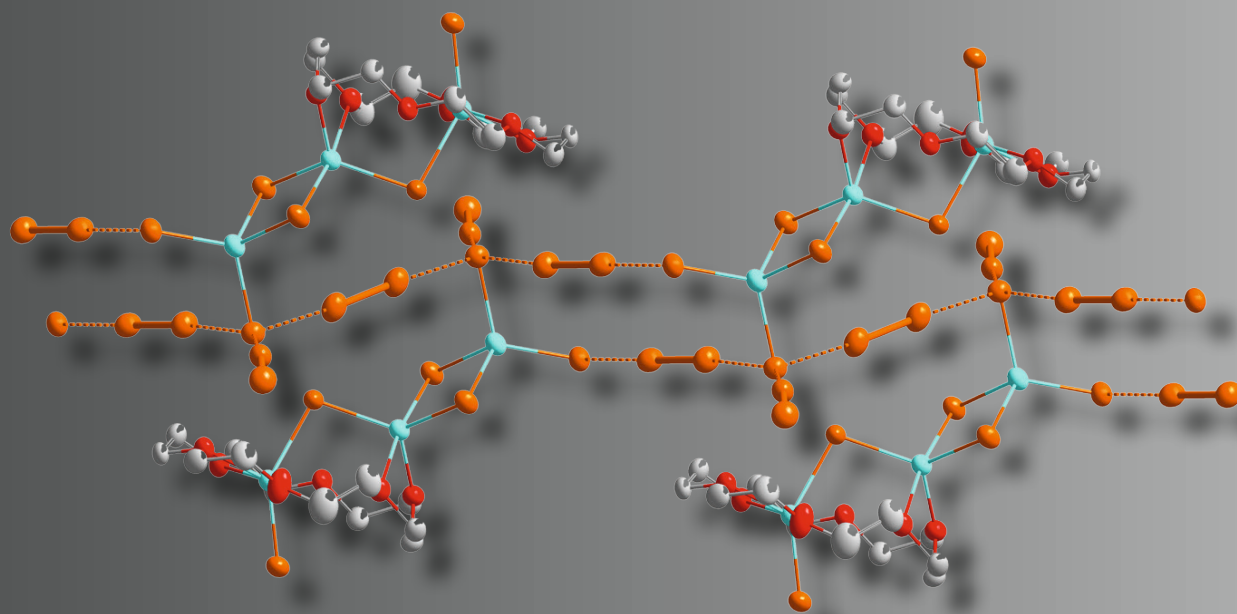


David Hausmann

Polynukleare Übergangsmetallbromide und (inter)halogenreiche Festkörper aus Ionischen Flüssigkeiten



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Polynukleare Übergangsmetallbromide
und (inter)halogenreiche Festkörper aus
Ionischen Flüssigkeiten





Polynukleare Übergangsmetallbromide und (inter)halogenreiche Festkörper aus Ionischen Flüssigkeiten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. David Hausmann

aus

Baden-Baden

KIT-Dekan: Prof. Dr. Willem M. Klopper

Referent: Prof. Dr. Claus Feldmann

Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2015



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9221-4

eISBN 978-3-7369-8221-5



Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2011 bis November 2015 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Claus Feldmann angefertigt.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe dabei die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung der guten wissenschaftlichen Praxis in ihrer gültigen Fassung beachtet.





*„Phantasie ist wichtiger als Wissen.
Wissen ist begrenzt, Phantasie aber umfasst die ganze Welt.“*

Albert Einstein, 1879-1955

für Julia





Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Claus Feldmann danke ich für die spannende Aufgabenstellung, die thematischen Freiheiten und die wertvolle Unterstützung. Gerne möchte ich mich auch für die Möglichkeit bedanken an zahlreichen Konferenzen während meiner Zeit als Doktorand teilnehmen zu können.

Herrn Prof. Dr. Helmut Ehrenberg danke ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis für die vielen interessanten und anregenden Gespräche und Diskussionen. Besonders gerne werde ich mich an die große Hilfsbereitschaft untereinander, die den Alltag angenehmer gestaltet haben und die vielen schönen Momente zurückerinnern.

Den Mitarbeitern aus der Werkstatt rund um Frank Ries und Werner Kastner danke ich für die kompetente Unterstützung bezüglich technischer Fragen. Weiterhin möchte ich mich bei Gabi Leichle und Kalam Munshi für ihre freundliche Art und Arbeit bedanken. Petra Smie und Dr. Ralf Köppe aus dem AK Roesky danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die Durchführung der massenspektrometrischen und Raman-spektroskopischen Messungen.

Jens Treptow, Lennart Brütsch, Christian Schöttle und Ana Jung danke ich für die EDX- und Fluorolog-Messungen. Bei Jan Jung-König möchte ich mich für die anregenden Diskussionen rund um den Bau des Peltier-Reaktors bedanken. Dorothee Gößl und Lilli Neumeier danke ich für ihren Einsatz und ihre Beiträge, die sie während ihrer Vertiefungspraktika geleistet haben.

Bei Jens Treptow möchte ich mich für seinen Humor und seine große Hilfsbereitschaft, insbesondere bei allen computerspezifischen Fragestellungen, bedanken.

Meinen ehemaligen Labornachbarn Nicola Herzberg, Fabian Altermann, Dominic Freudenmann und Michael Wolff danke ich für anregende Diskussionen und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Christian Schöttle und Joachim Heck danke ich für ihren freundschaftlichen Rat und die Erfindung des Bordeaux-Modus. Allen Mitgliedern der heißen Titanschwämmchen danke ich für ihren großen Einsatz bei diversen Fußballturnieren und das Erlebnis einmal den Chemcup gewonnen zu haben.



Joachim Heck, Fabian Altermann, Julia Ernst-Hausmann und Nathalie Hausmann-Schmall danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinem Schwiegervater möchte ich ein großes Dankeschön dafür aussprechen, dass ich die Räumlichkeiten seiner Firma für das Zusammenschreiben dieser Arbeit nutzen durfte.

Bei meinen Eltern, Schwestern und der Familie meiner Frau möchte ich mich ganz besonders herzlich für die uneingeschränkte, liebevolle und vielseitige Unterstützung während meiner Doktorarbeit bedanken.

Meiner Frau und unserer Tochter Lillie danke ich für ihre große Liebe.

Liebe Julia, du hast mich immer motiviert und standest auch in schwierigen Zeiten immer hinter mir, vielen Dank dafür. Ohne dich wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Analytische Methoden	4
2.1	Röntgenbeugung.....	4
2.1.1	Grundlagen	4
2.1.2	Röntgenbeugung am Einkristall.....	6
2.1.3	Röntgenbeugung an Pulverproben.....	13
2.2	Spektroskopische Methoden.....	15
2.2.1	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	15
2.2.2	Fluoreszenz-Spektroskopie.....	17
2.2.3	Raman-Spektroskopie	19
2.3	Sonstige Methoden	21
2.3.1	Massenspektrometrie	21
2.3.2	Thermogravimetrische Analyse	23
3	Experimentelle Methoden	25
3.1	Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre.....	25
3.1.1	Ampullen-Ansätze.....	25
3.1.2	Ansätze im Peltier-Reaktor	27
3.2	Verwendete Chemikalien.....	29
3.2.1	Synthese von [(<i>n</i> -Bu) ₃ MeN][N(Tf) ₂].....	29
3.2.2	Kommerziell erhältliche Chemikalien	31
3.2.3	Aufreinigung von Mangan(II)triflat.....	32
3.3	Synthesen in Ionischen Flüssigkeiten.....	33
3.3.1	Mn ₃ Br ₆ (18-Krone-6)	33
3.3.2	[MnBr(18-Krone-6)][Mn ₂ Br ₅ (18-Krone-6)].....	33
3.3.3	MnBr ₂ (18-Krone-6).....	33
3.3.4	Zn ₆ Br ₁₂ (18-Krone-6) ₂	33
3.3.5	Zn ₁₀ Br ₂₀ (18-Krone-6) ₂	33
3.3.6	[ZnBr(18-Krone-6)] ₂ [Zn ₂ Br ₆]	34
3.3.7	[Zn ₅ Br ₉ (18-Krone-6) ₂][N(Tf) ₂]	34
3.3.8	Zn ₆ Br ₁₂ (18-Krone-6) ₂ × (Br ₂) ₅	34



3.3.9	$Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-6})_2 \times (Br_2)_2$	34
3.3.10	$Zn_4Br_8(18\text{-Krone-6})_2 \times (Br_2)_3$	35
3.3.11	$[H(18\text{-Krone-6})]_2[Zn_2Br_6 \times (Br_2)]$	35
3.3.12	$[{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-6}))}]_2 \times (Br_2)(18\text{-Krone-6})[Br_{14}]$	35
3.3.13	$[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-6})_2][Zn_2Cl_6 \times (IBr)_3]$	35
3.3.14	$[PBr_4][IBr_2]$	35
3.3.15	$[PBr_4]_2[I_5Br_7]$	36
3.3.16	$[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$	36
3.3.17	$[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$	36

4 Ergebnisse und Diskussion37

4.1	Polynukleare Mangan(II)bromide	37
4.1.1	Vorbemerkungen	37
4.1.2	$Mn_3Br_6(18\text{-Krone-6})$	38
4.1.3	$[MnBr(18\text{-Krone-6})][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-6})]$	43
4.1.4	$MnBr_2(18\text{-Krone-6})$	49
4.1.5	Photolumineszenz von $[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-6})_n]$ ($n = 1-3$).....	53
4.1.6	Bildungsmechanismus.....	58
4.2	Polynukleare Zinkbromide.....	62
4.2.1	Vorbemerkungen	62
4.2.2	$Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-6})_2$	63
4.2.3	$Zn_{10}Br_{20}(18\text{-Krone-6})_2$	68
4.2.4	$Zn_4Br_8(18\text{-Krone-6})_2$	74
4.2.5	$[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-6})_2][N(Tf)_2]$	79
4.3	Bromreiche Zinkbromide.....	83
4.3.1	Vorbemerkungen	83
4.3.2	$Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-6})_2 \times (Br_2)_5$	85
4.3.3	$Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-6})_2 \times (Br_2)_2$	93
4.3.4	$Zn_4Br_8(18\text{-Krone-6})_2 \times (Br_2)_3$	97
4.4	Bromreiche Zinkbromide mit $[H(18\text{-Krone-6})]^+$	102
4.4.1	$[H(18\text{-Krone-6})]_2[Zn_2Br_6 \times (Br_2)]$	102
4.4.2	$[{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-6}))}]_2 \times (Br_2)(18\text{-Krone-6})[Br_{14}]$	106
4.5	Iodbromidreiches Zinkchlorid	112
4.5.1	$[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-6})_2][Zn_2Cl_6 \times (IBr)_3]$	112
4.6	Phosphor(V)polyiodbromide	117
4.6.1	Vorbemerkungen	117
4.6.2	$[PBr_4][IBr_2]$	117



4.6.3	[PBr ₄] ₂ [I ₅ Br ₇]	124
4.7	Gemischtvalente Polyiodchloride	134
4.7.1	Vorbemerkungen.....	134
4.7.2	[PCl ₄] ₂ [ICl ₂][ICl ₄].....	136
4.7.3	[Bn(Me) ₃ N] ₂ [I ₂ Cl ₃][ICl ₄].....	141
5	Zusammenfassung.....	146
6	Ausblick.....	149
A	Anhang	152
A.1	Literaturverzeichnis.....	152
A.2	Kristallografische Daten.....	162
A.3	Abbildungsverzeichnis.....	222
A.4	Tabellenverzeichnis	232
A.5	Symbole und Abkürzungen.....	236
A.6	Publikationsverzeichnis	238
A.7	Konferenzen und Tagungen	238
A.8	Lebenslauf	239





1 Einleitung

Der Aufbau neuartiger Verbindungen ist seit jeher die Motivation synthetisch arbeitender Chemiker. Dabei wurden im Laufe der Zeit immer ausgefeiltere Synthesemethoden entwickelt, die sich von der *in situ* Einkristallzüchtung auf der Messeinrichtung eines Einkristalldiffraktometers bis hin zur Matrixisolation hochreaktiver Moleküle erstrecken.^[1-3]

Die Diffusion spielt bei der chemischen Reaktion naturgemäß eine entscheidende Rolle, weshalb deren Kontrolle ein wichtiger Schlüsselschritt einer erfolgreichen Synthese ist. In der klassischen Festkörperchemie muss in aller Regel bei langen Reaktionszeiten unter großem Energieaufwand gearbeitet werden, damit ausreichend hohe Diffusionsraten gewährleistet sind.^[4] Durch den Zusatz von Flussmitteln kann die Diffusion bei gleichbleibender Temperatur erhöht werden, obgleich diese Methode aufgrund der begrenzten Anzahl an geeigneten Systemen limitiert ist.^[4] Durch chemischen Transport lassen sich hochreine Verbindungen aus der Gasphase abscheiden, während hochreine Einkristalle, beispielsweise Silizium für die Photovoltaik-Industrie, durch klassisches Kristallziehen (Czochralski-Verfahren) aus Metallschmelzen erhalten werden.^[4,5] Hochdrucksynthesen bieten ebenso einen interessanten Zugang zur Darstellung neuartiger Verbindungen.^[4,6] Sollen Kristalle aus homogener Lösung kristallisiert werden, ist naturgemäß das Lösungsvermögen der verwendeten Lösungsmittel ein wichtiges Kriterium. In diesem Bereich wurden solvothermale Synthesen etabliert, da hier die Löslichkeit der eingesetzten Metallsalze bei hohen Drücken und milden Temperaturen drastisch zunimmt, wodurch die Synthese metastabiler Festkörper möglich wird.^[4,7] Allen Synthesemethoden liegt das Prinzip zu Grunde, dass nur dann qualitativ hochwertige Einkristalle erhalten werden, wenn einerseits die Konzentration an Kristallisationskeimen gering ist und andererseits diese langsam, das heißt defektarm, wachsen.^[8,9]

In den letzten beiden Jahrzehnten hat sich der Begriff der schwach-kordinierenden Anionen (engl. **Weakly Coordinating Anions WCA**) etabliert.^[10,11] Damit sind Anionen gemeint, deren negative Ladung sehr stark verteilt und abgeschirmt ist, weshalb diese äußerst schlechte Lewis-Basen sind. Kationen, die von diesen sterisch anspruchsvollen und schwach-kordinierenden Anionen umgeben sind, liegen somit in kondensierter Phase unter Pseudo-Gasphasen Bedingungen



vor.^[11,12] Für den Synthesechemiker eröffnet sich dadurch die komfortable Möglichkeit Kationen stabilisieren zu können, die mit klassischen Lösungsmitteln schlecht oder gar nicht zugänglich sind.^[12]

Ähnliche Bedingungen bieten auch Synthesen in niedrigschmelzenden Salzen, welche schwach koordinierende Anionen enthalten.^[13,14] Diese sind unter dem Begriff **Ionische Flüssigkeiten (IF)** bekannt und weisen laut Definition einen Schmelzpunkt von unter 100 °C auf.^[14-17] Falls Ionische Flüssigkeiten schon bei Raumtemperatur schmelzen, spricht man von **RTIL** (engl. **Room Temperature Ionic Liquids**).^[16] Die erste RTIL [EtH₃N][NO₃] ist seit ungefähr 100 Jahren bekannt und hat einen Schmelzpunkt von 12 °C.^[18] Bezüglich der Terminologie und Geschichte der Ionischen Flüssigkeiten sei auf einen Übersichtsartikel von *Wilkes* verwiesen.^[19] Ihre Zusammensetzung aus großen Kationen und Anionen resultiert in sehr schwachen, attraktiven Coulomb-Kräften, weshalb nur wenig Energie benötigt wird, um deren Gitterenergie zu überwinden.^[20,21] Ionische Flüssigkeiten weisen eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften gegenüber konventionellen Lösungsmitteln auf. Diese sind ein großer flüssiger Existenzbereich (teilweise -50 bis +400 °C), ein weites elektrochemisches Fenster (teilweise -4 V bis +4 V), eine gute chemische und thermische Stabilität (bis 400 °C) sowie einer meist guten Löslichkeit von Metallsalzen.^[15] Durch den modularen Aufbau sind die unterschiedlichsten Kombinationen aus Anionen und Kationen denkbar, womit durch einfache Permutation eine enorme Anzahl an unterschiedlichen Ionischen Flüssigkeiten denkbar ist.^[14,22,23] Die große Vielfalt und die Möglichkeit IF an die jeweiligen Anforderungen anpassen zu können, sind weitere herausragende Merkmale, welche diese zu konventionellen Lösungsmitteln unterscheidet. Eine Untergruppe der IF bilden die aufgabenspezifischen Ionischen Flüssigkeiten (engl. **task-specific Ionic Liquids TSIL**), so vermag die Ionische Flüssigkeit [Hbet][N(Tf)₂] sogar Metalloxide zu lösen.^[24,25] Außerdem ist die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten mit intrinsischen Eigenschaften von Bedeutung, welche beispielsweise Magnetismus oder Lumineszenz aufweisen können.^[26,27]

Im Bereich Ionischer Flüssigkeiten liegt der Forschungsschwerpunkt überwiegend in der Synthese von Nanopartikeln,^[28,29] elektrochemischen Anwendungen, der organischen Chemie oder der Katalyse.^[21,23,30] Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften werden IF immer häufiger zur Synthese neuartiger anorganischer Verbindungen eingesetzt.^[22] Dies liegt insbesondere in der hohen Löslichkeit der Edukte in IF begründet, da auf diese Weise hohe Diffusionsraten bei niedrigen Temperaturen möglich sind. Dadurch ist der Aufbau metastabiler Festkörper-



strukturen möglich, weshalb Ionische Flüssigkeiten ein besonders interessantes Diffusionshilfsmittel darstellen. In der letzten Dekade sind auf diese Weise einige neuartige Verbindungen hervorgebracht worden. Diese reichen von einer neuen Elementmodifikation $\square_{24}\text{Ge}_{136}$ ^[31] bis hin zu einem Polybromid-Netzwerk in $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyr}]_2[\text{Br}_{20}]$.^[32] In einem Artikel wurden durch konventionelle Synthesen erhaltene anorganische Verbindungen mit in Ionischen Flüssigkeiten hergestellten verglichen. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass Synthesen in IF wesentlich geringere Reaktionszeiten und -temperaturen erfordern und dabei qualitativ hochwertige und reine, kristalline Phasen erhalten werden.^[33] Dass Salzschnmelzen eine immer wichtigere Rolle in der anorganischen Synthesechemie spielen, zeigt auch ein Übersichtsartikel über eine Vielzahl synthetisierter polynuklearen Übergangsmetallverbindungen aus dem Jahr 2011.^[34]

Neben der Synthese ist auch die Speziesbildung von Übergangsmetallchloridhaltigen IF und deren Lewis-Acidität Gegenstand intensiver Forschung.^[35,36] Hier wurden durch Raman-Spektroskopie polynukleare Zinkchloridspezies bis hin zu $[\text{Zn}_4\text{Cl}_{10}]^{2-}$ identifiziert.^[35] Abgesehen von $\text{Zn}_8\text{Br}_{16}(\text{18-Krone-6})_2$, welche unter Lewis-sauren Bedingungen erhalten wurde, ist bisher keine Struktur polynuklearer Zinkhalogenidverbindungen größer $[\text{Zn}_2\text{X}_6]^{2-}$ (X = Halogen) kristallografisch belegt, obgleich eine Vielzahl an Zinkchlorid- oder Zinkbromidverbindungen in der Literatur anzutreffen sind.^[37] Daher ist ein Ziel dieser Arbeit weitere polynukleare Zinkbromidspezies aus Ionischen Flüssigkeiten unter Lewis-sauren Bedingungen zu isolieren, da diese strukturell von Interesse sind und durch klassische, polare Lösungsmittel nicht synthetisiert werden können, da hier koordinierende Lösungsmittelmoleküle eingebaut werden.^[38] Im Rahmen dieser Arbeit sollen Ionische Flüssigkeiten mit ihren vorteilhaften Eigenschaften verwendet werden, um metastabile Verbindungen darzustellen, die durch konventionelle Synthesemethoden nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.



2 Analytische Methoden

2.1 Röntgenbeugung

2.1.1 Grundlagen

Max von Laue erkannte 1912, dass durch Bestrahlung kristalliner Proben Interferenz zu erwarten ist.^[9] Voraussetzung hierfür ist die Verwendung von elektromagnetischer Strahlung, deren Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände (~ 1 Angström) liegen muss und als Röntgenstrahlung bekannt ist. Der physikalische Vorgang bei der Röntgenstrahlung an Atomen mit unveränderter Wellenlänge gebrochen wird, heißt Röntgenbeugung. Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung wird ein fokussierter, beschleunigter Elektronenstrahl auf eine Metallfolie (meist Molybdän, Kupfer oder Silber) gelenkt, wodurch kernnahe Elektronen herausgeschlagen werden. Dieser angeregte Zustand des ionisierten Atoms relaxiert umgehend unter Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung, indem Rumpf-Elektronen aus energetisch höher liegenden Schalen das niedrigere Energieniveau besetzen. Dies entspricht im Wesentlichen dem Prinzip auf dem die energiedispersive Röntgenspektroskopie beruht (siehe Kapitel 2.2.1). Springt beispielsweise ein Elektron aus der L-Schale in die Lücke der K-Schale, wird die dabei freiwerdende Strahlung $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ genannt. Außerdem werden die Primärelektronen durch das elektrische Feld des Kerns unterschiedlich stark abgebremst, wodurch Energie in Form der Bremsstrahlung abgegeben wird und dadurch ein kontinuierliches Spektrum aufweist (Abbildung 1).

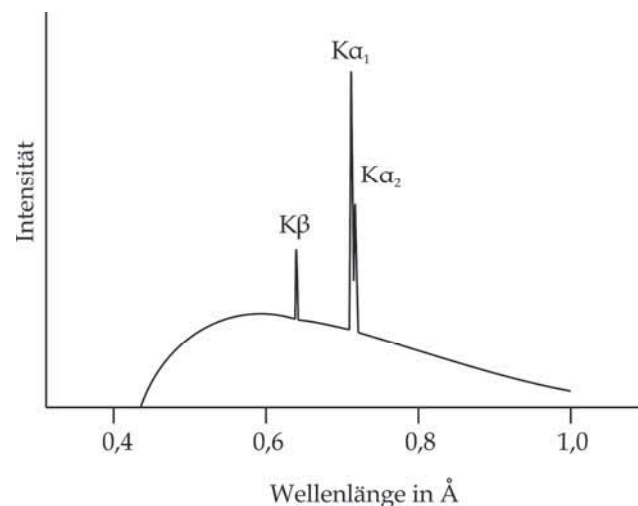


Abbildung 1: Schematische Darstellung der charakteristischen Röntgen- und Bremsstrahlung einer Mo-Röntgenröhre (modifizierte Abbildung nach ^[9]).

Für die Beugungsexperimente muss die Röntgenstrahlung monochromatisiert werden, sodass diese nur noch eine scharf definierte Wellenlänge aufweist (beispielsweise $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0,71 \text{ \AA}$ oder $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$). Die Monochromatisierung erfolgt entweder durch eine absorbierende Metallfolie (beispielsweise aus Ni, Mn, Zr) oder durch Beugung an dünnen Einkristallplatten (beispielsweise Graphit oder Germanium), die so eingebaut sind, dass nur Röntgenstrahlung mit einer ganz bestimmten Wellenlänge konstruktiv gebeugt wird, wodurch die unerwünschten Strahlungsanteile herausgefiltert werden. Genau die gleichen konstruktiven Interferenzbedingungen müssen bei einer röntgenografischen Analyse vorliegen. Wird Röntgenstrahlung an Netzebenen gebeugt, welche den Abstand d_{hkl} zueinander aufweisen, findet genau dann positive Überlagerungen der ausfallenden elektromagnetischen Wellen statt, wenn diese nach der Streuung wieder in Phase zueinander stehen (Abbildung 2). Die Millerschen Indizes beschreiben Netzebenen (hkl) und werden im folgenden Abschnitt 2.1.2 behandelt. Das heißt, dass der Gangunterschied $\Delta = 2 \cdot (\Delta/2)$ einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge λ entsprechen muss. Durch einfache trigonometrische Beziehungen erhält man unter Berücksichtigung des Einfallswinkels θ , dass der Gangunterschied Δ gleich $2d \cdot \sin\theta$ entspricht. Diese Reflexionsbedingung wurde von W. H. und W. L. Bragg abgeleitet und wird als Bragg-Gleichung bezeichnet ($n \in \mathbb{N}$ ist die Beugungsordnung).

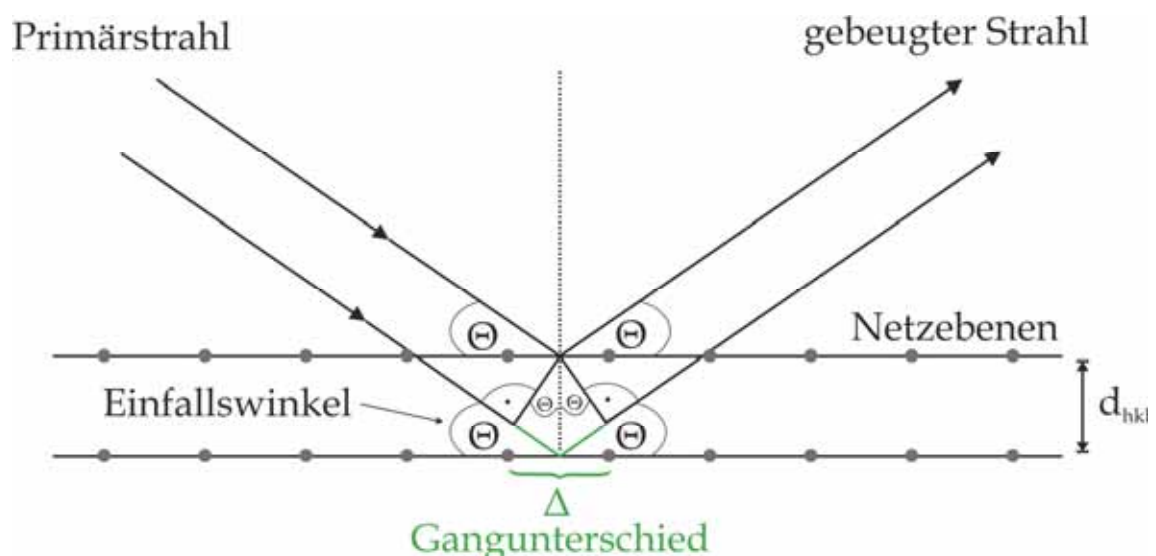


Abbildung 2: Grafische Herleitung der Bragg-Gleichung.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{Bragg - Gleichung}$$



2.1.2 Röntgenbeugung am Einkristall

Was die Röntgenbeugung so wertvoll für die Aufklärung von kristallinen Verbindungen macht, ist die Möglichkeit direkt die strukturellen Eigenschaften und die Anordnung der Atome im Kristallgitter zu bestimmen. Das unterscheidet diese Methode von anderen spektroskopischen (Infrarot-, Raman-, NMR-) oder elementspezifischen (EDX, Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Massenspektrometrie) Methoden, welche in der Lage sind den lokalen Aufbau von Molekülen oder deren Zusammensetzung aufzuklären. Die Kombination dieser unterschiedlichen Methoden liefert eine zuverlässige Charakterisierung der Verbindung. Hingegen ist der räumliche Aufbau einer kristallinen Verbindung am genauesten über die Einkristallstrukturanalyse zu bestimmen.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Einkristallstrukturanalyse sind qualitativ hochwertige Kristalle, die möglichst perfekt, das heißt ohne größeren Defekte aufgebaut sind. Kristallstrukturen werden im Allgemeinen über ihre Elementarzelle (EZ) beschrieben, welche die kleinste sich wiederholende Einheit (Translation) darstellt und die Verbindung vollständig charakterisiert. Durch die Metrik der Elementarzelle wird deren Kristallsystem zugeordnet und durch deren Zentrierung ihr Bravais-Gitter bestimmt. Insgesamt sind 14 verschiedene Gittertypen möglich.

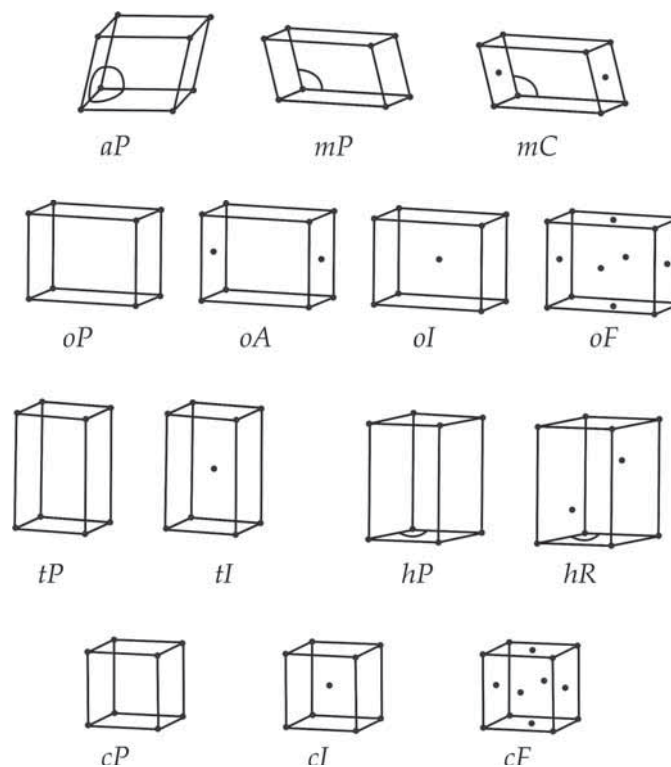


Abbildung 3: Die 14 Bravais-Gitter (modifizierte Abbildung nach ^[9]).



Die asymmetrische Einheit einer Verbindung ist die minimalistischste Beschreibung einer Struktur. Die Atome der asymmetrischen Einheit bilden durch Symmetrioperationen den gesamten Inhalt der Elementarzelle ab. Falls keinerlei Symmetrie vorliegt, entspricht die asymmetrische Einheit dem Elementarzellvolumen. Liegt hingegen ein Inversionszentrum genau in der Mitte der EZ vor, entsprechen die Atome, die zur vollständigen Beschreibung der EZ nötig sind, genau dem halben Inhalt der Zelle. Je mehr Symmetrioperationen möglich sind, desto höher symmetrisch ist die Verbindung. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Kombinationen aus Metrik, Zentrierung und den vorliegenden Symmetrieelementen (Spiegeleben, Inversionszentrum, Schraubenachsen, Drehachse, et cetera) sind insgesamt 230 unterschiedliche Raumgruppen möglich.

Die hkl -Indizes werden zur Beschreibung von Netzebenen-Scharen verwendet und sind durch die reziproken Werte der Achsenabschnitte der Elementarzelle definiert, wobei die Millerschen Indizes ganzzahlige Werte ($h, k, l \in \mathbb{Z}$) annehmen. So sind beispielsweise im orthorhombischen Kristallsystem die Netzebenen hkl mit dem Netzebenen-Abstand $(d^*)^2 = (1/d)^2$ mit dem Glanzwinkel θ folgendermaßen verknüpft:

$$(d^*)^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Die Bragg-Gleichung gilt streng mathematisch, entspricht aber nur näherungsweise den realen Gegebenheiten der Atome in einem Gitter. Die Form der Elektronenhülle ist nicht punktförmig auf den Netzebenen lokalisiert, sondern um diese herum mehr oder weniger stark konzentriert, weshalb es zu kleinen Phasenverschiebungen während der Röntgenbeugung kommt. Die Form der elementspezifischen Elektronendichte, wird mit dem Atomformfaktor f beschrieben und ist für fast alle Ionen und Atome in Polynomform aufgeführt.^[9,39] Weiterhin führen die Atome Schwingungen um ihre Ruhelage herum aus (Schwingungsdauer circa 10^{-14} s), wobei deren Auslenkung temperaturabhängig ist. Der Röntgenquant (Röntgenstrahlung), der bei dem Herabfallen eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau frei wird, ist besser als kohärenter Wellenzug zu verstehen. Diese kurzen (circa 10^{-18} s) "Röntgenblitze" treffen auf die Elektronenhülle eines Atoms, das sich immer an einer unterschiedlichen Stelle befindet. Der Atomformfaktor f , welcher proportional zur Ordnungszahl des betreffenden Elements ist, muss daher noch durch einen schwingungsabhängigen Term erweitert werden. Unter Annahme einer „isotropen“ Schwingungsbewegung wird f'_{iso} erhalten (mit dem isotropen Auslenkungsparameters U):



$$f'_{iso} = f \exp(-2 \pi^2 U d^{*2})$$

Ist die Auslenkung jedoch je nach Raumrichtung unterschiedlich stark, was der Realität meist näher kommt, wird diese besser durch ein dreidimensionales Schwingungsellipsoid mit drei Hauptachsen U_1 , U_2 und U_3 und den sechs Parametern U^{ij} beschrieben. Damit ergibt sich der anisotrope Atomformfaktor f'_{anis} zu:

$$f'_{anis} = f \exp[-2\pi^2(U^{11}h^2a^{*2} + U^{22}k^2b^{*2} + U^{33}l^2c^{*2} + 2U^{23}klb^*c^* + 2U^{13}hla^*c^* + 2U^{12}hka^*b^*)]$$

Die temperaturabhängigen U^{ij} -Parameter (Einheit \AA^2) nehmen normalerweise Werte zwischen 0,005 bis 0,02 bei Schweratomen und Werte von 0,10 bis 0,20 bei "leichten", beweglichen Atomen an, die häufig endständig gebunden sind.

Bei der Darstellung von Strukturen werden die Atome meist durch ihre Auslenkungsellipsoide dargestellt. Dabei werden die drei Hauptachsen so skaliert, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektronendichteschwerpunkts 50 % ergibt. Darüber hinaus ist die Form und Größe des Auslenkungsellipsoids ein aussagekräftiges Kriterium für die Güte eines verfeinerten Strukturmodells.

Ein wichtiges Kriterium einer qualitativ guten Einkristallstrukturanalyse ist ein ausreichendes Reflex zu Parameter-Verhältnis, das mindestens 10/1 betragen sollte. Dafür müssen je nach Kristallsystem ungefähr 1000 bis 50000 Reflexe erfasst werden, damit eine Strukturbestimmung gelingen kann. Durch verschiedene Orientierungen des Kristalls zum Röntgenstrahl werden alle möglichen Glanzwinkel eingestellt und somit alle Netzebenen erfasst. Dies wird in modernen Geräten mit Flächendetektorsystemen realisiert, wobei der Einkristall bei Drehwinkeln von 1° bis 2° meist 2-10 Minuten bestrahlt wird. Die Belichtungszeit hängt sowohl von der Größe, als auch der Kristallqualität ab. Der Messwinkelbereich ω erstreckt sich von 0° bis 180° und kann bei höher-symmetrischen Kristallsystemen aber auch geringer gewählt werden. Bei Flächendetektorsystemen werden häufig Bildplatten („Imaging Plates“) verwendet, bei denen die auftreffende Röntgenstrahlung Farbzentren generiert. Beim Auslesevorgang werden diese durch rotes Laserlicht zur Rekombination angeregt. Die dabei emittierten Photonen im blau-grünen Wellenbereich werden anschließend durch eine Photozelle mit Photomultiplier detektiert, sodass die Reflexpositionen und -intensitäten dieser Aufnahme (engl. Frame) aus-



gelesen werden können. Nach einer Delaunay-Reduktion mittels eines Indizierungsprogramms kann aus der reduzierten die konventionelle Zelle aufgestellt werden. Durch die erhaltene Metrik lässt sich dann das Kristallsystem bestimmen. Anschließend wird die „Integration“ der Reflexe, also die eigentliche Intensitätsmessung, durchgeführt. Aus den erhaltenen Reflexprofilen und der Orientierungsmatrix wird für jeden Reflex (hkl) berechnet, auf welchen Aufnahmen und auf welchen Positionen Beiträge zur Intensität zu erwarten sind. Dann wird die Integrationsbox festgelegt innerhalb der die Intensitäten aufsummiert wird. Der Beitrag der Untergrundintensität wird aus der Pixelintensität des Randes der Integrationsbox bestimmt und von der aufsummierten Intensität abgezogen. Durch die ermittelten (hkl)-Reflexe kann eine weitere Verfeinerung der Gitterkonstanten vorgenommen werden, womit sich systematische Kristall- oder Geräte-Zentrierungsfehler größtenteils eliminieren. Bei der Datenreduktion werden die Rohdaten so bearbeitet, dass die beobachteten Strukturfaktoren F_o mit den berechneten F_c vergleichbar werden. Hierbei ist meist eine Absorptionskorrektur notwendig, da der Röntgenstrahl je nach Orientierung durch Streuung oder Ionisation unterschiedlich stark abgeschwächt wird, was sich besonders stark bei großen und anisotropen Kristallen mit schweren Elementen bemerkbar macht. Diese Absorptionseffekte werden durch den linearen Absorptionskoeffizienten μ bei der Intensitätsbestimmung berücksichtigt, welcher definiert ist als:

$$\frac{dI}{I} = \mu dx \quad \text{beziehungsweise} \quad I = I_0 e^{-\mu x}$$

Der lineare Absorptionskoeffizient nimmt Werte zwischen 0.1 und 100 mm^{-1} an und ist nicht nur von der Verbindung, sondern auch von der verwendeten Strahlung abhängig. Je härter (kurzwelliger) die Röntgenstrahlung ist, desto weniger stark tritt Absorption durch schwere Elemente der Probe auf. Bei Annahme einer idealen Mosaikstruktur des Kristalls und Ausschluss von Sekundär- und Primär-Extinktion hängt die gemessene Intensität mit dem gemessenen Strukturfaktor F_o folgendermaßen zusammen:

$$I_o \propto |F_o|^2$$

Vor der eigentlichen Strukturlösung einer Verbindung wird über Auslöschungsbedingungen die Raumgruppe zugeordnet. Das bedeutet, dass bestimmte Zentrierungen der Zelle und bestimmte Symmetrieelemente zum Fehlen von Reflexen



bestimmter hkl -Reflexen führen und damit auf die Raumgruppe geschlossen werden kann.

Wird die Elementarzelle eines Einkristall als dreidimensionale Elektronendichtefunktion betrachtet, die den kohärenten Röntgenstrahl in Einzelwellen F_o zerlegt, lässt sich das Beugungsbild als Fouriertransformierte des Kristalls verstehen. Im Umkehrschluss lässt sich aus allen Strukturfaktoren F_o (Einzelwellen) durch Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ρ_{XYZ} berechnen, wenn deren Phasen bekannt sind.

$$\rho_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{o(hkl)} \exp[-2\pi i(hX + kY + lZ)]$$

Mit dieser Funktion kann jede Elektronendichte an einem beliebigen Ort XYZ in der Elementarzelle berechnet und so deren Aufbau aus Atomen bestimmen werden. Obige Beziehung zwischen gemessener Intensität und dem Fourierkoeffizienten F_o lässt erkennen, dass nur der Betrag und nicht das Vorzeichen der Amplitude bekannt ist, was auch als Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse bekannt ist. Die theoretische Behandlung dieses Problems ist komplex und kann über Direkte Methoden oder die Patterson-Methode gelöst werden. Ist das Phasenproblem gelöst und ein geeignetes Strukturmodell aufgestellt worden, lassen sich daraus die theoretischen Strukturfaktoren F_c berechnen:

$$F_c = \sum_n f_n [\cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n)]$$

Eine Differenz von F_c und F_o kann sowohl im Datensatz (Messungenauigkeit, imperfekter Einkristall), als auch in Fehlern im Modell (falsche Zelle oder Raumgruppe) begründet liegen. Bei der Strukturverfeinerung wird das Strukturmodell solange verändert, bis der Unterschied aus berechneten und experimentell bestimmten Strukturfaktoren minimal wird, was mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate („Least Squares“-Methode) durchgeführt wird. Die Abweichung der Strukturfaktoren F_c des theoretisch aufgestellten Strukturmodell und den gemessenen F_o Werten wird über unterschiedliche Zuverlässigkeitsfaktoren (engl. Residuals), den R-Werten, ausgedrückt. Der konventionelle R-Wert ist die mittlere prozentuale Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Strukturamplituden:



$$R = \frac{\sum_{hkl} \Delta_1}{\sum_{hkl} |F_o|} = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

Dieser Wert sollte bei ausverfeinerten Strukturmodellen weniger als 10 % betragen und bei guten Datensätzen von unproblematischen Strukturen im Bereich von 5 % oder darunter liegen.

Die gewogenen R-Werte wR und wR_2 enthalten die bei der Strukturverfeinerung verwendeten Gewichte w , welche Reflexe mit starke Differenzen $(|F_o| - |F_c|)^2$ herunter skalieren. Dadurch verschlechtern weniger gut bestimmte Reflexe den R-Wert nicht so stark, als wenn keine Gewichtung vorgenommen wurde.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta_1^2}{\sum_{hkl} w F_o^2}}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta_2^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}}$$

Der wR_2 -Wert sollte bei Strukturlösungen von guten Datensätzen Werte unter 0,15 annehmen. Ein anderes Qualitätskriterium ist der Gütefaktor S oder Goof-Wert („Goodness of fit“). Dieser beinhaltet die Differenz zwischen der Anzahl an Reflexen m und verwendeten Parameter n und sollte Werte nahe 1,0 annehmen:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{m - n}}$$

Das Strukturmodell wird solange unter Berücksichtigung der Gewichtungsfaktoren (strukturchemisch sinnvoll) angepasst, bis die Verfeinerungszyklen konvergieren und zufriedenstellende Zuverlässigkeitswerte erreicht werden.

Die praktische Durchführung der Einkristallstrukturanalyse fängt mit der Auswahl eines geeigneten Einkristalls an. Diese wurde in einer Glovebox, die mit einem Mikroskop ausgestattet ist durchgeführt, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Kristalle nicht verwachsenen oder zu groß ($>0,5$ mm) sind, was