfen die Frage auf, ob ein analoges Tetra- oder Hexamminpalladium(II)bisthithiocarbonatopalladat darstellbar ist. Leider konnten sowohl durch die direkte Fällung von  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  aus wässriger Lösung als auch durch Umsetzung von  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  mit Schwefelkohlenstoff in ammoniakalischer Lösung nur braune, amorphe Pulver erhalten werden. Ebenso führte die Reaktion von  $\text{PdI}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur nicht zu kristallinen Produkten. Bei der Umsetzung von  $\text{VOSO}_4$  in wässriger Kaliumhydroxidlösung mit Schwefelkohlenstoff konnte ein schlecht kristallisierendes, schwarzes Produkt isoliert werden, welches, neben Kaliumionen und Hydratwasser den schon gut bekannten  $\text{V}_{18}\text{O}_{42}$ -Cluster<sup>[105]</sup> enthält. Die schlechte Kristallqualität und die Ununterscheidbarkeit von Kalium und Schwefel durch die Röntgenstrukturanalyse sowie die Unbestimmtheit der Oxidationsstufe des Vanadiums machten eine vollständige Zuordnung aller Atome jedoch unmöglich.

Der Versuch, ein zu den Verbindungen  $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  analoges Silber(I)trithiocarbonat darzustellen, schlug aufgrund außerordentlicher Stabilität des Silbersulfids, welches sich schon wenige Sekunden nach der Zugabe von Schwefelkohlenstoff zur Reaktionslösung abschied fehl. Die Aufklärung der Strukturen des stabilen Bariumtrithiocarbonats und des schnell zum Sulfid reagierenden Bleitritthiocarbonats gelang aufgrund der schlechten Kristallisation der Produkte nicht. Aus den Röntgenpulverdaten kann jedoch vermutet werden, dass beide Verbindungen in einem trigonalen oder hexagonalen Kristallsystem

kristallisieren.

Desweiteren wurden einige Untersuchungen zur Bildung stabiler Tritiocarbonate mit organischen Kationen wie Tetra-N-butylammonium und Tetraäthylen(bis)triphenylphosphonium durchgeführt. Bei der Synthese fielen die Produkte immer in Form schlecht kristallisierender roter Öle an. Die richtige Wahl der Kristallisationsbedingungen sollte jedoch den Zugang zu dieser Verbindungsklasse möglich machen.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass die Synthese von Verbindungen, die das Thiocarbonat-Anion enthalten, in ammoniakalischer wässriger Lösung besonders erfolgreich ist. Das liegt zum Einen daran, dass das Anion aus der alkalischen Lösung mit Schwefelkohlenstoff langsam erzeugt und somit kontrolliertes Kristallwachstum begünstigt wird. Zum Anderen wird das Metallkation meist von Amminliganden abgeschirmt, so dass die Bildung des Metallsulfids zumindest verzögert, häufig sogar ganz unterdrückt werden kann.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit konnten eine Reihe von Verbindungen, die das Trithiocarbonat-Anion enthalten, synthetisiert und deren Kristallstrukturen mit Hilfe der Röntgenbeugung an einkristallinen und pulverförmigen Proben bestimmt werden. Um Aufschluss über die physikalischen Eigenschaften zu erhalten, wurden zusätzlich schwingungsspektroskopische, thermogravimetrische, magnetische und optische Untersuchungen vorgenommen. Dabei konnten sowohl schon in der Literatur erwähnte, als auch neue, bisher unbekannte Verbindungen charakterisiert werden.

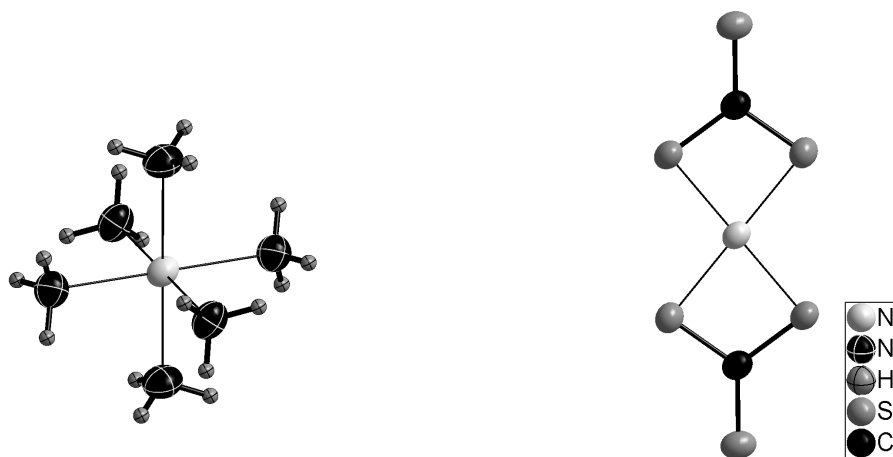


Abb. 5.1: Koordination der Nickelatome in der Struktur von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gewählt.

Die schon früh beschriebenen Trithiocarbonato-Komplexe des Nickels und des Platins wurden erfolgreich reproduziert und die Strukturvorschläge von Müller und Burke<sup>[45, 62]</sup> anhand der Einkristallstruktur bestätigt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die An-

ionen stets aus quadratisch-planaren Bistrithiocarbonato-Metallaten aufgebaut sind. Das Kation der Nickelverbindung bildet ein oktaedrischer Hexamminnickel(II)-Komplex. In der analogen Platinverbindung liegt ein quadratisch-planares Tetramminplatin(II)-Kation vor. In der Struktur des Tetramminplatin(II)bistrithiocarbonatoplatinats sind die planaren Anionen und Kationen im Wechsel gestapelt (Abb. 5.2). Der Pt–Pt-Abstand ist dabei vergleichbar mit dem im grünen Magnus-Salz und beträgt 3,5299(3) Å.

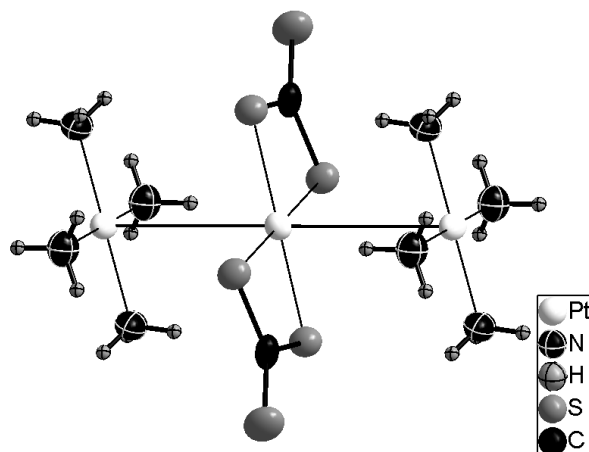


Abb. 5.2: Stapelung der Komplexionen in der Struktur von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gewählt.

Für das Diamminzinktrithiocarbonat konnte das von Müller verworfene Strukturmodell der polymeren  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ -Ketten anhand der Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die langsame Zersetzung dieses Salzes führte zu einer schlecht kristallisierenden, farblosen Verbindung der Zusammensetzung  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ , deren Kristallstruktur anhand von Röntgenpulverdaten bestimmt werden konnte. Die Struktur ist aus Schichten über Schwefelatome eckenverknüpfter  $\text{ZnS}_3(\text{NH}_3)$ -Tetraeder aufgebaut und läßt sich somit mit der Niggli-Formel  $\frac{2}{\infty} [\text{ZnS}_{3/3}(\text{NH}_3)]$  beschreiben.

Bei der Umsetzung von zweiwertigen Mangansalzen mit Schwefelkohlenstoff in sauerstoffreicher Ammoniaklösung konnte bei verschiedenen  $\text{NH}_3$ -Konzentration das molekular aufgebaute  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$  und  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  erhalten werden. Bei Näherung der Moleküle als Kugeln in der Struktur von  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$  kann deren Packung als eine verzerrt hexagonal dichteste Kugelpackung beschrieben werden. Diese tetragonal dichte Packung ist vergleichbar mit Anordnung der Sauerstoffatome des Rutil. Die Struktur des  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  zeichnet sich durch einen ungewöhnlichen Monoaqua-pentamminmangan(II)-Komplex aus, bei dem der Wasserligand über starke Wasserstoffbrücken zusätzlich an die Solvatammoniakmoleküle gebunden ist (Abb. 5.3).

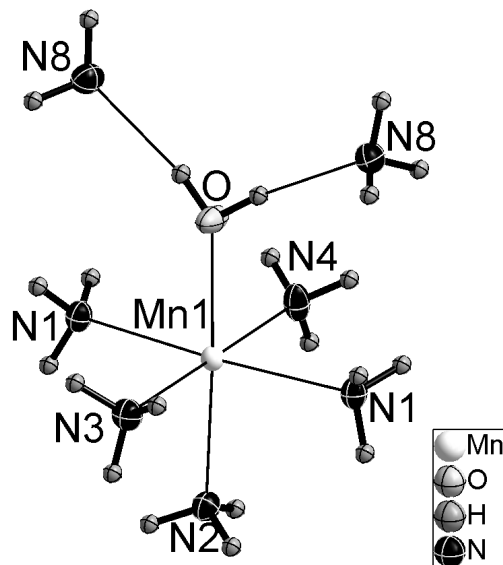


Abb. 5.3: Koordination des Wasserliganden in  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gewählt.

Durch eine langsame Folgereaktion der Verbindung in der Mutterlauge bildet sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Wochen das orangefarbene  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ , welches große strukturelle Ähnlichkeit mit  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$  aufweist. Wie im  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$  liegen hier Schichten vor, die mit der Niggli-Formel  $\frac{2}{3} [\text{MnS}_{3/3}(\text{NH}_3)]$  beschrieben werden können (Abb. 5.4).

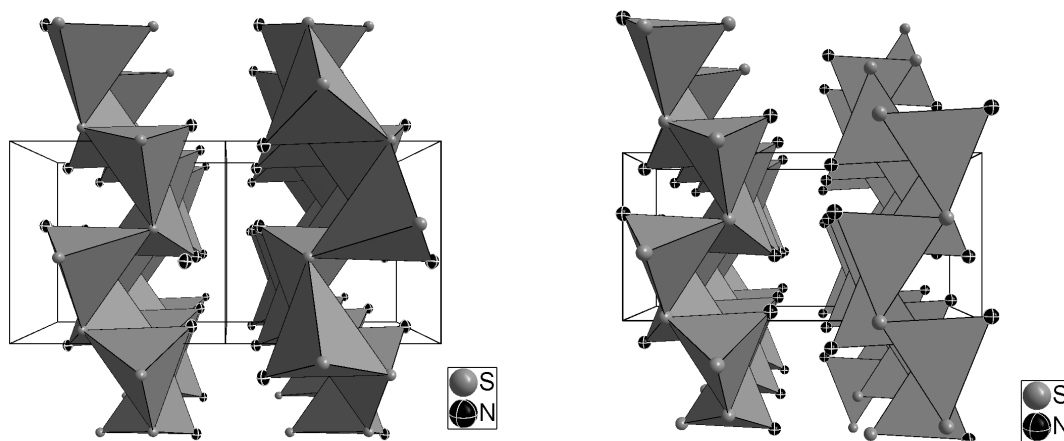


Abb. 5.4: Vergleich der Schichtstrukturen von  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$  und  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$  in der Polyederdarstellung.

Mit den Ammoniakaten  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$  und  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$  konnten zwei völlig neue und bisher einzigartige Struktur motive gefunden werden, die sich von den bisher bekannten Ammoniakaten des  $\text{TiS}_2$  und  $\text{TaS}_2$ , welche Interkalationsverbindungen bilden, deutlich unterscheiden. Die beiden Sulfid-Ammoniakate sind nicht nur die ersten Vertreter einer neuen



Klasse von anorganischen Substanzen, sondern liefern zudem eine Erklärung zur Natur der sulfidischen Fällungsform von Mangan- und Zinksalzen aus ammoniakalischer Lösung. Die Struktur des Mangansulfid-Ammoniakats konnte in Form eines Bärnighausen-Strukturstammbaums von der des Lonsdaleits bzw. des Wurtzits abgeleitet werden. Der große strukturelle Unterschied zum grünen Mangansulfid bietet eine gute Erklärung für die außergewöhnliche Stabilität des Ammoniakats gegenüber der Zersetzung in diese thermodynamisch stabile Phase.

Setzt man Kobalt(II)chlorid in einer stark ammoniakalischen Lösung mit Schwefelkohlenstoff um, so bilden sich innerhalb weniger Stunden tiefdunkelgrüne Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 3 \text{NH}_3$ . Dieses Produkt ist unerwartet, da die Verbindung den bisher einzigartigen  $[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]^{3-}$ -Komplex enthält. Strukturen, die ein Tris(trithiocarbonatmetallat)-Anion enthalten waren bisher nur mit den dreiwertigen Kationen des Arsens, Antimons und Bismuts bekannt, als Gegenionen dienten dabei immer große organische Kationen.<sup>[17]</sup> Die Oxidation des Kobalts ist noch ungeklärt und geht wahrscheinlich mit einer Reduktion des Ammoniaks oder des Wassers in der Mutterlauge einher.

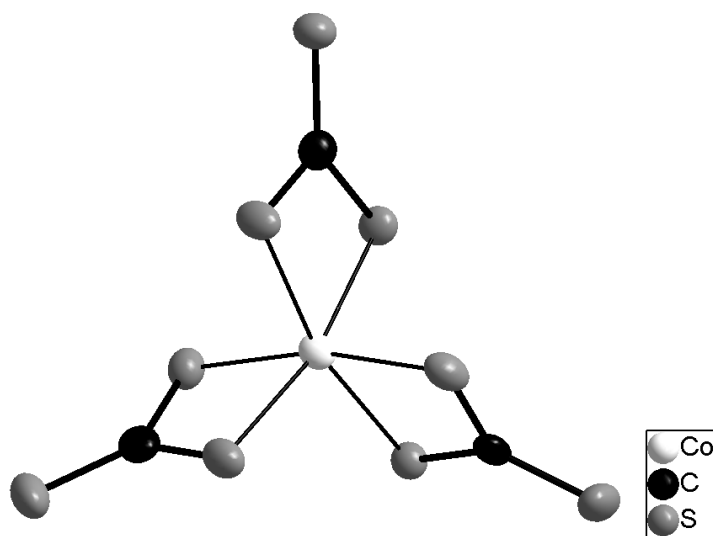


Abb. 5.5: Das  $[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]^{3-}$ -Anion in der Struktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Für die Darstellung der anisotropen Auslenkungen wurde eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gewählt.

Die Darstellung der von Hofmann<sup>[42]</sup> und später von Voigt und Gattow<sup>[18]</sup> beschriebenen Kupfer(I)trithiocarbonate „ $\text{NH}_4\text{CuCS}_3$ “, „ $\text{KCuCS}_3$ “, „ $\text{RbCuCS}_3$ “ und „ $\text{CsCuCS}_3$ “ konnte erfolgreich reproduziert und die Struktur anhand von Einkristallbeugungsdaten aufgeklärt werden.

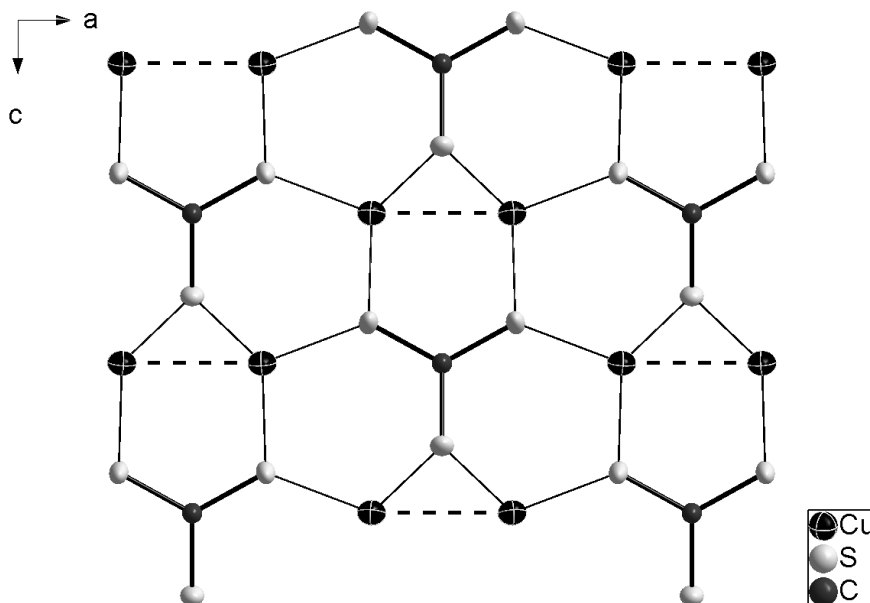


Abb. 5.6: Blick auf eine  $\frac{2}{\infty}[\text{Cu}_2(\text{CS}_3)_4]_1$ -Schicht in den Strukturen des Typs  $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt.

Dabei stellte sich die schon früher angenommene Isotypie der Ammonium-, Kalium-, und Rubidiumverbindungen heraus, während das  $\text{CsCuCS}_3$  in einem anderen Strukturtyp kristallisiert. Zusätzlich konnte der Wassergehalt der Substanzen bestimmt und die Summenformeln zu  $\text{MCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$ ) und  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$  korrigiert werden. Ein auffälliges Merkmal der Strukturen ist die Anordnung der Kupferatome in Paaren (Abb. 5.6) beziehungsweise Tripeln, die auf eine schwache  $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkung dieser Metallkationen hinweisen könnte.

Setzt man  $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  mit wässriger Cyanidlösung um, so erhält man das  $\text{Cu}_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{KCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Die Aufklärung der Kristallstruktur dieser von Hofmann als „eine der schönsten Verbindungen der anorganischen Chemie,“ bezeichneten Substanzen ist ebenfalls Bestandteil der hier vorliegenden Arbeit.

Durch Verringerung der Cu-Konzentrationen bei der Synthese von  $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  konnte ein Dithiocarbamat der Summenformel  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  erhalten werden, welches mit einer kanalartigen Struktur kristallisiert, in der das Ammoniumion eine große Beweglichkeit aufweist. Dies zeigt die Verfeinerung des Ammoniumions mit anharmonischen Auslenkungsparametern (Abb. 5.7). Die einwertige Oxidationsstufe des Kupfers wurde sowohl durch magnetische Messungen als auch durch den schwingungsspektroskopischen Nachweis der Anwesenheit des Ammoniumions bestätigt.

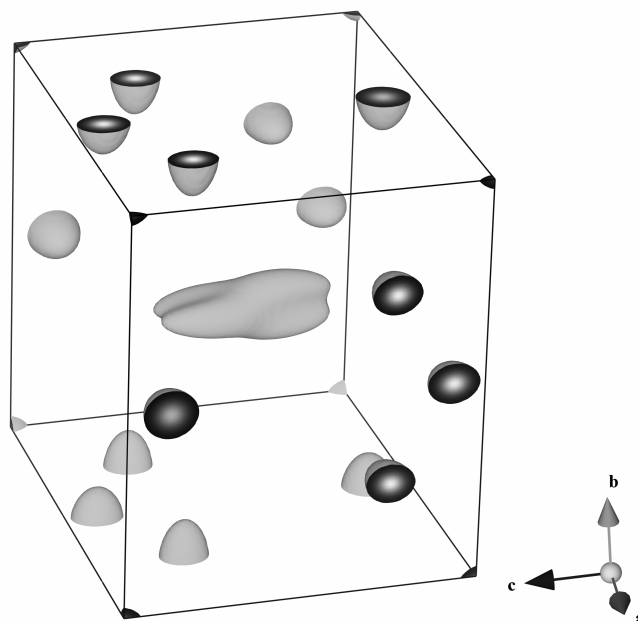


Abb. 5.7: Darstellung der Elementarzelle von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . Die Atome sind mit harmonischen und für das N-Atom des zentral angeordneten  $\text{NH}_4^+$ -Ions mit anharmonischen Auslenkungen durch Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte-Isoflächen (j.p.d.f.) repräsentiert.

Bei der Reaktion von stark konzentrierter Ammoniaklösung mit Schwefelkohlenstoff erhält man Ammoniumtrithiocarbonat-Ammoniakat. Die kurze Wasserstoffbrücke, die die Solvatammoniakmoleküle zum Ammoniumion ausbilden, lassen eine Beschreibung des Kations als Diamminhydrogen(+1) zu (Abb. 5.8), so dass man für die Summenformel besser  $(\text{N}_2\text{H}_7)_2\text{CS}_3$  wählt.

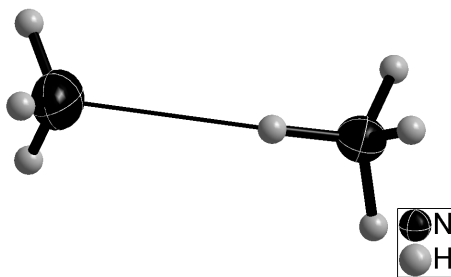


Abb. 5.8: Das  $\text{N}_2\text{H}_7$ -Kation in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Die relative Anordnung der Anionen und Kationen ist vergleichbar mit der Anordnung der Ionen in der Struktur des  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  und kann als eine Verzerrungsvariante des  $\text{CaF}_2$ -Strukturtyps aufgefasst werden (Abb. 5.9).

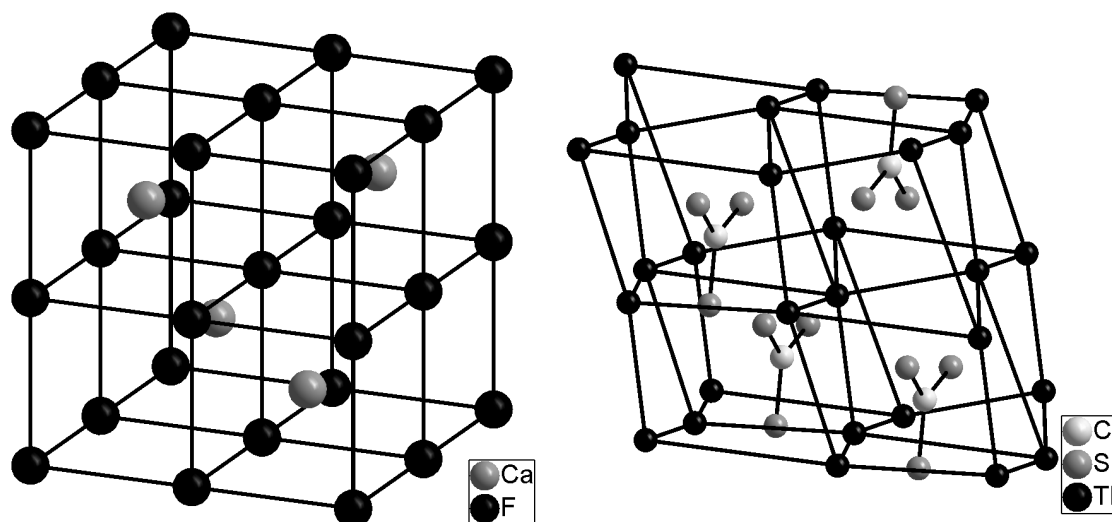


Abb. 5.9: Vergleich der Strukturen von  $\text{CaF}_2$  (links) und  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$  (rechts). Der Radius der Atome wurde willkürlich auf  $0,3 \text{ \AA}$  festgesetzt.

Diese Struktur konnte ebenfalls im Verlauf dieser Arbeit aus Röntgenpulverdaten aufgeklärt werden und ist isopuntual mit der des wasserfreien Natriumtrithiocarbonats.<sup>[19]</sup>

Zur Erweiterung des Feldes der Verbindungen, die das Trithiocarbonat als Anion enthalten kann man die chemische Umgebung der Zentralteilchen, insbesondere der Übergangsmetallkationen variieren. Man kann sich beispielsweise einen Austausch der Amminliganden durch zum Beispiel Ethylendiamin (en) vorstellen. Möglicherweise gelingt auf diese Weise die Kristallisation zum Beispiel eines Palladiumtrithiocarbonates der Summenformel  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{CS}_3)_2]$ , in dem die Palladiumkomplexe in einer ähnlichen Art wie in  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  gestapelt sind. Auch eine Verbindungsbildung mit großen organischen Kationen wie Tetramethylammonium ist denkbar.

Substituiert man bei der Synthese Schwefelkohlenstoff gegen Selenkohlenstoff so sind die den Thiocarbonaten analogen Salze des Selenocarbonats  $\text{CSe}_3^{2-}$  zugänglich. Dieses sehr viel „weichere“ und größere Anion sollte ein gänzlich anderes Koordinationsverhalten als das  $\text{CS}_3^{2-}$  zeigen und eine Vielfalt neuer Produkte bieten können.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. C. Zeise, in *Journal für Chemie und Physik*, Bd. 5, J. S. C. Schweigger, C. Meinecke, **1822**, 173–182.
- [2] J. J. Berzelius, in *Annalen der Physik*, Bd. 6, J. C. Poggendorf, **1826**, 450.
- [3] I. G. O'Donoghue, Z. Kahan, *J. Chem. Soc.* **1906**, 89, 1812–1818.
- [4] E. W. Yeoman, *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 38–54.
- [5] H. v. Halban, A. Mackert, W. Ott, *Z. Elektrochem., Ber. dtsh. Bunsenges. physik. Chem.* **1923**, 29, 445.
- [6] H. Mills, P. C. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1928**, 1, 2326–2332.
- [7] G. Gattow, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 321, 143–160.
- [8] B. Krebs, G. Gattow, *Naturwissenschaften* **1964**, 51, 554.
- [9] M. Dräger, G. Gattow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 868–897.
- [10] G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, Northfield, Minnesota, **1991**, 632.
- [11] A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, New York, **1956**, 499.
- [12] S. Elliot, E. Lu, F. S. Rowland, *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 458–461.
- [13] B. Krebs, G. Gattow, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 337, 279–284.
- [14] J. S. McKechnie, S. L. Miesel, I. C. Paul, *Chem. Commun.* **1967**, 4, 152–153.
- [15] E. Philippot, O. Lindquist, *Acta Cryst.* **1970**, B26, 877–881.
- [16] E. Philippot, O. Lindquist, *C. R. Sc. Acad. Sci.* **1971**, C 272, 1037–1038.
- [17] A. Müller, E. Krickemeyer, F. El-Katri, D. Rehder, A. Stummler, H. Bögge, F. Hellweg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1160–1170.
- [18] G. Gattow, C. W. Voigt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 185–190.

- [19] U. Henseler, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1203–1208.
- [20] P. D. N. Svoronos, Th. J. Bruno, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5321–5336.
- [21] Patent DE 68918220: D. C. Young, *Stabilisierte Thiokarbonatlösungen und deren Verwendung zur Bekämpfung von Bodenschädlingen*, **1989**.
- [22] Patent US 2993774: P. C. Hamm, *Method of destroying vegetation with trithiocarbonates*, **1961**.
- [23] Patent US 2607673: L. D. Goodhue, *Trithiocarbonates as plant defoliants*, **1952**.
- [24] Patent US 4504384: R. M. Parlman, *Trithiocarbonates as ore flotation agents*, **1985**.
- [25] Patent US 4459237: C. R. Bresson, R. M. Parlman, J. B. Kimble, *Trithiocarbonates*, **1984**.
- [26] Patent US 4618413: R. E. Overfield, *Method for extracting nickel and vanadium compounds from oils*, **1986**.
- [27] G. Gattow, *Pure Appl. Chem.* **1961**, *2*, 121–123.
- [28] *WinXPow, Powder Diffraction Software*, Stoe & Cie Ltd., Darmstadt, Germany, **1999**.
- [29] International Centre for Diffraction Data, *PCPDFWIN, Ver. 2.02*, Philadelphia, **1999**.
- [30] Fachinformationszentrum Karlsruhe, *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*, **2009**.
- [31] K. Brandenburg, *ENDEAVOUR, Program for the Solution of Crystal Structures from Powder Diffraction Data*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2008**.
- [32] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 864–870.
- [33] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 508–513.
- [34] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 65–71.
- [35] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory, Report LAUR 86748, **2000**.
- [36] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.

- [37] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen, **1997**.
- [38] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [39] K. Brandenburg, *DIAMOND, Program for Crystal and Molecular Structure Visualization, Ver. 3.0d*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2005**.
- [40] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006. The crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**.
- [41] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 653–658.
- [42] K. A. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1897**, *14*, 263–281.
- [43] K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1903**, *36*, 1146–1149.
- [44] H. Seidel, D. Petzoldt, *Naturwissenschaften* **1969**, *56. Jg., Heft 5*, 283–284.
- [45] A. Müller, P. Christophliemk, I. Tossidis, C. K. Jørgensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *401*, 274–294.
- [46] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [47] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136–1149.
- [48] L. Norén, R. Berger, S. Lidin, L. Eriksson, J. Huster, *J. Alloys Compd.* **1998**, *281*, 186–195.
- [49] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 409–410.
- [50] R. Hundt, *KPLOT - A Program for Plotting and Analysing Crystal Structures*, Bonn, Germany, **2005**.
- [51] W. F. Kuhs, *Acta Cryst.* **1992**, *A48*, 80–98.
- [52] A. Pfitzner, Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität-Gesamthochschule Siegen, **2000**.
- [53] M. F. Mansuetto, P. M. Keane, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 580–587.
- [54] H. T. Evans jr., J. A. Kohnert, *Am. Mineral.* **1976**, *61*, 996–1000.
- [55] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Schwingungsspektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**, 55.

- [56] H. D. Lutz, W. Pobitschka, B. Frischemeier, R. A. Becker, *J. Raman Spectrosc.* **1978**, *7*, 130–136.
- [57] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [58] V. Merz, W. Weith, *Z. Chem.* **1869**, *12*, 241.
- [59] E. Posnjak, E. T. Allen, H. E. Mervin, *Z. Anorg. Chem.* **1916**, *94*, 95–138.
- [60] G. Gattow, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 549–553.
- [61] O. F. Wiede, K. A. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1896**, *11*, 379–384.
- [62] J. M. Burke, J. P. Fackler jr., *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2744–2749.
- [63] K. N. Johri, N. K. Kaushik, K. Singh, *J. Thermal Anal.* **1970**, *2*, 37–52.
- [64] J. P. Fackler jr, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3913–3920.
- [65] G. Magnus, in *Annalen der Physik und Chemie*, Bd. 14, J. C. Poggendorf, **1828**, 242.
- [66] M. Atoji, J. W. Richardson, R. E. Rundle, *J. Amer. chem. Soc.* **1957**, *79*, 3017–3020.
- [67] J. R. Miller, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4452.
- [68] C. E. Buss, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1031–1039.
- [69] J. W. Grate, L. K. Moore, D. E. Janzen, D. J. Veltkamp, S. Kaganove, S. M. Drew, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1058–1066.
- [70] D. M. Washecheck, S. W. Petersen, A. H. Reis, Jr., J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 74–78.
- [71] K. Krogmann, P. Dodel, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3402–3407.
- [72] K. Krogmann, H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *358*, 67–81.
- [73] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [74] A. Müller, I. Bösch, E. J. Baran, *Monatshefte für Chemie* **1973**, *104*, 821–835.
- [75] J. Horn, W. Sterzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *399*, 211–218.
- [76] A. Müller, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 165–171.



- [77] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010–1026.
- [78] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542–553.
- [79] W. H. Zachariasen, *J. Less-Common Met.* **1978**, *62*, 1–7.
- [80] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 192–197.
- [81] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, **1997**.
- [82] C. R. Fresenius, *J. prakt. Chem.* **1861**, *82*, 257–276.
- [83] A. Völker, *Liebigs Ann. Chem.* **1846**, *59*, 35–41.
- [84] C. Meinecke, *Z. Angew. Chem.* **1888**, *1*, 3–7.
- [85] A. Mickwitz, G. Landesen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1923**, *131*, 101–118.
- [86] G. Landesen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *193*, 277–296.
- [87] G. Landesen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *216*, 113–126.
- [88] G.D. Tewari, G.S. Raghuvanshi, D. P. Khandelwal, H.D. Bist, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *103*, 328–331.
- [89] M. Born, A. Landé, *Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **1918**, *45*, 1048.
- [90] H. Bärnighausen, MATCH, *Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 139–175.
- [91] K. Nakamoto, *Angew. Chem.* **1972**, *16*, 755–764.
- [92] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 89–95.
- [93] R. B. von Dreele, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 517–525.
- [94] P. S. Whitfield, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 134–136.
- [95] F. R. Gamble, F. J. DiSalvo, R. A. Klemm, T. H. Geballe, *Science* **1970**, *168*, 568–570.
- [96] F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. Disalvo, T. H. Geballe, *Science* **1971**, *174*, 493–497.
- [97] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, M. S. Whittingham, F. R. Gamble, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1691–1996.
- [98] D. Louër, M. Louër, *J. Appl. Cryst.* **1972**, *5*, 271–275.

- 
- [99] J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky, E. Parthé, *Acta Cryst., Sect. A* **1990**, *46*, 1–11.
- [100] H. J. Berthold, W. Preibsch, E. Vonholdt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1581–1583.
- [101] K. Pfisterer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 762–764.
- [102] T. Romeier, N. Korber, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 672–677.
- [103] F. T. Holmes, *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 88–90.
- [104] T. Birchall, I. Drummond, *J. Chem. Soc.* **1970**, *A*, 1859–1862.
- [105] A. Müller, R. Sessoli, E. Krickemeyer, H. Bögge, J. Meyer, D. Gatteschi, L. Pardi, J. Westphal, K. Hovemeier, R. Rohlfing, J. Döring, F. Hellweg, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5239–5250.

## 6. ANHANG

### 6.1 Datenblätter

#### 6.1.1 $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Tab. 6.1: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$\text{CCuNO}_{0,5}\text{S}_3\text{H}_5$
Formelgewicht	198,78 g/mol
Wellenlänge / Temperatur	0,71073 Å / 123(2) K
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pmn2_1$
Elementarzelle	$a = 10,0760(2)$ Å $b = 9,7490(2)$ Å $c = 6,0441(1)$ Å
Volumen	$593,72(2)$ Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte, F(000)	4, 2,167 g/cm <sup>3</sup> , 376
Absorptionskoeffizient	$4,597$ mm <sup>-1</sup>
Kristallgröße	$0,3 \times 0,12 \times 0,02$ mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	$3,93^\circ$ bis $30,03^\circ$
limitierende Indizes	$-14 \leq h \leq 14$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-8 \leq l \leq 8$
gemessene / unabhängige Reflexe	14045 / 1832 [ $R_{int} = 0,0825$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 30,03^\circ$	99,5 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1832 / 1 / 67
Goodness-of-fit für $F^2$	1,064
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0270$ , $wR_2 = 0,0639$
R (all data)	$R_1 = 0,0318$ , $wR_2 = 0,0667$
Flack - Parameter	0,00(1)
Extinktionskoeffizient	0,012(2)
Restelektronendichte	$0,364 / -0,626$ e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.2: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Cu	-0,6398(1)	-0,5641(1)	-0,6978(1)	25(1)
S(1)	$^{-1}/_2$	-0,4302(1)	-0,4727(1)	19(1)
S(2)	-0,6468(1)	-0,5098(1)	-0,0636(1)	24(1)
S(3)	-0,6494(1)	-0,7864(1)	-0,5736(1)	32(1)
S(4)	$^1/_2$	-0,9847(1)	-0,3049(2)	36(1)
C(1)	$^1/_2$	-0,4874(3)	-0,1990(6)	16(1)
C(2)	$^1/_2$	-0,8497(5)	-0,4884(6)	25(1)
O	-1	-0,8095(5)	-0,3817(7)	61(1)
N	-0,7737(3)	-0,8386(3)	-0,0784(5)	44(1)

Tab. 6.3: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	23(1)	37(1)	16(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
S(1)	16(1)	29(1)	12(1)	4(1)	0	0
S(2)	11(1)	49(1)	13(1)	7(1)	1(1)	1(1)
S(3)	24(1)	38(1)	34(1)	12(1)	-5(1)	-4(1)
S(4)	36(1)	33(1)	40(1)	15(1)	0	0
C(1)	14(1)	21(2)	12(1)	0(2)	0	0
C(2)	28(2)	28(2)	19(2)	1(2)	0	0
O	70(3)	63(3)	48(2)	-7(2)	0	0
N	45(2)	47(2)	41(2)	-2(2)	7(1)	-4(1)

6.1.2  $KCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ 

Tab. 6.4: Kristallografische Daten und Details der Strukturverfeinerung von  $KCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$CCuKO_{0,5}S_3H$
Formelgewicht	219,84 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pmn2_1$
Elementarzelle	$a = 10,0490(1)$ Å $b = 9,3836(2)$ Å $c = 6,0245(1)$ Å
Volumen	568,09(2) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 2,559 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	5,530 mm <sup>-1</sup>
F(000)	424
Kristallgröße	0,3 × 0,17 × 0,05 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	2,97° bis 30,07°
limitierende Indizes	$-13 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 13, -8 \leq l \leq 8$
gemessene / unabhängige Reflexe	23267 / 1758 [ $R_{int} = 0,0579$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 30,07^\circ$	99,5 %
Absorptionskorrektur	numerisch (Gauss)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1758 / 1 / 68
Goodness-of-fit für $F^2$	1,084
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0297, wR_2 = 0,0774$
R (alle Daten)	$R_1 = 0,0324, wR_2 = 0,0795$
Flack - Parameter	-0,01(2)
Extinktionskoeffizient	0,013(2)
Restelektronendichte	1,079 / -0,759 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.5: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Cu	-0,3595(1)	-0,5688(1)	-0,1433(1)	25(1)
S(1)	$-\frac{1}{2}$	-0,4291(1)	-0,3670(2)	18(1)
S(2)	-0,3529(1)	-0,5093(1)	-0,7776(1)	25(1)
S(3)	-0,3495(1)	-0,8013(1)	-0,2585(2)	33(1)
S(4)	$-\frac{1}{2}$	-1,0016(2)	-0,5391(3)	43(1)
C(1)	$-\frac{1}{2}$	-0,4863(4)	-0,6421(8)	16(1)
C(2)	$-\frac{1}{2}$	-0,8660(5)	-0,3497(8)	29(1)
O	0	-0,8227(7)	-0,4860(9)	64(2)
K	-0,2268(1)	-0,8370(1)	-0,7501(2)	48(1)

Tab. 6.6: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	23(1)	34(1)	17(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
S(1)	16(1)	25(1)	12(1)	-4(1)	0	0
S(2)	11(1)	50(1)	15(1)	-8(1)	1(1)	0(1)
S(3)	26(1)	33(1)	39(1)	-10(1)	-5(1)	5(1)
S(4)	46(1)	40(1)	44(1)	-18(1)	0	0
C(1)	12(2)	24(2)	12(1)	-1(2)	0	0
C(2)	34(3)	27(2)	27(2)	0(2)	0	0
O	77(4)	70(4)	44(3)	5(3)	0	0
K	51(1)	46(1)	47(1)	5(1)	7(1)	5(1)

6.1.3  $RbCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ 

Tab. 6.7: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $RbCuCS_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	CCuO <sub>0,5</sub> RbS <sub>3</sub> H
Formelgewicht	266,21 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pnm2_1$
Elementarzelle	$a = 10,1226(1)$ Å $b = 9,5698(1)$ Å $c = 6,0677(1)$ Å
Volumen	587,79(1) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 2,997 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	12,864 mm <sup>-1</sup>
F(000)	496
Kristallgröße	0,22 × 0,22 × 0,09 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	3,92° bis 29,94°
limitierende Indizes	$-14 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 13, -8 \leq l \leq 8$
gemessene / unabhängige Reflexe	20956 / 1804 [ $R_{int} = 0,0814$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 29,94^\circ$	99,8 %
Absorptionskorrektur	analytisch (Gauss)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1804 / 1 / 67
Goodness-of-fit für $F^2$	1,115
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0176, wR_2 = 0,0429$
R (all data)	$R_1 = 0,0177, wR_2 = 0,0429$
Flack - Parameter	0,006(5)
Restelektronendichte	0,499 / -0,892 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.8: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{RbCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Cu	-0,8606(1)	-0,9350(1)	-0,4275(1)	10(1)
S(1)	-0,6465(1)	-1,0056(1)	-0,2913(1)	10(1)
S(2)	-0,8508(1)	-0,7078(1)	-0,3082(1)	12(1)
S(3)	$-\frac{1}{2}$	-0,9307(1)	-0,7024(1)	8(1)
S(4)	-1	-0,5080(1)	-0,0345(1)	14(1)
C(1)	$-\frac{1}{2}$	-0,9853(3)	-0,4275(5)	8(1)
C(2)	-1	-0,6442(3)	-0,2202(5)	11(1)
O	$-\frac{1}{2}$	-0,6862(3)	-0,0968(5)	23(1)
Rb(1)	-0,7288(1)	-0,6637(1)	-0,8139(1)	16(1)

Tab. 6.9: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{RbCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	11(1)	13(1)	7(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
S(1)	5(1)	19(1)	7(1)	2(1)	0(1)	0(1)
S(2)	10(1)	14(1)	13(1)	-4(1)	2(1)	-1(1)
S(3)	8(1)	11(1)	5(1)	1(1)	0	0
S(4)	15(1)	13(1)	13(1)	-5(1)	0	0
C(1)	6(1)	10(1)	7(1)	1(1)	0	0
C(2)	15(1)	9(1)	8(1)	0(1)	0	0
O	28(2)	25(1)	16(1)	4(1)	0	0
Rb	16(1)	17(1)	14(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)



6.1.4  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ 

Tab. 6.10: Kristallografische Daten und Details der Strukturverfeinerung von  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$\text{CCsCuH}_{0,666}\text{O}_{0,333}\text{S}_3$
Formelgewicht	315,97 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 6,5682(1)$ Å $b = 30,2429(7)$ Å, $\beta = 123,225(1)$ $c = 11,5469(1)$ Å
Volumen	1918,73(6) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 3,275 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	9,875 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1720
Kristallgröße	0,4 × 0,05 × 0,02 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	2,92° bis 31,98°
limitierende Indizes	$-9 \leq h \leq 9, -45 \leq k \leq 45, -17 \leq l \leq 17$
gemessene / unabhängige Reflexe	37578 / 6573 [ $R_{int} = 0,0562$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 31,98^\circ$	98,8 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	6573 / 0 / 181
Goodness-of-fit für $F^2$	1,112
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0521, wR_2 = 0,1364$
R (all data)	$R_1 = 0,0613, wR_2 = 0,1414$
Restelektronendichte	4,330 / -1,894 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.11: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Cu(1)	0,3393(1)	-0,1624(1)	0,8646(1)	22(1)
Cu(2)	0,9438(2)	-0,1636(1)	0,8692(1)	22(1)
Cu(3)	1,3504(2)	-0,1160(1)	1,0783(1)	22(1)
S(1)	1,0482(3)	-0,0721(1)	1,0508(2)	23(1)
S(2)	0,6013(3)	-0,0709(1)	1,0525(2)	23(1)
S(3)	0,7594(3)	-0,1547(1)	0,9904(2)	17(1)
S(4)	0,1776(3)	-0,1199(1)	0,6764(2)	23(1)
S(5)	0,4865(3)	-0,1773(1)	1,2107(2)	25(1)
S(6)	0,2060(3)	-0,2207(1)	0,9303(2)	20(1)
S(7)	0,4517(3)	-0,2752(1)	1,1825(2)	25(1)
S(8)	-0,2902(3)	-0,0865(1)	0,4392(2)	29(1)
S(9)	-0,2841(3)	-0,1266(1)	0,6719(2)	24(1)
C(1)	0,804(1)	-0,0997(2)	1,0322(6)	16(1)
C(2)	-0,130(1)	-0,1110(2)	0,5984(6)	18(1)
C(3)	0,384(1)	-0,2242(2)	1,1115(6)	18(1)
O(1)	0,100(2)	-0,0204(2)	0,7853(9)	56(2)
O(2)	0,142(1)	-0,0348(3)	0,4392(8)	50(2)
Cs(1)	-0,1854(1)	-0,2708(1)	0,0402(1)	25(1)
Cs(2)	0,1456(1)	-0,1383(1)	0,3655(1)	30(1)
Cs(3)	0,5706(1)	-0,0188(1)	0,7254(1)	49(1)

Tab. 6.12: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	19(1)	28(1)	19(1)	4(1)	9(1)	0(1)
Cu(2)	22(1)	29(1)	20(1)	4(1)	11(1)	5(1)
Cu(3)	21(1)	21(1)	27(1)	-1(1)	14(1)	0(1)
S(1)	20(1)	19(1)	36(1)	1(1)	17(1)	-2(1)
S(2)	24(1)	19(1)	35(1)	-1(1)	20(1)	1(1)
S(3)	17(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
S(4)	19(1)	30(1)	24(1)	7(1)	12(1)	3(1)

---

S(5)	31(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	11(1)	0(1)
S(6)	22(1)	21(1)	18(1)	2(1)	10(1)	1(1)
S(7)	30(1)	20(1)	26(1)	7(1)	14(1)	4(1)
S(8)	26(1)	35(1)	23(1)	12(1)	8(1)	4(1)
S(9)	18(1)	32(1)	24(1)	8(1)	12(1)	5(1)
C(1)	22(3)	14(2)	19(3)	2(2)	10(2)	1(2)
C(2)	19(2)	22(3)	15(2)	1(2)	9(2)	2(2)
C(3)	16(2)	18(2)	17(2)	1(2)	9(2)	2(2)
O(1)	44(4)	51(4)	54(4)	9(3)	24(3)	3(3)
O(2)	60(5)	29(3)	54(4)	-1(3)	16(4)	1(3)
Cs(1)	26(1)	26(1)	26(1)	4(1)	14(1)	1(1)
Cs(2)	26(1)	45(1)	19(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
Cs(3)	42(1)	31(1)	51(1)	2(1)	10(1)	2(1)

---

6.1.5  $K_2[Cu_2(CN)_2CS_3] \cdot 2 H_2O$ 

Tab. 6.13: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $K_2[Cu_2(CN)CS_3] \cdot 2 H_2O$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$C_3Cu_2H_4K_2N_2O_2S_3$
Formelgewicht	398,52 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pccn</i>
Elementarzelle	$a = 10,232(1)$ Å $b = 18,937(2)$ Å $c = 11,549(1)$ Å
Volumen	2237,9(4) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	8, 2,360 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	5,074 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1536
Kristallgröße	0,1 × 0,04 × 0,004 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	3,42° bis 27,68°
limitierende Indizes	-13 ≤ h ≤ 13, -24 ≤ k ≤ 24, -14 ≤ l ≤ 14
gemessene / unabhängige Reflexe	33226 / 2581 [ $R_{int} = 0,3155$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 30,07^\circ$	98,3 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	2581 / 1 / 126
Goodness-of-fit für $F^2$	1,088
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,1033$ , $wR_2 = 0,1892$
R (all data)	$R_1 = 0,1948$ , $wR_2 = 0,2224$
Restelektronendichte	1,368 / -1,050 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.14: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})\text{CS}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Cu(1)	-0,0810(2)	0,1968(1)	0,4317(2)	38(1)
Cu(2)	0,4230(2)	0,2918(1)	0,1869(2)	41(1)
S(1)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,2974(5)	39(1)
S(2)	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,5410(5)	40(1)
S(3)	0,1172(3)	0,2194(2)	0,5210(3)	37(1)
S(4)	-0,1053(3)	0,2639(2)	0,2626(4)	36(1)
N(1)	-0,1067(13)	0,0368(7)	0,3952(15)	58(4)
N(2)	0,3986(14)	0,4433(8)	0,0956(15)	64(5)
C(1)	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,6880(20)	37(5)
C(2)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,4403(19)	32(4)
C(3)	-0,1053(12)	0,0961(8)	0,4084(14)	36(4)
C(4)	0,4134(15)	0,3884(8)	0,1401(18)	53(5)
O(1)	0,4009(11)	0,0842(6)	0,2581(11)	57(3)
O(2)	0,2581(13)	-0,0729(6)	0,3472(12)	67(4)
K(1)	0,1896(4)	0,0604(2)	0,4084(4)	59(1)
K(2)	0,5980(3)	0,0911(2)	0,4200(4)	59(1)

Tab. 6.15: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})\text{CS}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2[U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu(1)	24(1)	38(1)	53(1)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
Cu(2)	25(1)	42(1)	55(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)
S(1)	23(2)	63(3)	29(3)	0	0	-11(2)
S(2)	24(3)	60(3)	37(4)	0	0	10(2)
S(3)	20(2)	55(2)	37(2)	2(2)	1(2)	-8(2)
S(4)	17(2)	43(2)	48(2)	0(2)	-1(2)	-2(1)
N(1)	37(8)	43(8)	96(14)	-10(8)	5(8)	0(6)
N(2)	52(9)	47(8)	93(14)	10(9)	4(9)	0(7)
C(1)	33(10)	25(9)	52(15)	0	0	10(8)
C(3)	18(7)	42(8)	47(11)	3(7)	4(7)	-3(6)
C(4)	23(8)	45(9)	90(15)	1(9)	-1(9)	0(7)

---

O(1)	42(7)	64(7)	63(8)	1(6)	-6(6)	-2(6)
O(2)	68(8)	50(7)	84(11)	-17(7)	11(8)	2(6)
K(1)	35(2)	54(2)	88(3)	-6(2)	1(2)	5(2)
K(2)	36(2)	51(2)	90(3)	16(2)	-8(2)	-6(2)

---

6.1.6  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ 

Tab. 6.16: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$\text{C}_2\text{H}_8\text{CuN}_3\text{S}_4$
Formelgewicht	265,89 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $P\bar{4}m2$
Elementarzelle	$a = 6,5396(3)$ Å $c = 5,4751(2)$ Å
Volumen	234,15(2) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	1, 1,857 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3,157 mm <sup>-1</sup>
F(000)	130
Kristallgröße	0,1 x 0,07 x 0,07 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	3,72° bis 30,00°
limitierende Indizes	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -7 \leq l \leq 7$
gemessene / unabhängige Reflexe	6845 / 390 [ $R_{int} = 0,0281$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 30,00^\circ$	98,3 %
Absorptionskorrektur	numerisch (Gauss)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	390 / 0 / 21
Goodness-of-fit für $F^2$	1,115
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0249, wR_2 = 0,0677$
R (all data)	$R_1 = 0,0249, wR_2 = 0,0677$
Flack - Parameter	0,02(3)
Restelektronendichte	1,53 / -0,73 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.17: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors, Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Cu	0	0	0	15(1)
S	0	0,27411(6)	0,26786(8)	27(1)
N(1)	0	$\frac{1}{2}$	-0,1352(4)	30(1)
N(2)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	143(4)
C	0	$\frac{1}{2}$	0,1061(5)	23(1)

Tab. 6.18: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	124(1)	124(1)	196(2)	0	0	0
S	566(3)	108(2)	159(2)	3(2)	0	0
C	407(16)	114(12)	179(10)	0	0	0
N(1)	524(17)	179(1)	206(10)	0	0	0
N(2)	435(15)	44(2)	342(12)	0	0	0

Tab. 6.19: Gram-Charlier Erweiterung des anharmonischen Auslenkungstensors von N2 in der Struktur von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  ( $\times 10^2$ )

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
N(2)	0	0	9(1)	0	0	0	0	-9(1)	0	0

Tab. 6.20: Ausgewählte interatomare Abstände / $\text{\AA}$  und Bindungswinkel / $^\circ$  in der Struktur von  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ . Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle in Klammern.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Cu-S	2,3160(8)	S-Cu-S <sup>I</sup>	113,61(2)
Cu-S <sup>I</sup>	2,3161(8)	C-S-Cu	110,0(2)
Cu-S <sup>II</sup>	2,3161(8)	N(1)-C-S	120,7(2)
Cu-S <sup>III</sup>	2,3161(8)	S <sup>IV</sup> -C-S	118,6(3)



---

S-C	1,717(3)
N(1)-C	1,327(6)
C-S <sup>IV</sup>	1,717(3)

---

Symmetrieoperationen: I: -y, x, -z; II: -x, -y, z; III: y, x, -z; IV: -x, -y + 1, z

6.1.7  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ 

Tab. 6.21: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$\text{C}_2\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Ni}_2\text{S}_6$
Formelgewicht	436,00 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 6,7848(1)$ Å $b = 9,9846(2)$ Å, $\beta = 100,590(1)^\circ$ $c = 11,8879(2)$ Å
Volumen	791,61(2) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	2, 1,829 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3,154 mm <sup>-1</sup>
F(000)	448
Kristallgröße	0,4 × 0,1 × 0,1 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	3,05° bis 40,13°
limitierende Indizes	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21
gemessene / unabhängige Reflexe	56763 / 4934 [ $R_{int} = 0,0505$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 40,13^\circ$	99,8 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	4932 / 0 / 77
Goodness-of-fit für $F^2$	1,037
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0333$ , $wR_2 = 0,0818$
R (all data)	$R_1 = 0,0682$ , $wR_2 = 0,0957$
Extinktionskoeffizient	0,011(2)
Restelektronendichte	0,446 / -0,461 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.22: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Ni(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	31(1)
N(1)	0,1987(2)	0,5589(1)	0,4376(1)	42(1)
N(2)	0,4406(2)	0,3050(1)	0,4273(1)	43(1)
N(3)	0,5764(2)	0,5693(2)	0,3426(1)	47(1)
Ni(2)	1	$\frac{1}{2}$	0	35(1)
S(1)	0,7567(1)	0,4378(1)	0,0890(1)	43(1)
S(2)	0,9036(1)	0,2786(1)	0,3051(1)	47(1)
S(3)	1,1671(1)	0,3910(1)	0,1479(1)	43(1)
C	0,9392(2)	0,3639(1)	0,1894(1)	37(1)

Tab. 6.23: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ni(1)	37(1)	27(1)	27(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
N(1)	41(1)	40(1)	43(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
N(2)	49(1)	34(1)	42(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
N(3)	57(1)	48(1)	37(1)	5(1)	12(1)	-4(1)
Ni(2)	38(1)	33(1)	31(1)	0(1)	1(1)	1(1)
S(1)	38(1)	48(1)	42(1)	3(1)	1(1)	0(1)
S(2)	58(1)	44(1)	37(1)	2(1)	8(1)	-5(1)
S(3)	40(1)	50(1)	37(1)	7(1)	4(1)	8(1)
C	43(1)	31(1)	34(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)

Tab. 6.24: Ausgewählte interatomare Abstände / $\text{\AA}$  und Bindungswinkel / $^\circ$  in der Struktur von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ . Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle in Klammern.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Ni(1)–N(1)	2,126(1)	S(3)–Ni(2)–S(3) <sup>II</sup>	180,0
Ni(1)–N(2) <sup>I</sup>	2,138(1)	S(3)–Ni(2)–S(1)	78,37(2)

---

Ni(1)–N(2)	2,138(1)	S(3) <sup>II</sup> –Ni(2)–S(1)	101,63(2)
Ni(1)–N(3)	2,146(1)	S(3)–Ni(2)–S(1) <sup>II</sup>	101,63(2)
Ni(1)–N(3) <sup>I</sup>	2,146(1)	S(3) <sup>II</sup> –Ni(2)–S(1) <sup>II</sup>	78,38(2)
Ni(2)–S(3)	2,1976(4)	S(1)–Ni(2)–S(1) <sup>II</sup>	180,0
Ni(2)–S(1) <sup>II</sup>	2,1977(4)	N(1) <sup>I</sup> –Ni(1)–N(2)	89,25(6)
Ni(2)–S(1)	2,2075(4)	N(1)–Ni(1)–N(2)	90,75(6)
Ni(2)–S(1) <sup>II</sup>	2,2075(4)	N(1) <sup>I</sup> –Ni(1)–N(3)	91,28(6)
S(1)–C	1,720(2)	N(2)–Ni(1)–N(3)	89,95(6)
S(2)–C	1,673(2)	N(1) <sup>I</sup> –Ni(1)–N(3) <sup>I</sup>	88,72(6)
S(3)–C	1,728(2)	N(2)–Ni(1)–N(3) <sup>I</sup>	90,05(6)

---

Symmetrieoperationen: I:  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; II:  $-x + 2, -y + 1, -z$

6.1.8  $[Pt(NH_3)_4][Pt(CS_3)_2] \cdot 2 H_2O$ 

Tab. 6.25: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $[Pt(NH_3)_4][Pt(CS_3)_2] \cdot 2 H_2O$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$C_2H_{14}N_4O_2Pt_2S_6$
Formelgewicht	706,70 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 7,0598(5)$ Å $b = 11,024(1)$ Å, $\beta = 115,481(5)^\circ$ $c = 10,8333(8)$ Å
Volumen	761,1(1) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	2, 3,084 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	19,173 mm <sup>-1</sup>
F(000)	640
Kristallgröße	0,5 × 0,03 × 0,03 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	3,50° bis 32,03°
limitierende Indizes	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 16
gemessene / unabhängige Reflexe	10978 / 2635 [ $R_{int} = 0,0706$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 32,03^\circ$	99,4 %
Absorptionskorrektur	analytisch (Gauss)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
max. / min. Transmission	0,5989 / 0,0717
Daten / Restraints / Parameter	2635 / 0 / 77
Goodness-of-fit für $F^2$	1,032
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0368$ , $wR_2 = 0,0774$
R (all data)	$R_1 = 0,0963$ , $wR_2 = 0,0945$
Extinktionskoeffizient	0,0027(3)
Restelektronendichte	1,262 / -1,889 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.26: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Pt(2)	$\frac{1}{2}$	0	1	33(1)
N(1)	0,3941(8)	-0,1613(5)	0,9012(5)	45(1)
N(2)	0,4432(8)	0,0844(6)	0,8194(5)	47(2)
Pt(1)	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	31(1)
S(1)	-0,1444(3)	-0,3399(2)	0,3500(2)	41(1)
S(2)	-0,731(3)	-0,5748(2)	0,2832(2)	42(1)
S(3)	-0,2425(3)	-0,3891(2)	0,0545(2)	61(1)
C	-0,1612(9)	-0,4313(6)	0,2170(7)	40(2)
O	0,2724(8)	-0,1603(5)	0,5963(5)	63(2)

Tab. 6.27: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2[U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt(2)	31(1)	37(1)	34(1)	5(1)	16(1)	8(1)
N(1)	45(3)	44(4)	52(3)	-5(3)	25(3)	0(3)
N(2)	40(3)	59(4)	42(3)	13(3)	17(3)	9(3)
Pt(1)	31(1)	29(1)	32(1)	2(1)	13(1)	-1(1)
S(1)	49(1)	34(1)	40(1)	4(1)	20(1)	4(1)
S(2)	46(1)	39(1)	39(1)	-1(1)	17(1)	4(1)
S(3)	74(1)	68(2)	42(1)	12(1)	26(1)	16(1)
C	32(3)	46(5)	47(4)	8(3)	24(3)	8(3)
O	60(3)	69(4)	54(3)	1(3)	20(3)	-6(3)

Tab. 6.28: Ausgewählte interatomare Abstände / $\text{\AA}$  und Bindungswinkel / $^\circ$  in der Struktur von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle in Klammern.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Pt(2)–N(2)	2,044(5)	S(1)–Pt(1)–S(1) <sup>II</sup>	180,0
Pt(2)–N(2) <sup>I</sup>	2,044(5)	S(1)–Pt(1)–S(2)	73,90(6)

---

Pt(2)–N(1) <sup>I</sup>	2,044(6)	S(1) <sup>II</sup> –Pt(1)–S(2)	106,10(6)
Pt(2)–N(1)	2,044(6)	S(1)–Pt(1)–S(2) <sup>II</sup>	106,10(6)
Pt(1)–S(1)	2,318(2)	S(1) <sup>II</sup> –Pt(1)–S(2) <sup>II</sup>	73,90(6)
Pt(1)–S(1) <sup>II</sup>	2,318(2)	S(2)–Pt(1)–S(2) <sup>II</sup>	180,0
Pt(1)–S(2)	2,328(2)	C–S(1)–Pt(1)	89,5(2)
Pt(1)–S(2) <sup>II</sup>	2,328(2)	C–S(2)–Pt(1)	88,8(2)
S(1)–C	1,720(7)	S(3)–C–S(1)	126,1(4)
S(2)–C	1,738(7)	S(3)–C–S(2)	126,2(4)
S(3)–C	1,665(7)	S(1)–C–S(2)	107,7(3)

---

Symmetrieoperationen: I:  $-x + 1, -y, -z + 2$ ; II:  $-x, -y - 1, -z + 1$

6.1.9  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ 

Tab. 6.29: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$\text{CH}_6\text{N}_2\text{S}_3\text{Zn}$
Formelgewicht	207,63 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch $Cmcm$
Elementarzelle	$a = 6,4127(2)$ Å $b = 11,7958(5)$ Å $c = 8,9554(4)$ Å
Volumen	677,41(5) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 2,036 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,435 mm <sup>-1</sup>
F(000)	416
Kristallgröße	0,07 × 0,06 × 0,03 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	3,45° bis 27,46°
limitierende Indizes	$-8 \leq h \leq 8, -15 \leq k \leq 15, -11 \leq l \leq 11$
gemessene / unabhängige Reflexe	7570 / 452 [ $R_{int} = 0,0883$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 27,46^\circ$	100,0 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	452 / 0 / 32
Goodness-of-fit für $F^2$	1,192
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0420, wR_2 = 0,1001$
R (all data)	$R_1 = 0,0477, wR_2 = 0,1043$
Restelektronendichte	2,133 / -0,455 e/Å <sup>-3</sup>



Tab. 6.30: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Zn	0	0,4435(1)	$\frac{3}{4}$	15(1)
S(1)	$-\frac{1}{2}$	0,3527(1)	$\frac{3}{4}$	24(1)
S(2)	-0,2739(2)	0,5755(1)	$\frac{3}{4}$	17(1)
N	0	0,3369(4)	0,5722(5)	20(1)
C	$-\frac{1}{2}$	0,4939(5)	$\frac{3}{4}$	16(1)
H(1)	0,109(7)	0,349(3)	0,5210(50)	23(11)
H(2)	0	0,265(6)	0,5940(90)	50(20)

Tab. 6.31: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Zn	13(1)	16(1)	16(1)	0	0	0
S(1)	16(1)	13(1)	43(1)	0	0	0
S(2)	10(1)	14(1)	25(1)	0	0	-1(1)
N	21(2)	21(2)	18(2)	-1(2)	0	0
C	16(3)	16(3)	16(3)	0	0	0

Tab. 6.32: Ausgewählte interatomare Abstände / $\text{\AA}$  und Bindungswinkel / $^\circ$  in der Struktur von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$ . Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern.

Atom	Abstand	Atome	Winkel
Zn-N	2,029(4)	S(1)-C-S(2)	123,(2)
Zn-S(2) <sup>II</sup>	2,348(1)	S(2) <sup>II</sup> -Zn-S(2)	96,88(6)
Zn-S(2)	2,348(1)	S(2) <sup>III</sup> -C-S(2)	112,8(4)
S(1)-C	1,665(7)	N <sup>I</sup> -Zn-N	103,5(3)
S(2)-C	1,740(4)	N-Zn-S(2)	114,26(8)
C-S(2) <sup>III</sup>	1,740(4)		

Symmetrieoperationen: I:  $x, y, -z + 3/2$ ; II:  $-x, y, z$ ; III:  $-x - 1, y, z$

6.1.10  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ 

Tab. 6.33: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$\text{C}_6\text{H}_{72}\text{Co}_5\text{N}_{24}\text{S}_{18}$
Formelgewicht	1352,60 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
Elementarzelle	$a = 33,678(1)$ Å $b = 10,5181(3)$ Å; $\beta = 97,871(2)^\circ$ $c = 15,3206(4)$ Å
Volumen	5375,8(3) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1,649 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2,247 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2724
Kristallgröße	0,17 × 0,03 × 0,03 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	3,10° bis 27,68°
limitierende Indizes	-43 ≤ h ≤ 43, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19
gemessene / unabhängige Reflexe	809041 / 6203 [ $R_{int} = 0,2468$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 30,04^\circ$	98,6 %
Absorptionskorrektur	analytisch (gaussian)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	6203 / 0 / 241
Goodness-of-fit für $F^2$	1,054
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0651$ , $wR_2 = 0,1300$
R (all data)	$R_1 = 0,1543$ , $wR_2 = 0,1621$
Restelektronendichte	1,294 / -0,717 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.34: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Co(1)	-0,1768(1)	0,5186(1)	-0,1007(1)	28(1)
N(1)	-0,1780(2)	0,5738(6)	0,0355(4)	35(2)
N(2)	-0,1467(2)	0,3415(6)	-0,0578(4)	39(2)
N(3)	-0,2346(2)	0,4240(6)	-0,1069(4)	37(2)
N(4)	-0,1194(2)	0,6198(7)	-0,0964(5)	43(2)
N(5)	-0,1761(2)	0,4669(7)	-0,2371(4)	50(2)
N(6)	-0,2071(2)	0,6950(7)	-0,1440(5)	53(2)
Co(2)	0	1,0000	-0,5000	31(1)
N(7)	-0,0579(2)	0,9064(7)	-0,5004(4)	41(2)
N(8)	-0,0019(2)	1,0604(7)	-0,3645(4)	40(2)
N(9)	0,0304(2)	0,8275(8)	-0,4530(4)	48(2)
Co(3)	-0,1339(1)	0,0336(1)	-0,2745(1)	26(1)
C(1)	-0,0905(2)	0,2343(7)	-0,3354(5)	30(2)
S(1)	-0,1191(1)	0,1269(2)	-0,3998(1)	33(1)
S(2)	-0,0945(1)	0,2012(2)	-0,2262(1)	29(1)
S(3)	-0,0621(1)	0,3480(2)	-0,3706(2)	51(1)
C(2)	-0,1144(2)	-0,2175(7)	-0,3143(5)	29(2)
S(4)	-0,0823(1)	-0,1053(2)	-0,2620(1)	29(1)
S(5)	-0,1604(1)	-0,1470(2)	-0,3408(1)	35(1)
S(6)	-0,1027(1)	-0,3679(2)	-0,3338(1)	39(1)
C(3)	-0,1963(2)	0,0697(8)	-0,1735(5)	36(2)
S(7)	-0,1931(1)	0,1341(2)	-0,2751(1)	36(1)
S(8)	-0,1528(1)	-0,0138(2)	-0,1416(1)	34(1)
S(9)	-0,2362(1)	0,0852(2)	-0,1191(2)	55(1)
N(10)	-0,0373(3)	0,481(1)	-0,1463(9)	119(5)
N(11)	-0,2180(4)	0,141(1)	-0,4919(7)	100(4)
N(12)	-0,0410(3)	0,625(1)	-0,493(1)	128(6)

Tab. 6.35: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Co(1)	30(1)	31(1)	23(1)	1(1)	1(1)	-7(1)
N(1)	43(4)	33(4)	32(4)	-5(3)	12(3)	-8(3)
N(2)	42(4)	38(4)	36(4)	-12(3)	1(3)	-3(3)
N(3)	33(4)	35(4)	42(4)	0(3)	3(3)	-5(3)
N(4)	40(4)	50(5)	40(4)	-2(3)	6(3)	-13(4)
N(5)	69(5)	51(5)	31(4)	-1(3)	10(4)	-21(4)
N(6)	46(5)	41(5)	66(5)	14(4)	-20(4)	-19(4)
Co(2)	27(1)	47(1)	17(1)	-2(1)	0(1)	12(1)
N(7)	29(4)	63(5)	30(4)	-11(3)	4(3)	3(3)
N(8)	31(4)	64(5)	23(3)	-4(3)	3(3)	12(3)
N(9)	43(4)	69(6)	30(4)	-4(4)	-2(3)	24(4)
Co(3)	23(1)	29(1)	26(1)	-4(1)	1(1)	1(1)
C(1)	31(4)	23(4)	37(4)	4(3)	11(3)	12(3)
S(1)	38(1)	38(1)	25(1)	-2(1)	3(1)	11(1)
S(2)	28(1)	30(1)	29(1)	-3(1)	5(1)	-1(1)
S(3)	68(2)	27(1)	66(2)	6(1)	34(1)	2(1)
C(2)	33(4)	32(4)	23(4)	1(3)	1(3)	-2(3)
S(4)	24(1)	31(1)	30(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
S(5)	25(1)	38(1)	41(1)	-14(1)	-2(1)	0(1)
S(6)	41(1)	30(1)	46(1)	-5(1)	10(1)	2(1)
C(3)	35(4)	30(4)	44(5)	-12(4)	5(4)	-9(4)
S(7)	26(1)	38(1)	44(1)	-8(1)	3(1)	2(1)
S(8)	35(1)	35(1)	33(1)	-4(1)	8(1)	-8(1)
S(9)	49(1)	50(2)	73(2)	-19(1)	34(1)	-10(1)
N(10)	92(8)	88(8)	165(12)	-72(8)	-30(8)	39(7)
N(11)	122(10)	91(8)	94(8)	20(7)	35(7)	-3(7)
N(12)	98(9)	79(8)	226(16)	64(9)	90(10)	22(7)

Tab. 6.36: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der nach einem Reitermodell berechneten Wasserstoffatome in der Struktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
H(1A)	-0,1732	0,6567	0,0414	42
H(1B)	-0,1593	0,5308	0,0702	42
H(1C)	-0,2020	0,5565	0,0507	42

---

H(2A)	-0,1646	0,2789	-0,0600	47
H(2B)	-0,1346	0,3501	-0,0027	47
H(2C)	-0,1286	0,3231	-0,0931	47
H(2A)	-0,2327	0,3455	-0,1278	44
H(2B)	-0,2529	0,4674	-0,1423	44
H(2C)	-0,2417	0,4203	-0,0531	44
H(4A)	-0,1018	0,5702	-0,1185	52
H(4B)	-0,1100	0,6391	-0,0408	52
H(4C)	-0,1230	0,6909	-0,1280	52
H(5A)	-0,2003	0,4790	-0,2673	60
H(5B)	-0,1693	0,3854	-0,2402	60
H(5C)	-0,1583	0,5149	-0,2598	60
H(6A)	-0,1907	0,7603	-0,1293	64
H(6B)	-0,2291	0,7034	-0,1183	64
H(6C)	-0,2138	0,6933	-0,2023	64
H(7A)	-0,0689	0,9316	-0,4537	49
H(7B)	-0,0543	0,8225	-0,4983	49
H(7C)	-0,0739	0,9269	-0,5494	49
H(8A)	0,0229	1,0731	-0,3378	47
H(8B)	-0,0137	1,0003	-0,3360	47
H(8C)	-0,0159	1,1323	-0,3645	47
H(9A)	0,0479	0,8059	-0,4889	58
H(9B)	0,0125	0,7654	-0,4517	58
H(9C)	0,0432	0,8401	-0,3990	58

---

Tab. 6.37: Ausgewählte interatomare Abstände / Å und Bindungswinkel / ° in der Struktur von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Co}(\text{CS}_3)_3]_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle in Klammern.

Atom	Abstand	Atome	Winkel
Co(1)-N(5)	2,162(6)	S(3)-C(1)-S(1)	126,2(5)
Co(1)-N(1)	2,172(6)	S(3)-C(1)-S(2)	125,5(5)
Co(1)-N(3)	2,175(6)	S(1)-C(1)-S(2)	108,2(4)
Co(1)-N(6)	2,176(7)	S(6)-C(2)-S(5)	126,6(5)
Co(1)-N(2)	2,180(7)	S(6)-C(2)-S(4)	125,8(5)
Co(1)-N(4)	2,201(6)	S(5)-C(2)-S(4)	107,6(4)
Co(2)-N(9) <sup>I</sup>	2,157(7)	S(9)-C(3)-S(7)	124,4(5)
Co(2)-N(9)	2,157(7)	S(9)-C(3)-S(8)	127,9(5)
Co(2)-N(8)	2,180(6)	S(7)-C(3)-S(8)	107,6(4)
Co(2)-N(8) <sup>I</sup>	2,180(6)	N(5)-Co(1)-N(1)	179,0(3)
Co(2)-N(7)	2,182(6)	N(5)-Co(1)-N(3)	88,3(3)
Co(2)-N(7) <sup>I</sup>	2,183(6)	N(1)-Co(1)-N(3)	91,7(2)
Co(3)-S(7)	2,256(2)	N(5)-Co(1)-N(6)	89,2(3)
Co(3)-S(4)	2,257(2)	N(1)-Co(1)-N(6)	89,8(3)
Co(3)-S(2)	2,268(2)	N(3)-Co(1)-N(6)	89,9(3)
Co(3)-S(1)	2,271(2)	N(5)-Co(1)-N(2)	90,6(3)
Co(3)-S(8)	2,271(2)	N(1)-Co(1)-N(2)	90,4(2)
Co(3)-S(5)	2,278(2)	N(3)-Co(1)-N(2)	89,9(3)
C(1)-S(3)	1,666(8)	N(6)-Co(1)-N(2)	179,7(3)
C(1)-S(1)	1,709(8)	N(9) <sup>I</sup> -Co(2)-N(9)	179,997(1)
C(1)-S(2)	1,731(8)	N(9) <sup>I</sup> -Co(2)-N(8)	89,9(3)
C(2)-S(6)	1,667(8)	N(9)-Co(2)-N(8)	90,1(3)
C(2)-S(5)	1,716(8)	N(8)-Co(2)-N(8) <sup>I</sup>	179,997(1)
C(2)-S(4)	1,723(8)	N(9) <sup>I</sup> -Co(2)-N(7)	89,8(3)
C(3)-S(9)	1,682(8)	N(9)-Co(2)-N(7)	90,2(3)
C(3)-S(7)	1,714(9)	N(8)-Co(2)-N(7)	89,5(2)
C(3)-S(8)	1,721(9)	N(9)-Co(2)-N(7) <sup>I</sup>	89,8(3)

Symmetrieoperationen: -x,-y+2,-z-1

6.1.11  $Mn(NH_3)_4CS_3$ 

Tab. 6.38: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $Mn(NH_3)_4CS_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$CH_{12}MnN_4S_3$
Formelgewicht	231,27 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 7,5031(1)$ Å $b = 12,3938(2)$ Å, $\beta = 124,671(1)^\circ$ $c = 12,4072(2)$ Å
Volumen	948,90(3) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1,619 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1,987 mm <sup>-1</sup>
F(000)	476
Kristallgröße	0,5 × 0,4 × 0,2 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	3,29° bis 30,03°
limitierende Indizes	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17
gemessene / unabhängige Reflexe	36944 / 2771 [ $R_{int} = 0,0419$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 30,03^\circ$	99,7 %
Absorptionskorrektur	numerisch (Gauss)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	2771 / 0 / 131
Goodness-of-fit für $F^2$	1,115
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0184$ , $wR_2 = 0,0455$
R (all data)	$R_1 = 0,0198$ , $wR_2 = 0,0462$
Extinktionskoeffizient	0,024(1)
Restelektronendichte	0,351 / -0,457 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.39: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Mn	-0,4042(1)	-0,3181(1)	0,3618(1)	14(1)
S(1)	-0,6802(1)	-0,1582(1)	0,2333(1)	14(1)
S(2)	-0,6391(1)	-0,2731(1)	0,4547(1)	17(1)
S(3)	-0,9008(1)	-0,0715(1)	0,3539(1)	23(1)
N(1)	-0,1476(2)	-0,1965(1)	0,4989(1)	18(1)
N(2)	-0,6411(2)	-0,4352(1)	0,2070(1)	21(1)
N(3)	-0,2245(2)	-0,4557(1)	0,5043(1)	23(1)
N(4)	-0,2257(2)	-0,3328(1)	0,2641(1)	22(1)
C	-0,7413(2)	-0,1650(1)	0,3483(1)	14(1)

Tab. 6.40: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn	12(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
S(1)	15(1)	16(1)	13(1)	2(1)	8(1)	1(1)
S(2)	19(1)	18(1)	16(1)	4(1)	11(1)	2(1)
S(3)	28(1)	21(1)	28(1)	4(1)	21(1)	9(1)
N(1)	15(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
N(2)	16(1)	20(1)	21(1)	-3(1)	7(1)	0(1)
N(3)	25(1)	19(1)	18(1)	1(1)	8(1)	2(1)
N(4)	21(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
C	12(1)	14(1)	13(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)

Tab. 6.41: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Wasserstoffatome in der Struktur von  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
H(1A)	-0,199(3)	-0,145(2)	0,522(2)	34(4)
H(1B)	-0,042(3)	-0,226(1)	0,566(2)	35(4)
H(1C)	-0,085(3)	-0,162(1)	0,463(2)	29(4)



---

H(2A)	-0,579(3)	-0,496(2)	0,213(2)	31(4)
H(2B)	-0,701(3)	-0,413(2)	0,126(2)	48(5)
H(2C)	-0,749(3)	-0,450(2)	0,211(2)	41(5)
H(3A)	-0,211(3)	-0,510(2)	0,464(2)	45(5)
H(3B)	-0,283(4)	-0,480(2)	0,540(2)	79(8)
H(3C)	-0,096(4)	-0,439(2)	0,567(2)	59(6)
H(4A)	-0,209(3)	-0,401(2)	0,244(2)	38(4)
H(4B)	-0,302(3)	-0,298(2)	0,192(2)	45(5)
H(4C)	-0,099(3)	-0,299(2)	0,305(2)	43(5)

---

6.1.12  $[Mn(NH_3)_5H_2O][Mn(NH_3)_6](CS_3)_2 \cdot 2 NH_3$ 

Tab. 6.42: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $[Mn(NH_3)_5H_2O]-[Mn(NH_3)_6](CS_3)_2 \cdot 2 NH_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$C_2H_{41}Mn_2N_{13}OS_6$
Formelgewicht	565,72 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pnma</i>
Elementarzelle	$a = 13,0492(2)$ Å $b = 27,9325(4)$ Å $c = 7,0739(1)$ Å
Volumen	2578,41(7) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1,457 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1,484 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1192
Kristallgröße	0,3 × 0,3 × 0,2 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	2,92° bis 30,04°
limitierende Indizes	$-18 \leq h \leq 18, -37 \leq k \leq 39, -9 \leq l \leq 9$
gemessene / unabhängige Reflexe	46877 / 3830 [ $R_{int} = 0,0562$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 30,04^\circ$	99,8 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	3830 / 0 / 204
Goodness-of-fit für $F^2$	1,075
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0213, wR_2 = 0,0459$
R (all data)	$R_1 = 0,0267, wR_2 = 0,0479$
Extinktionskoeffizient	0,0031(2)
Restelektronendichte	0,363 / -0,254 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.43: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Mn(1)	-0,0432(1)	$-1/4$	0,1539(1)	13(1)
N(4)	-0,1670(1)	$-1/4$	-0,0734(2)	18(1)
N(5)	0,0756(1)	$-1/4$	-0,0843(2)	21(1)
N(6)	-0,1598(1)	$-1/4$	0,3900(2)	23(1)
N(7)	-0,0476(1)	-0,1677(1)	0,1662(2)	18(1)
O	0,0861(1)	$-1/4$	0,3554(2)	25(1)
Mn(2)	0	0	0	12(1)
N(1)	-0,0720(1)	0,0502(1)	0,2148(1)	18(1)
N(2)	0,0670(1)	-0,0426(1)	0,2453(1)	17(1)
N(3)	-0,1496(1)	-0,0427(1)	-0,0009(1)	18(1)
S(1)	-0,1080(1)	-0,1440(1)	0,6859(1)	18(1)
S(2)	-0,2958(1)	-0,1425(1)	0,4491(1)	22(1)
S(3)	-0,1690(1)	-0,0545(1)	0,4873(1)	17(1)
C	-0,1916(1)	-0,1134(1)	0,5410(1)	13(1)
N(8)	-0,3537(1)	-0,1654(1)	0,9662(2)	23(1)

Tab. 6.44: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn(2)	13(1)	12(1)	12(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
N(1)	17(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
N(2)	18(1)	17(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
N(3)	18(1)	19(1)	16(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
Mn(1)	14(1)	12(1)	14(1)	0	0(1)	0
N(4)	16(1)	18(1)	21(1)	0	-1(1)	0
N(5)	19(1)	23(1)	21(1)	0	2(1)	0
N(6)	32(1)	16(1)	22(1)	0	10(1)	0
N(7)	19(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
O	32(1)	15(1)	29(1)	0	-16(1)	0
S(1)	20(1)	15(1)	20(1)	1(1)	-6(1)	1(1)
S(2)	18(1)	15(1)	32(1)	-2(1)	-9(1)	-2(1)

S(3)	20(1)	14(1)	17(1)	3(1)	-1(1)	-3(1)
C	14(1)	14(1)	12(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
N(8)	25(1)	20(1)	24(1)	2(1)	4(1)	2(1)

Tab. 6.45: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Wasserstoffatome in der Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
H(1A)	-0,114(2)	0,0690(7)	0,169(3)	54(6)
H(1B)	-0,026(1)	0,0681(7)	0,272(3)	48(5)
H(1C)	-0,102(1)	0,0344(7)	0,301(3)	45(5)
H(2A)	0,100(1)	-0,0217(6)	0,313(2)	35(4)
H(2B)	0,019(1)	-0,0553(5)	0,321(2)	29(4)
H(2C)	0,108(1)	-0,0640(6)	0,211(2)	31(4)
H(3A)	-0,165(1)	-0,0545(5)	0,108(2)	29(4)
H(3B)	-0,196(1)	-0,0223(7)	-0,029(2)	36(5)
H(3C)	-0,150(1)	-0,0653(6)	-0,087(2)	36(4)
H(4A)	-0,163(1)	-0,2255(5)	-0,145(2)	31(4)
H(4B)	-0,229(2)	$-1/4$	-0,024(4)	49(7)
H(5A)	0,117(1)	-0,02253(6)	-0,076(2)	35(4)
H(5B)	0,051(2)	$-1/4$	-0,197(4)	40(7)
H(6A)	-0,155(2)	-0,02264(7)	0,463(3)	62(6)
H(6B)	-0,222(3)	$-1/4$	0,356(5)	89(12)
H(7A)	0,011(2)	-0,1540(8)	0,166(3)	70(7)
H(7B)	-0,079(2)	-0,1553(7)	0,068(3)	64(6)
H(7C)	-0,076(2)	-0,1569(8)	0,269(3)	70(7)
H(8A)	-0,411(2)	-0,1518(6)	0,926(3)	45(5)
H(8B)	-0,327(1)	-0,1494(6)	1,060(3)	45(5)
H(8C)	-0,313(1)	-0,1626(6)	0,870(2)	39(5)
H9	0,103(1)	-0,2267(5)	0,421(2)	37(4)

Tab. 6.46: Ausgewählte interatomare Abstände / Å und Bindungswinkel / ° in der Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle in Klammern.

Atom	Abstand	Atome	Winkel
Mn(1)-O	2,209(1)	N(2)-Mn(2)-N(3)	93,25(4)
Mn(1)-N(6)	2,260(2)	N(2)-Mn(2)-N(3) <sup>I</sup>	86,75(4)
Mn(1)-N(4)	2,279(1)	N(1)-Mn(2)-N(3)	88,35(4)
Mn(1)-N(5)	2,290(1)	N(1) <sup>I</sup> -Mn(2)-N(3)	91,65(4)
Mn(1)-N(7)	2,302(1)	O-Mn(1)-N(6)	92,16(6)
Mn(1)-N(7) <sup>II</sup>	2,302(1)	O-Mn(1)-N(4)	175,31(5)
Mn(2)-N(1)	2,271(1)	N(6)-Mn(1)-N(4)	92,53(6)
Mn(2)-N(1) <sup>II</sup>	2,271(1)	O-Mn(1)-N(5)	87,57(6)
Mn(2)-N(2)	2,2793(9)	N(6)-Mn(1)-N(5)	179,73(6)
Mn(2)-N(2) <sup>I</sup>	2,2793(9)	N(4)-Mn(1)-N(5)	87,74(5)
Mn(2)-N(3)	2,288(1)	N(4)-Mn(1)-N(7)	90,52(3)
Mn(2)-N(5) <sup>II</sup>	2,288(1)	N(5)-Mn(1)-N(7)	92,56(3)
S(1)-C	1,724(1)	O-Mn(1)-N(7)	89,70(3)
S(2)-C	1,712(1)	S(2)-C-S(3)	120,52(6)
S(3)-C	1,714(1)	S(2)-C-S(1)	119,52(6)
		S(3)-C-S(1)	119,96(6)
		N(6)-Mn(1)-N(7)	87,44(3)

Symmetrieoperationen: I: -x, -y, -z; II: x, -y<sup>1</sup>/2, z

6.1.13  $MnS(NH_3)$ 

Tab. 6.47: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $MnS(NH_3)$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$H_3MnNS$
Formelgewicht	104,03 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbc2_1$
Elementarzelle	$a = 7,0916(1)$ Å $b = 6,6652(1)$ Å $c = 6,4177(1)$ Å
Volumen	303,345(8) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 2,278 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,712 mm <sup>-1</sup>
F(000)	204
Kristallgröße	0,8 × 0,1 × 0,03 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	4,2° < 2θ < 30,04°
limitierende Indizes	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -8 ≤ l ≤ 9
gemessene / unabhängige Reflexe	8595 / 873 [ $R_{int} = 0,0792$ ]
Datensatz vollständig bis θ = 30,04°	99,4 %
Absorptionskorrektur	numerisch (Gauss)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	873 / 1 / 40
Goodness-of-fit für $F^2$	1,065
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0166$ ; $wR_2 = 0,0408$
R (all data)	$R_1 = 0,0167$ ; $wR_2 = 0,0410$
Flack-Parameter	0,02(2)
Extinktionskoeffizient	0,040(4)
Restelektronendichte	0,818 / -0,278 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.48: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Mn	0,6225(1)	0,4054(1)	0,3781(1)	8(1)
S	0,6644(1)	0,4344(1)	0,0043(1)	8(1)
N	0,1595(3)	0,4181(2)	0,0332(3)	11(1)
H(1)	0,816(4)	0,709(4)	0,527(5)	24(6)
H(2)	0,824(5)	0,555(5)	0,653(6)	32(9)
H(3)	0,975(6)	0,571(4)	0,489(7)	35(9)

Tab. 6.49: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn	9(1)	9(1)	8(1)	0(1)	0(1)	0(1)
S	9(1)	8(1)	8(1)	0(1)	0(1)	0(1)
N	10(1)	12(1)	11(1)	0(1)	0(1)	0(1)

Tab. 6.50: Ausgewählte interatomare Abstände / $\text{\AA}$  in der Struktur von  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$ . Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle in Klammern.

Atom	Abstand	Atom	Abstand
Mn-N	2,183(2)	N-H(1)	0,86(3)
Mn-S <sup>I</sup>	2,4364(5)	N-H(2)	0,81(4)
Mn-S <sup>II</sup>	2,4237(5)	N-H(3)	0,94(4)

Symmetrieoperationen : I:  $x-1, y + 0,5, -z + 0,5$ ; II:  $-x, -y, z + 1/2$

6.1.14  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ 

Tab. 6.51: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$\text{H}_3\text{NSZn}$
Formelgewicht	111,463 g/mol
Temperatur	123 K
Wellenlänge	1,5405 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pbca$
Elementarzelle	$a = 13,9163(3)$ Å $b = 6,5009(9)$ Å $c = 6,2446(8)$ Å
Volumen	564,93(1) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	8, 2,6325 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	16,26 mm <sup>-1</sup>
Diffraktometer	Bruker D8 Advance
gemessener Winkelbereich	4,03° < 2θ < 81,24°
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Verfeinerte Parameter	13
$R_{wp}$	0,1196
$R_p$ ; $R( F^2 )$	0,0850; 0,0847
Restelektronendichte	1,71 / -1,52 e/Å <sup>-3</sup>



Tab. 6.52: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
Zn	0,8123(1)	0,5925(1)	0,9186(1)	24(1)
S	0,3232(1)	0,5772(1)	0,9638(1)	22(1)
N	0,0732(1)	0,6065(1)	0,0069(1)	37(3)

Tab. 6.53: Ausgewählte interatomare Abstände / $\text{\AA}$  in der Struktur von  $\text{ZnS}(\text{NH}_3)$ . Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern.

Atom	Abstand	Atom	Abstand
Zn-N	2,107(8)	Zn-S <sup>II</sup>	2,297(3)
S <sup>I</sup>	2,269(3)	Zn-S <sup>III</sup>	2,394(3)

Symmetrieoperationen : I:  $x, y, z$ ; II:  $0,5-x, 0,5+y, z$ ; III:  $x, 0,5-y, 0,5+z$

6.1.15  $Tl_2CS_3$ 

Tab. 6.54: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $Tl_2CS_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$Tl_2CS_3$
Formelgewicht	516,93 g/mol
Temperatur	293 K
Wellenlänge	1,5405 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
Elementarzelle	$a = 11,4333(1)$ Å $b = 6,2780(1)$ Å, $\beta = 118,77^\circ$ $c = 9,1610(1)$ Å
Volumen der Elementarzelle	562,43 Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 5,96 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	115,1 mm <sup>-1</sup>
Diffraktometer	Bruker D8 Advance
gemessener Winkelbereich	$4^\circ < 2\theta < 91,5^\circ$
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Verfeinerte Parameter	17
$R_{wp}$	0,0345
$R_p$	0,0258
$R( F^2 )$	0,109
Restelektronendichte	0,52 / -0,71 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.55: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
C	0	0,0504(1)	$1/4$	22(5)
S1	0,3886(1)	0,4100(1)	0,0827(1)	34(1)
S2	0	0,3205(1)	$1/4$	25(1)
Tl	0,3398(1)	0,1775(1)	0,3696(1)	41(1)

Tab. 6.56: Ausgewählte interatomare Abstände / $\text{\AA}$  und Bindungswinkel / $^\circ$  in der Struktur von  $\text{Tl}_2\text{CS}_3$ ) Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle in Klammern.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
$\text{Tl-S(2)}^{III}$	3,05895(3)	$\text{S(1)}^I\text{-C-S(2)}$	121,345(1)
$\text{Tl-S(1)}^{IV}$	3,12729(2)	$\text{S(2)-C-S(1)}^{VIII}$	121,345(1)
$\text{Tl-S(1)}^{VI}$	3,26489(3)	$\text{S(1)}^I\text{-C-S(1)}^{VIII}$	117,311(1)
$\text{Tl-S(1)}$	3,28056(2)		
$\text{Tl-S(1)}^I$	3,30585(2)		
$\text{Tl-S(2)}^V$	3,39281(2)		
$\text{Tl-S(2)}$	3,60564(3)		
$\text{Tl-S(1)}^{VII}$	3,72426(4)		
$\text{Tl-S(1)}^{II}$	4,08372(3)		
$\text{C-S(1)}^I$	1,6940(1)		
$\text{C-S(1)}^{VIII}$	1,6940(1)		
$\text{C-S(2)}$	1,6958(1)		

Symmetrieoperationen: I = 0,5-x, -0,5+y, 0,5-z; II = x, -y, 0,5+z; III = 0,5-x, 0,5-y, 1-z; IV = x, 1-y, 0,5+z; V = 0,5+x, -0,5+y, z; VI = 1-x, y, 0,5-z; VII = 0,5-x, 0,5-y, -z; VIII = -0,5+x, -0,5+y, z

6.1.16  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ 

Tab. 6.57: Kristallografische Daten und Details der Strukturbestimmung von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Empirische Formel	$\text{CH}_{14}\text{N}_4\text{S}_3$
Formelgewicht	178,34 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
Elementarzelle	$a = 9,2947(5)$ Å $b = 9,8036(4)$ Å, $\beta = 97,336^\circ$ $c = 10,3113(6)$ Å
Volumen	931,895(8) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1,271 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,727 mm <sup>-1</sup>
F(000)	384
Kristallgröße	0,5 × 0,5 × 0,4 mm <sup>3</sup>
gemessener Winkelbereich	4,42° bis 27,55°
limitierende Indizes	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13
gemessene / unabhängige Reflexe	13037 / 1071 [ $R_{int} = 0,0482$ ]
Datensatz vollständig bis $\theta = 27,55^\circ$	99,4 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multiscan)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1071 / 0 / 67
Goodness-of-fit für $F^2$	1,153
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0203$ , $wR_2 = 0,0523$
R (all data)	$R_1 = 0,0214$ , $wR_2 = 0,0530$
Restelektronendichte	0,396 / -0,213 e/Å <sup>-3</sup>

Tab. 6.58: Standardisierte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ .  $U_{iso}$  ist definiert als  $\frac{1}{3}$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}$
N(1)	0,3834(1)	0,2076(1)	0,3810(1)	21(1)
S(1)	0,1368(1)	0,4581(1)	0,3408(1)	20(1)
S(2)	0	0,1941(1)	$\frac{1}{4}$	32(1)
C	0	0,3674(1)	$\frac{1}{4}$	18(1)
N(2)	0,3651(1)	0,3792(1)	0,0883(1)	34(1)
H(1A)	0,303(2)	0,262(2)	0,363(2)	33(4)
H(1B)	0,382(2)	0,164(2)	0,456(2)	35(4)
H(1C)	0,380(2)	0,150(2)	0,318(2)	37(4)
H(1D)	0,464(2)	0,252(2)	0,384(2)	34(4)
H(2A)	0,353(2)	0,385(2)	0,008(2)	58(5)
H(2B)	0,292(3)	0,358(3)	0,121(2)	78(7)
H(2C)	0,385(3)	0,459(3)	0,110(3)	79(7)

Tab. 6.59: Ausgewählte interatomare Abstände / $\text{\AA}$  und Bindungswinkel / $^\circ$  in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle in Klammern.

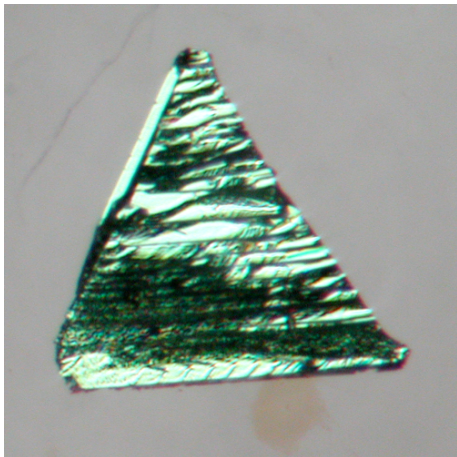
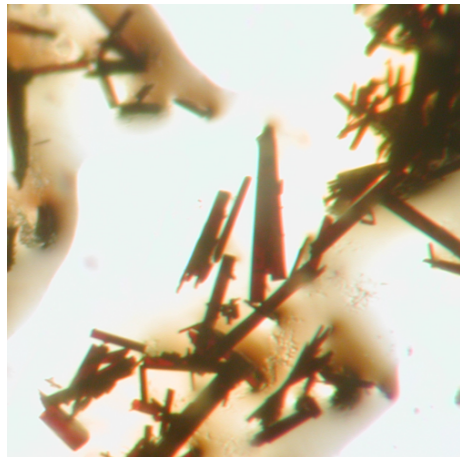
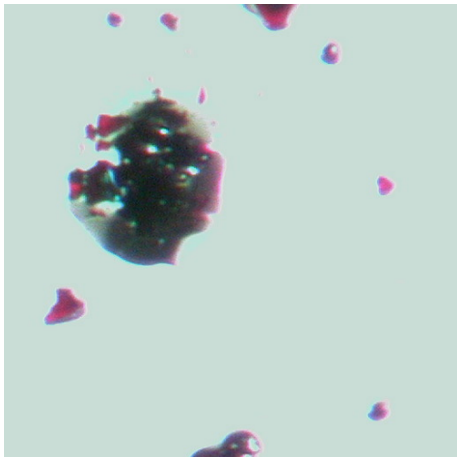
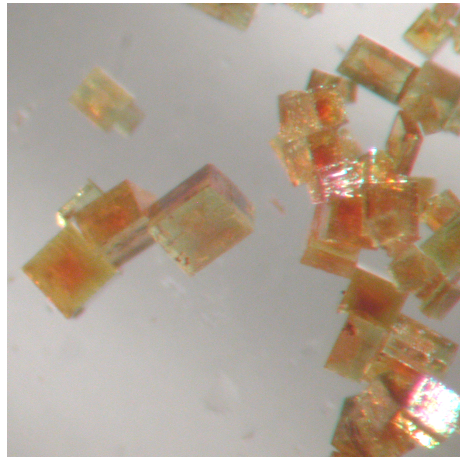
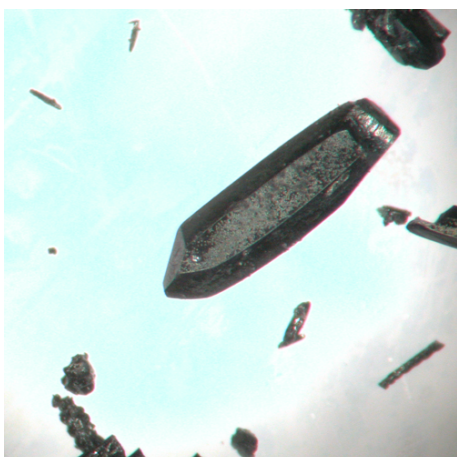
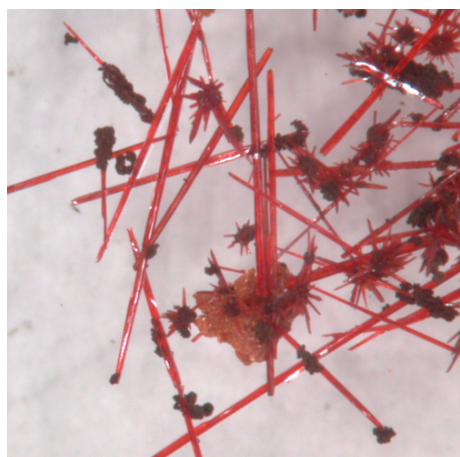
Atome	Abstand	Atome	Winkel
N(1)-H(1A)	0,92(2)	S(2)-C-S(1)	121,00(4)
N(1)-H(1B)	0,89(2)	S(2)-C-S(1) <sup>I</sup>	121,00(4)
N(1)-H(1C)	0,86(2)	S(1)-C-S(1) <sup>I</sup>	117,99(8)
N(1)-H(1D)	0,86(2)		
S(1)-C	1,7263(7)		
S(2)-C	1,699(1)		
C-S(1) <sup>I</sup>	1,7263(7)		
N(2)-H(2A)	0,83(2)		
N(2)-H(2B)	0,82(3)		
N(2)-H(2C)	0,83(3)		

Symmetrieoperationen : I: -x, y,-z + 0,5

Tab. 6.60: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) der Atome in der Struktur von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ .  $U_{ij}$  ist definiert als  $\exp\{-2\pi^2 [U_{11}(ha^*) + \dots + 2U_{12}(hka^*b^*)]\}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte signifikante Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
N(1)	21(1)	21(1)	21(1)	0(1)	3(1)	3(1)
S(1)	19(1)	17(1)	21(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
S(2)	35(1)	15(1)	42(1)	0	-9(1)	0
C	19(1)	18(1)	16(1)	0	4(1)	0
N(2)	40(1)	33(1)	28(1)	2(1)	-1(1)	10(1)

## 6.2 Kristallaufnahmen

Abb. 6.1:  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ Abb. 6.2:  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ Abb. 6.3:  $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_2\text{CS}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Abb. 6.4:  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$ Abb. 6.5:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ Abb. 6.6:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CS}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

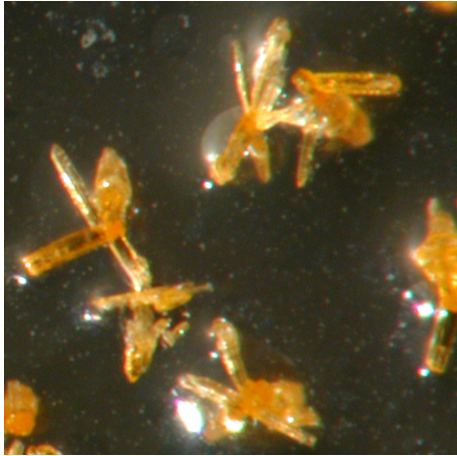


Abb. 6.7:  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$

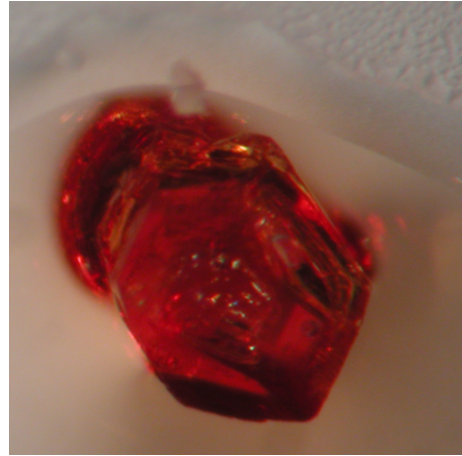


Abb. 6.8:  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_4\text{CS}_3$

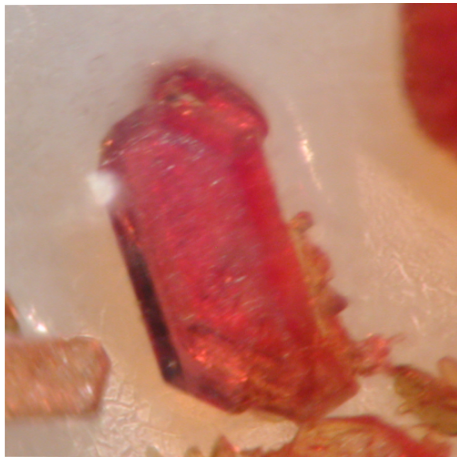


Abb. 6.9:  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{CS}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$

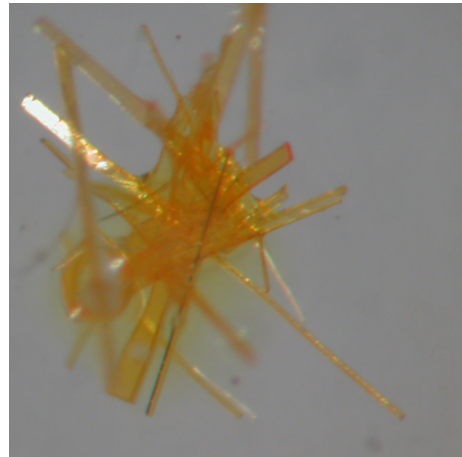


Abb. 6.10:  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$

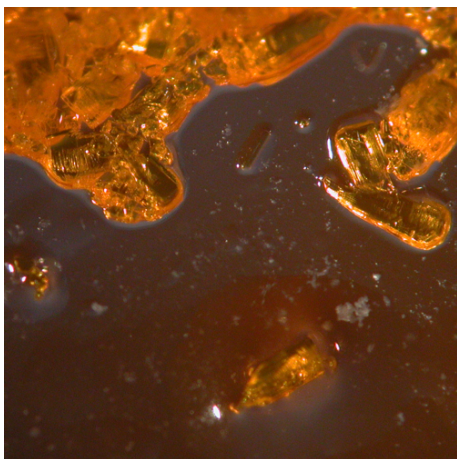


Abb. 6.11:  $(\text{N}_2\text{H}_7)_2\text{CS}_3$



## 6.3 Pulverdiffraktogramme

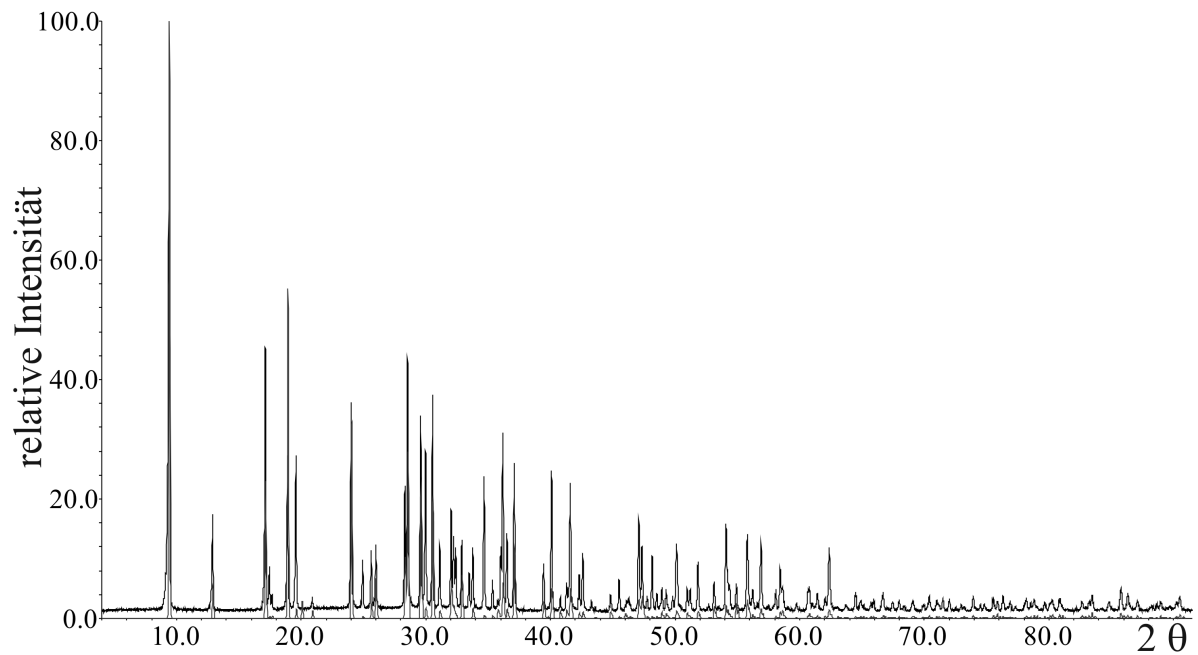


Abb. 6.12: Aus Daten der Einkristallstrukturbestimmung berechnetes (grau) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von  $\text{KCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

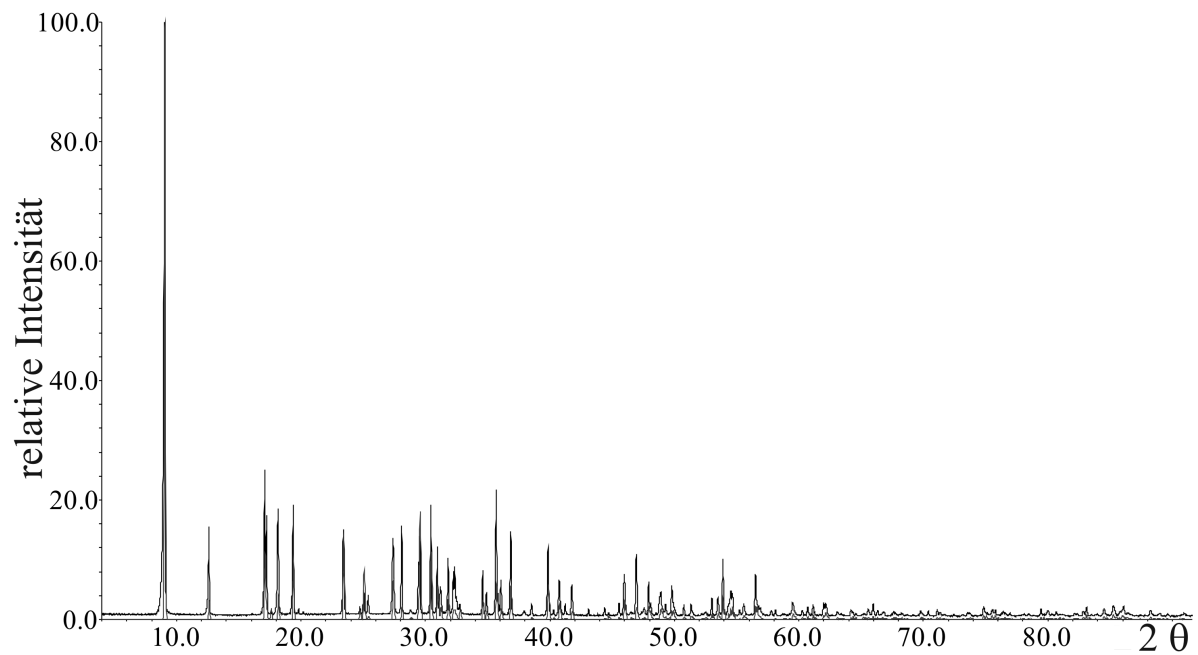


Abb. 6.13: Aus Daten der Einkristallstrukturbestimmung berechnetes (grau) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von  $\text{NH}_4\text{CuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

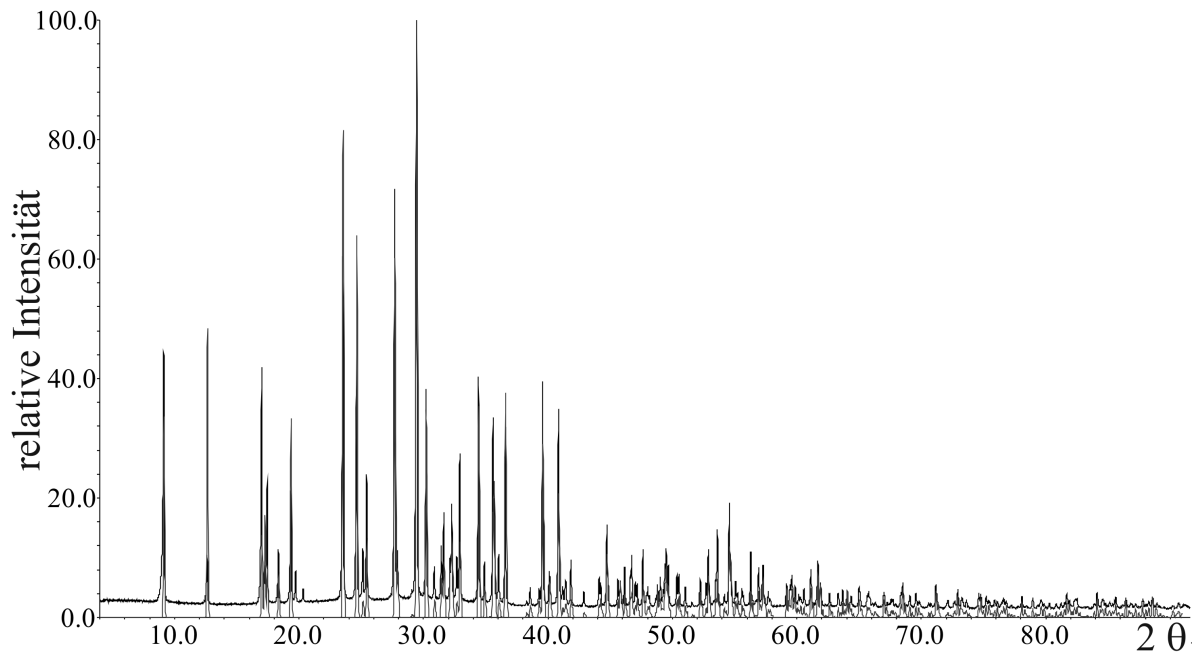


Abb. 6.14: Aus Daten der Einkristallstrukturbestimmung berechnetes (grau) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von  $\text{RbCuCS}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

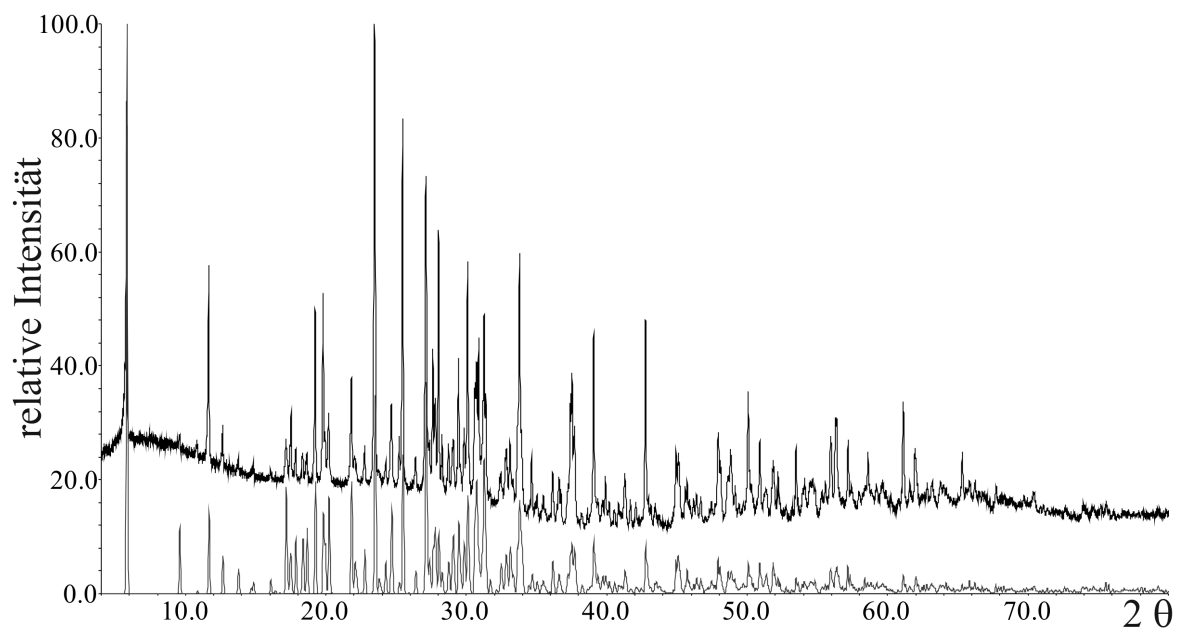


Abb. 6.15: Aus Daten der Einkristallstrukturbestimmung berechnetes (grau) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von  $\text{CsCuCS}_3 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$

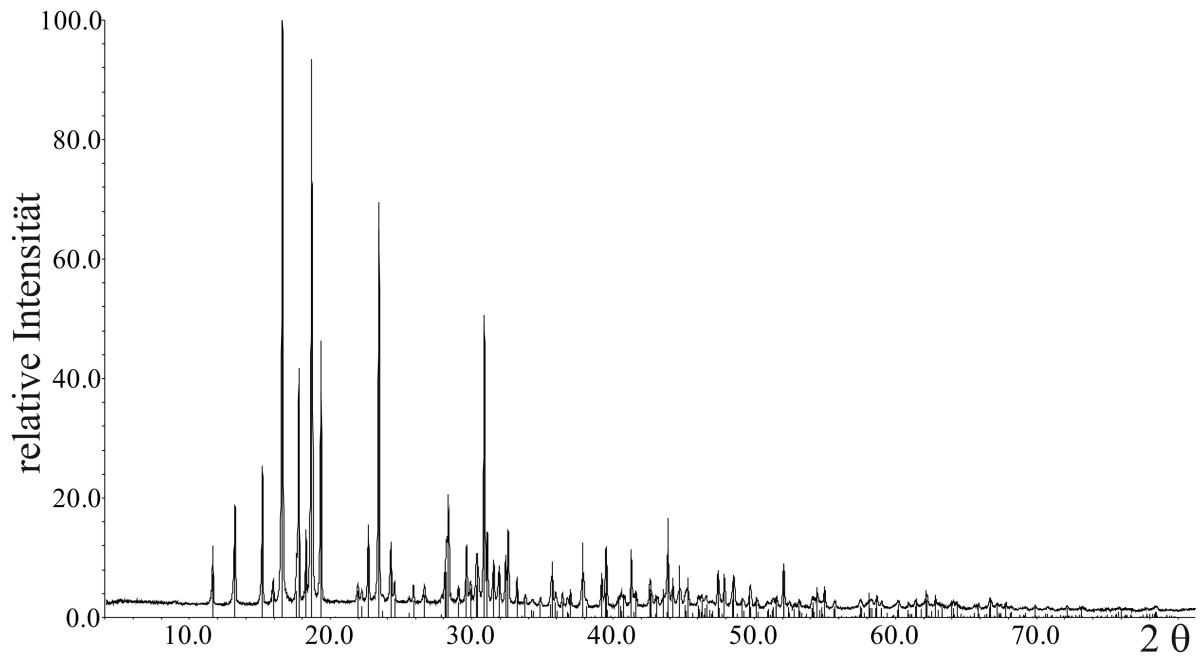


Abb. 6.16: Aus Daten der Einkristallstrukturbestimmung berechnetes (grau) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$

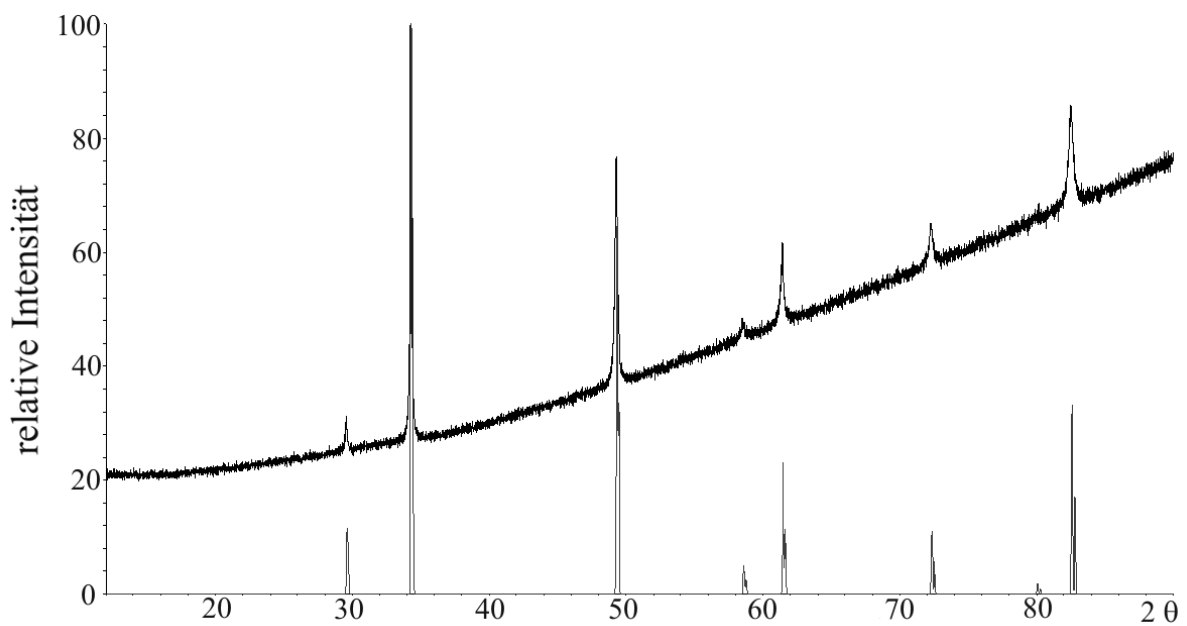


Abb. 6.17: Pulverdiffraktogramm des grünen Rückstandes bei der Zersetzung von  $\text{MnS}(\text{NH}_3)$  nach zweiwöchigem Tempern bei  $300\text{ °C}$  (schwarz). Zum Vergleich ist das berechnete Diffraktogramm von kubischem  $\text{MnS}$  dargestellt (grau).

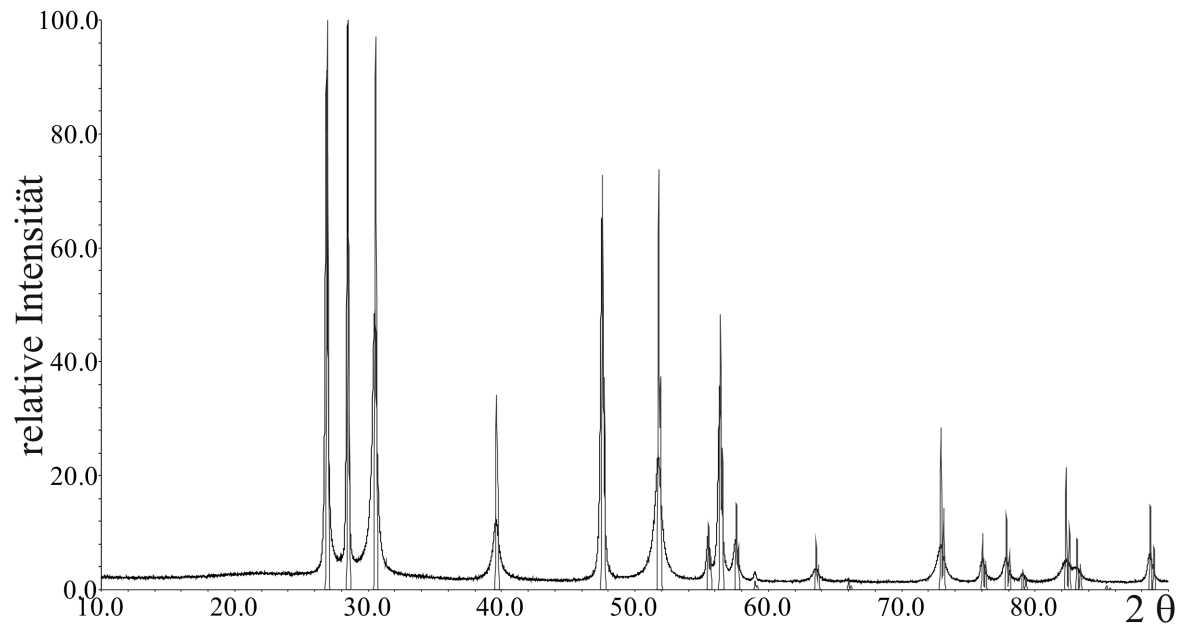


Abb. 6.18: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes bei der Zersetzung von  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{CS}_3$  nach zweiwöchigem Tempern bei  $400\text{ °C}$  (schwarz). Die Übereinstimmung mit dem berechneten Diffraktogramm des Wurtzits (grau) ist gut erkennbar.

# Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Beck für sein Vertrauen und die interessante Themenstellung, sowie seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Glaum danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Jörg Daniels möchte ich an dieser Stelle nicht nur für die Messung der Einkristalldaten danken, sondern vor allem für viele fachliche und freundschaftliche Gespräche sowie seine zahlreichen kulinarischen und kulturellen Einladungen ins Hause Daniels.

Weiterhin gilt mein Dank:

Norbert Wagner für die Durchführung der magnetischen Messungen,

Barbara Knopp und Sabine Rings für die elementanalytischen Messungen,

Volker Bendisch für die schönen Fotos der Kristalle sowie seiner technischen Hilfe bei der Betreuung des manchmal etwas widerwilligen Pulverdiffraktometers.

Marcel Schieweling, Rainhard Müller, Jan Kretschmer, Claudia Fritschi und Cordt Gieseke möchte ich in besonderer Weise für die angenehme Atmosphäre im 3. Stock und die gemeinsamen Stunden und Tage bei Teils barbarisch anmutenden Veranstaltungen danken.

Weiterhin möchte ich allen weiteren Mitarbeitern danken, die durch die Schaffung einer angenehmen Atmosphäre zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Katja danke ich ganz besonders für den nie versagenden Beistand und die vielen sicherlich anstrengenden Stunden der Korrektur dieser Arbeit.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern für ihre stetige und liebevolle Unterstützung.



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt,

- dass ich die Arbeit ohne fremde Hilfe angefertigt und andere Hilfsmittel als die in der Dissertation angegebenen nicht benutzt habe; insbesondere, dass wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht worden sind,
- dass ich mich bis zu diesem Tage noch keiner Doktorprüfung unterzogen habe. Ebenso hat die von mir vorgelegte Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder einem ihrer Mitglieder vorgelegen,
- dass ein Dienststraf- oder Ehrengerichtsverfahren gegen mich weder geschwebt hat noch gegenwärtig schwebt.

Bonn, den 19. März 2011

Sebastian Benz