

**Synthese und thermochemische Charakterisierung
bimetallischer Precursoren auf der Basis von
Cyanid und L-Tartrat :
Precursoren zur Synthese von Präkatalysatoren**

Dissertation

zum Erwerb des Grades Dr. rer. nat.
vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

von

Rainer Weiß

aus Lich

Disputationstermin : 13.03.2007

Erstgutachter: Prof. Dr. Epple

Zweitgutachter: Prof. Dr. Ulbricht

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzungen	1
1.2 Methanolkatalyse	3
1.2.1 Darstellung und Verwendung von Methanol	3
1.2.2 Der industrielle Katalysator	4
1.2.3 Stand der Wissenschaft	5
1.3 Precursorensysteme für Cu/Zn/Al-haltige Oxidgemische	11
1.3.1 Allgemeines	11
1.3.2 Kristallographische und festkörperchemische Betrachtungen	12
1.3.3 Carbonate, Oxalate und Salze organischer Säuren	13
1.3.4 Sol-Gel-Synthesen	13
1.3.5 Cyanidhaltige Precursoren	15
2 Verwendete Charakterisierungsmethoden	17
2.1 FT-IR Spektroskopie	17
2.2 Rasterelektronenmikroskopie	18
2.3 Thermochemische Analysemethoden	18
2.3.1 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse (TG / DTA)	18
2.3.2 Thermogravimetrie-Infrarot-Spektroskopie Kopplung (TG-IR)	21
2.3.3 Dynamische Differenz-Kalorimetrie	25
2.4 Pulverdiffraktometrie	26
2.5 Einkristallstrukturanalysen	27
2.6 Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie	27
2.7 Katalytische Tests	27
2.8 Messung der spezifischen Oberfläche nach BET	29

2.9 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) und Messung der spezifischen Cu-Oberfläche mittels Reaktionsfront-Chromatographie (RFC)	29
3 Ergebnisse und Diskussion	31
3.1 Thermolysen von $[\text{Sn}(\text{Me})_3]_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$	31
3.1.1 Thermolyse von $[\text{Sn}(\text{Me})_3]_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ in Stickstoff-Atmosphäre	31
3.1.2 Thermolyse von $[\text{Sn}(\text{Me})_3]_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Sauerstoff / Lufteinfluss	42
3.1.3 Reduktion der Oxide unter Formiergas	50
3.2 Thermolyse von Mohrschem Salz / $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	52
3.3 Cu/Zn-Dimetallcyanide	54
3.3.1 Das System Cu/Zn/CN	54
3.3.2 Das System Cu/Zn/CN/ NH_3	56
3.3.2.1 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$	57
3.3.2.2 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Sauerstoff	59
3.3.2.3 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Stickstoff	64
3.3.3 Das System Cu/Zn/CN/Ethylendiamin	69
3.3.3.1 Untersuchungen an den Systemen $[\text{Zn}(\text{en})_2](\text{CN})_2$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2](\text{CN})_2$	70
3.3.3.2 Charakterisierung von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	72
3.3.3.3 Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Sauerstoff / Lufteinfluss	82

3.3.3.4 Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2$ ·2 H ₂ O unter Formiergas	88
3.3.3.5 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$	93
3.3.3.6 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Sauerstoff	95
3.3.3.7 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Formiergas	100
3.3.3.8 Untersuchungen an dem System $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2](\text{CN})_4$	104
3.3.3.9 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$	108
3.3.3.10 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Sauerstoff	113
3.3.3.11 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Formiergas	117
3.3.3.12 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (B) unter Sauerstoff	121
3.3.3.13 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A+B) unter Lufteinfluss	125
3.3.3.14 Katalytische Aktivität der Katalysatoren, die aus den Oxiden von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A und B) resultierten	128
3.3.3.15 Charakterisierung von $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$	129
 3.4 Cu/Zn-Tartrate	 133
 3.4.1 Precursordarstellung und Eigenschaften	 133
 3.4.2 Thermolysen unter Sauerstoff und Lufteinfluss	 142
3.4.2.1 Thermolyse von CuTT (H ₂ O) unter Sauerstoff	142
3.4.2.2 Thermolyse von ZnTT (H ₂ O) unter Sauerstoff	146
3.4.2.3 Thermolyse von CuZnTT (H ₂ O _a) unter Sauerstoff	150
3.4.2.4 Thermolyse von CuTT, ZnTT und Cu _{0,5} Zn _{0,5} TT unter Sauerstoff und Charakterisierung der Oxidationsprodukte	154
3.4.2.5 DSC-Messungen von CuTT, ZnTT und Cu _{0,5} Zn _{0,5} TT unter Lufteinfluss	160
3.4.2.6 Thermolyse von CuTT auf ZnO unter Sauerstoff	162
3.4.2.7 Thermolysen unter Lufteinfluss / Charakterisierung resultierender Oxide	166

3.4.3 Thermolysen unter Stickstoff	174
3.4.3.1 Thermolyse von CuTT unter Stickstoff (10 K min ⁻¹)	174
3.4.3.2 DSC-Messungen von CuTT unter Stickstoff	178
3.4.3.3 Thermolyse von ZnTT unter Stickstoff (10 K min ⁻¹)	179
3.4.3.4 DSC-Messungen von ZnTT unter Stickstoff	183
3.4.3.5 Thermolyse von Cu _{0,5} Zn _{0,5} TT unter Stickstoff (5 K min ⁻¹) (-800 °C)	184
3.4.3.6 DSC-Messungen von Cu _{0,5} Zn _{0,5} TT unter Stickstoff	187
3.4.4 Nachweis der Einzelreaktionen unter Stickstoffatmosphäre	188
4 Zusammenfassung	196
5 Präparative Arbeiten zur Synthese von Precursoren	198
5.1 Darstellung von [(Me ₃ Sn) ₄ [Ru ^{II} (CN) ₆]	198
5.2 Synthesen der Cyanidprecursoren	198
5.3 Synthesen der Tartratprecursoren	202
6 Anhang	204
7 Literaturverzeichnis	215

1 Einleitung

1.1 Zielsetzungen

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Forschungsarbeiten an zwei Projekten durchgeführt.

Das erste Projekt beschäftigte sich mit der Thermolyse der bimetallischen polymeren Koordinationsverbindung $[\text{Sn}(\text{Me})_3]_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{[1]}$. Die Fragestellung bestand darin zu ermitteln, ob die Verbindung durch eine geeignet gewählte Thermolysemethode kontrolliert zu intermetallischen Phasen oder nanoskaligen Oxidgemischen umgesetzt werden kann. Während das Oxidgemisch $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ für die Anwendung als Elektrodenmaterial oder als Schutzschicht für Metallelektroden^[2, 3] interessant ist, stellt Ru/SnO_2 ^[4] hingegen ein aus sensorischer Sicht interessantes Material dar. Das Thermolyseverhalten von $[\text{Sn}(\text{Me})_3]_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ war unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen zu untersuchen, wobei auch Temperatur und Temperzeit als Variablen zur Verfügung standen. Das Projekt wurde gemeinsam mit Frau Dr. Yanzhi Guo bearbeitet.

Das zweite Projekt war vom zeitlichen und präparativem Aufwand weitaus größer dimensioniert als das erste. Es war als Teilprojekt B7 im Sonderforschungsbereich 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse“ (SFB 558) angesiedelt. Im Rahmen dieses SFB-Projektes war Frau Dr. Guo ebenfalls tätig. Wie der Titel des SFB es schon ausdrückt, beschäftigen sich die teilnehmenden Gruppen mit heterogenen Katalysatoren. Die Forschungsaktivitäten sind darauf gerichtet, Metall-Substrat-Wechselwirkungen zu untersuchen und zu verstehen. Diese sind vor allem für heterogene Katalysatoren^[5-10] von Bedeutung, da bei diesen häufig Metalle in hochdispergiertem Zustand auf oxidischen Trägern verwendet werden. Eingesetzt werden heterogene Katalysatoren vorwiegend bei technisch wichtigen Gasreaktionen^[6, 11-14]. Als Beispiele seien die Synthese von Methanol^[15-19] aus Synthesegas, womit in dieser Arbeit ein Gemisch aus H_2 , CO und CO_2 gemeint ist, und die Oxidation von CO mit Sauerstoff (oder Luftsauerstoff) zu CO_2 genannt. Letztere Reaktion ist vor allem für die Herstellung von Kraftfahrzeug-Katalysatoren interessant. Neue Erkenntnisse zur Funktionsweise eines heterogenen Katalysators bringen selbstverständlich Potenzial zur Neu- und Weiterentwicklung von Katalysatoren mit sich.

Die Synthese von Methanol wurde als Modellreaktion durch Gruppen im SFB untersucht und stellte in der zweiten Förderperiode des SFB auch den Kernpunkt der Arbeiten dar. Eine große Menge an Messdaten von katalytischen Tests an Oxidpro-

ben sind vor allem der Verfügbarkeit eines Multikanalreaktors^[20] am MPI für Kohlenforschung in Mülheim zu verdanken. In diesem Reaktor können 49 Proben in einem Zyklus auf ihre katalytische Aktivität in der Methanolsynthese untersucht werden. Bei den Aktivitätsmessungen wurde ein industrieller Katalysator der Firma ICI (*Imperial Chemical Industries*) als Referenz verwendet. Die Messungen der katalytischen Aktivität von Proben, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, wurden zum größten Teil in dem erwähnten Multireaktor vorgenommen.

Die beiden möglichen Katalysatorsysteme für die untersuchte Synthesereaktion, Cu/ZnO und Cu/ZnO/Al₂O₃, entstehen meist erst im Reaktor selbst und werden auch von Forschern als Modell-Katalysatoren^[21] verwendet. Da der Katalysator zum einen elementares Kupfer^[22] enthalten muss, dieser zum anderen aber eine möglichst hohe Oberfläche besitzen soll, ist leicht nachzuvollziehen, dass der Katalysator nur unter reduktiven Bedingungen hergestellt werden kann. Aus diesem Grund wird in der Regel keine direkte Synthese des Katalysators versucht. Vielmehr stellt man ein Oxidgemisch her, das erst im Synthesereaktor durch Reduktion zu dem wirklichen Katalysator umgeformt wird, welcher deswegen auch als Realkatalysator bezeichnet wird. Der Begriff Präkatalysator ist aus diesem Grund für jene Oxidgemische vorzuziehen.

Der größte Teil der Forschungsarbeit im Rahmen des Projektes im SFB 558 bestand darin, Präkatalysatoren der Zusammensetzung CuO/ZnO und/oder CuO/ZnO/Al₂O₃ herzustellen und zu charakterisieren. Die hergestellten Präkatalysatoren sollten mit Hilfe des erwähnten Multikanalreaktors zuerst auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht werden. Verständlicherweise sind nur jene Oxidproben, die zu aktiven Katalysatoren führen, für eine ausführlichere Charakterisierung interessant. Die Präkatalysatoren ihrerseits waren durch Thermolyse von Precursor-Verbindungen herzustellen, die neu zu entwickeln und gleichfalls zu charakterisieren waren.

Im ersten Teil dieses Projektes im SFB bestand die Zielsetzung darin, neue, möglichst kristalline Precursoren für beide Präkatalysator-Systeme auf Basis von Cyanid herzustellen. Im weiteren Verlauf sollten dann auch cyanidfreie Precursoren, vorzugsweise mit allen drei Metallen im Precursor, hergestellt werden, um auch das ternäre Präkatalysator-System CuO/ZnO/Al₂O₃, untersuchen zu können.

Das Thermolyseverhalten der Precursoren war unter verschiedenen Bedingungen (oxidierend, inert oder reduzierend) zu untersuchen. Hier kam vor allem die Thermogravimetrie-Infrarotspektroskopie-Kopplung zum Einsatz. Neben den Precursor-Verbindungen, die Kupfer und Zink enthielten, sollten auch die reinen Kupfer- und

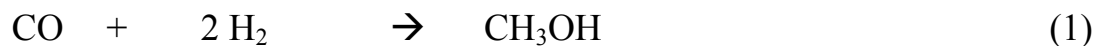
Zinkverbindungen in den Precursorsystemen zu Vergleichszwecken untersucht werden. So sollten Ansatzpunkte hinsichtlich der komplexchemischen Verhältnisse im bimetallic System erhalten werden.

Bei der Darstellung der CuO/ZnO Präkatalysatoren war die Thermolyse an Luft zu bevorzugen, auch wenn bei der Charakterisierung mit thermogravimetrischen Experimenten reiner Sauerstoff verwendet wurde.

1.2 Methanolkatalyse

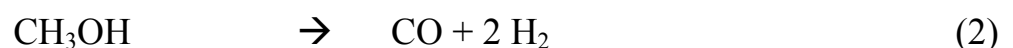
1.2.1 Darstellung und Verwendung von Methanol

Methanol wird im Allgemeinen aus einem Gasgemisch, das hauptsächlich CO und H₂ enthält, gemäß



hergestellt. Je nach verwendetem Katalysatorsystem wird dem Synthesegas zusätzlich CO₂ beigemischt, während auch die Temperatur und Druckbedingungen katalysatorspezifisch sein können. Die Beimischung von CO₂ zum Synthesegas ist generell bei der Verwendung von kupferhaltigen Präkatalysatoren^[23] notwendig um eine möglichst hohe Produktivität zu gewährleisten.

Methanol ist eine wichtige Grundchemikalie in der Chemie (weltgrößte Produktion einer organischen Substanz), da es neben seiner Verwendung als Lösungsmittel vor allem als Ausgangsstoff für weitere Chemikalien (z.B. Essigsäure) dient. In der Zukunft könnte die wirtschaftliche Bedeutung von Methanol allerdings noch immens wachsen. Ein Ziel der Forschung an Brennstoffzellen besteht darin, deren Nutzung in Autos zu verbessern. Die Brennstoffzellen stellen durch Umsetzung eines Energieträgers Wasserstoff-Gas als Treibstoff bereit. Methanol wäre in diesem Zusammenhang sehr gut als Energieträger geeignet. Die Lagerung von Methanol wäre im Vergleich zu Wasserstoff-Gas unter Normalbedingungen einfacher und ungefährlicher. Da es sich bei der Anwendung von Methanol in Brennstoffzellen^[24-27] formal um die Gegenreaktion zur Methanolsynthese gemäß



handelt, sollten die hierfür benötigten Katalysatoren ähnlich aufgebaut sein wie jene, die für die Synthese von Methanol benötigt werden. Prinzipiell reicht es aus, dass man über die Reaktionsbedingungen die Gleichgewichtslage verändert, um die Aktivität einer Probe bezüglich der Gegenreaktion^[28-34] zu testen. In der Praxis wird beim katalytischen Test Methanol an Stelle von Formiergas vorgegeben und der

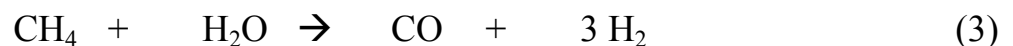
Gasfluss dementsprechend auf die Zersetzungsprodukte und den Restgehalt an Methanol analysiert.

1.2.2 Der industrielle Katalysator

Bereits 1923 wurde von Matthias Pier, einem Chemiker der BASF, ein Verfahren entwickelt, mit dem Methanol aus Synthesegas hergestellt werden konnte. Eingesetzt wurde ein ZnO/Cr₂O₃ Gemisch, das unter den stark reduzierenden Synthesebedingungen sicherlich selbst reduziert wurde. Nachteil dieses Verfahrens^[35] waren die hierfür nötigen hohen Temperaturen (ca. 400 °C) und Drücke (ca. 200 bar). Im Laufe der Jahrzehnte wurde jedoch Kupfer unumgänglicher Bestandteil im Katalysator für die Synthese von Methanol, wobei auch das Katalysatorsystem Cu/ZnO wohl weitestgehend durch den ternären Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃ ersetzt worden sein dürfte. Dieser besitzt eine höhere Aktivität und Stabilität im Vergleich zum binären Katalysator. Er wird im ICI-Verfahren (1966) und im Lurgi-Prozess^[36] verwendet, welche die Hauptherstellungsverfahren zur Synthese von Methanol sind. Der Vorteil dieser Verfahren gegenüber den bisherigen liegt vor allem in der niedrigen Temperatur von 250 °C und dass Drücke ab 50 bar verwendet werden können.

Die Katalysatoren werden, wie bereits erwähnt, erst nach der Reduktion von Präkatalysatoren erhalten. In der Regel enthalten die Präkatalysatoren, aus welchen sehr gute Katalysatoren resultieren, einen Anteil von ca. 60 Gew.-% CuO.

Auch Methan aus fossilen Gasvorkommen oder aus Biomasse kann zur Synthese von Methanol verwendet werden. Hierbei ist allerdings eine höhere Temperatur von über 800 °C nötig, weil ein Teilprozess der Synthese, nämlich die Partialoxidation von Methan, nach



endotherm verläuft. Auf der anderen Seite wird allerdings nur ein Druck von 10-20 bar benötigt. Alle bisherigen technischen Syntheseverfahren für die Darstellung von Methanol beinhalten heterogene Katalysatoren, da der Katalysator in fester Phase vorliegt und die Reaktanden in der Gasphase auftreten. Ein Verfahren in Lösung wird technisch bisher nicht angewandt. Forscher des MPI Mülheim konnten jedoch zeigen, dass auch zinkfreie Cu-Kolloide^[37] die Bildungsreaktion von Methanol gemäß Gleichung (1) katalysieren. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass vor allem die Wechselwirkungen auf der Oberfläche des Festkörpers entscheidend für die katalytische Aktivität sind und nicht die nominelle Zusammensetzung.

1.2.3 Stand der Wissenschaft

Der Literaturstand, der zur Methanolsynthese und der verwendeten Katalysatoren vorhanden ist, lässt sich aufgrund der Fülle an Daten nur schwer zusammenfassen. Generell lässt sich feststellen, dass beide Modell-Katalysatorsysteme^[21, 38-43], Cu/ZnO und Cu/ZnO/Al₂O₃, wie auch andere verwendbare Katalysatoren^[33, 44], von präparativer, katalytischer und theoretischer Seite ausgiebig, aber nicht abschließend untersucht worden sind. Damit ist gemeint, dass keines der beiden Modellsysteme so ausführlich untersucht worden ist, dass man Voraussagen über die resultierenden Aktivitäten auf Basis präparativer (z.B. spezifische BET-Oberfläche und spezifische Kupfer-Oberfläche) oder theoretischer Daten machen könnte. Vielmehr haben die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auch gezeigt, dass manche empirische Gesetzmäßigkeit nicht für alle Arten von Precursoren gilt, sondern lediglich für die Precursorsysteme, in denen diese Gesetzmäßigkeit bezüglich der Aktivität der resultierenden Katalysatoren festgestellt wurde.

Der Umstand, dass beide Modell-Katalysatoren erst durch Reduktion der Präkatalysatoren (CuO/ZnO bzw. CuO/ZnO/Al₂O₃) im Reaktor entstehen, macht die Untersuchung der Realkatalysatoren schwierig. Es kann nämlich nicht davon ausgegangen werden, dass der aktive oder aktivste Zustand des Katalysators, der während eines Katalysetestes unter Synthesebedingungen (50 bar / 200-300 °C) vorliegt, auch nach Beendigung des Tests erhalten bleibt. Auch aus diesem Grund werden in der Katalyseforschung vorwiegend Präkatalysatoren hergestellt, um Untersuchungen an Katalysatoren vorzunehmen.

Der Umformprozess^[45, 46], bei dem aus den Oxidgemischen ein Realkatalysator entsteht, besteht allgemein aus mehreren Stufen, da neben der Temperatur auch der Druck erhöht werden muss. Als dritter Faktor kommt die Gasatmosphäre hinzu. Während zu Beginn der Reduktion eine Atmosphäre von Wasserstoff in Argon oder Stickstoff (ca. 5 Vol.-% H₂) vorhanden ist, wird die Gasatmosphäre in mehreren Schritten verändert und besteht am Ende des Anfahrprozesses aus dem Synthesegas. Bedingt durch die vorhandenen Variablen kann jeder Experimentator ein individuelles Anfahrprogramm für den Synthesereaktor erstellen. Allerdings beeinflusst die Reduktion die späteren Katalysatoren ebenfalls. Liegt eine Probe vor, deren CuO-Anteil sich nur bei hoher Temperatur vollständig reduzieren lässt, so ist es nicht verwunderlich, dass die resultierende katalytische Aktivität mit sinkender Reduktionstemperatur trotz gleicher Synthesebedingungen ebenfalls sinkt.

Trotz des Einflusses des Reduktionsprozesses zur Bildung des Katalysators, bleibt die katalytische Aktivität die verlässlichste Information hinsichtlich der Charakterisierung eines Katalysators, da diese direkt im aktiven Zustand der Probe, also unter den Arbeitsbedingungen des Katalysators^[38, 40], gemessen wird. Gerade dieser Umstand ist der größte Vorteil dieser Messgröße für die Charakterisierung eines Katalysators. Der Nachteil besteht darin, dass die Aktivität auch von den Syntheseparametern^[6, 19, 34, 45, 47-50] und den Parametern der Reduktion des Präkatalysators abhängt. Diese sollten in der Literatur immer mit angegeben sein und müssen bei Vergleichen von Aktivitäten ebenfalls mit berücksichtigt werden.

Durch die Anwesenheit von CO besitzt das Synthesegas eine hohe Reduktionskraft. Bereits die Reduktionskraft von CO ist so groß, dass diese großtechnisch bei der Roheisenherstellung^[51] genutzt wird. Aus diesem Grund wird die Reduktion der Präkatalysatoren nicht unter den späteren Synthesebedingungen vorgenommen, sondern bei milderer Reduktionsbedingungen durchgeführt. Wegen des großen Einflusses der Reduktion des CuO auf die resultierende Aktivität der Katalysatoren ist dieser Punkt ebenfalls ausführlich untersucht worden^[52-55].

Man geht davon aus, dass durch eine geringe Reduktionstemperatur ein Zusammensintern der Oberfläche, die durch die geringe Partikelgröße entsteht, möglichst gering gehalten wird. Damit hat die Reduktion des Präkatalysators, die vor den katalytischen Tests durchgeführt wird, wahrscheinlich den größten Einfluss auf den späteren Realkatalysator. Rückgeschlossen können Vergleiche von verschiedenen Katalysatorproben somit nur adequat vorgenommen werden, wenn die Proben unter den gleichen Bedingungen untersucht wurden. Aus diesem Grund werden solche Untersuchungen vorzugsweise mit Mehrfachreaktoren^[56] vorgenommen.

Die Untersuchung einer Probe nach einem katalytischen Test ist jedoch mit präparativen Problemen behaftet. Selbst wenn eine Probe nach einem katalytischen Test unter Schutzgas aufbewahrt wird, kann dennoch nicht davon ausgegangen werden, dass diese die gleiche Struktur und Morphologie^[22] wie während des katalytischen Testes besitzt. Generell erhält man schon bei einem zweiten direkt folgenden Test eine leicht veränderte Aktivität, auch wenn der Reaktor zwischen den beiden Testläufen nicht geöffnet wurde. Dieses Ergebnis erklärt sich damit, dass die Probe bereits beim Abkühlen nach dem ersten Test Veränderungen unterworfen ist.

Viele Forschergruppen gehen davon aus, dass die Mikro^[39, 57]- und die Nanostruktur eines Katalysators hauptverantwortlich für dessen Aktivität sind. Diese ist leider auch am schwierigsten zu untersuchen, da hierfür hochauflösende Methoden^[22, 58-60]

benötigt werden, die allgemein nicht *in situ* (unter Synthesebedingungen von 30 bar) anwendbar sind.

Nach dem Anfahren eines Testreaktors werden die Realkatalysatoren mehrere Stunden unter Synthesebedingungen belassen. Erst dann wird die Produktivität gemessen. Aus dieser wird die Aktivität bezogen auf einen Referenzkatalysator berechnet. Diese bleibt jedoch nicht auf Dauer konstant^[11, 28]. Bei längerer Verwendung verringert sich die Aktivität von Katalysatoren, bis sie so klein ist, dass man eine Regenerierung oder sogar einen Austausch des Katalysators vornehmen muss. Aus dieser Tatsache ist zu entnehmen, dass Katalysatoren unter Synthesebedingungen dynamische Systeme darstellen, die ständigen Veränderungen unterworfen sind. Erreicht der Katalysator eine nahezu konstante Aktivität über einen längeren Zeitraum, so sollte die dynamische Veränderung im Katalysator^[41, 61, 62] zumindestens ein Minimum erreicht haben. Bei der Synthese von Methanol wird das Produkt stetig aus dem Gleichgewicht der Reaktion entfernt. Dadurch sind keine thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen vorhanden. Somit ist es auch nicht verwunderlich, dass die Verwendbarkeit von Katalysatoren zeitlich begrenzt ist^[63]. Im technischen Maßstab kann die Nutzungsdauer von Katalysatoren jedoch mehrere Jahre betragen.

Das Auffrischen eines Methanol-Katalysators kann durch eine milde Oxidation mit nachfolgender Reduktion durchgeführt werden, jedoch nur begrenzt. Auch auf wissenschaftlicher Seite wurden hierzu Untersuchungen durchgeführt. Diese zeigen, dass durch das Auffrischen eines Katalysators^[11] teilweise höhere Aktivitäten als die vorherige maximale Aktivität erhalten werden können. Der beobachtete Effekt wurde auf eine Vergrößerung der Oberfläche bzw. der aktiven Kupfer-Oberfläche zurückgeführt.

Welche morphologischen Veränderungen in einem Katalysator während eines Testlaufes stattfinden, ist nur teilweise gesichert. Nicht alle Charakterisierungsmethoden^[38, 40, 64, 65] sind für Untersuchungen unter Synthesebedingungen geeignet.

Untersuchungen an reduzierten Präkatalysatoren sind hingegen präparativ unproblematisch. Zwischen einem Katalysator unter Synthesebedingungen und einem reduziertem Präkatalysator besteht aber immer noch ein gravierender Unterschied. Es ist ein sogenannter *Pressure Gap* vorhanden. Bei *in situ*-TEM Untersuchungen^[22, 58] an reduzierten Präkatalysatoren wurde festgestellt, dass sich die Morphologie eines Kupferpartikels auf dem Träger ZnO in Abhängigkeit von der Gasphase verändert. Auch wenn diese Untersuchungen bei vermindertem Druck durchgeführt

wurden, besitzen die beobachteten Morphologieänderungen mehr Aussagekraft bezüglich des Katalysators als Morphologieuntersuchungen an Präkatalysatoren.

Im Vergleich der beiden Modellkatalysatoren weist der ternäre Katalysator^[23, 45, 49, 66-68] bei ähnlicher Zusammensetzung eine höhere Aktivität und Stabilität auf als der binäre Katalysator. Die spezifische Kupferoberfläche^[17] ist ein besonders wichtiges Merkmal bei der Charakterisierung von Katalysatoren. Diese kann nur an reduzierten Präkatalysatoren gemessen werden und nicht an den Katalysatoren, die unter Synthesebedingungen vorhanden sind. Im Allgemeinen geht man davon aus, dass die Produktivität eines Katalysators linear proportional zur messbaren spezifischen Kupferoberfläche ist. Geht man vom binären System Cu/ZnO zum ternären Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃ über, erhält man bei gleicher spezifischer Kupferoberfläche allerdings eine vergleichsweise höhere Aktivität^[69]. Die betreffende Untersuchung wurde ebenfalls an Katalysatoren vorgenommen, die auf Basis eines cogefällten Hydroxycarbonat-Precursors hergestellt wurden. Eine sichere Erklärung für die erhöhte Aktivität, die durch den Zusatz an Aluminium entsteht, gibt es derzeit noch nicht, allerdings kann davon ausgegangen werden, dass das Sintern von Kupferpartikeln durch die Anwesenheit des nicht reduzierbaren Al₂O₃ vermindert wird. Al₂O₃ liegt in ternären Katalysatoren in den meisten Fällen röntgenamorph vor.

Allgemein sind zur Messung der Kupferoberfläche jene Präkatalysator-Proben besonders gut geeignet, die bei geringen Temperaturen reduziert werden können. Dadurch ist eine annähernd quantitative Reduktion des CuO annehmbar. Die Vergleichbarkeit von Messdaten ist bei der Messung der spezifischen Kupferoberfläche streng genommen nur dann gegeben, wenn die Präkatalysator Proben bei gleicher Temperatur reduziert werden und auch auf Basis des gleichen Precursor hergestellt wurden.

Eine direkte Übertragung von empirischen Gesetzmäßigkeiten auf Präkatalysatoren, die auf Basis anderer Precursoren hergestellt werden, ist aus vorgenannten Gründen nicht sinnvoll. Man könnte den Umstand so beschreiben, dass jeder Katalysator ein chemisches Gedächtnis in Bezug auf seinen Precursor hat. Somit ist ein Vergleich katalytischer Aktivitäten nur dann sinnvoll, wenn die Präkatalysatoren aus möglichst ähnlichen Precursoren und unter möglichst ähnlichen Bedingungen hergestellt worden sind. Dies kommt einer mathematischen Ableitung am nächsten.

Die Oberflächen^[70, 71] heterogener Katalysatoren stehen aus wissenschaftlicher Sicht im Fokus, weil dort die katalytischen Zentren vorhanden sind und die Reaktion abläuft. Aus diesem Grund gehört auch die Untersuchung der Gesamtoberfläche bei

Präkatalysatoren zu einer Routineuntersuchung bei der Charakterisierung. In der Spektroskopie sind jedoch weitere Methoden vertreten, mit denen eine Charakterisierung der Oberfläche vorgenommen werden kann. Beispielsweise kann das Verhalten einer Oberfläche mit Hilfe von Sondenmolekülen^[70] untersucht werden. So konnte am System Cu/ZnO festgestellt werden, dass CO-Moleküle bevorzugt auf den Flächen adsorbiert werden, die Kontaktstellen von Kupferpartikeln mit dem Träger ZnO darstellen^[72, 73]. Effekte dieser Art werden mit MSI^[74] (*metal support interaction*) und SMSI (*strong metal support interaction*) bezeichnet. Aus dem Befund wurde die Theorie abgeleitet, dass eine Maximierung der Oberfläche von Cu/ZnO Kontaktstellen^[75] (durch Verkleinerung beider Bestandteile) eine Maximierung der katalytischen Aktivität zur Folge hätte. Diese Träger-Katalysator-Wechselwirkungen zu verstehen und eventuell kontrolliert zu verändern, stellt einen eminenten Teil der Katalysatorforschung dar. Der einfachste Nachweis für die Wechselwirkungen zwischen Träger und Katalysator lässt sich anhand der Tatsache führen, dass Cu^[37, 76, 77] und ZnO^[14, 69] zwar jeweils für sich genommen katalytische Aktivität aufweisen, Proben der Zusammensetzung Cu/ZnO (nach Reduktion von CuO/ZnO-Gemischen) jedoch Aktivitäten aufweisen, die größer sind als die Summe der Aktivitäten der einzelnen Phasen. Ein Teil der Erhöhung der Aktivität kann auf einen Dispersionseffekt^[78] zurückgeführt werden. Durch die Einführung eines Trägermaterials wird der Großteil des katalytisch aktiven Materials auf eine größere Oberfläche verteilt als es ohne Träger möglich wäre. Die Oberfläche des aktiven Materials nimmt damit zu. Einschränkend bleibt zu erwähnen, dass die Syntheseaktivität für ZnO stark vom CO₂-Gehalt^[66, 79, 80] des Synthesegases abhängt und so keine direkten Vergleiche zwischen kupferfreien und kupferhaltigen Katalysatoren sinnvoll sind. Die höchste Aktivität bei Katalysatoren, die ausschließlich ZnO enthalten, wird bei Verwendung von Synthesegas erhalten, das kein CO₂ enthält. Beim binären Katalysator Cu/ZnO ist ein Zusatz von CO₂ zum Synthesegas für eine Aktivität unverzichtbar. Untersuchungen mit isotopenmarkiertem Kohlenstoff^[66, 68] führten zu dem Ergebnis, dass im Fall der binären Katalysatoren CO₂ als Hauptquelle für Methanol dient, auch wenn im Synthesegas viel mehr CO vorhanden ist. Mit Hilfe von *in situ* XAFS-Untersuchungen^[81, 82] an binären Katalysatoren kann der Zustand von Kupfer und Zink im Katalysator unter Synthesebedingungen untersucht werden.

Da unter Synthesebedingungen eine stark reduzierende Atmosphäre vorhanden ist, wird die Bildung von Messingphasen häufig diskutiert. Gesichert ist jedoch, dass im

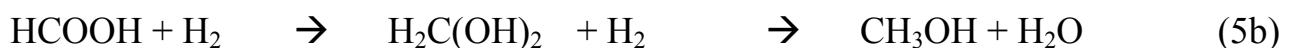
binären Katalysator Cu/ZnO die Bildung von Messingflächen auf den Kupferpartikeln^[83], die im Katalysator vorliegen, möglich ist. Diese sollen ebenfalls einen Anteil an der Aktivität des Katalysators besitzen, da sich durch deren Bildung neue Cu/ZnO Grenzflächen ausbilden können. Aus diesem Grund entstanden innerhalb des Sonderforschungsbereiches Bemühungen, Kupferkolloide mit Zink-Reagenzien gezielt umzusetzen, um auf den Oberflächen kleine Messingoberflächen^[84] zu erzeugen. Durch kontrollierte Oxidation sollte dann eine möglichst große Oberfläche an Cu/ZnO Kontakten^[85] synthetisiert werden. Die katalytischen Aktivitäten der dargestellten Kolloide betragen bis zu 84 % des Referenzkatalysators, der unter gleichen Reaktionsbedingungen getestet wurde.

Neben der Aktivität wird in der Katalyse auch die Selektivität untersucht. Häufig wird bei katalytischen Tests die Beobachtung gemacht, dass Methanol und Methylformiat gebildet werden. Die Bildung von Methylformiat ist die häufigste Nebenreaktion, die bei der Synthese von Methanol auftritt. Aus diesem Grund sind die Umsetzung von Methanol zu Methylformiat und die entsprechende Gegenreaktion ebenfalls Gegenstand zahlreicher Untersuchungen^[86-89] gewesen. Schematisch lässt sich dies am besten durch die Kopplung zweier Reaktionen erklären. In einer ersten Reaktion entsteht durch Reduktion von CO₂ Ameisensäure^[90, 91]. Diese kann anschließend eine Veresterungsreaktion mit Methanol eingehen.



Die Bildung von Methylformiat zeigt auf, dass selbst das einfache binäre Katalysatorsystem noch nicht komplett verstanden ist.

Weiterhin kann die zweistufige Reduktion von Ameisensäure unter Bildung von Methanol formuliert werden, weswegen Ameisensäure auch als Zwischenprodukt der Methanolsynthese diskutiert werden kann.



1.3 Precursorensysteme für Cu/Zn/Al-haltige Oxidgemische

1.3.1 Allgemeines

Die allgemeinen Eigenschaften eines guten Precursors lassen sich relativ leicht zusammenfassen. Die Höhe der katalytischen Aktivität einer Probe hängt proportional mit der spezifischen Oberfläche^[62] des Präkatalysators zusammen. Aus diesem Grund werden Proben mit hoher spezifischer Oberfläche bevorzugt für Untersuchungen verwendet bzw. sollte die Oberfläche von Präkatalysatoren, die durch Thermolyse von Precursoren erhalten werden, möglichst maximiert werden. Daneben ist eine niedrige Zersetzungstemperatur, vor allem für die Erzeugung einer hohen Oberfläche, ein wichtiges Kriterium für einen Precursor. Weiterhin ist von Vorteil, wenn ein Precursor, kristallographisch gesehen, aus nur einer Verbindung besteht. Es kommt durchaus vor, dass in Precursoren zwei verschiedene kristalline Phasen vorliegen. Ein einphasiger Precursor bietet den Vorteil, dass alle Metalle, die im Präkatalysator benötigt werden, bereits im Precursor auf atomarer Ebene dispergiert vorliegen.

Aus technischer Sicht, also für die wirtschaftliche Anwendung, ist vor allem das Preis-Leistungs-Verhältnis des Precursors von großer Bedeutung. Der Hydroxycarbonat-Precursor wird industriell am häufigsten für die Herstellung des ternären Präkatalysators verwendet, da er alle erwähnten Kriterien am besten vereint. Einschränkung muss aber erwähnt werden, dass er kristallographisch ein Gemisch mehrerer Hydroxycarbonate darstellt, und somit noch kein idealer Precursor ist. Betrachtet man beispielsweise gefällte Metallhydroxide als Precursoren, so können diese bei Temperaturen von unter 100 °C in Lösung zu Metalloxiden umgesetzt werden, während die Metallionen statistisch im Hydroxid-Gel verteilt sind^[92, 93]. Die meisten Publikationen und Patente zur Darstellung oder Zersetzung von Methanol beziehen sich auf Katalysatoren und Präkatalysatoren, die auf Basis von gefällten Hydroxycarbonat-Precursoren hergestellt wurden. Dies lässt sich sehr gut damit begründen, dass sich mit diesem Precursor leicht Oxide erhalten lassen, die in katalytischen Tests zu aktiven Katalysatoren führen, und das Precursorsystem bisher am besten verstanden ist. Der Gegenstand der Forschung beschränkt sich bei dem Carbonat-Precursor, der chemisch korrekter als Hydroxy-Carbonat-Precursor^[19, 48] zu bezeichnen ist, eher auf Variablen bei der Synthese und Calcination, die Veränderungen am Precursor oder Präkatalysator hervorrufen, als auf das Precursorsystem selbst.

1.3.2 Kristallographische und festkörperchemische Betrachtungen

Kristallographisch betrachtet, bestehen die beiden Präkatalysatoren CuO/ZnO/Al₂O₃ und CuO/ZnO aus den Metalloxiden der drei verwendeten Metalle. Es sind keine Mischoxide vorhanden. Die Oxide Cu₂O, CuO, ZnO und Al₂O₃ sind alle strukturell bekannt.

Sehr häufig kommt es vor, dass in ternären Präkatalysatoren röntgenographisch keine kristalline Phase von Al₂O₃ nachweisbar ist. Während die Strukturen von ZnO (Wurtzit-Struktur) und Al₂O₃ (Korund-Struktur) hexagonal aufgebaut sind, sind CuO (Tenorit) monoklin und Cu₂O (Anti-Cristobalit bzw. Cuprit-Struktur) kubisch aufgebaut. Je nach Precursor und Präparation kann es auch vorkommen, dass ZnO in sehr kleinen Partikeln vorliegt, wodurch die Breite der Reflexe in Pulverdiffraktogrammen sehr groß wird^[94-96].

CuO und ZnO besitzen jeweils nur eine geringe Löslichkeit von 2 % ineinander, was unter anderem durch chemische Transportreaktionen^[97-99] nachgewiesen wurde. Aus diesem Grund sollten in kristallinen Präkatalysatoren immer ZnO-Kristallite neben CuO-Kristalliten vorliegen, wobei man anhand von röntgenographischen Untersuchungen nur schwerlich feststellen kann, inwieweit CuO in ZnO oder ZnO in CuO eingebaut ist. Allgemein lässt sich ein solcher Einbau anhand von Reflexverschiebungen nachweisen, die auf einer Änderung der Zellparameter beruhen (Vegard'sche Regel). Diese werden durch die unterschiedlichen Ionenradien der Kationen (Cu²⁺ 97 pm, Zn²⁺ 83 pm) verursacht. Da im Fall von CuO und ZnO jedoch nur eine geringe Löslichkeit der Metalloxide ineinander gegeben ist, sind keine großen Veränderungen bei den Reflexlagen zu erwarten.

Bei den Metallen ist ein ähnlicher Effekt vorhanden. In der α -Messing-Phase^[100], die strukturell reinem Kupfer-Metall entspricht, ist ein Einbau von bis zu 38 mol% Zink möglich. Die α -Messing-Phase besitzt somit eine Phasenbreite von Cu₁₀₀Zn₀ bis Cu₆₂Zn₃₈. Da die Struktur dieser Phase der des elementaren Kupfers entspricht, ist lediglich eine Veränderung der Lage der Reflexe zu beobachten.

Wichtiger als die Kupfer-Oberfläche eines Katalysators könnte aber der festkörperchemische Zustand des ZnO sein. Es existieren bereits Ansätze, die sauerstoffdefizitäres Zinkoxid und Cu⁺-Spezies in Katalysatoren in Zusammenhang mit katalytischen Aktivitäten bringen^[101]. Ein Modell, das kleine Cu-Partikel auf ZnO aufweist, war Gegenstand vielfältiger theoretischer Untersuchungen^[102, 103]. Insbesondere die Fragestellung, ob sich sauerstoffdefizitäres Zinkoxid auf der Oberfläche von Kupfer-Partikeln bildet, ist eine Kernfrage gewesen.

1.3.3 Carbonate, Oxalate und Salze organischer Säuren

Wie bereits erwähnt, wird der industrielle Katalysator auf Basis von cogefällten Hydroxycarbonaten hergestellt. Da Alkalicarbonate günstige Fällungsmittel sind und sich relativ leicht Katalysatoren auf Basis von Carbonaten herstellen lassen, ist es auch nicht verwunderlich, dass der Carbonat-Precursor auch der bisher wohl meist untersuchte Precursor ist. Die meisten Untersuchungen hinsichtlich der Katalyse an Cu/ZnO beschäftigen sich mit dem cogefällten Carbonat-Precursor. Weder für das binäre noch für das ternäre Katalysatorsystem existiert ein hydroxidfreier Carbonat-Precursor, weshalb es sich chemisch immer um Hydroxycarbonate (basische Carbonate) handelt. Wichtig ist die „Erinnerung“ an diesen Umstand vor allem aus dem Grund, dass die Eigenschaften basischer Metallsalze nicht mit denen der „normalen“ hydroxidfreien Salze vergleichbar sind. Insbesondere hinsichtlich ihrer Thermolyse unterscheiden sich basische Metallsalze^[104-107] von hydroxidfreien Metallsalzen.

Weitere häufig untersuchte Precursoren sind Oxalate, die zur Synthese von Oxiden in Form von Nanopartikeln und Nanostäbchen benutzt werden können^[108, 109]. Weiterhin können die Salze organischer Säuren als Precursoren verwendet werden. Untersucht sind vor allem die oxidativen Thermolysen von Metallsalzen kleiner organischer Säuren wie Adipin-, Malein-, Fumar- und Bernsteinsäure^[110-113].

1.3.4 Sol-Gel-Synthesen

Besonders vielfältig hinsichtlich der Präparationsmöglichkeiten sind die Synthesen, die man unter dem Begriff Sol-Gel-Synthesen einordnen kann. Im Allgemeinen werden die Begriffe Sol-Gel-Chemie, Sol-Gel-Synthese und Sol-Gel-Prozess^[92, 93, 114, 115] recht gleichwertig verwendet. Deswegen sind unter dem Begriff Sol-Gel-Synthese mehrere Synthesemöglichkeiten zusammengefasst.

Zum einen kann unter dem Begriff verstanden werden, dass ein Gel hergestellt wird, das anschließend durch Thermolyse zu einem Präkatalysator umgesetzt wird. Zum anderen kann aber auch ein Gel im Rahmen einer Sol-Gel-Synthese hergestellt werden, das direkt nach dessen Erzeugung in Lösung weiter umgesetzt wird (ebenefalls in Lösung). Zudem gibt es weitere Arten von Gelen, die definierte Eigenschaften aufweisen. In der Literatur wird jedoch häufig kurz der Begriff Gel verwendet, statt dieses Gel und seine Eigenschaften mit dem korrekten Begriff zu beschreiben.

Definitionen

Sol:

Unter Solen versteht man Lösungen, in denen ein fester oder flüssiger Stoff in dispergiertem Zustand vorliegt. Wird als Dispersionsmedium Wasser verwendet, spricht man von Hydrosolen. Werden organische Lösungsmittel als Medium verwendet, nennt man die entstehenden Sole Organosole. Die Dispersion eines festen oder flüssigen Stoffes in einem Gas ist dementsprechend ein Aerosol.

Gel:

Gele sind disperse Systeme, die mindestens zwei Komponenten enthalten. Zum einen einen dispergierten Stoff, zum anderen ein Medium, in dem die Dispersion vorgenommen wird. Auch hier hängt die Bezeichnung des Geles vom Dispersionsmedium ab. Wird Wasser als Medium verwendet, handelt es sich um Hydrogele. Die Unterscheidung zwischen Sol und Gel liegt in der Struktur des dispergierten Stoffes. Während beim Sol nur geringe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln oder Tröpfchen des dispergierten Stoffes vorhanden sind, enthält ein Gel bereits verzweigte Strukturen und Netzwerke, die auch im dispergierten Zustand vorhanden sind. Durch die Dispersion in einem Medium werden die Zwischenräume in den Strukturen und Netzwerken vom Medium aufgefüllt.

Bekanntere Beispiele für Gele sind Gelatine, Kieselsäure(gele) und Polysaccharide (Kleister). Entfernt man das Dispersionsmedium erhält man das Gel als Feststoff.

Eine Gemeinsamkeit von Sol und Gel ist, dass die Dispersionseigenschaft reversibel ist. Betrachtet man die Definitionen von Sol und Gel, ergibt sich für die Sol-Gel-Synthese eines Festkörpers folgender Reaktionsverlauf:

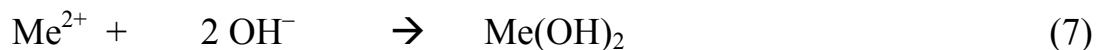
Lösung → Sol → Gel → Festkörper

Aus dem Verlauf ist ersichtlich, dass die jeweiligen Grenzen zwischen den einzelnen Begriffen fließend sind. Da man während einer Reaktion in Lösung unter Umständen nur wenig Information über den Ordnungszustand und die Struktur des Reaktanden erhält, ist die Einordnung innerhalb der Begriffe schwierig.

Häufig werden Synthesen durchgeführt, die mit einer Lösung beginnen und einem Festkörper enden, ohne dass die auftretenden Sole und Gele charakterisiert werden. Der Begriff Sol-Gel-Synthese wird dann trotzdem zu Recht verwendet, da während der Synthese die Stadien von Sol und Gel durchlaufen werden.

Besonders interessant, sicherlich auch aus technischer Sicht, sind solche Synthesen, die möglichst direkt zu Präkatalysatoren führen. Häufig werden Sol-Gel Synthesen in Lösung durchgeführt, weshalb die verwendeten Temperaturen recht moderat sind. Als stellvertretendes Beispiel sei hier die mögliche Sol-Gel-Synthese eines Metalloxides (MeO) erläutert, das durch die Entwässerung eines Metallhydroxides $\text{Me}(\text{OH})_2$ entsteht.

Im ersten Schritt wird aus einer Metallsalz-Lösung von $\text{Me}(\text{X})_2$ mit Hilfe einer Base B, die Hydroxidionen erzeugt, ein Metallhydroxid gefällt. Dieses wird dann nach Abtrennen der Salzfracht in Lösung unter Erhitzen des Gemisches zu dem Metalloxid umgesetzt.

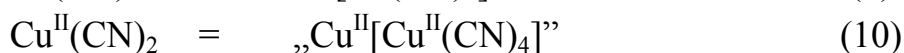


Der Entwässerungsprozess kann bereits bei Temperaturen von unter 100 °C (beispielsweise in Ethanol) durchgeführt werden. Der Syntheseprozess nach Gleichungen (6) bis (8) ist auch für die Darstellung von CuO/ZnO-Gemischen geeignet^[116, 117]. Problematisch bei dieser Synthese ist die Zuordnung der Begriffe Sol und Gel. Ist der voluminöse Niederschlag des Metallhydroxides als Sol zu bezeichnen oder ist dieser bereits ein Gel? Die Frage der Unterscheidung kann nur anhand der Struktur des gefällten Metallhydroxides entschieden werden.

1.3.5 Cyanidhaltige Precursoren

Die ersten Precursoren, die im Rahmen dieser Arbeit präpariert und charakterisiert wurden, basierten auf Cyanid als Anion. Darauf folgten Precursoren, die zusätzlich den Liganden Ethylendiamin enthielten. Entsprechend der möglichen Präkatalysatoren ZnO und CuO/ZnO galt es, neue, möglichst kristalline Dimetallcyanide^[118] herzustellen. Bereits bekannte Cyanidprecursoren, die durch Thermolyse zu Oxiden zersetzt werden können, sind neben $\text{Zn}(\text{CN})_2$ auch die „reinen“ Kupfercyanide $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ^[51] und CuCN ^[119-122], die bereits strukturell charakterisiert sind. $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ist wie $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $\text{Pd}(\text{CN})_2$ und $\text{Pt}(\text{CN})_2$ aus einem planaren Schichtgitter aufgebaut. Von CuCN sind mehrere Modifikationen bekannt. Hinsichtlich des binären Präkatalysators CuO/ZnO sind besonders die Arbeiten von Kappenstein^[113, 123-128] zu Untersuchungen an $[\text{Zn}(\text{en})][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$, $\text{ZnCu}^{\text{I}}(\text{CN})_3 \cdot 0,7 \text{NH}_3 \cdot 0,3 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{en})_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3] \cdot 8,4 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$, die als Precursoren dienten, zu erwähnen. Ein phasenreines Dimetallcyanid mit Kupfer und

Zink, ohne einen zweiten Liganden, ist bisher nicht bekannt. Weiterhin sind die Verbindungen $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ ^[129] und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[130, 131] bereits in der Literatur erwähnt. Ein einphasiger cyanidhaltiger Precursor, der als Precursor für den ternären Präkatalysator $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ genutzt werden könnte, ist bisher nicht bekannt, was damit zu begründen ist, dass die Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in cyanidhaltigen Lösungen, die allgemein leicht basisch sind, begünstigt ist. Sowohl die Lösungen der Alkalimetallcyanide, als auch die *in situ* hergestellten Lösungen von Alkalitetracyanozinkat ($\text{M}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$) sind leicht basisch. Im Fall von Zn^{2+} , Cu^{2+} und Cu^+ wird die Bildung der Hydroxide durch die Bildung der Cyano-metallatkomplexe verhindert, sofern ausreichende Mengen an Cyanid-Ionen in Lösung vorhanden sind. Ist dies nicht der Fall, bilden sich Niederschläge der Metallcyanide aus, da diese eine geringe Löslichkeit besitzen. Auch die einfachen Metallcyanide $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cu}(\text{CN})_2$ und $\text{Cu}(\text{CN})$ lassen sich gemäß



als Dimetallcyanide betrachten. Jedoch gibt die Summenformel in keiner Weise die strukturellen Elemente der Verbindungen wieder.

2 Verwendete Charakterisierungsmethoden

2.1 FT-IR Spektroskopie

Besonders im Fall cyanidhaltiger Verbindungen^[118, 132, 133] ist die IR-Spektroskopie^[134] gut zur Charakterisierung geeignet, da der CN-Ligand im Allgemeinen eine relativ intensive Absorptionsbande aufgrund der asymmetrischen C-N-Streckschwingung in IR-Spektren erzeugt. Besonders bei Dimetallcyaniden können IR-Spektren als eine Art Fingerabdruck angesehen werden, sofern keine Verunreinigungen vorhanden sind. Die IR-Spektren von Dimetallcyaniden sind mehr von der Struktur der Cyanide abhängig als von deren Zusammensetzung. Bei Dotierungseffekten, die beispielsweise durch Austausch von Zn^{2+} gegen Cu^{2+} entstehen können, erhält man identische IR-Spektren, sofern in beiden Proben die gleiche Struktur vorliegt. Als Beispiel sei hier $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$ genannt, das im Rahmen dieser Arbeit entdeckt wurde. In der Literatur sind bereits verschiedene Cyanokomplexe und deren Verbindungen hinsichtlich der erwähnten Streckschwingung^[135] charakterisiert. Allerdings gibt es Differenzen innerhalb der Angaben, auch wenn diese einen Komplex (beispielsweise $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$) betreffen. Diese lassen sich aber dadurch erklären, dass die Angaben der Wellenzahlen von verschiedenen kristallinen Verbindungen stammen, die das gleiche Strukturelement enthalten. Das Phänomen ist auch beim Vergleich der IR-Spektren von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ und $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ zu beobachten. Obwohl beide Verbindungen den gleichen anionischen Komplex enthalten, differiert die Wellenzahl der C-N-Streckschwingung um etwa 73 cm^{-1} (2217 cm^{-1} für $\text{Zn}[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ und 2144 cm^{-1} für $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$). Dieser Unterschied rührt von der Art des Kations her. Zn^{2+} ist in $\text{Zn}(\text{CN})_2$ direkt an Cyanid gebunden, während es in $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ durch die Ethylendiamin-Liganden abgeschirmt wird. In letzterem Fall kann das Zn^{2+} Ion nicht als Lewissäure fungieren. Bei $\text{Zn}(\text{CN})_2$ hingegen ist eine starke Bindung vom Cyanid zum Zn^{2+} vorhanden. Durch formalen Ladungen an C(-) und N(+) wird die Dreifachbindung im Cyanidliganden sogar verstärkt, weshalb eine höhere Wellenzahl^[136] resultiert. Anhand der Wellenzahl der Absorptionsbande für den CN-Liganden lassen sich also Rückschlüsse ziehen, wie stark das Metallion als Lewissäure wirkt.

2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie kann die Morphologie von Proben untersucht werden. Mit dem Modell ESEM Quanta 400 FEG kann in drei verschiedenen Druckbereichen gearbeitet werden. Neben Hoch- und Niedervakuum besteht auch die Möglichkeit, Proben im ESEM-Modus (*Environmental Scanning Electron Microscope*) bei Drücken bis 40 mbar zu untersuchen. In jedem der Druckbereiche wird ein dafür spezialisierter Detektor verwendet. Zusätzlich ist der Einsatz von Probentischen möglich, mit denen die Proben gekühlt (bis -185 °C) oder beheizt (bis 1500 °C) werden können.

Häufig müssen Proben vor der Untersuchung mit Gold bedampft („Sputtern“) werden. Dabei entstehen auf den Proben kleine inselförmige Goldpartikel, die Größen von bis zu 30 nm aufweisen können. Durch diese wird die Leitfähigkeit der Probe erhöht. Das Bedampfen ist nötig, da bei der Untersuchung ein Elektronenstrahl über die Probe fährt, durch den Aufladungen auf der Probe entstehen. Durch die erhöhte Leitfähigkeit nach dem Bedampfen entstehen keine Aufladungen mehr auf der Probe da die Ladungen abgeleitet werden können. Der Kontrast bei der Wiedergabe der Morphologie ist besser als bei der nicht bedampften Probe. Bei Proben, die von Natur aus eine gute Leitfähigkeit besitzen, kann der Schritt des Bedampfens auch weggelassen werden.

2.3 Thermochemische Analysemethoden^[137-140]

2.3.1 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse (TG-DTA)

Mit Hilfe einer Thermowaage (schematischer Aufbau in Abb. 1) kann das thermische Verhalten von Proben unter Einfluss einer dynamischen Gasatmosphäre untersucht werden. Messungen unter statischer Atmosphäre und Vakuum (Restdruck je nach Pumpe) sind ebenfalls möglich.

Bei thermogravimetrischen Messungen wird eine geringe Menge der Probe in einem Korund-Tiegel nach einem benutzerdefiniertem Temperaturprogramm aufgeheizt. Im Allgemeinen sind Heizraten von 1 K min⁻¹ bis zu 20 K min⁻¹ üblich, je nach gewünschter Auflösung. Die dynamische Gasatmosphäre wird durch einen konstanten Durchfluss eines Spülgases hergestellt. Zur Vorbereitung einer Messung wird durch Evakuieren des Probenraumes und anschließender Belüftung mit dem gewünschten Spülgas die Gasatmosphäre im Probenraum ausgetauscht. Als Spülgase standen im Rahmen dieser Arbeit Sauerstoff, Stickstoff und Formiergas (Stickstoff mit 5 % Wasserstoff) zur Verfügung. Nach Austausch der Gasatmosphäre kann mit Hilfe

eines Durchflussreglers der Gasfluss des Spülgases auf einen Sollwert eingestellt werden. Im Vergleich zu Messungen unter Vakuum oder statischen Bedingungen wird die Messung unter dynamischer Gasatmosphäre häufiger verwendet, da in diesem Fall Reaktionsgase, beispielsweise aus der Zersetzung der Substanz, im Gasfluss mitgetragen werden.

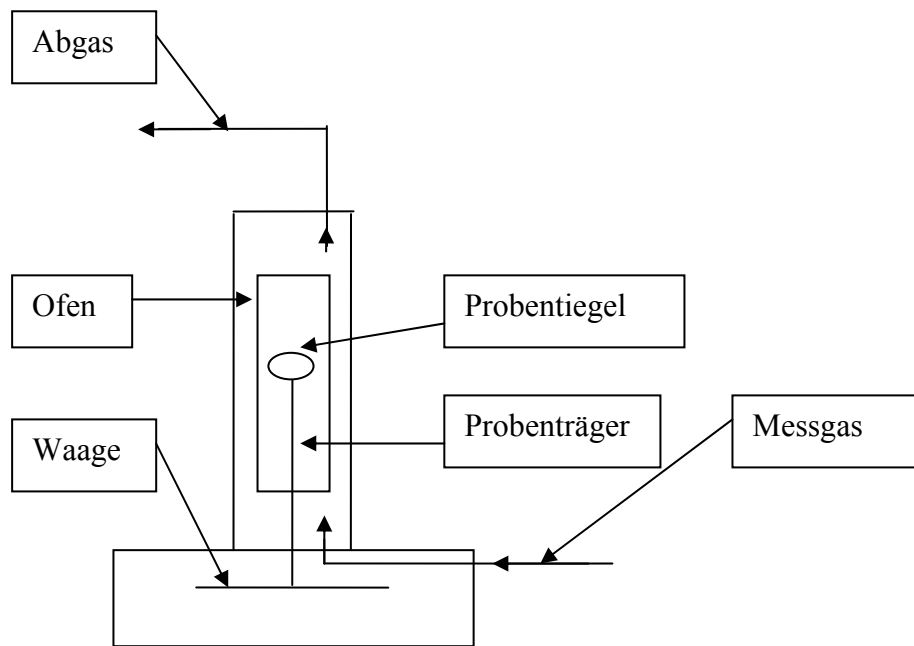


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Versuchsanordnung für thermogravimetrische Experimente unter dynamischer Gasatmosphäre.

Durch die Evakuierung des Probenraumes vor einer Messung kann es aber auch dazu kommen, dass flüchtige Bestandteile der Substanz (wie NH_3 oder H_2O) mit in die Gasphase gelangen. Dadurch verringert sich die Einwaage der Probe um die freigesetzten Bestandteile. Die Thermowaage registriert diese Verdampfungsvorgänge jedoch nicht, was bei der Auswertung von Messungen berücksichtigt werden muss. Ebenfalls bedacht werden muss, dass die Proben je nach Temperatur gegebenenfalls mit der Gasatmosphäre reagieren können.

Bei den meisten Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde eine Zersetzung der untersuchten Precursoren zu den Metalloxiden bzw. Metalloxid-Gemischen mit Auftreten eines Gewichtsverlustes erwartet. Je nach Reaktion kann es aber auch gegebenenfalls zu einer Gewichtszunahme kommen.

Cu_2O wird in Sauerstoffatmosphäre beispielsweise zu CuO oxidiert, sodass man hier eine Gewichtszunahme zu erwarten hat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Thermowaage von Netzsch (Typ STA409 PC) mit zwei verschiedenen Probenträgern verwendet. Der erste Probenträger ist für einfache Thermogravimetrie-Experimente (kurz TG) konzipiert. Bei diesen Messungen kann auch ein größerer Tiegel mit einem Fassungsvermögen von 3,2 ml für Experimente verwendet werden. Mit der Thermowaage konnten so zielgerichtete Thermolysen bei exakt vorgegebener Temperatur und definierter Gasatmosphäre mit größeren Probenmengen durchgeführt werden. Der zweite Probenträger ist ein sogenannter TG-DTA-Probenträger. Bei diesem werden zwei kleine Korundtiegel (je 0,2 ml Volumen) verwendet, die auf einem gabelförmigen Träger gesetzt werden. Einer der Tiegel bleibt während der Messung leer und stellt die Referenz dar, während im zweiten Tiegel Probenmengen bis zu einem Volumen von 0,2 ml eingewogen werden können. Inwieweit das volle Volumen des Tiegels verwendet werden kann, hängt von der Probenbeschaffenheit und der erwarteten Reaktion ab. Wenn große Mengen Gas freigesetzt werden und/oder das Volumen der Probe stark zunimmt, muss dies bei der Einwaage berücksichtigt werden.

Während der Messung mit dem TG-DTA-Probenträger wird nun wie bei der vorherigen Messanordnung die Änderung des Gewichtes des Probentiegels erfasst. Zusätzlich wird auch der Temperaturunterschied zwischen den beiden Tiegeln gemessen, der aufgrund der Probe entsteht. Nimmt die Substanz beispielsweise Energie wegen eines Schmelzvorganges auf, bleibt die Temperatur des Probentiegels hinter der des Referenztiegels zurück. Die Messung des Temperaturunterschiedes wird durch eine zusätzliche Messkurve dargestellt, die als Thermogramm bezeichnet wird. Die für den Träger verwendete Bezeichnung DTA rührt von **Differenzthermoanalyse** her. In den späteren Kapiteln werden der Übersichtlichkeit halber jeweils einzelne Grafiken für die erhaltenen Messdaten erstellt. Aus einem Thermogramm lassen sich ganz allgemein Rückschlüsse über endo- oder exotherme Reaktionen der Substanz ziehen.

Störungen von thermogravimetrischen Messungen können unabhängig vom Messaufbau und der Art der Probe durch die Erhitzung der Gasphase auftreten. Durch die Erwärmung des Gases im Probenraum verringert sich dessen Dichte. Dadurch entsteht ein Auftriebseffekt, durch den die Probenmasse größer erscheint. Der Auftriebseffekt liegt in der Größenordnung von ca. $0,6 \pm 0,1$ mg. Der Effekt kann durch eine Korrekturmessung mit einem leeren Tiegel mathematisch ausgeglichen werden.

Der Nachteil ist, dass bei dieser Korrekturmessung die gleichen Parameter verwendet werden müssen wie bei der Probenmessung. Somit ist bei Verwendung verschiedener Temperaturprogramme für jedes Temperaturprogramm jeweils eine Korrekturmessung erforderlich, sofern der Auftriebseffekt ausgeglichen werden soll.

2.3.2 Thermogravimetrie-Infrarot-Spektroskopie Kopplung (TG-IR)

Die beiden erwähnten Messanordnungen der Thermogravimetrie können durch die Kombination (schematischer Aufbau siehe Abb. 2) mit einer Infrarot-Gasmesszelle erweitert werden. Diese wurde für diesen Zweck von der Firma Bruker entwickelt und ist als Erweiterungsmodul an ein FT-IR Gerät (Bruker Vertex70) angeschlossen.

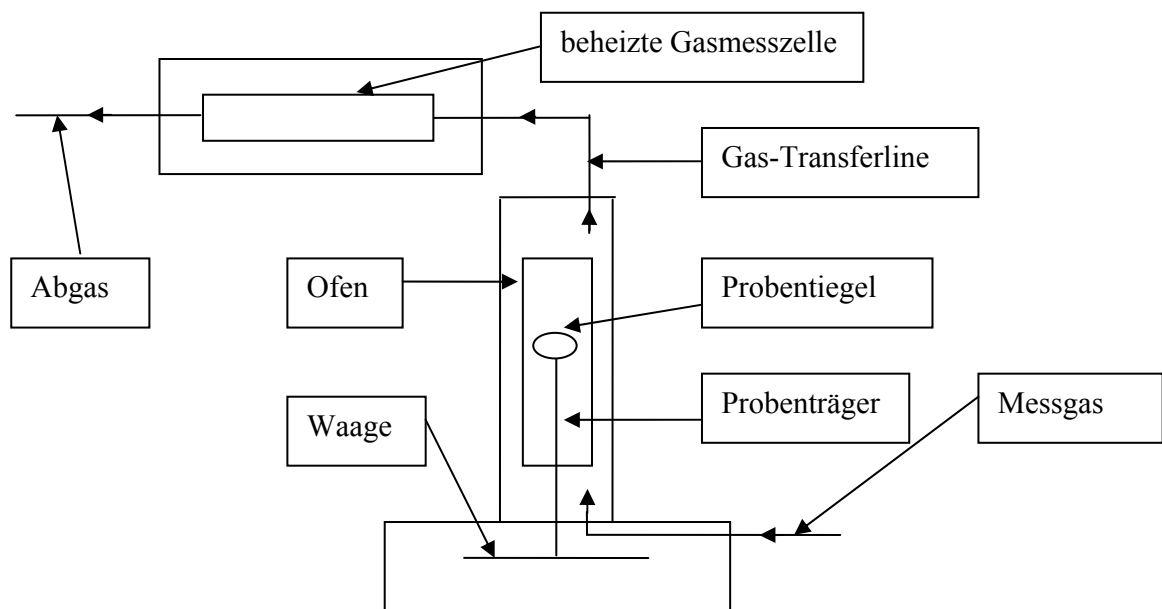


Abb. 2: Schematische Darstellung des Messaufbaues einer TG-IR-Kopplung.

Die Gasmesszelle ermöglicht es, die bei einer Messung austretenden Reaktionsgase (z.B. CO_2) infrarotspektroskopisch zu untersuchen. Dazu wird der Gasfluss vom Ausgang des Ofens der Thermowaage durch eine beheizte Überführungsleitung (Transferline) in diese Gasmesszelle geleitet. Während einer Messung werden dann mit Hilfe der Gasmesszelle kontinuierlich IR-Spektren des Gasflusses vorgenommen. Die Überführungsleitung und die Gasmesszelle sind beheizt (180 und 200 °C), um eine Kondensation gasförmiger Stoffe zu vermeiden.

Zur Auswertung einer Messung mit der TG-IR-Kopplung erhält man zusätzlich zu den Daten der Thermowaage, eine pseudo-dreidimensionale Darstellung (Abb. 3) der

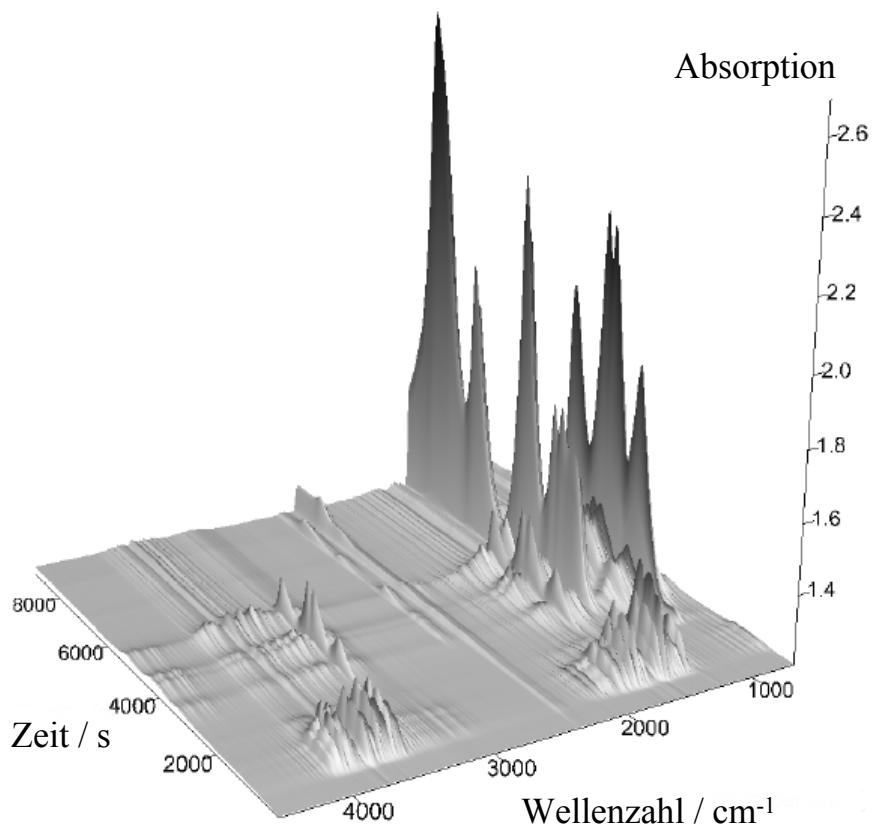


Abb. 3: Beispiel für eine pseudo-dreidimensionale Darstellung von IR-Spektren, die während einer Messung mit der TG-IR-Kopplung aufgezeichnet werden.

IR-Spektren der Gasphasen, die während der Thermolyse aufgezeichnet werden. Mit Hilfe der Software Opus (Bruker) können aus dieser pseudo-dreidimensionalen Darstellung der gemessenen Gasphasen einzelne IR-Spektren extrahiert werden. Mittels der Gram-Schmidt-Darstellung, die als zusätzliche Messkurve bei den thermogravimetrischen Messdaten erhalten wird, können diesen Gasphasen-IR-Spektren anhand der Zeitachse Temperaturen zugeordnet werden können. Der Name Gram-Schmidt stammt vom Gram-Schmidt'schen Orthogonalisierungsverfahren. Dieses ist ein mathematisches Verfahren zur Konstruktion einer orthonormierten Basis in einem Vektorraum.

Anhand der Gram-Schmidt-Darstellung lässt sich nur qualitativ klären, ob eine beliebige Substanz zu einem bestimmten Zeitpunkt aus der Substanz freigesetzt wurde oder nicht. Zur Analyse der freigesetzten Substanzen werden die extrahierten Gasphasen-IR-Spektren verwendet. Beim Vergleich dieser mit IR-Spektren aus Datenbanken^[141, 142] muss jedoch der Aggregatzustand berücksichtigt werden, da die Spektren aus den Datenbanken im Allgemeinen nicht in der Gasphase gemessen wurden. Die IR-Absorptionsbanden einer Substanz hängen stark von ihrem Aggregatzustand ab. Sehr gut lässt sich diese Abhängigkeit der IR-Spektren anhand des

einfachen Moleküls H₂O beobachten. Während man im festen Zustand meist eine breite Bande im Wellenzahlenbereich von 3400-3600 cm⁻¹ erhält, besitzt das Gasphasenspektrum von H₂O zwei breite „Kämme“ von Absorptionsbanden (Abb. 4). Bei Eiskristallen wird eine breite Absorptionsbande bei ca. 3250 cm⁻¹ registriert.

Vor Experimenten mit dieser Messanordnung, kurz TG-IR-Kopplung genannt, wird der Probenraum zusammen mit der Gasmesszelle und der beheizten Überföhrungsleitung (Transferline) evakuiert, um die Gasatmosphäre gegen das Spölgas auszutauschen. Bei diesem Vorgang kann es vorkommen, dass leicht flüchtige Bestandteile der Substanz (z.B. Liganden wie NH₃ oder H₂O) in die Gasatmosphäre gelangen können. Aus diesem Grund können auch negative Absorptionsbanden in den IR-Spektren der Gasphasen auftreten, welche dann den Verbindungen zugeordnet werden können, die beim Evakuieren der Messkammer aus der Substanz (z.B. H₂O) ausgetreten sind. Die negativen Absorptionsbanden werden dadurch erzeugt, dass zu Beginn einer Messung mit der TG-IR-Kopplung ein Hintergrundspektrum der Gasphase bei einem Gasfluss von 50 ml min⁻¹ gemessen wird, das von den später gemessenen IR-Spektren der Gasphasen abgezogen wird.

Bei der Auswertung von Messdaten muss ebenfalls bedacht werden, dass für den Transport einer Substanz vom Probenraum der Thermowaage bis zur Gasmesszelle etwa 15 s benötigt werden. Dieser Wert wurde von der Firma Bruker für Substanzen mit einem Siedepunkt von unter 200 °C ermittelt. Mit den seitens der Firma Bruker eingestellten Messparameter des IR-Spektrometers beträgt die zeitliche Messschärfe aus diesem Grund etwa +/-15 s. Bei hohen Heizraten von 10 K min⁻¹ ist somit durchaus mit einem Fehler von 5 K bei der ermittelten Temperatur der Gasphasen zu rechnen.

Generell muss bei der Auswertung der IR-Daten bei einer Messung mit der TG-IR-Kopplung bedacht werden, dass die Empfindlichkeit der Gasmesszelle recht hoch ist. Im Untergrund lassen sich bei fast jeder Messung H₂O und CO₂ nachweisen (Abb. 4), was sicherlich auch darin begründet liegt, dass der Restdruck, den die Pumpe beim Evakuieren der Apparatur erzeugt, bei 5 mbar liegt. Die Luft, die vorher in der Apparatur vorhanden war, wird also nicht gänzlich gegen Spölgas ausgetauscht.

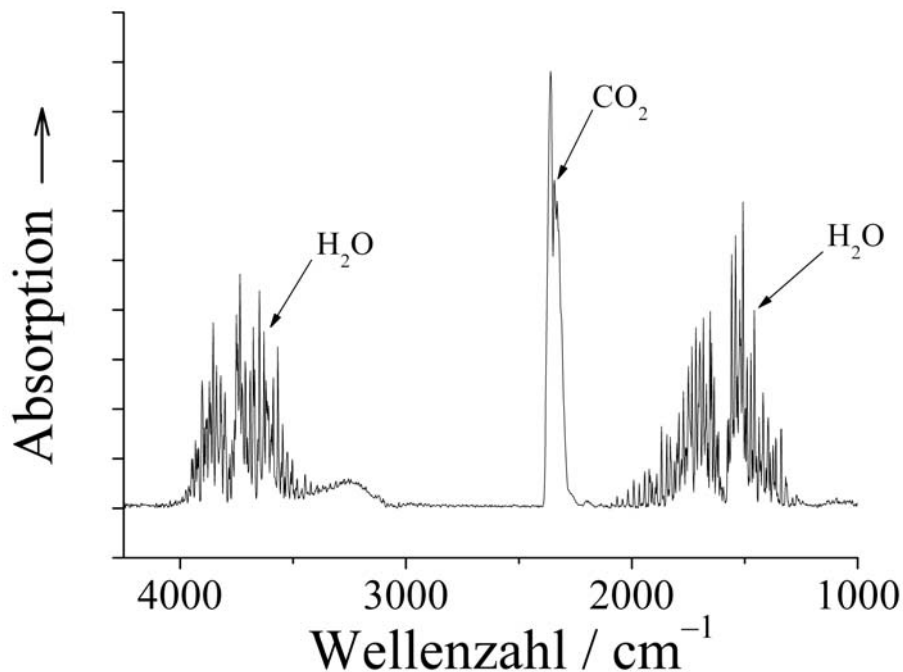


Abb. 4: IR-Spektrum einer Gasmischung aus H₂O und CO₂.
Die breite Bande um 3250 cm⁻¹ ist gerätebedingt (s.u.)

Allgemein wurde bei TG und TG-IR-Messungen mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ und einem Gasfluss von 50 ml min⁻¹ gearbeitet. Das Verhalten der Probe beim nachfolgenden Abkühlen in der Thermowaage wurde jedoch nicht untersucht, was man im Nachhinein als Fehler betrachten kann. Denn die untersuchte Substanz kann beim Abkühlen noch weiter reagieren, da der Gasstrom beim Abkühlen der Apparatur erhalten bleibt. Somit können auch beim Abkühlen der Probe weitere Massenänderungen eintreten. Die Software der Thermowaage zeichnet beim Abkühlen der Apparatur auf *stand-by*-Temperatur keine Messdaten mehr auf, sofern kein dynamisches Temperatursegment programmiert wurde. Es lässt sich auch keine Verallgemeinerung treffen, bei welcher Art von Probe während des Abkühlens eine Aufzeichnung von Daten sinnvoll ist.

Eine Kuriosität in den Gasphasen-IR-Spektren, die im Rahmen einer TG-IR Messung erhalten werden, ist eine breite Absorptionsbande um 3250 cm⁻¹. Sofern eine solche erfasst wird, rührt diese nicht zwangsläufig von einer Substanz im Gasfluss her. Diese Absorptionsbande kann auch vom IR-Detektor selbst stammen. Dieser wird in der Regel mit flüssigem Stickstoff gekühlt und besitzt ein ZnSe-Fenster. An diesem kann Wasserdampf aus der Gasatmosphäre, der in der Apparatur

vorhanden ist, kristallisieren. Bilden sich Eiskristalle an dem Fenster, so werden die entsprechenden Absorptionsbanden dieser Eiskristalle ebenfalls detektiert. Somit erhält man letztendlich ein IR-Spektrum eines Gasstromes mit Absorptionsbanden von kristallinem Wasser. Weiterhin kann die Intensität dieser breiten Bande im Laufe der TG-IR-Messung ansteigen, wenn sich, bedingt durch die Kühlung des IR-Detektors, weitere Eiskristalle während der Messung bilden. Die Absorption der Eiskristallite wird damit immer intensiver. Zu Beginn der Messung wird ein Hintergrundspektrum der Gasphase (einschließlich erster Eiskristallite) aufgezeichnet. Da die gemessenen Spektren immer mit dem Hintergrundspektrum verrechnet werden, ist es so möglich, dass die Absorptionsbande der Eiskristallite im Laufe der Messung intensiver wird. So erhält man den auf den ersten Blick unlogisch erscheinenden Umstand, dass im Laufe einer TG-IR Messung die Absorption von kristallinem Wasser in Gasphasen-IR-Spektren mit steigender Temperatur zunimmt. Dieser Effekt auf die IR-Spektren der Gasphasen lässt sich minimieren, indem man die Vorbereitung der Messung mit dem Auffüllen des flüssigen Stickstoffs beginnt. Somit ist bei der weiteren Messvorbereitung Zeit gegeben, dass sich ein Gleichgewicht zwischen kristallisiertem Wasser und der umgebenden Atmosphäre in der Apparatur einstellt. Die Absorptionsbanden des kristallisierten Wassers werden im Hintergrundspektrum mit aufgezeichnet und sind damit über den Zeitraum der Messung fast konstant.

2.3.3 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

(engl. DSC von “*Differential Scanning Calorimetry*”)

Diese Messmethode, die im Deutschen häufig, abgeleitet von ihrer englischen Bezeichnung, mit DSC-Analyse^[137] bezeichnet wird, ähnelt sehr der Differenzthermoanalyse, die mittels der Thermowaage durchgeführt werden kann. Bei einer DSC-Analyse erhält man als Messergebnis ebenfalls ein Thermogramm, mit dem endotherme und exotherme Prozesse analysiert werden können. Im Gegensatz zur Thermowaage werden bei Messungen mit der DSC-Apparatur keine Korundtiegel verwendet, sondern Tiegel aus dünnem Aluminium. Zusätzlich wird ein Tiegeldeckel (ebenfalls aus Aluminium) verwendet, mit dem mittels einer Presse der Tiegel verschlossen wird. Dadurch wird die Probe unter Luft eingeschlossen. Erwartet man eine Gasentwicklung wegen einer Reaktion der Probe, so kann man den Tiegeldeckel mit einem kleinen Loch versehen, damit sich kein Überdruck aufbaut. Im Gegensatz zur Thermowaage ist der Messraum der DSC-Apparatur nicht eva-

kuierbar, kann aber mit Stickstoff gespült werden. Weiterhin kann der Probenraum durch die Verwendung eines programmgesteuerten Dewargefäßes gekühlt werden, weshalb Messungen auch weit unterhalb der Raumtemperatur gestartet werden können. Die verwendbare Probenmasse ist im Vergleich zur Thermoanalyse geringer (2-4 mg), da die Empfindlichkeit der Methode höher ist und ein kleineres Volumen verwendet wird. Durch die Verwendung von Aluminium als Tiegelmaterial ist die Wärmeleitung zwar viel besser, jedoch ist die Höchstgrenze für Temperaturprogramme dadurch auf ca. 600 °C begrenzt. Als Referenz wird bei der Messung, wie bei der TG-DTA-Messung, ein leerer Tiegel verwendet. Bedingt durch das Material und den Aufbau der Messkammer, die eine sehr gute Wärmedämmung aufweist, kann der Temperaturunterschied sehr exakt gemessen werden. Aus diesem Grund ist das Messergebnis im Vergleich zum Thermogramm, das man mittels TG-DTA erhält, nicht nur genauer, es sind auch quantitative Auswertungen möglich. Bei exothermen und endothermen Prozessen können anhand des Thermogrammes Reaktionsenthalpien bestimmt werden.

2.4 Pulverdiffraktometrie^[143-149]

Anhand von Pulverdiffraktogrammen kann bestimmt werden, welche kristallographischen Phasen in einer Probe enthalten sind, während man mit Hilfe der Scherrer Gleichung die durchschnittliche Teilchengröße anhand der Reflexverbreiterung bestimmen kann. Zur Identifizierung der Phasen wurden Vergleiche mit Pulverdiffraktogrammen aus der ICDD-Datenbank (1998) der JCPDS (International Center for Diffraction Data) durchgeführt.

Besonders gut geeignet für die Berechnungen von durchschnittlichen Teilchengrößen sind Messdaten, wie man sie am Messtand B2 des Hamburger Synchrotron Strahlungslabores (HASYLAB) des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) in der Helmholtz-Gesellschaft erhält. Neben hoher Intensität erhält man Reflexe, die fast die Form einer idealen Gauss-Kurve haben, was für die Berechnungen der durchschnittlichen Teilchengröße besonders hilfreich ist.

Weiterhin standen zur Messung von Pulverdiffraktogrammen ein Siemens D5000 System und ein D8 Advance (Bruker Analytical X-Ray Systems) zur Verfügung. Beide Geräte arbeiten mit Cu-K_α-Strahlung und in Bragg-Brentano Geometrie.

2.5 Einkristallstrukturanalysen^[150]

Bei jeder kristallinen Probe, die anhand der vorliegenden Daten nicht zu einer bereits bekannten Verbindung/Struktur zugeordnet werden konnte, wurde eine Einkristallstrukturanalyse vorgenommen. Die Messungen an Einkristallen sowie die Bestimmung von Strukturen wurden von Mitarbeitern des Arbeitskreises Boese durchgeführt. Die zur Strukturermittlung verwendeten Datensätze wurden mit einem Einkristalldiffraktometer bestimmt, das über einen Siemens SMART CCD Flächendetektor verfügt. Zur Datenreduktion wurde die Software AXS SAINT 6.02A verwendet, während für die computergestützte Absorptionskorrektur das Programm Bruker AXS SADABS multiscan V2.03 verwendet wurde. Eine weitere empirische Absorptionskorrektur wurde nach [151] durchgeführt. Zur Strukturlösung und deren Verfeinerung wurde das Programm Bruker AXS SHELXTL Vers. 6.12 verwendet. Zur Darstellung der ermittelten Strukturen wurde das Programm Mercury 1.4.1 verwendet.

2.6 Elementaranalyse und Atomabsorptionsspektroskopie (CHN-Analyse und AAS)

Zur Charakterisierung und Bestimmung der Zusammensetzung der hergestellten Precursoren, sowie zur Kontrolle auf Verunreinigungen wurden die folgenden Methoden verwendet:

Der Probengehalt an Kupfer, Zink, Kalium und Natrium wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Hier wurde ein Gerät des Typs Thermo Electron Cooperation MS verwendet.

Mittels Verbrennungsanalyse wurde der Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel bestimmt. Es wurde ein EA1110 der Firma CE Instruments verwendet.

2.7 Katalytische Tests

Die wichtigste Charakterisierung von Katalysatoren ist die Messung der katalytischen Aktivität in Bezug auf einen technischen Referenzkatalysator. Hier sei daran erinnert, dass der eigentliche Modellkatalysator Cu/ZnO erst im Reaktor unter Synthesebedingungen entsteht.

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Max-Planck-Institut (MPI) für Kohlenforschung in Mülheim wurden Oxidproben auf die katalytische Aktivität bezüglich der Synthese von Methanol getestet. Die Messungen wurden von Mitarbeitern des

MPI an einem Multireaktor^[56] (Abb. 5) vorgenommen, der es ermöglicht, 49 Proben gleichzeitig zu testen. Allerdings werden in der Regel mehrere Plätze für Referenzproben verwendet, um die Reproduzierbarkeit des Gerätes zu überprüfen. Die Aktivität der Proben wurde in Bezug auf einen ternären technischen Katalysator gemessen, dessen Produktivität auf einen Aktivitätswert von 100 % gesetzt wurde. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich an binären Präkatalysatoren (CuO/ZnO) gearbeitet wurde, waren keine hohen Aktivitäten im Vergleich zum Referenzkatalysator (ICI Katalco 51-8) zu erwarten, da das binäre System empirisch nur etwa 60-70 % Aktivität in Bezug auf den ternären Referenzkatalysator erreicht.

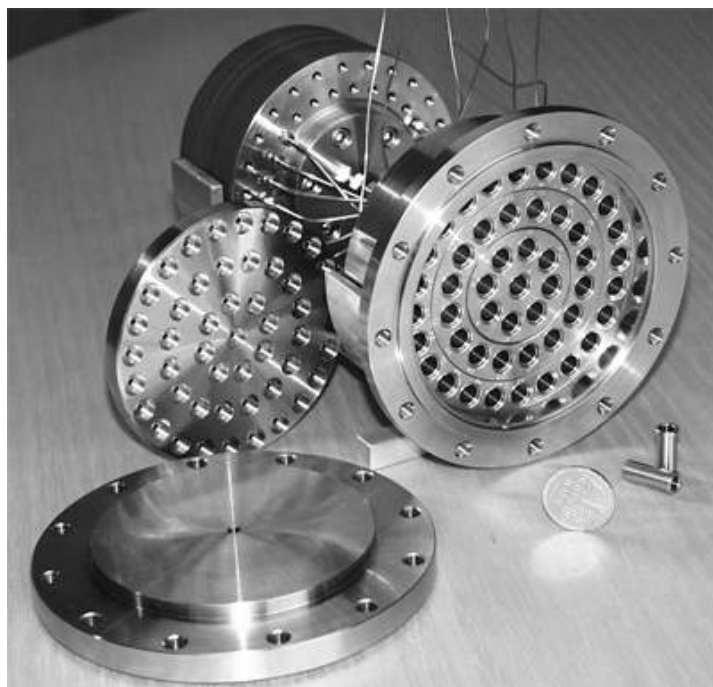


Abb. 5: Aufbau des 49fach-Multireaktors, der für katalytische Tests verwendet wurde (zum Größenvergleich ist rechts eine 1 DM Münze zu sehen)

Für Messungen der Aktivität wurden ca. 100 mg der Oxidproben mit 200 mg Quarz verdünnt. Die Proben wurden dann mittels eines rostfreien Stahleinsatzes, dessen Boden durch eine rostfreie Sintermetall-Fritte verschlossen war, in dem Probenträger (Abb. 5) positioniert. Vor den katalytischen Tests wurden die Proben bei 245 °C mit einem H₂/N₂-Gemisch reduziert, wobei nach einer Prozedur vorgegangen wurde, die von ICI für den Referenzkatalysator ICI Katalco 51-8 zur Verfügung gestellt wurde. Die Proben wurden anschließend für drei Stunden den Synthesebedingungen (45 bar, 245 °C, Analytik-Gasfluss 20 ml min⁻¹) ausgesetzt. Das verwendete Synthesegas beinhaltete 70 Vol.% H₂, 24 Vol.% CO und 6 Vol.% CO₂. Zur Analyse der Gasflusses wurde ein Doppel-Gaschromatographen-System (HP GC 6890) verwendet,

das mit Methanizer Flammenionisationsdetektoren ausgestattet war. Die Trennung der Oxo-Produkte (CH_3OH , HCOOCH_3 , H_3COOCH_3 und $\text{H}_5\text{C}_2\text{OH}$) wurde mittels einer SuppelcoWAX 0,53 mm Säule vorgenommen, während CO , CO_2 und CH_4 mittels einer Carboxen 1006 Säule getrennt wurden. Alle gemessenen Produktivitäten wurden mit der Produktivität des Referenzkatalysator verrechnet, der unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Methanol-Produktivität von $40 \text{ mol kg}^{-1}\text{h}^{-1}$ aufweist.

2.8 Messung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Neben der Messung der katalytischen Aktivität ist die Messung der spezifischen Oberfläche eine wichtige Kenngröße in der Katalysatorforschung. Sie wird häufig als Vorprobe verwendet, da grundsätzlich davon ausgegangen werden kann, dass für eine gute katalytische Aktivität auch eine hohe Oberfläche vorhanden sein muss. Jedoch ist mit hoher Probenoberfläche nicht zwingend eine katalytische Aktivität vorhanden. BET ist eine Abkürzung, die aus den Namen Brunauer, Emmett und Teller abgeleitet ist. Diese drei Wissenschaftler haben eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche entwickelt, die auf der Adsorption und Desorption von Stickstoff an der Oberfläche der Probe beruht. In einem bestimmten Druckbereich sind die Druckveränderungen, die durch die Adsorption und Desorption hervorgerufen werden, proportional zur spezifischen Oberfläche, womit eine quantitative Auswertung möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben am Institut für technische Chemie der Universität Bochum untersucht. Die Messungen wurden mit einem Quantachrome Autosorb-1 C vorgenommen.

2.9 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) und Messung der spezifischen Cu-Oberfläche mittels Reaktionsfront-Chromatographie (RFC)

Bei einer TPR-Messung werden Oxidproben mit einem H_2/Ar Gemisch reduziert (ZnO wird nicht reduziert). Durch eine solche Messung kann bei CuO/ZnO Oxidgemischen der Gehalt an reduzierbarem CuO über den Verbrauch an Wasserstoff bestimmt werden. Weiterhin wird ein Reduktionsprofil der Probe erhalten. Die maximale mögliche Temperatur bei einer TPR-Messung beträgt $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Messung der spezifischen Kupfer-Oberfläche mittels RFC^[152] kann nur an Proben vorgenommen werden, die metallisches Kupfer enthalten. Aus diesem Grund wird diese Messung meistens im Anschluss an eine TPR-Messung durchgeführt. Die Probe wird dabei mit einem Gasgemisch aus Argon und N_2O umgesetzt. Bei der

Messung reagiert das N_2O mit der Kupferoberfläche und oxidiert diese zu CuO , während es selbst zu N_2 reduziert wird. Der Gasstrom, der den Probenraum verlässt wird auf den Gehalt von N_2O und N_2 hin analysiert. Solange noch freie Kupferoberfläche vorhanden ist, erhält man nur ein Signal für N_2 . Ist die Kupfer-Oberfläche verbraucht, so erhält man zusätzlich ein Signal für N_2O , während das Signal für N_2 kleiner wird. Nachfolgend kehrt sich die Situation um. Für N_2 wird kein Signal mehr registriert, sondern nur noch für N_2O . Die Reaktionsfront des N_2O ist damit zum Analysator durchgedrungen. Über das Integral des entstandenen N_2 (oder die Menge des verbrauchten N_2O) lässt sich die spezifische Kupfer-Oberfläche quantitativ ermitteln. Die Messung der spezifischen Kupfer-Oberfläche ist besonders wichtig für die Charakterisierung von Katalysatoren, da die Aktivität von Katalysatoren, wie bereits erwähnt, linear proportional zur spezifischen Kupfer-Oberfläche ist. Beide Methoden standen ebenfalls am Institut für Technische Chemie der Universität Bochum zur Verfügung. Das Gerät, mit dem diese Messungen vorgenommen wurden, ist ein Eigenbau des erwähnten Institutes.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Thermolysen von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$

Die ersten Thermolyseversuche von Dimetalcyaniden wurden mit der polymeren Koordinationsverbindung $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ durchgeführt. Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Frau Dr. Yanzhi Guo durchgeführt. Die Verbindung wurde aus wässriger Lösung durch Fällung gemäß



hergestellt. Nach Lufttrocknung bei Raumtemperatur wurde das Produkt in Form des Dihydrates erhalten. Die Elementaranalyse ergab folgende massenprozentuale Anteile (Anteile berechnet für Dihydrat): 22,6 % C (22,8 %), 3,5 % H (4,2 %) und 8,6 % N (8,8 %). Nach längerer Trocknungszeit erhält man veränderte Analysenwerte, die darauf schließen lassen, dass das Kristallwasser auch durch längere Trocknung an Luft komplett entfernt werden kann (berechnet für Anhydrat): 23,8 % C (23,7 %), 3,9 % H (3,9 %) und 8,9 % N (9,2 %). Die Struktur der Verbindung wurde bereits in einer früheren Arbeit durch eine Einkristallstrukturanalyse ermittelt^[153].

Die Thermolyseprozesse unter Stickstoff und Sauerstoff wurden mit Hilfe der TG-IR-Kopplung untersucht. Weiterhin wurden Thermolysen der Verbindung unter Lufteinfluss durchgeführt. Das Reduktionsverhalten der erhaltenen Oxide unter Einwirkung von Formiergas wurde ebenfalls untersucht.

3.1.1 Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ in Stickstoff-Atmosphäre

TG-IR Experiment (5 K min^{-1})

Nach den vorliegenden Daten aus der TG-IR-Messung (s.u.) kann davon ausgegangen werden, dass der Thermolyseprozess unter Stickstoffatmosphäre über die Abspaltung einer Organozinnverbindung (Beginn ca. 210 °C) verläuft. Der thermogravimetrischen Messkurve (Abb. 6) ist zu entnehmen, dass mehrere ineinander übergehende Thermolyseschritte zwischen ca. 210 °C und 460 °C stattfinden, da keine ausgeprägten Stufen zu erkennen sind.

Besonders die Tatsache, dass die Restmasse des Rückstandes mit 48,39 % geringer ist als die Summe der reinen Metalle (63,1 %), spricht dafür, dass eine Organozinnverbindung während der Zersetzung abgespalten wird.

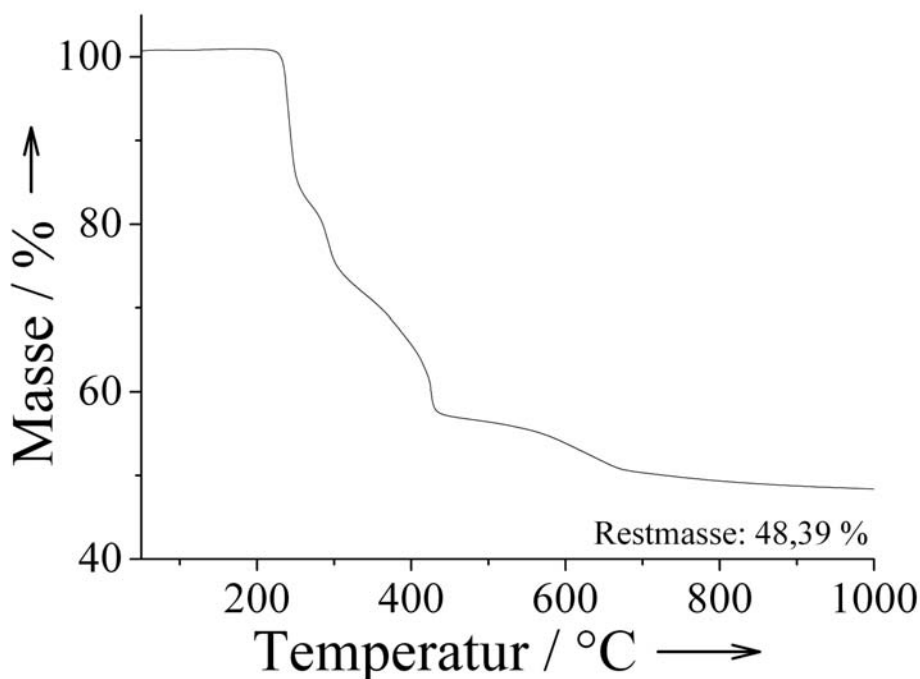


Abb. 6: Thermogravimetrische Messkurve, die bei der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Stickstoff erhalten wurde ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

Aus dem Thermogramm (Abb. 7) sind ebenfalls zwei Thermolyseschritte ersichtlich. Die Grundlinie des Thermogrammes verläuft annähernd diagonal. Die Reaktion des ersten Thermolyseprozesses beginnt moderat endotherm und fällt mit steigender Temperatur zur Grundlinie hin ab. Bei einer Temperatur von ca. 420 °C beginnt der zweite Thermolyseschritt moderat exotherm. Das Signal bleibt nachfolgend relativ gleichmäßig unterhalb der Grundlinie.

Aus der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 8) sind drei Maxima im Temperaturbereich von 200 °C bis 500 °C ersichtlich. Zur Analyse der ausgetretenen Substanzen wurden mehrere IR-Spektren aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der *in-situ* aufgezeichneten Gasphasen IR-Spektren (Abb. 9) extrahiert. Die zugehörigen Temperaturen wurden anhand der Maxima, die in der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 8) auftreten, bestimmt.

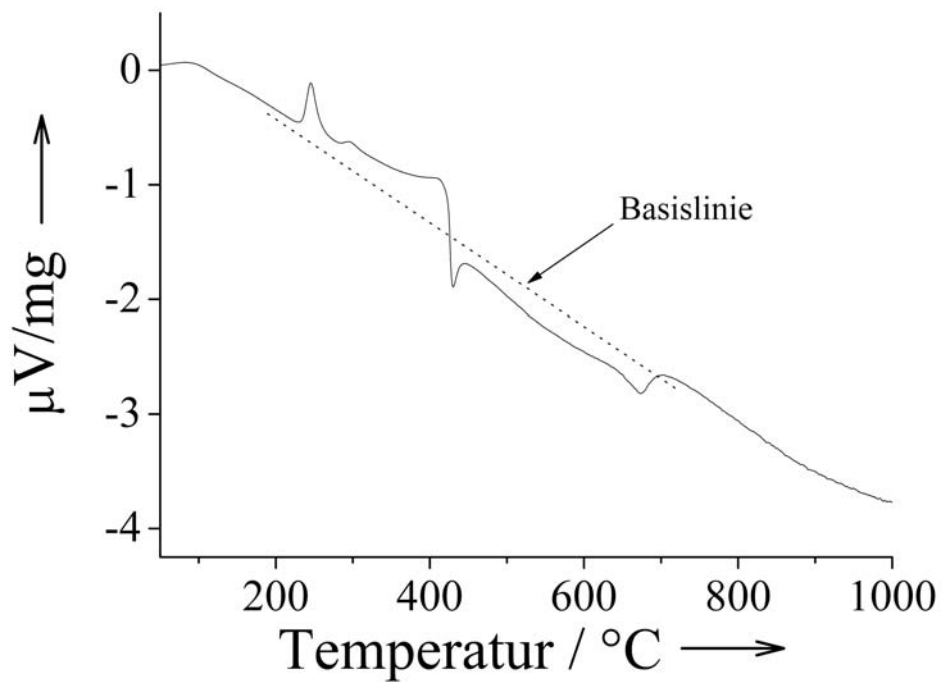


Abb. 7: Thermogramm, das bei der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Stickstoff erhalten wurde.

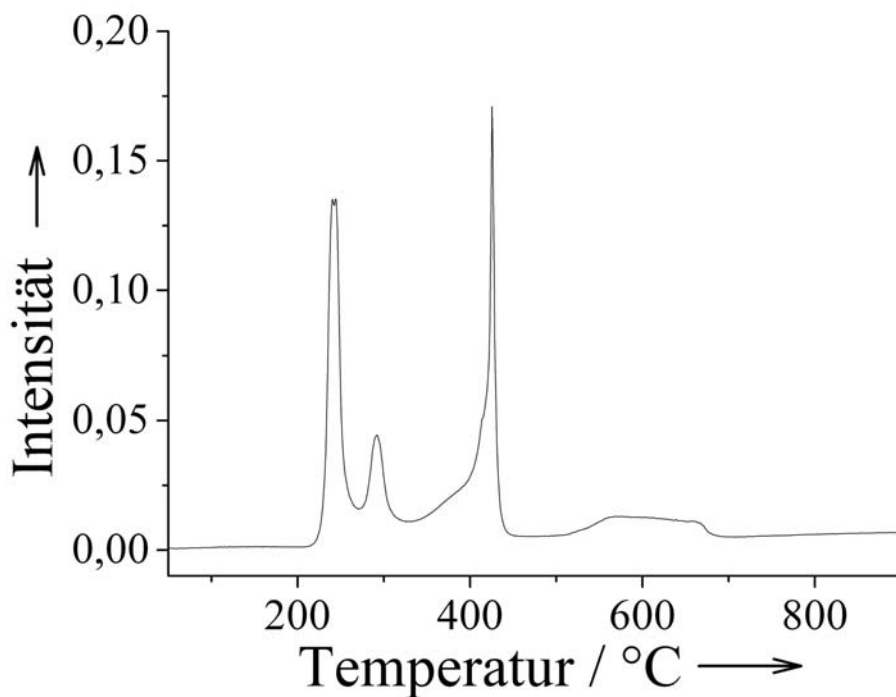


Abb. 8: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Stickstoff.

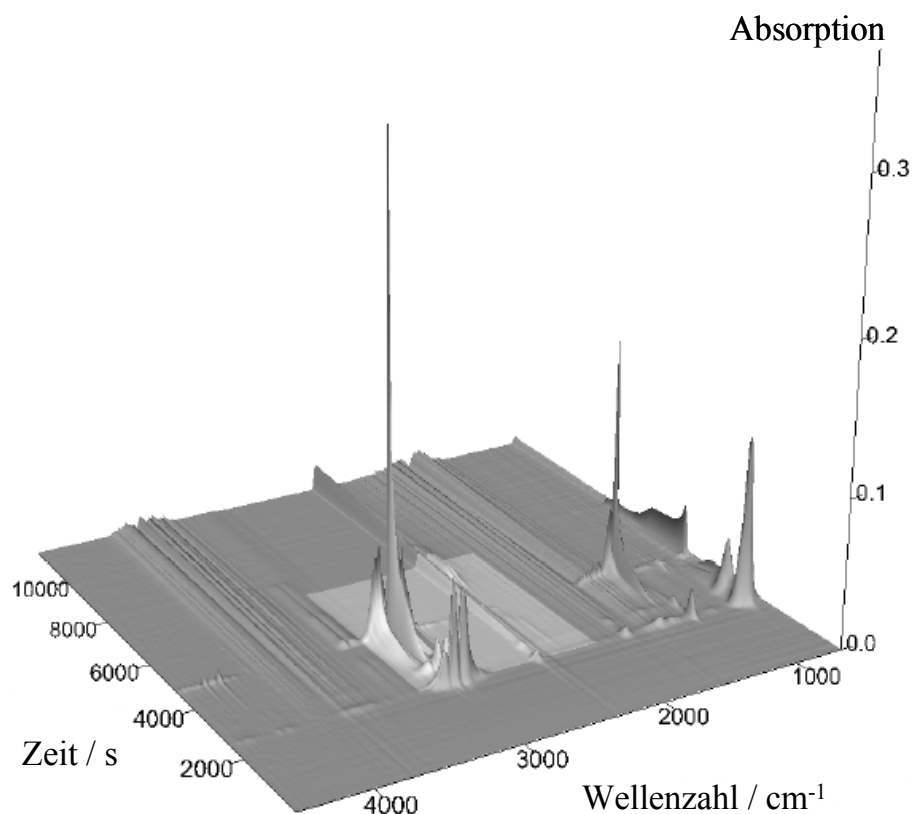


Abb. 9: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die bei der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Stickstoff erfasst wurden.

Die extrahierten IR-Spektren geben die Zusammensetzungen der Gasphasen bei Probertemperaturen von 246, 291 und 428 °C wieder. Die in den IR-Spektren (Abb. 10) beobachteten Absorptionsbanden bei 2920 cm^{-1} und 2985 cm^{-1} können C-H Bindungen zugeordnet werden während die Absorptionsbanden bei 2324 cm^{-1} und 2360 cm^{-1} eine C-N Bindung nachweisen. Die kammförmigen Absorptionsbanden im IR-Spektrum der Gasphase bei 428 °C (Abb. 11) können ebenfalls einer C-H Bindung zugeordnet werden.

Dem Molekül Dicyan, $(\text{CN})_2$, werden nach der NIST-Datenbank^[142] Absorptionsbanden bei 2117 , 2298 , 2541 und 2659 cm^{-1} zugeordnet, sodass dessen Anwesenheit ausgeschlossen werden kann. Die Spektren der Gasphasen bei 246 und 291 °C sind nahezu identisch.

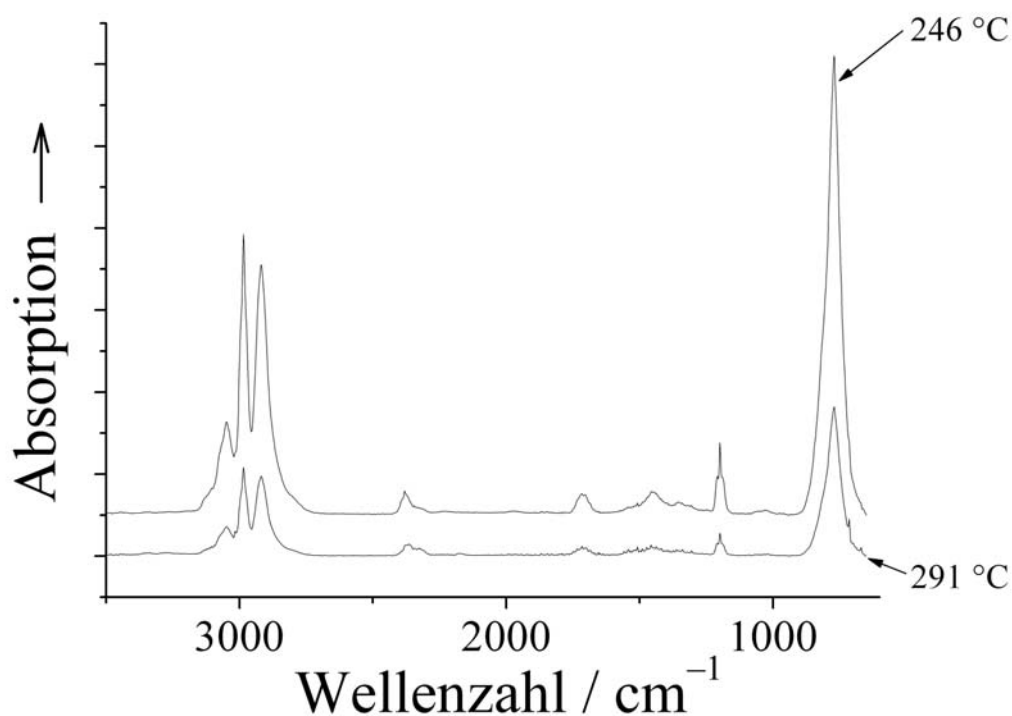


Abb. 10: Gasphasen IR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$ bei Temperaturen von 246 °C und 291 °C.

Im Spektrum der Gasphase bei 428 °C sind ausschließlich Absorptionsbanden vorhanden, die C-H Bindungen, z.B. aus Methylgruppen, zugeordnet werden können. Daraus folgt der Schluss, dass bei der Thermolyse der Verbindung unter Stickstoffatmosphäre zwei verschiedene Verbindungen abgespalten werden. Die Spektren bei Temperaturen von 246 und 291 °C lassen sich am ehesten der Verbindung Trimethylzinncyanid zuordnen, da mit dieser Zuordnung neben den nachgewiesenen Gruppen auch der Gewichtsverlust (dessen größter Teil durch den Verlust von Metall entsteht) am besten erklärt werden kann.

Im Spektrum der Gasphase bei 428 °C ist keine Bande zu erkennen, die sich einer C-N-Bindung zuordnen ließe. Daher muss es sich um ein Alkan handeln, das abgespalten wird. Bei den schwachen Banden um 2300 cm^{-1} handelt es sich um CO_2 , das bei fast allen Messungen im Untergrund vorhanden ist. Der Vergleich mit dem Referenzspektrum aus der NIST-Datenbank (Abb. 12) führt zu dem Schluss, dass es sich bei der abgespaltenen Substanz um Methan handelt.

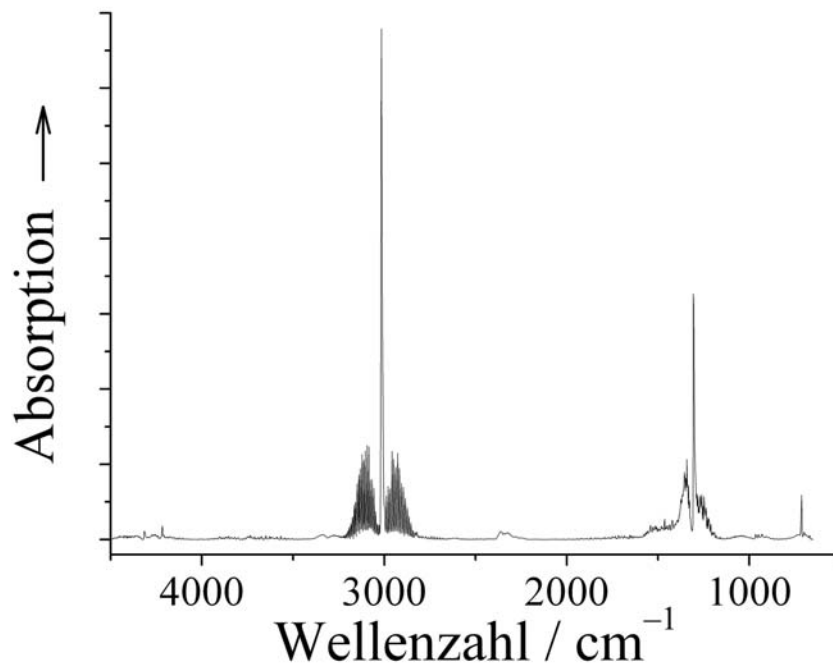


Abb. 11: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 428 °C (Methan)

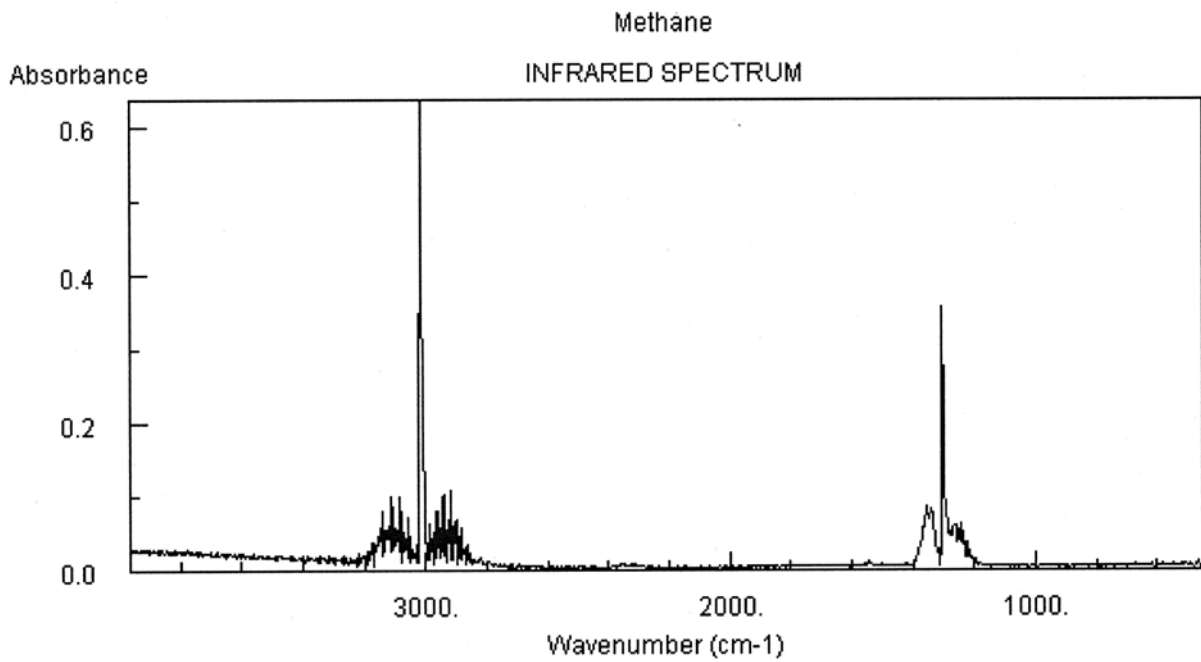


Abb. 12: Referenz-Gasphasen-IR-Spektrum von Methan^[142]

Dieses Ergebnis ist zwar etwas verwunderlich, da die Bildung von Ethan aus zwei Methylgruppen günstiger erscheint. Die Bildung von Methan ist durch Reaktion von zwei Methylgruppen aus der Trimethylzinngruppierung erklärbar. Anhand der vorliegenden Daten kann allerdings kein Mechanismus für die Bildung von Methan erstellt werden.

Die ermittelte Restmasse ist mit 48,39 % größer als die theoretische Restmasse von 41,5 %, die gemäß der Zusammensetzung der Verbindung Ru_3Sn_7 berechnet wurde. Dies kann dadurch erklärt werden, dass trotz der Abspaltung von Trimethylzinncyanid im Rückstand immer noch ein Überschuss an Zinn vorhanden sein kann, da im Precursor ein sehr großer Überschuss ($\text{Sn}:\text{Ru} = 4:1$) vorhanden war.

Zersetzung im Röhrenofen

Die Thermolyse unter Stickstoff wurde nach der thermogravimetrischen Messung eingehender durch Experimente untersucht, bei denen Proben des Precursors bei Temperaturen von 200, 400, 600, 800 und 1000 °C für 30 Minuten (nach Aufheizen auf die entsprechende Thermolysetemperatur) unter Durchfluss von Stickstoff zersetzt wurden. Die Proben wurden bei diesen Experimenten vor Aufheizen des Röhrenofens in einem von Stickstoff durchströmten Quarzglasrohr positioniert. Die Thermolyseprodukte wurden mittels Elementaranalyse und Pulverdiffraktometrie untersucht.

Dabei konnte festgestellt werden, dass die vollständige Thermolyse der Verbindung bei dieser kurzen Temperdauer ab einer Temperatur von 600 °C erreicht werden kann. Die Kristallinität ist bei dieser Temperatur jedoch sehr gering, was anhand einer Reflexverbreiterung ersichtlich ist. Die in den erhaltenen Pulverdiffraktogrammen (Abb. 13) beobachteten Reflexe der Proben, die bei 800 °C und 1000 °C thermolysiert wurden, konnten eindeutig der Verbindung Ru_3Sn_7 ^[154-156] zugeordnet werden.

Bei der klassischen Darstellungsmethode der Verbindung müssen die Metallpulver vermischt werden und unter Inertgasbedingungen oder Vakuum auf Temperaturen von über 1100 °C erhitzt werden. Wie Abb. 15 (s.u.) zeigt, können kristalline Proben dieser Verbindung auch bei einer Temperatur von nur 600 °C hergestellt werden.

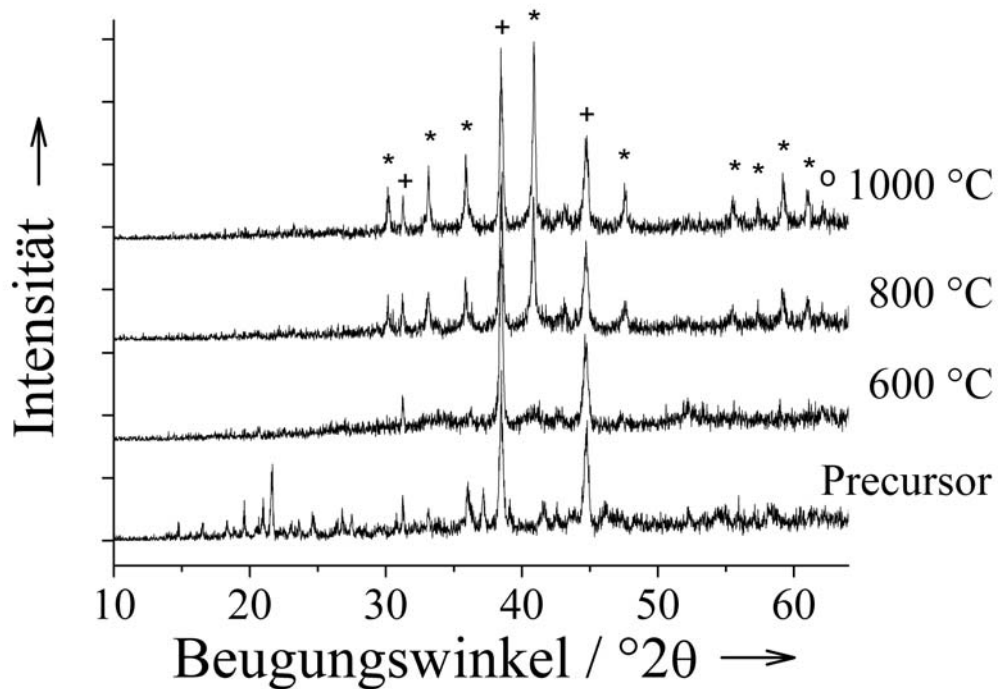


Abb. 13: Pulverdiffraktogramme der Reaktionprodukte, die durch Thermolyse unter Stickstoff erhalten wurden. Die Reflexe konnten Ru_3Sn_7 (*) und Sn (o) zugeordnet werden. Die identischen Reflexe in den vier Diffraktogrammen (+) wurden durch den Probenträger erzeugt, der aus Aluminium gefertigt war.

Die Morphologie der Precursorverbindung und der erhaltenen Thermolyseprodukte wurden elektronenmikroskopisch untersucht (Abb. 14a und 14b).

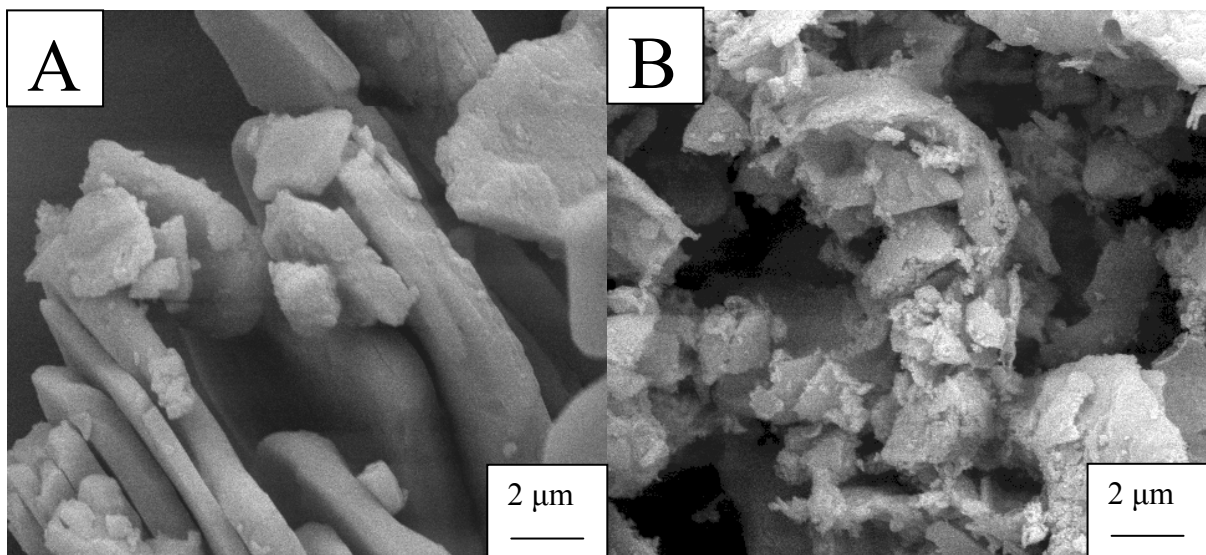


Abb. 14a: REM-Bilder von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ (A) sowie des Thermolyseproduktes, das durch Zersetzung in Stickstoff bei 600 °C (B) mit einer Temperdauer von 30 Minuten erhalten wurden.

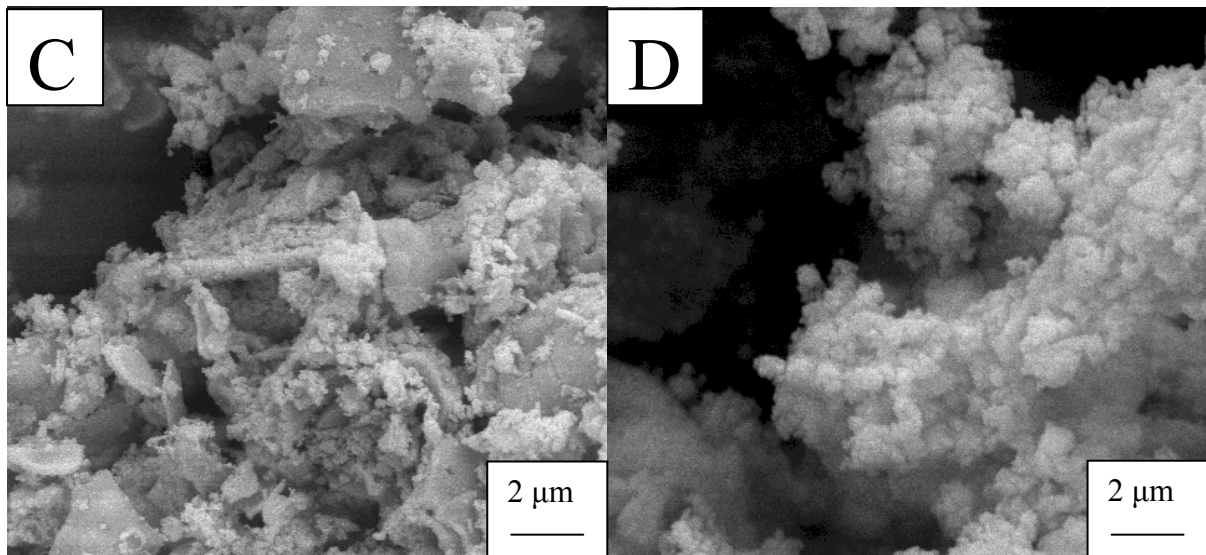


Abb. 14b: REM-Bilder der Thermolyseprodukte, die durch Zersetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ in Stickstoff bei 800 °C (C) und 1000 °C (D) mit einer Temperdauer von 30 Minuten erhalten wurden.

Die Kristallinität der Reaktionsprodukte ist zum einen von der Zersetzungstemperatur, zum anderen aber auch von der Temperdauer abhängig. Bei Thermolyseexperimenten mit einer längeren Temperdauer von 4,5 Stunden (ohne die Zeit für das Aufheizen und Abkühlen gerechnet) konnte eine frühere Kristallisation der intermetallischen Verbindung festgestellt werden (Abb. 15), während sich bei einer Temperatur von 1000 °C eine bisher unbekannte Phase bildete (Abb. 16).

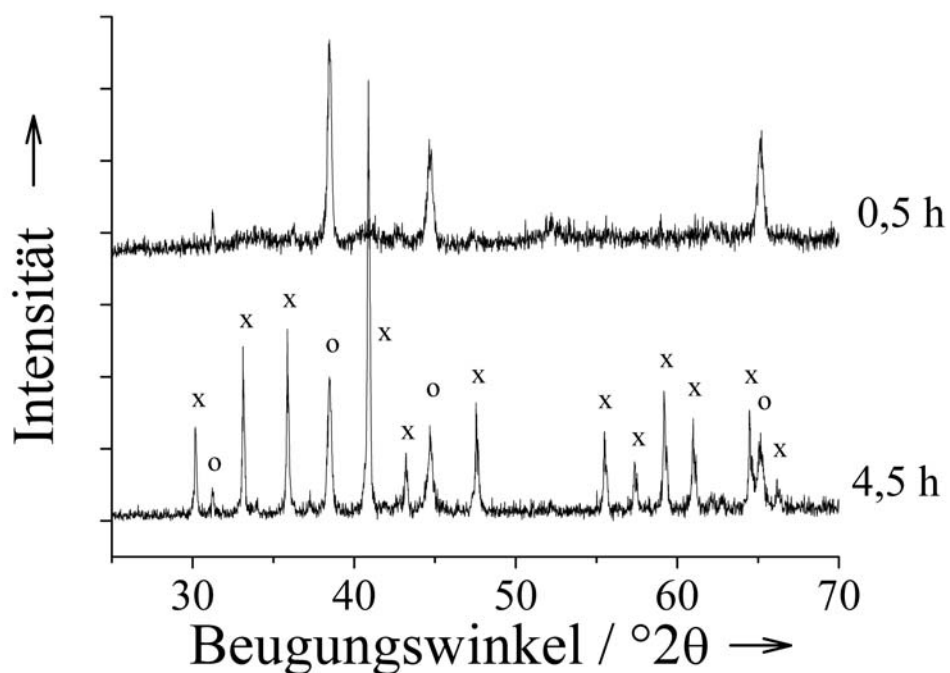


Abb. 15: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Produkten, die beide durch Thermolyse des Precursors bei 600°C erhalten wurden. x= Ru_3Sn_7 , o= Al (Probenträger)

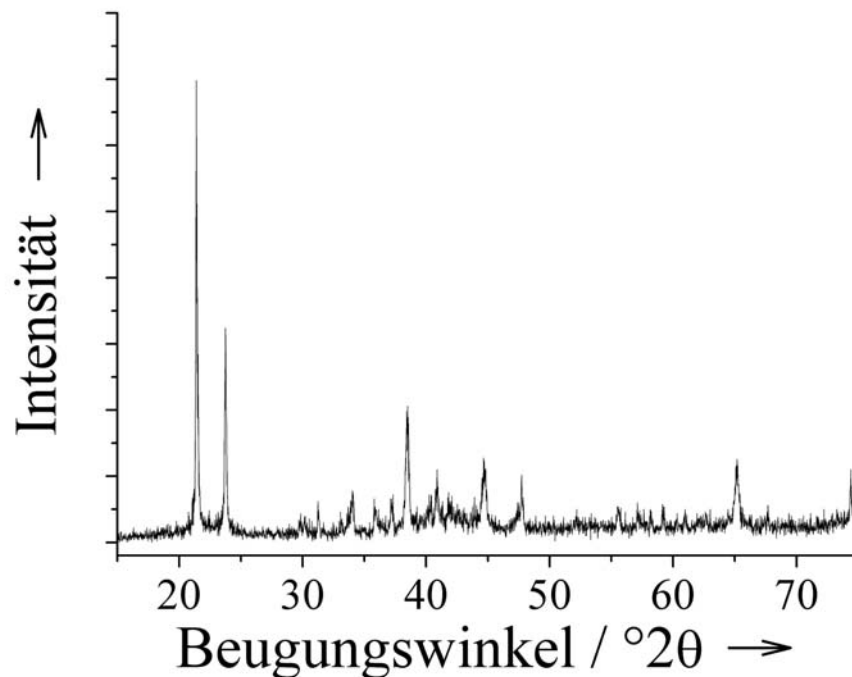


Abb. 16: Pulverdiffraktogramm der unbekannt Phase, die durch längeres Tempern (4,5 h) bei 1000°C entstanden ist.

Durch eine vergleichsweise extrem lange Temperprozedur konnte die Precursorverbindung auch unterhalb von 400 °C komplett zersetzt werden. Hierzu wurde der Precursor je zweimal für 24 h bei 230 °C und einmal für ca. 60 Stunden bei 300 °C in einem geringen Stickstofffluss erhitzt. Zwischen den Heizphasen wurden Proben für CHN-Analysen entnommen, um den Grad der Zersetzung zu bestimmen. Anhand der Analysen konnte festgestellt werden, dass der Precursor auch bei einer Temperatur von 230 °C schon zersetzt wurde, jedoch nur mit sehr geringem Umsatz. Aus diesem Grund wurde die Temperatur nach der zweiten Temperphase auf 300 °C erhöht. Nach der letzten Temperphase konnten nur noch Spuren von Kohlenstoff und Wasserstoff im Reaktionsprodukt nachgewiesen. Die Reflexe des erhaltenen Pulverdiffraktogrammes des Endproduktes (Abb. 17) können am ehesten SnO₂ zugeordnet werden. Weiterhin sind diese um 0,5 ° zu höheren 2θ-Werten verschoben.

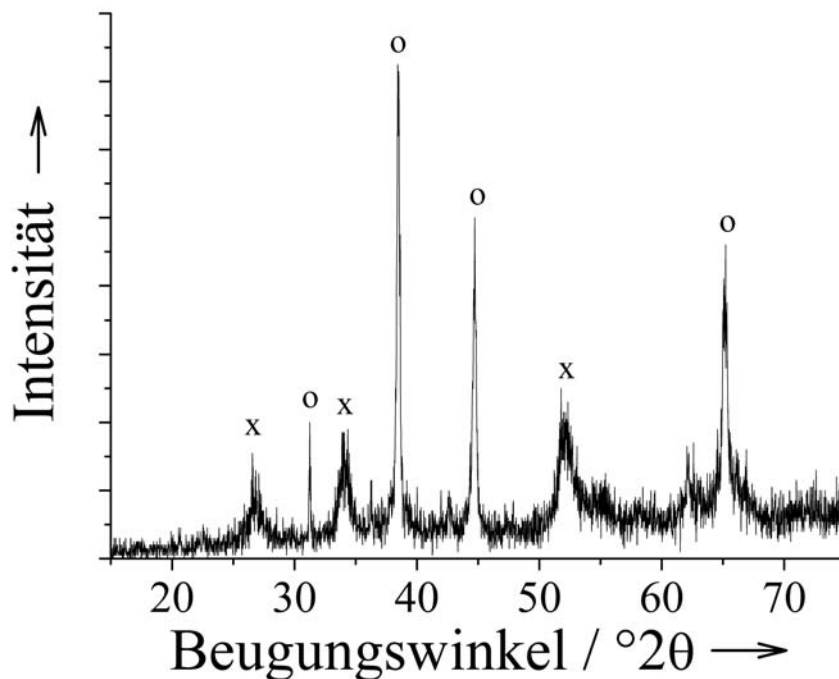


Abb. 17: Pulverdiffraktogramm der Probe, die durch die beschriebene sehr lange Temperprozedur (2 x 24 h bei 230 °C, 60 h bei 300 °C) hergestellt wurde x=SnO₂, o = Al (Probenträger).

Die Anwesenheit von Sauerstoff konnte bei dem Experiment nicht ausgeschlossen werden, da der zur Thermolyse verwendete Röhrenofen nicht an ein Pumpsystem angeschlossen war. Zudem wurde die Probe durch die Entnahme von kleinen Probenmengen (für Analysen) immer wieder der Luft ausgesetzt. Daher kann man die Bildung von SnO₂ durch die Reaktion des Precursors und der Reaktion der Zwischenprodukte mit dem Restsauerstoff zu Beginn der Heizphasen erklären. In welcher Form Ruthenium in dieser Probe vorliegt, konnte leider nicht bestimmt werden.

3.1.2 Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Sauerstoff / Lufteinfluss

TG-IR Experiment / (Sauerstoff bei 5 K min^{-1})

Die Zersetzung in oxidativer Atmosphäre wurde ebenfalls mit Hilfe der Thermogravimetrie-Infrarotspektroskopie Kopplung untersucht. Hierzu wurde die Probe bei einer Heizrate von 5 K min^{-1} auf 1000 °C erhitzt. In Anschluss an die Heizphase bis 1000 °C wurde die Temperatur für 4,5 h gehalten. Aus jedem der aus der Messung erhaltenen Graphen geht hervor, dass zwei Zersetzungsschritte auftreten. Dabei sollte quantitativ das dem Metallgehalt des Precursors entsprechende Oxidgemisch entstehen. Der Gesamtmassenverlust (Abb. 18) von 23,2 % stimmt sehr gut mit dem theoretisch berechneten Wert von 22,4 % überein, wenn man die Bildung des Oxidgemisches $4 \text{ SnO}_2/\text{RuO}_2$ zugrunde legt. Der Berechnung wurde das Dihydrat der Ausgangsverbindung zugrunde gelegt.

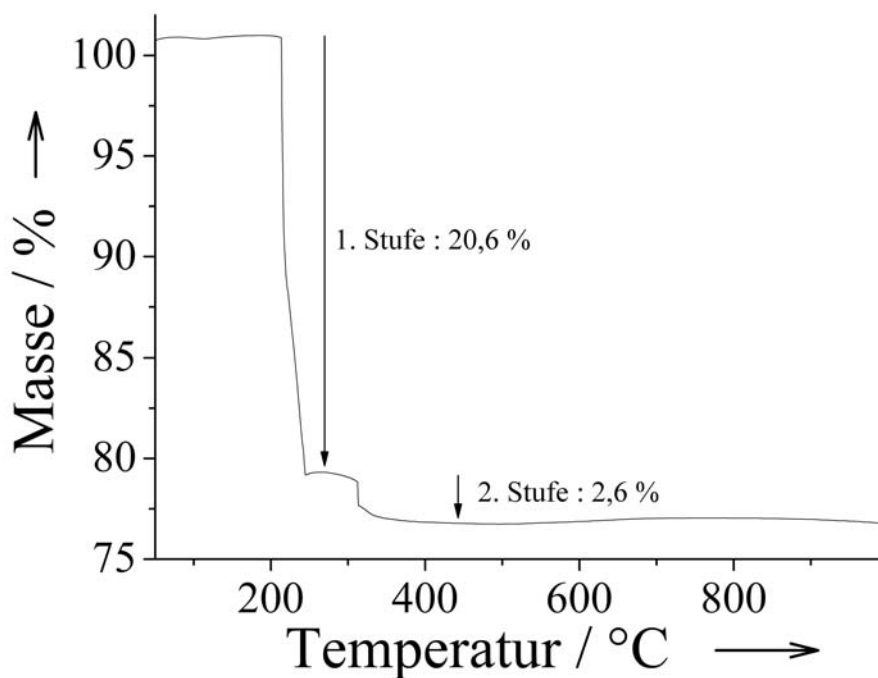


Abb. 18: Thermogravimetrische Messkurve von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

Das Thermogramm (Abb. 19) zeigt an, dass beide Schritte exotherm verlaufen.

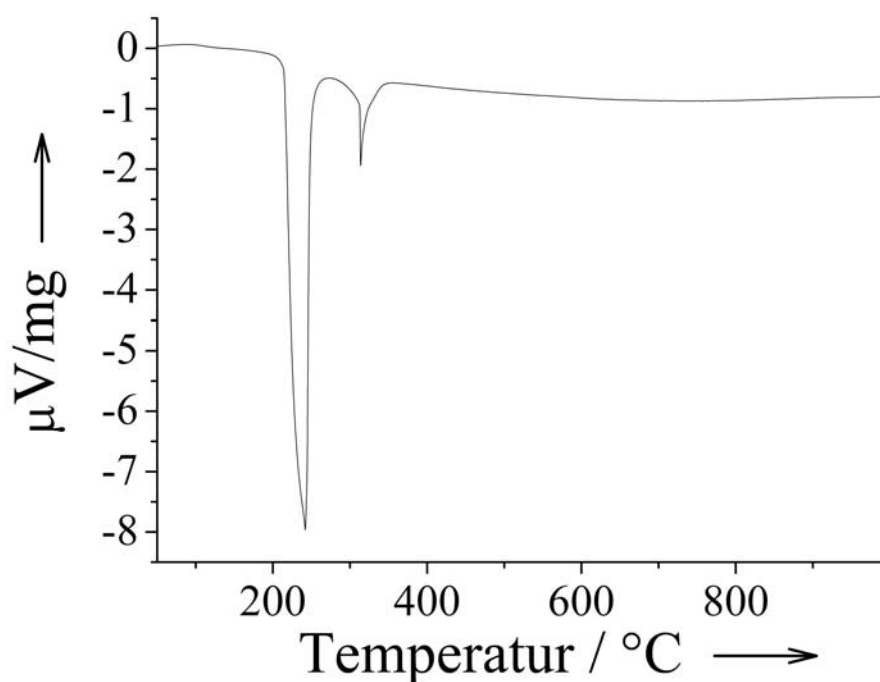


Abb. 19: Thermogramm von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Sauerstoff.

Die Spektren, die aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung (Abb. 20) der aufgezzeichneten Gasphasen-IR-Spektren extrahiert wurden (218 °C und 237 °C), bestätigen, dass während der Thermolyse ein Gasgemisch austritt. Die Temperaturen der Gasphasen wurden anhand der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 21) zugeordnet. Im ersten Zersetzungsschritt um ca. 210 °C entsteht ein Massenverlust von 18 %, während infrarotspektroskopisch (Abb. 22) Absorptionsbanden nachgewiesen werden können, die O-H Bindungen ($3735/1745 \text{ cm}^{-1}$), C-H-Bindungen (3016 cm^{-1}), C-N Bindungen (2343 cm^{-1}) und CO_2 ($2360/2312/671 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden konnten. Weiterhin sind die beiden Kämmen von Wasser zu erkennen. Es besteht die Möglichkeit, dass Acetonitril als Abgangsgruppe fungiert. Die Freisetzung von CO_2 kann sowohl durch Oxidation des Cyanides als auch durch die Oxidation von Methylgruppen der Trimethylzinn-Einheiten erklärt werden.

Vergleicht man die erhaltenen Gasphasen-IR-Spektren mit denen der Messung, die unter Stickstoff durchgeführt wurde, so muss man den Schluss ziehen, dass hier ebenfalls Methan (Vergleich von Abb. 12 mit Abb. 22 und 23) abgespalten wird. Der zweite Thermolyseschritt, der mit einem Massenverlust von 1,2 % einhergeht, kann der Oxidation von Kohlenstoffresten zugeschrieben werden, da ausschließlich Absorptionsbanden von CO_2 in den IR-Spektren auftreten.

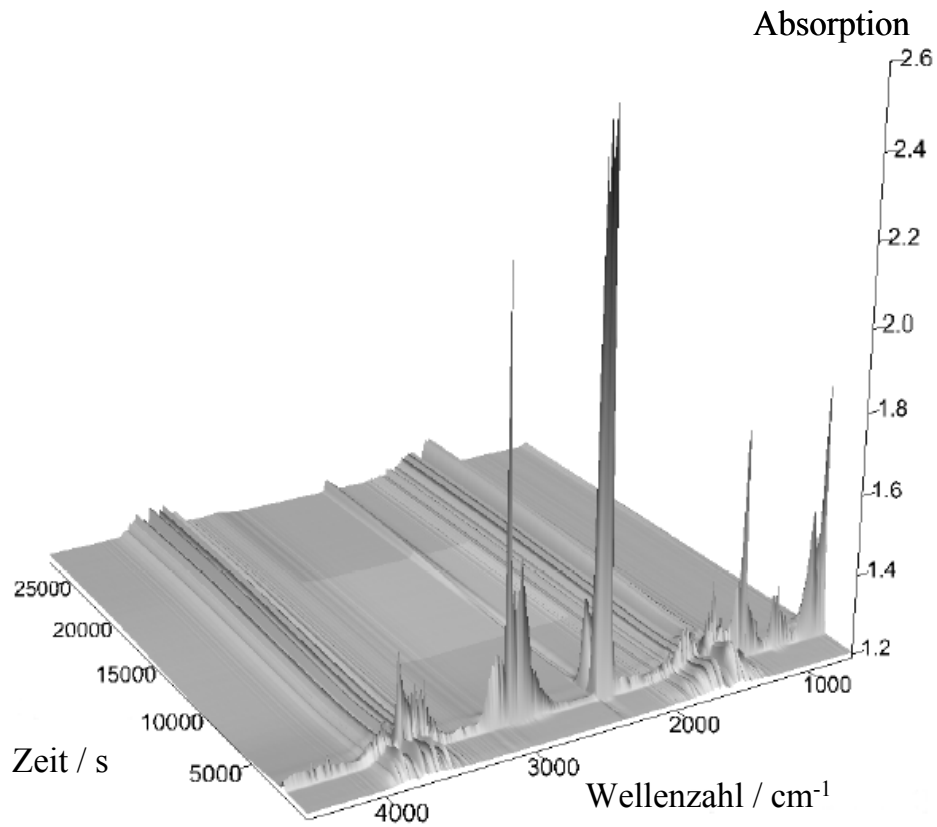


Abb. 20: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die bei der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Sauerstoff aufgezeichnet wurden.

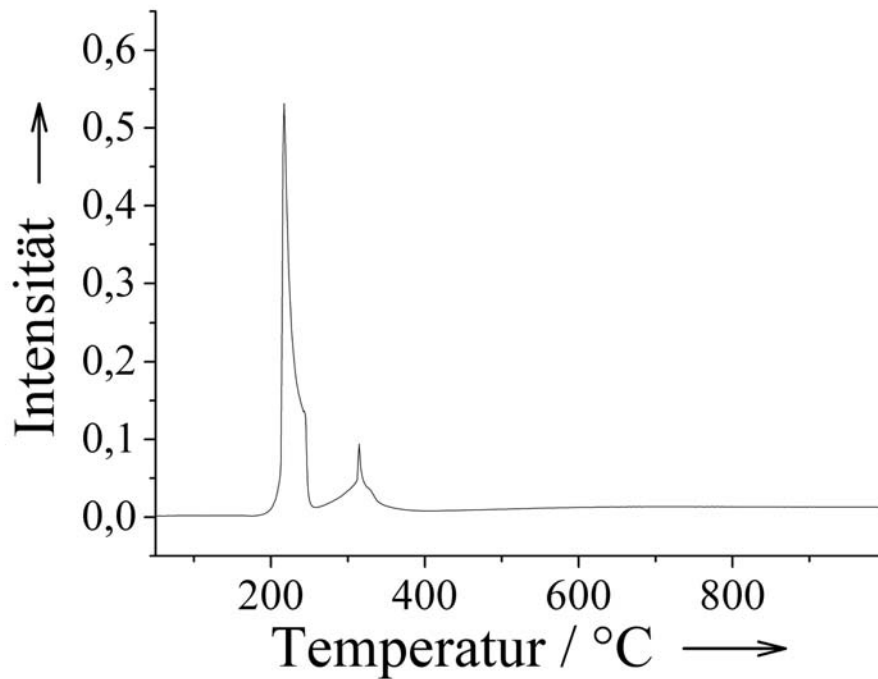


Abb. 21: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Sauerstoff.

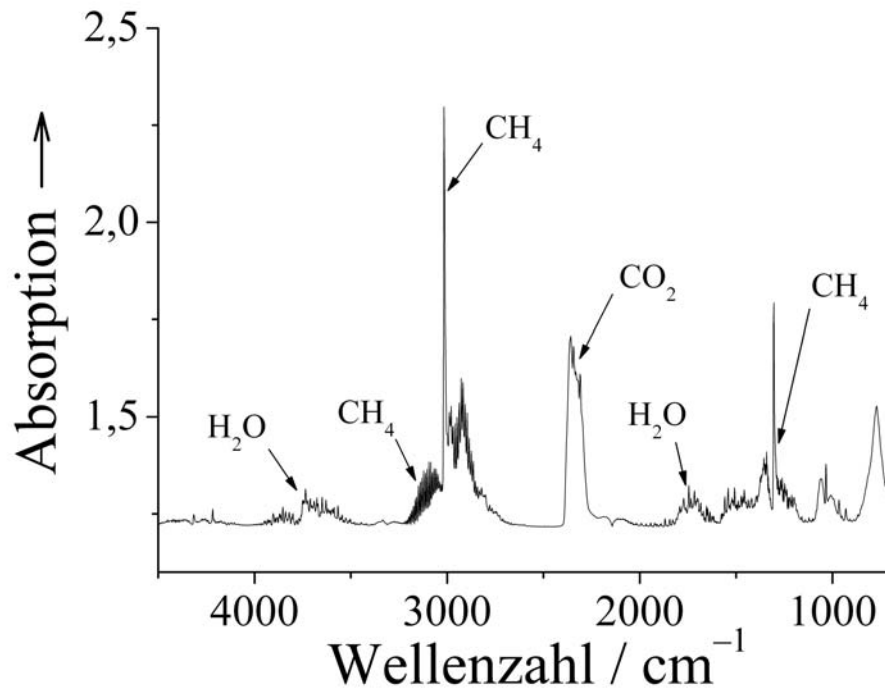


Abb. 22: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 218 °C.

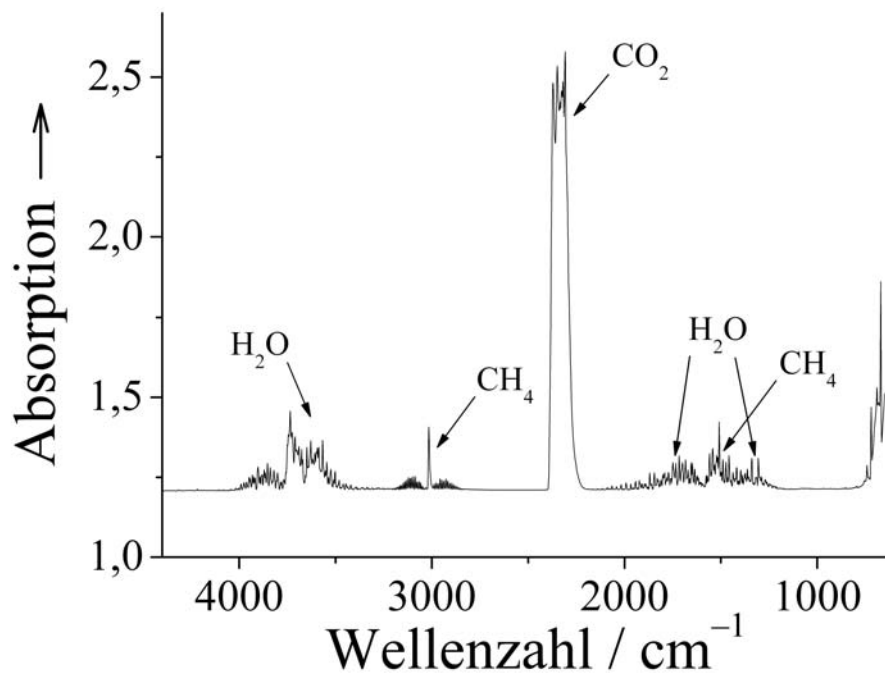


Abb. 23: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 237 °C (CO₂, H₂O und Methan).

Zersetzung in Luft im Röhrenofen (unter statischen Bedingungen)

Die Thermolyse des Precursors unter Einwirkung von Luft wurde bei verschiedenen Temperaturen von 230 °C (nahe dem Schmelzpunkt von Zinn) bis 1000 °C und einer Temperzeit von jeweils 4,5 Stunden (ohne die Zeit für das Aufheizen und Abkühlen des Ofens gerechnet) untersucht. Die Elementaranalysen der erhaltenen Proben zeigten, dass die Zersetzung des Precursors an Luft schon bei einer Temperatur von 450°C abgeschlossen ist. Die in den Pulverdiffraktogrammen (Abb. 24) beobachteten Reflexe konnten nicht zugeordnet werden, da sich eine größere Abweichung gegenüber der Literatur ergab. Es ist nur ein Set von Reflexen vorhanden, das weder eindeutig zu RuO_2 noch eindeutig zu SnO_2 zugeordnet werden kann. Die Lage der Reflexe kann jedoch durch die Bildung von Mischkristallen^[157] beider Oxide erklärt werden. Die Erklärung ist die naheliegendste, da beide Oxide in der gleichen Raumgruppe und mit ähnlichen Gitterparametern (SnO_2 mit $a = 4,7342 \text{ \AA}$ und $c = 3,1871$, RuO_2 mit $a = 4,4919 \text{ \AA}$ und $c = 3,1066 \text{ \AA}$) kristallisieren.

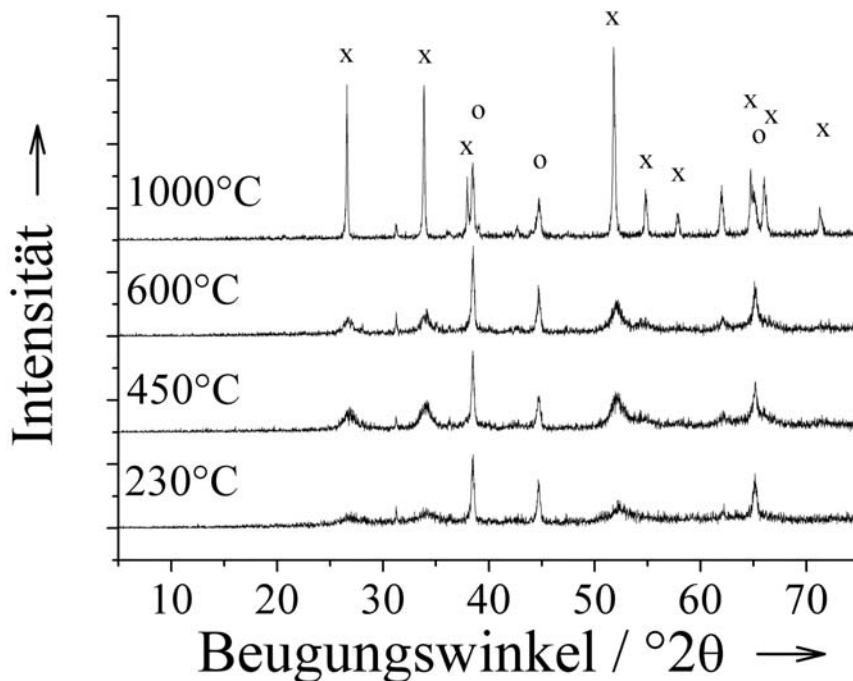


Abb. 24: Pulverdiffraktogramme der Oxidproben, die durch Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ unter Luft bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden. Reflexe, die mit o markiert sind, stammen vom Probenträger aus Aluminium.

Die Zusammensetzungen der Oxide, die durch Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ bei 230, 450 und 600 °C hergestellt wurden, wurde mit EDX-Analysen bestimmt und entspricht $\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$. Das Verhältnis der Metalle entspricht mit 1:4 genau

dem, das für Ru:Sn im Precursor vorhanden war. Damit ist davon auszugehen, dass unter oxidativen Bedingungen keine flüchtigen metallorganischen Verbindungen freigesetzt wurden. Bei der Probe, die bei einer Temperatur von 1000 °C thermolysiert wurde, ist ein abweichendes Ru:Sn-Verhältnis von ca. 1:99 bestimmt worden. Dies kann durch einen chemischen Transport erklärt werden. Durch Oxidation von RuO₂ mit Luftsauerstoff bildet sich flüchtiges RuO₄, wodurch unter den statischen Atmosphärenbedingungen bei der Thermolyse aufgrund eines entstehenden Konzentrationsgradienten ein chemischer Transport^[97] ausgelöst wird. Da hier immer wieder Sauerstoff nachgeliefert wird und der Probenraum nicht abgeschlossen ist, handelt es sich eher um eine Extraktion als um einen chemischen Transport. Bereits bei der Probe, die bei 600°C thermolysiert wurde, konnten vereinzelt auftretende Kristallite von RuO₄ (Abb. 27) auf der Oberfläche durch EDX-Analyse identifiziert werden. Zur weiteren Charakterisierung der Oxidproben wurde durch die Anwendung der Scherrer-Gleichung die Partikelgröße aus den Peakverbreiterungen der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen mathematisch bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die mittlere Partikelgröße mit steigender Thermolysetemperatur zunimmt. Mit 4-6 nm bei 230 °C, 7 nm bei 450 °C und 7-8 nm bei 600 °C sind die Partikel der Mischoxidkristalle recht klein. Bei höheren Thermolysetemperaturen neigen die Oxidpartikel zum Sintern, was anhand der mittleren Partikelgröße von 48 nm bei der Probe, die bei 1000°C (nur SnO₂) thermolysiert wurde, erkennbar ist. Die erwähnten EDX-Analysen wurden an den Proben, vorgenommen, die für die REM-Untersuchungen (Abb. 25 - Abb. 28) verwendet wurden.

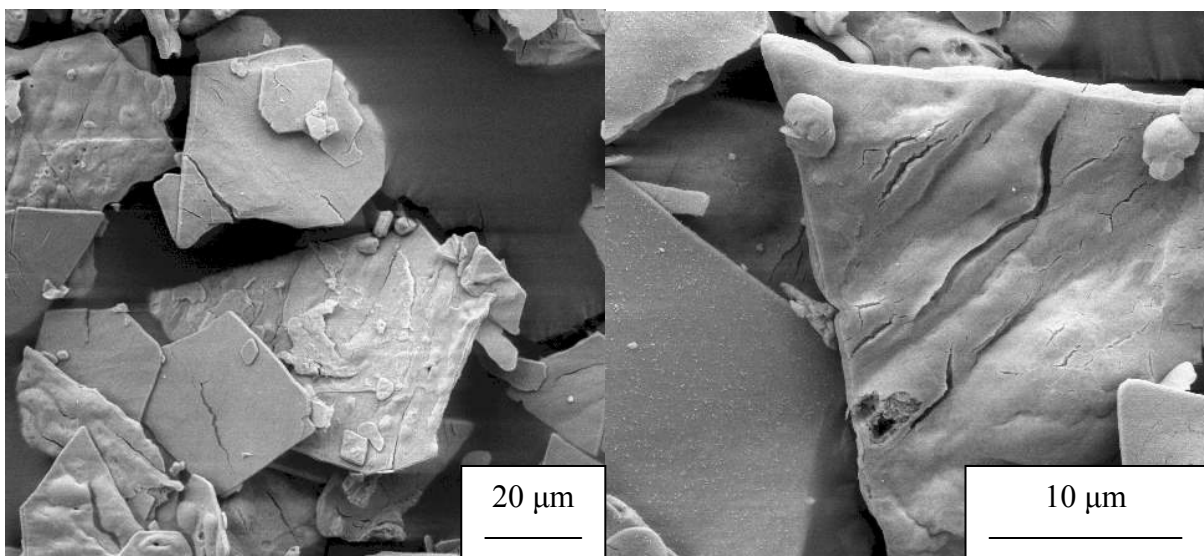


Abb. 25: REM Bilder der Oxidprobe, die durch Thermolyse des Precursors bei 230°C (Temperaturzeit 4,5 h) erhalten wurde.

Mit zunehmender Zersetzungstemperatur ist eine Veränderung der Morphologie zu beobachten. Durch die lange Thermolysezeit von 4,5 h wurde der Precursor schon bei einer Temperatur von 450 °C komplett zersetzt. Es konnten keine Rückstände von Kohlenstoff und Wasserstoff nachgewiesen werden. Allerdings sind hier keine diskreten Partikel zu erkennen, was auch aufgrund der geringen Größe (s.o.) erklärbar ist. Die Auflösung des Rasterelektronenmikroskops stößt hier an seine Grenzen. Während bei höherer Temperatur nicht nur die Größe der Partikel ansteigt, nimmt auch die Zahl der sichtbaren größeren Poren zu. BET-Messungen wurden aufgrund der geringen Probenmenge nicht durchgeführt. Anhand der REM-Bilder ist ebenfalls zu erkennen, dass vor allem durch die Entfernung von RuO₂ aus den Mischkristallen Poren entstanden sind. Jedenfalls ließen sich, wie die REM-Bilder zeigen, vor allem in den großen Blöcken, die aus vielen einzelnen verknüpften SnO₂-Kristalliten bestehen, Poren vorfinden.

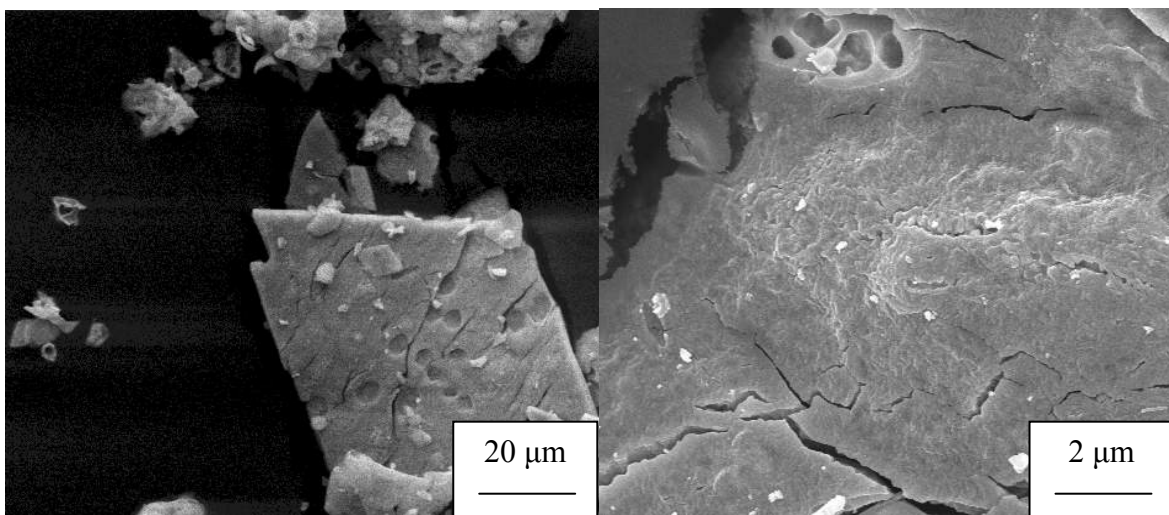


Abb. 26: REM-Bilder der Oxidprobe, die durch Thermolyse des Precursors bei 450 °C (Temperaturzeit 4,5 h) erhalten wurde.

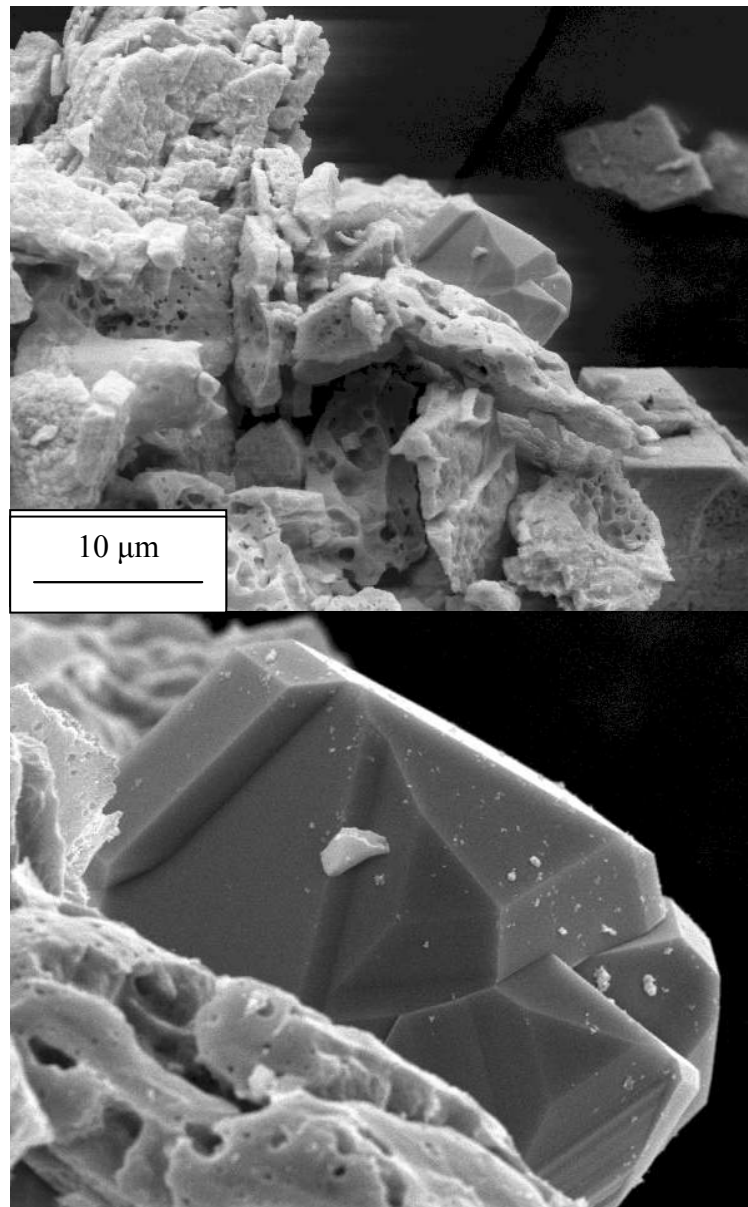


Abb. 27: REM-Bilder der Oxidprobe, die durch Thermolyse des Precursors bei 600 °C hergestellt wurde.

Ein Hinweis für die Entfernung von RuO_2 (in Form von RuO_4) aus dem Probenmaterial findet sich auch in der TG-Messung, die unter Sauerstoff durchgeführt wurde, wieder (Abb. 18). Ab einer Temperatur von ca. 900 °C ist ein geringerer Massenverlust zu entnehmen.

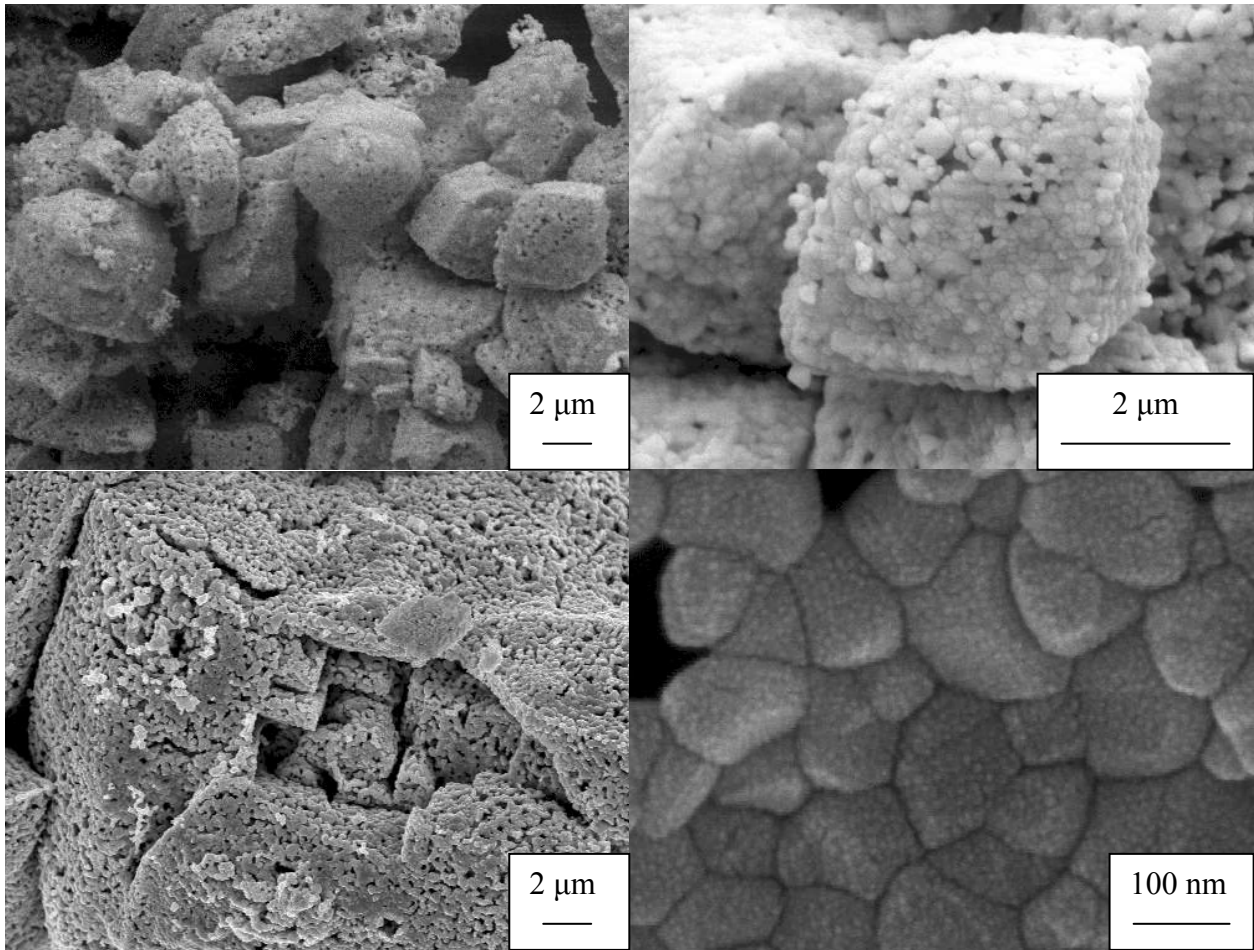
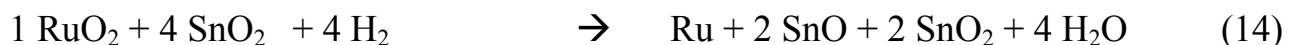


Abb. 28: REM Bilder der Oxidprobe, die durch Thermolyse des Precursors bei 1000 °C (D) (Temperaturzeit 4,5 h) erhalten wurde.

3.1.3 Reduktion der Oxide unter Formiergas

Die Experimente wurden mit Hilfe der Thermowaage durchgeführt. Die Oxidproben, die durch Thermolyse an Luft (A: 450 °C und B: 600 °C) erhalten wurden und jeweils eine Stöchiometrie von $\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$ (Mischkristalle) besaßen, wurden hierbei unter Formiergas mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} bis zu einer Temperatur von 500 °C erhitzt. Anhand des auftretenden Gewichtsverlustes (Abb. 29) während der Messungen kann auf eine Reduktion des Oxides geschlossen werden. Anhand nachfolgender Gleichungen wurden die theoretischen Massenverluste für die jeweilige Reaktion berechnet:



Der berechnete theoretische Massenverlust beträgt für die Bildung des Gemische $\text{Ru} + 4 \text{ SnO}_2$ 4,3 %, für die Bildung des Gemisches $\text{Ru} + 2 \text{ SnO} + 2 \text{ SnO}_2$ 8,7 % und für die Bildung des Gemisches Ru/SnO 13 %.

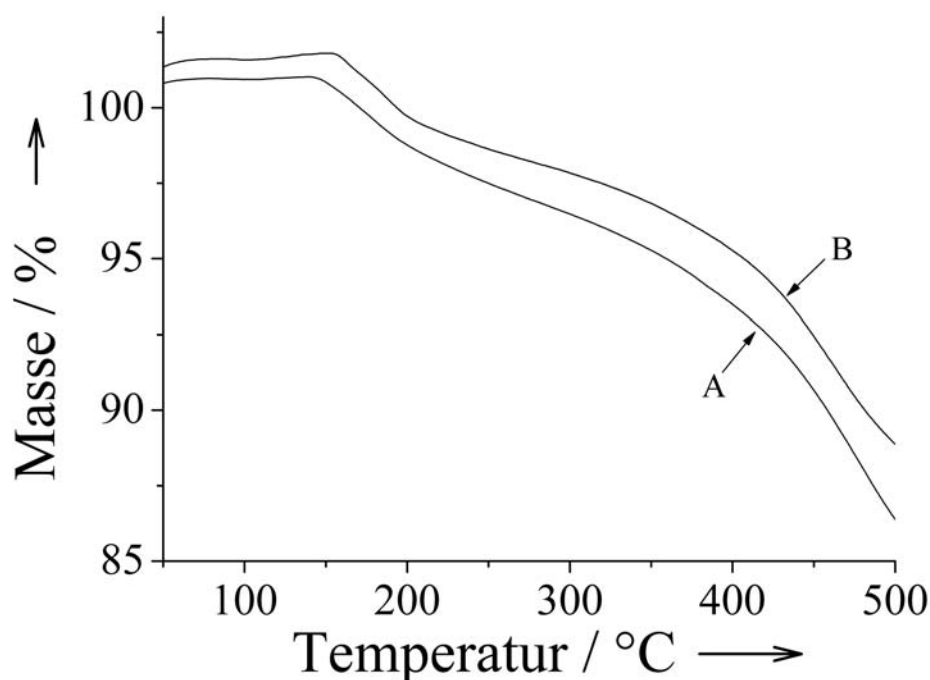


Abb. 29: Thermogravimetrische Messkurven, die durch die thermische Behandlung der Oxidproben mit Formiergas erhalten wurden ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

Der gemessene Massenverlust spricht dafür, dass die Oxidmischkristalle durch das Formiergas zumindestens zu einem Gemisch der Formulierung Ru/SnO reduziert wurden. Da der gemessene Massenverlust sogar größer als der berechnete ist, kann sogar vermutet werden, dass ein Teil des SnO durch die Behandlung mit dem Formiergas bis zum Metall reduziert wurde. Leider war nicht genügend Probenmaterial für eine Phasenanalyse mittels Pulverdiffraktometrie vorhanden. Die Messdaten sprechen ebenfalls dafür, dass die Reduktion zum Ende der Messung noch nicht abgeschlossen war.

Bereits im Rahmen der Dissertation von M. Rehbein^[158] wurde ein ähnliches Experiment durchgeführt. Hier wurden die Oxide jedoch durch Thermolyse des Precursors in Sauerstoff hergestellt und anschließend mit Formiergas reduziert. SnO₂ wurde hier bis zu metallischem Zinn reduziert. In der erwähnten Arbeit wurden ebenfalls die Thermolysen der homologen Verbindungen, in denen Ru²⁺ durch Fe²⁺ und Os²⁺ ersetzt ist, untersucht. Unter oxidativer Atmosphäre konnte bei der Thermolyse des Osmates ebenfalls ein chemischer Transport beobachtet werden. Durch Oxidation entstand leicht flüchtiges OsO₄, wodurch hier ebenfalls nur SnO₂ als Rückstand blieb.

3.2 Thermolyse von Mohrschem Salz / $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zersetzung unter Stickstoff

Die Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde untersucht, um ein IR-Spektrum für gasförmiges Ammoniak zu erhalten, das mit der TG-IR-Kopplung gemessen wurde. Notwendig wurde dies, da einige der später vorgestellten Verbindungen Ammoniak enthalten oder dieses während der Thermolyse abspalten. Das erhaltene IR-Spektrum konnte dann zum einen mit einem Referenzspektrum aus der NIST-Datenbank verglichen werden, während es zum anderen als Referenzspektrum für andere Messungen an diesem Gerät verwendet werden konnte. Das Mohrsche Salz bot sich an, da hier keine weitere Stickstoff-Spezies im Gegensatz zu den untersuchten Precursorverbindungen vorhanden war.

Die erhaltenen IR-Daten (Abb. 30) zeigen jedoch, dass nach der Abspaltung von Wasser neben Ammoniak auch SO_3 aus dem Salz abgespalten wird. Das ergibt sich aus dem Vergleich des erhaltenen IR-Spektrums mit dem aus der Datenbank^[141, 142].

Die scharfen, starken Absorptionsbanden im niedrigen Wellenzahlenbereich von 950 cm^{-1} und bei 3330 cm^{-1} sind sehr gut zur Identifizierung von Ammoniak geeignet. Weiterhin sind kammartige Absorptionsbanden zu beobachten, die charakteristisch für Ammoniak sind (Abb. 31a).

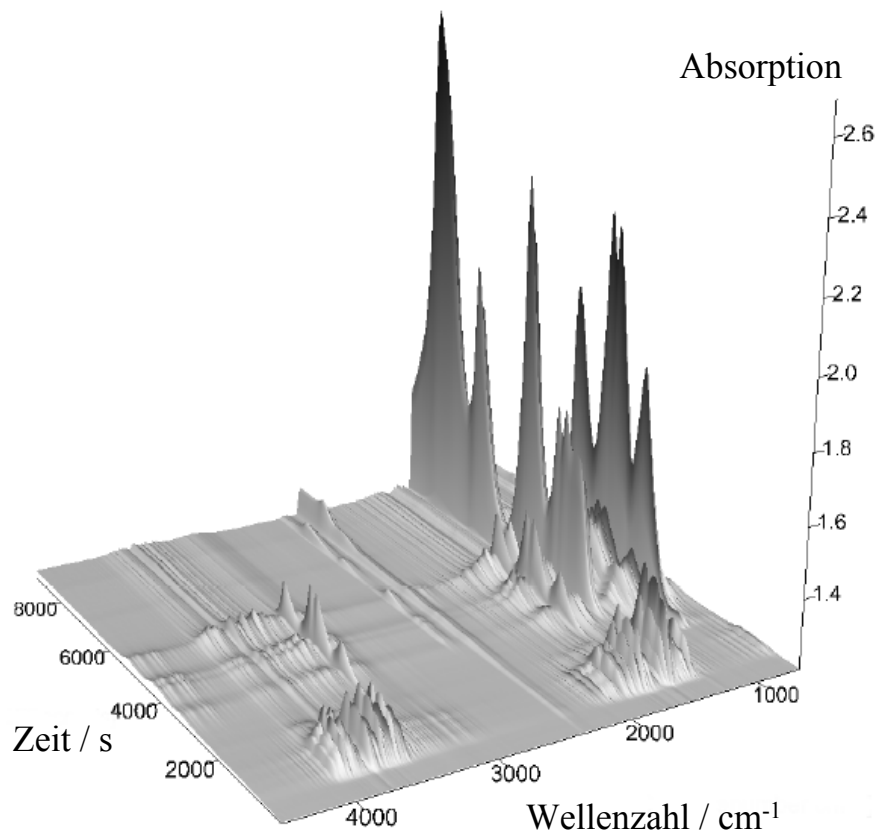


Abb. 30: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die bei der Thermolyse von Mohrschem Salz unter Stickstoff aufgezeichnet wurden.

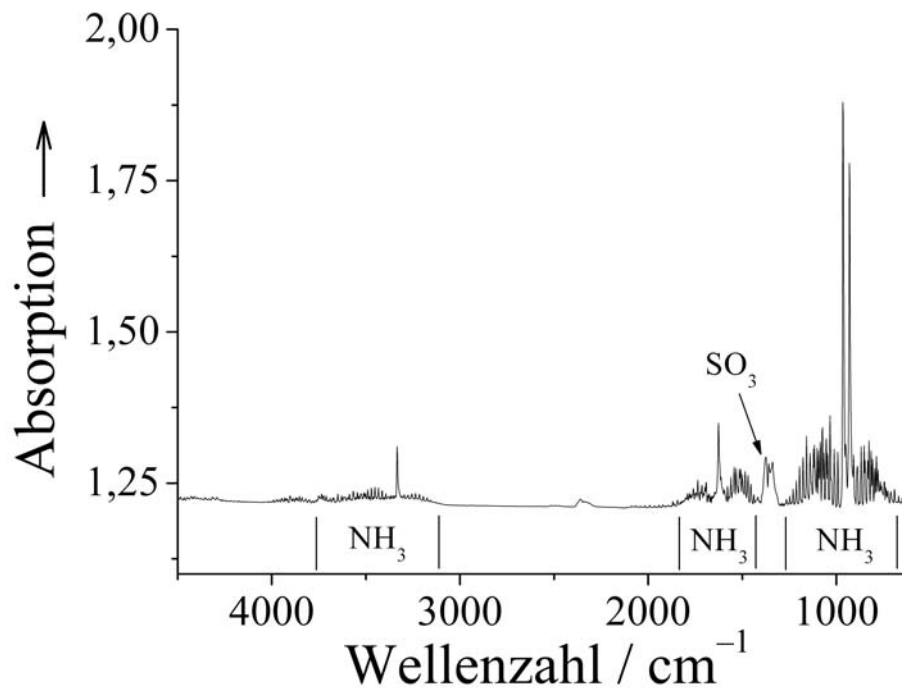


Abb. 31a: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 317 °C (3331 Sekunden)

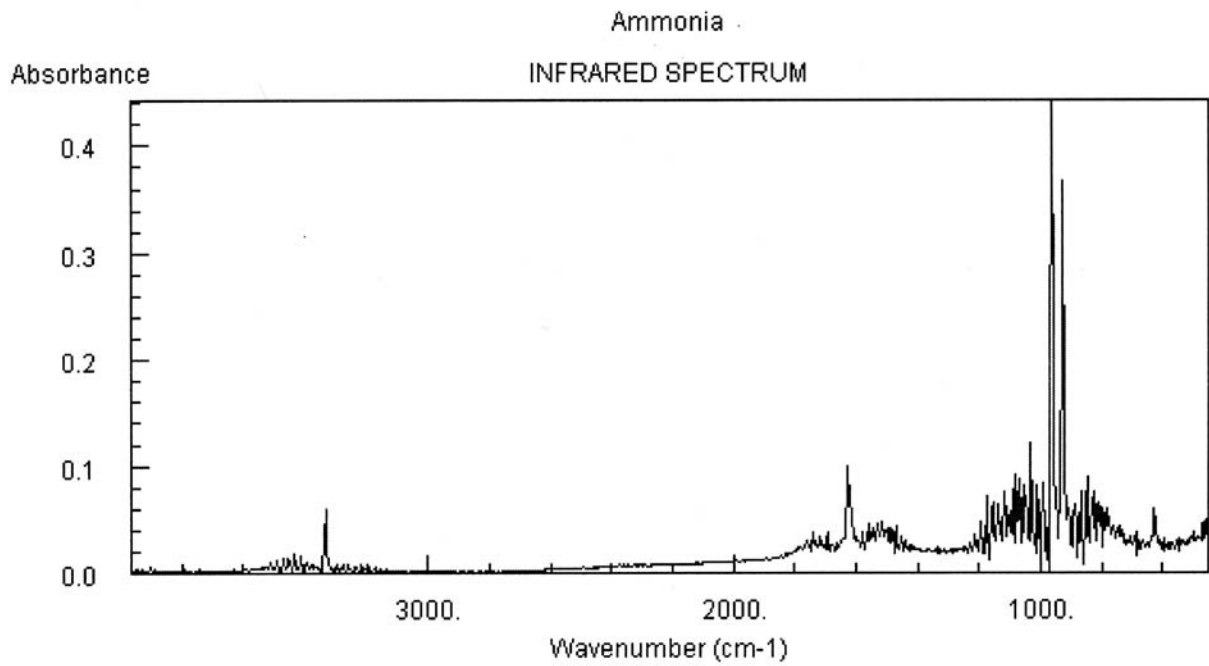


Abb. 31a: Gasphasen-IR-Spektrum von NH₃^[142]

3.3 Cu/Zn-Dimetalcyanide

3.3.1 Das System Cu/Zn/CN

Bisher waren in diesem System nur die Verbindungen $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, sowie CuCN in mehreren Modifikationen bekannt. $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ^[51] ist sehr instabil und zersetzt sich zu CuCN und $\frac{1}{2} (\text{CN})_2$. $\text{Zn}(\text{CN})_2$ hingegen ist, bedingt durch die adamantanartige Struktur, sehr stabil. $\text{Zn}(\text{CN})_2$ kann gemäß seiner Stöchiometrie auch als $\text{Zn}[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ interpretiert werden, woraus sich die Frage ableitet, ob die Verbindung gemäß



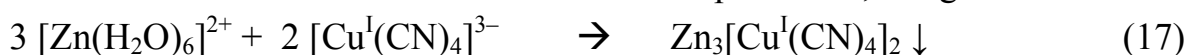
hergestellt werden kann. Dies konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Diese Synthesemethode für $\text{Zn}(\text{CN})_2$ bringt einen präparativen Vorteil mit sich, der zur Dotierung mit Fremdmetallen genutzt werden kann. Durch Zusatz von Cyanometallat-Lösungen können Fremdmetalle in das System eingebracht werden. Eine Nebenbedingung ist jedoch, dass diese mit Zn^{2+} ebenfalls einen schwerlöslichen Niederschlag bilden müssen. Als Beispiele lassen sich Hexacyanometallate anführen, da diese allgemein mit Schwermetallionen schwerlösliche Niederschläge bilden. Wird das Tetracyanozinkat-Anion auch strukturell durch das Cyanometallat-Anion des Dotierungsreagenzes ersetzt, so erhält man einen einphasigen dotierten Precursor für die Synthese von dotiertem ZnO.

Die Synthese eines bimetallicen Precursors für das Zielsystem CuO/ZnO basierend auf Cyanid sieht auf dem ersten Augenblick einfach aus, da die bekannten Cyanide der beiden Metalle schwerlösliche Verbindungen sind. Von daher waren durch Kombination beider Metalle mit Cyanid ebenfalls schwerlösliche Verbindungen zu erwarten. Erste Syntheseveruche basierten auf der Idee, Lösungen von Kalium- oder Natriumtetracyanozinkat mit Kupfer(II)-Lösungen zur Reaktion zu bringen. Mit dem dadurch entstandenen ersten Precursor und dessen kontrollierter Fällung, sowie der Beeinflussung der Partikelgröße, beschäftigte sich Frau Dr. Yanzhi Guo im Rahmen ihrer Doktorarbeit^[159].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten fortführend weitere Precursoren, besonders im Hinblick auf die Kontrolle des Kupfer:Zink-Verhältnisses, hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurden Reaktionen durchgeführt, mit denen die Kombinationsmöglichkeiten untersucht wurden, die aufgrund der Komplexchemie des Kupfers und des Zinks vorhanden sind. Es standen die positiv geladenen Aquakomplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ zur Kombination mit den

anionischen Komplexen $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$, und $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$ zur Verfügung. Während $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ nur eine formale Beschreibung der hergestellten Lösung darstellt, da Cu^{2+} und CN^- eine Redoxreaktion^[51] eingehen, sind die anderen angegebenen Komplexe gemäß deren Zusammensetzung in Lösung darstellbar. Besonders interessant ist die Chemie der Cyanokomplexe des Kupfers hinsichtlich der Tatsache, dass im Festkörper oft Struktur motive vorgefunden werden, die in Lösung entweder nicht existieren (diese werden bei der Kristallisation gebildet, während die Verbindungen selbst unlöslich sind) oder bisher nicht nachgewiesen wurden. Dies trifft vor allem auf anionische Cyanokomplexe des Kupfers zu, die mehrere Kupfer(I)-Ionen enthalten und Verbindungen, die polymeren anionische Strukturen enthalten, die aus Kupfer(I)-Ionen und Cyanid aufgebaut sind. Im Fall der Reaktion von Cu^{2+} mit $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ findet trotz der Schwerlöslichkeit des Produktes eine Redoxreaktion statt. Als Hauptprodukt wurde eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Zn}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ erhalten, während $\text{Zn}^{\text{II}}[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ infrarotspektroskopisch als Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte. Eine ähnliche, laut Literatur^[132] spontane Austauschreaktion, wurde auch bei der Verbindung $\text{Ni}[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ festgestellt, die sich zu $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ umsetzt.

Allgemein konnte festgestellt werden, dass die Fällungsprodukte der Reaktionen, wahrscheinlich aufgrund von entstehenden polymeren Strukturen, Verunreinigungen von Kalium und Natrium aufwiesen. Auf der anderen Seite entsprachen die Zusammensetzungen der Fällungsprodukte nicht den gewünschten, durch den Reaktionsansatz geplanten Zusammensetzungen. Besonders starke Abweichungen der geplanten Stöchiometrie waren anhand des Reaktionsproduktes, das gemäß



hergestellt wurde, zu beobachten. Das Produkt enthielt eine größere Menge Kalium, die nicht durch mangelhaftes Auswaschen des Produktes (Präzipitat) erklärt werden konnten. Vielmehr war Kalium in diesem Fall keine Verunreinigung, sondern Teil des erhaltenen Produktes. Dieser Umstand muss daraus geschlossen werden, dass keine anionische Verunreinigung von Chlorid nachweisbar war, während Acetat, das vom eingesetzten Zinkacetat herrührt, in Lösung verbleibt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich durch Fällungsreaktionen keine weiteren neuen Precursoren im System Cu/Zn/CN herstellen ließen, die den geforderten Kriterien entsprachen. Weder die Reinheit hinsichtlich des Gehaltes an Alkaliionen noch die Zusammensetzung hinsichtlich des Cu:Zn-Verhältnisses waren ausreichend kontrollierbar.

3.3.2 Das System Cu/Zn/CN/NH₃

Nachdem die Ergebnisse im vorherigen Precursorsystem besonders im Hinblick auf die Kristallinität und der damit verbundenen gewünschten Strukturanalyse der Precursoren nicht zufriedenstellend waren, wurde neben Cyanid ein zweiter Ligand eingeführt.

Ein spezielles Problem bei der Charakterisierung von Dimetallcyaniden, die Kupfer und Zink enthalten, ist die Tatsache, dass die strukturelle Vielfalt bei Cyanocuprat-Komplexen recht groß ist. Dadurch können anhand der Stöchiometrie keine Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden. Somit ist der Punkt der Kristallinität bei der Präparation der neuen Precursoren sehr wichtig gewesen. Verdeutlichen lässt sich diese Problematik besonders gut an der stöchiometrischen Formulierung $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$. Diese tritt häufig in Dimetallcyaniden, die Kupfer und Zink enthalten, auf. Während die Stöchiometrie nur eine Zusammensetzung wiedergibt, existieren mindestens vier verschiedene strukturelle Elemente mit dieser Zusammensetzung. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Verbindung hergestellt werden, in der sogar zwei Strukturelemente mit dieser Stöchiometrie vorliegen. Die beschriebene Problematik erschwerte ebenfalls den Vergleich der hergestellten Cyanid-Verbindungen mit Verbindungen, die bereits in der Literatur beschrieben waren.

Da auch weiterhin Cyanid als Basiskomponente verwendet werden sollte, durfte der zweite Ligand, mit dem das System erweitert werden sollte, keine Ladung tragen. Eine weitere Aufgabe des zweiten Liganden bestand darin, die Löslichkeit der Reaktionsprodukte und Zielverbindungen zu erhöhen. Anhand dieser Bedingungen beschränkte sich die Auswahl vorzugsweise auf stickstoffhaltige Liganden, die mit den Salzen des Kupfers und Zinks lösliche Verbindungen bilden. Als einfachster Ligand bot sich hier Ammoniak an, da alle resultierenden Aminkomplexe der drei möglichen Metallionen (Cu^{2+} , Zn^{2+} und Cu^+) gut wasserlöslich sind.

In diesem System sind bisher die Verbindungen $\text{Zn}(\text{NH}_3)_{0,7}(\text{H}_2\text{O})_{0,3}\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ bekannt. Alle drei Verbindungen wurden von C. Kappenstein und J. Cernak et al.^[123, 125, 127] strukturell beschrieben. Die thermochemischen Eigenschaften von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ wurden ebenfalls von Kappenstein et al. untersucht^[126]. Die Thermolyse unter dynamischer Luftatmosphäre wurde mittels Thermogravimetrie untersucht. Weitere Thermolysen wurden unter Argon und Wasserstoff in Quarzglasgefäßen in programmierbaren Röhrenöfen durchgeführt. Bei den Experimenten unter Wasserstoff-Atmosphäre ist bei einer Temperatur von 300 °C (3 h) die Bildung von metallischem Kupfer neben $\text{Zn}(\text{CN})_2$

beobachtet worden, bei einer Temperatur von 450 °C (3 h) konnte die Bildung von Messingphasen nachgewiesen werden. Weiter berichtet Kappenstein über die Thermolysen unter Argon, bei denen die Bildung der Phase $\text{ZnCu}_2(\text{CN})_4$ bei niedriger Temperatur (300 °C) nachgewiesen werden konnte, während die Thermolyse bei höherer Temperatur (900 °C) zur Bildung von metallischem Kupfer neben $\text{Zn}(\text{CN})_2$ führte^[126].

3.3.2.1 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$

Es wurden zwei Experimente gemäß



durchgeführt. Trotz der Komplexbildung der Metallionen durch Ammoniak-Moleküle wurde jeweils ein Niederschlag erhalten, bei dem es sich in beiden Fällen nicht um die Zielverbindungen sondern um $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ handelte.

Nach Gleichung (19) entsteht die Verbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ spontan aus einem Ungleichgewicht heraus, womit sich die Frage ergibt, ob sie das energetische Minimum im System Cu/Zn/CN/NH₃ darstellt, da die Verbindung auch aus mindestens zwei anderen Reaktionsansätzen (Gleichung (18) und der Ansatz Kappensteins) erhalten wird. Da anhand der Elementaranalysen und der angesetzten Reaktionsansätze nicht geklärt werden konnte, ob es sich um eine der bereits bekannten Verbindungen (Fehlordnung mit H₂O) oder um eine bisher unbekannte Verbindung handelte, wurde eine Einkristallstrukturanalyse vorgenommen. Mittels dieser wurde eindeutig bestätigt, dass es sich um die bereits bekannte Verbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ handelt. Zudem konnten die Strukturdaten mit geringerem Fehler als in der Literatur^[122] angegeben bestimmt werden.

Tabelle 1: Elementaranalysen von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$

Element	berechnet / %	gefunden / %
Cu	26,36	24,68
Zn	27,12	27,08
C	14,95	14,91
H	2,51	2,43
N	29,05	27,86

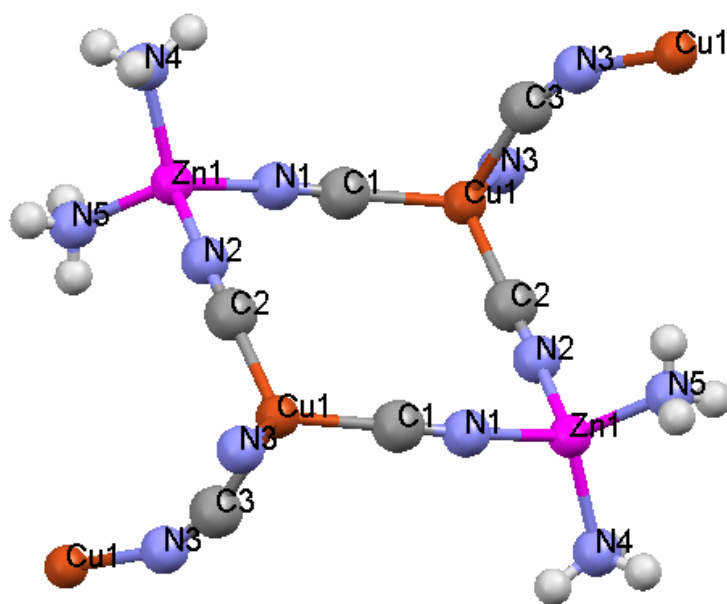


Abb. 32a: Die rautenförmige Struktureinheit $\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]\}_2$ und angrenzende Nachbaratome (N3-Cu1 links unten und rechts oben), die bereits zu weiteren Einheiten $\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]\}_2$ gehören.

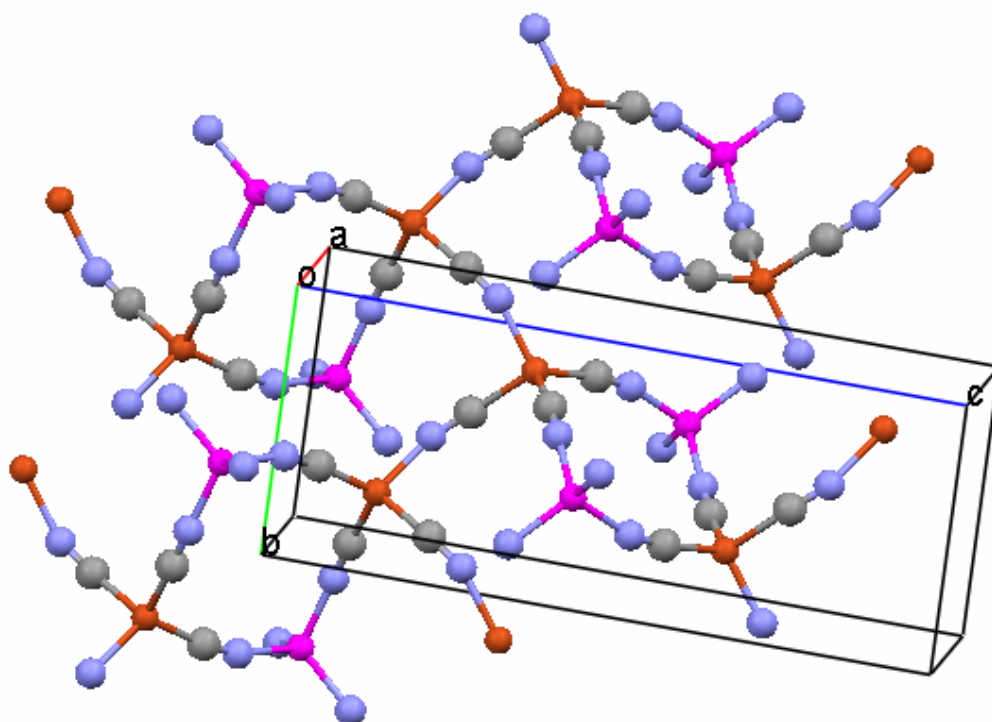


Abb. 32b: Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$. Wasserstoffatome sowie Atombezeichnungen wurden zwecks besserer Übersichtlichkeit entfernt.
(Farben der Atome wie in Abb. 32a)

Die Struktur der Verbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ ist aus verknüpften Einheiten von $\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]\}_2$ aufgebaut. Diese Basisbausteine werden jeweils über die Cyanidegruppe C3N3 verbunden. Wie Abb. 32a zu entnehmen ist, wird Zn^{2+} jeweils von zwei NH_3 und zwei CN^- koordiniert, während Cu^+ von vier CN^- koordi-

niert wird. Bedingt dadurch, dass die Verknüpfung der Basisbausteine über C3N3 realisiert wurde, entstehen unendliche Schichten von $\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]\}_2$, in denen Ketten von Cu1N3C3CuC3N3Cu1N3C3 vorhanden sind. In Abb. 32b ist zu sehen, dass zwei verschiedene Schichten entstehen, woraus sich eine Schichtfolge ABABAB für die Gesamtstruktur der Verbindung ergibt.

3.3.2.2 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Sauerstoff

Die Zersetzung der Verbindung wurde mittels TG-IR-Kopplung untersucht. Anhand der Messdaten (Abb. 33 - 38) ist ersichtlich, dass die Zersetzung der Verbindung in Sauerstoff-Atmosphäre in drei Schritten abläuft. Das Endprodukt mit einer Restmasse von 69,63 % sollte ein Gemisch CuO/ZnO sein. Das Thermogramm (Abb. 34) zeigt an, dass die Oxidation des Cyanids exotherm verläuft. Ab einer Temperatur von ca. 600 °C ist die Masse der Probe (Abb. 33) nahezu konstant. Die theoretische Restmasse für das Gemisch CuO/ZnO ist mit 66,7 % geringer als die beobachtete Restmasse. Dies lässt sich bei Verbindungen mit leicht abspaltbaren Bestandteilen durch die Probenvorbereitung erklären. Wie bereits erwähnt, wird der Probenraum der Thermowaage evakuiert, um ihn anschließend mit dem Spülgas zu füllen. Im Fall von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ ist die Abspaltung von Ammoniak denkbar. Mit Hilfe der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 35) und der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der *in situ* aufgezeichneten Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 36) wurden IR-Spektren zur Analyse der ersten beiden Thermolyseschritten extrahiert. Anhand dieser (Abb. 37) konnte festgestellt werden, dass NH_3 abspalten wird. Es ist jedoch überraschend, dass zwei getrennte Zersetzungsschritte mit NH_3 vorhanden sind, wenn man bedenkt, dass beide NH_3 -Moleküle in der Verbindung gleichartig gebunden sind. Der gemessene Massenverlust von jeweils 6,45 % ist im Vergleich zum theoretischen Massenverlust von 7,07 % zu klein. Diese Beobachtung passt ebenfalls zu der Annahme, dass beim Evakuieren der Messkammer (siehe Kapitel 2.3) ein Teil der Ammoniak-Moleküle abgespalten wird. Der dritte Schritt der Thermolyse ist die Oxidation des Cyanids, die bei ca. 500 °C abgeschlossen ist. In der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten IR-Spektren (Abb. 36) ist gut erkennbar, dass die Oxidation des Cyanides bereits kurz nach dem zweiten Thermolyseschritt beginnt. Neben den anwachsenden Absorptionsbanden bei ca. 2300-2350 cm^{-1} (CO_2) ist dies auch in der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 35) erkennbar. Neben den Absorptionsbanden des CO_2 sind in den IR-Spektren der Gasphasen (Abb. 38) auch mehrere Absorptionsbanden vorhanden, die N_2O zugeordnet werden

können. Nach den strukturellen Daten des Precursors ist in diesem eine Fehlordnung vorhanden, bei der Ammoniak-Moleküle durch Wasser-Moleküle ausgetauscht sind. Aus diesem Grund ist es auch möglich, dass teilweise Wasser-Moleküle bei der Evakuierung der Probenkammer (vor der Messung) in die Gasphase gelangt sind. In den IR-Spektren der Gasphasen bei 172 °C und 263 °C (Abb. 37) sind geringfügig negative Werte im Bereich von 3500 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ zu erkennen, die auf diesen Effekt zurückschließen lassen. In diesem Wellenzahlenbereich erzeugt gasförmiges Wasser Absorptionsbanden, die ein kammförmiges Muster besitzen. Der Befund lässt sich als indirekter Nachweis für Kristallwasser in der Substanz deuten.

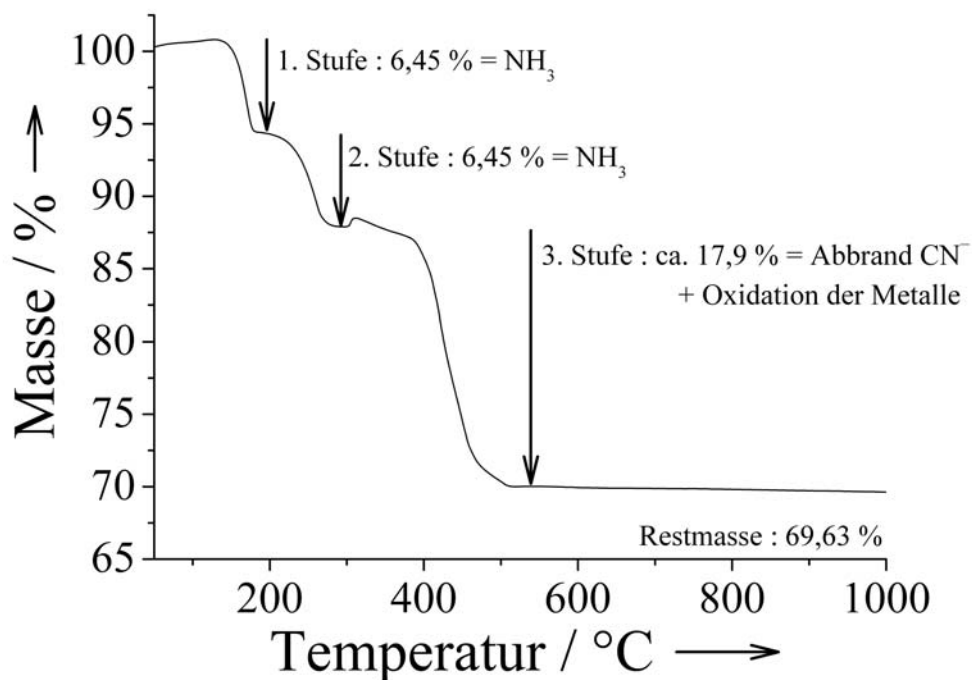


Abb. 33: Thermogravimetrische Messkurve, die bei der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Sauerstoff erhalten wurde ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

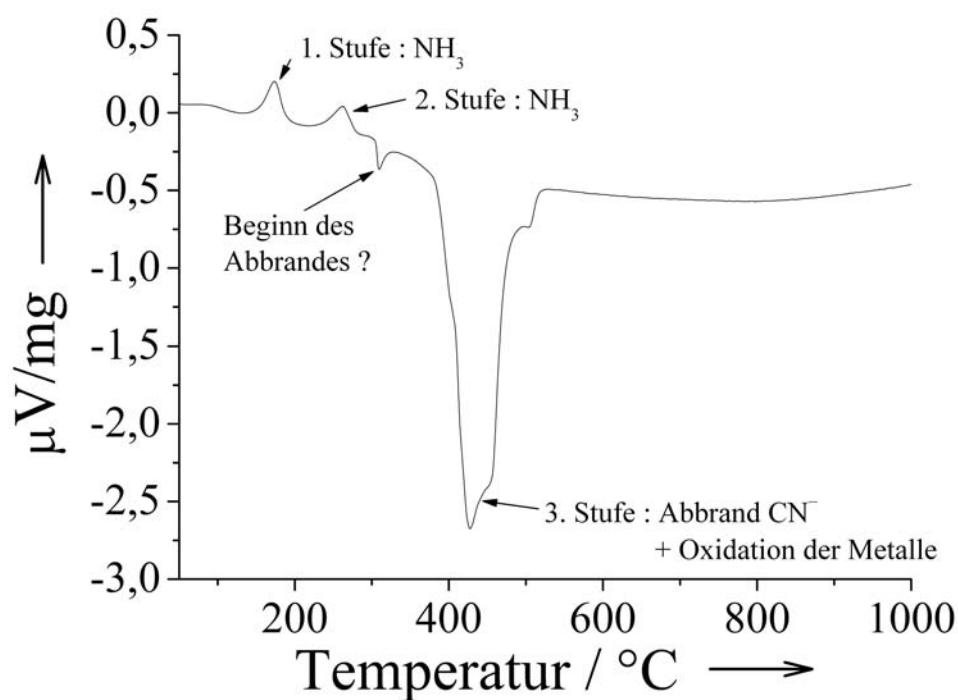


Abb. 34: Thermogramm von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Sauerstoff.

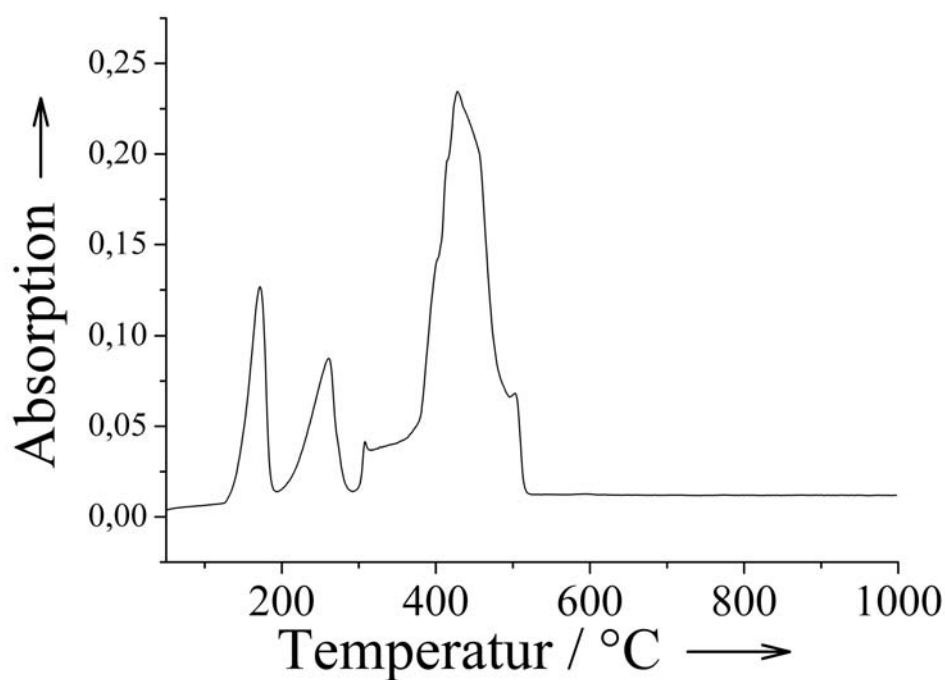


Abb. 35: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Sauerstoff.

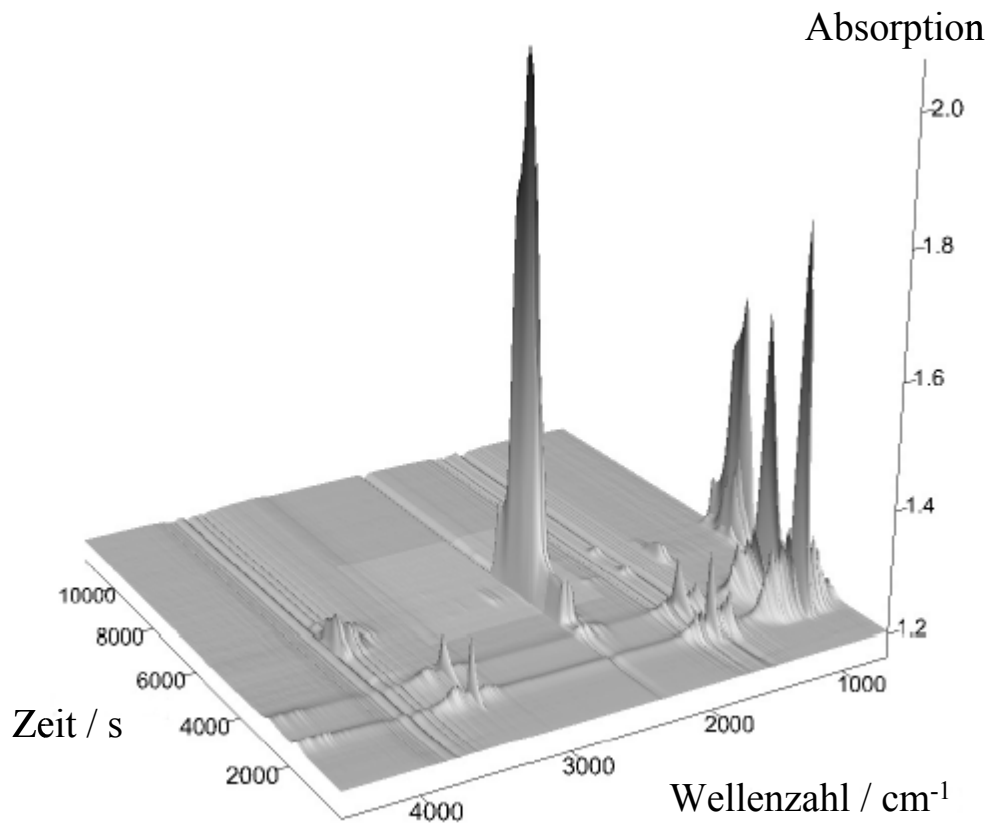


Abb. 36: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die bei der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Sauerstoff aufgezeichnet wurden.

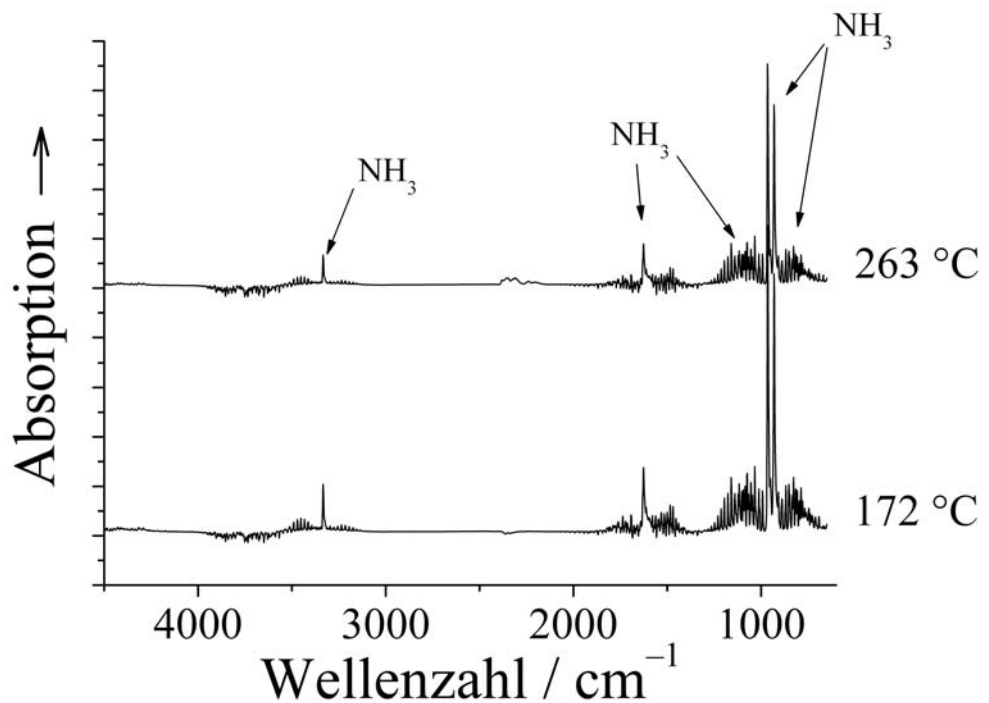


Abb. 37: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 172 °C und 263 °C.

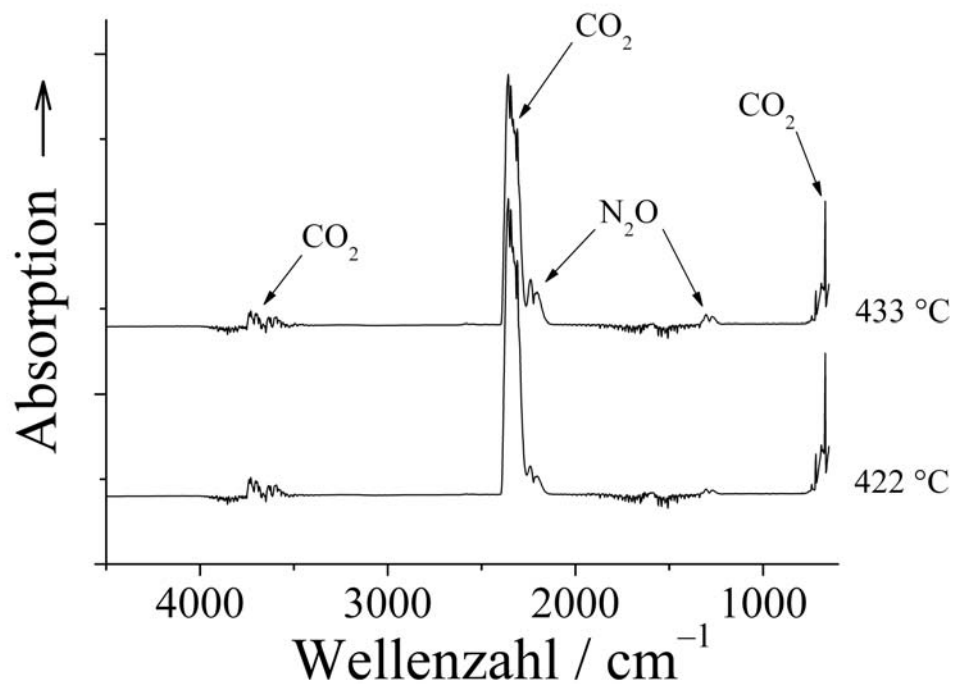
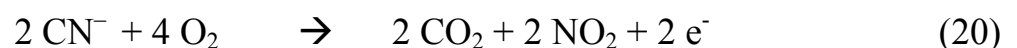


Abb. 38: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 422 °C und 433 °C
(Hauptprodukt CO₂).

Die oxidative Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ wurde ebenfalls von Kappenstein^[124] untersucht. Durch Verwendung einer dynamischen Luftatmosphäre und einer Heizrate von 9 k min^{-1} waren dessen Thermolysebedingungen im Vergleich zur hier vorliegenden Messung milder, da Luft weniger oxidierend wirkt im Vergleich zu reinem Sauerstoff. Die ersten beiden Schritte der Thermolyse, bei denen jeweils Ammoniak abgespalten wird, sind in beiden Experimenten sehr ähnlich. Bedingt durch die höhere Heizrate ist die Abspaltung des Ammoniaks in Kappensteins Experiment erst bei 350 °C beendet, im vorliegenden Experiment ist dies bereits bei 300 °C der Fall. Die Oxidation des Cyanides gestaltet sich unter Sauerstoff anders als unter Luft. Bei Kappensteins Experiment ist durch die Verwendung von Luft weniger Oxidationskraft vorhanden. So kann die Bildung von metallischem Kupfer, die durch ein Minimum in der thermogravimetrischen Messkurve angezeigt wird, durch die hohe Reduktionskraft des Cyanides erklärt werden. Zwei Cyanidionen besitzen gemäß



genügend Reduktionskraft um nicht nur vier Moleküle Sauerstoff zu reduzieren, es verbleiben sogar noch zwei Elektronen, durch die Metallkationen zu Metall reduziert werden können.

3.2.2.3 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Stickstoff

Die Ergebnisse der TG-IR-Messung zeigen, dass die Zersetzung des Precursors unter Stickstoff-Atmosphäre in drei Stufen unterteilt ist. Ein erster Gewichtsverlust (Abb. 39) von 7,6 % ist zwischen 80 °C und 200 °C zu beobachten. Aus der pseudodrei-dimensionalen Darstellung der IR-Spektren der Gasphasen (Abb. 42) wurde ein IR-Spektrum (Abb. 43/181 °C) extrahiert, das anzeigt, dass ausschließlich Ammoniak-Gas in diesem Temperaturbereich freigesetzt wird. Der Gewichtsverlust für diesen Zersetzungsschritt ist mit 7,6 % jedoch zu hoch im Vergleich mit dem berechneten Verlust von 7,1 %. Im zweiten Zersetzungsschritt, der sich mit einer Gewichtsabnahme von ebenfalls 7,1 % bis zu einer Temperatur von 380 °C erstreckt, wird ebenfalls ausschließlich Ammoniak freigesetzt, wie anhand des IR-Spektrums der Gasphase bei einer Temperatur von 281 °C (Abb. 43) ersichtlich ist. Auch hier ist davon auszugehen, dass durch die Evakuierungsprozedur bei der Messvorbereitung Ammoniak aus der Probe freigesetzt wurde. Bis zu einer Temperatur von 580 °C ändert sich die Masse der Probe nur unwesentlich, weswegen der Beginn des dritten Thermolyseschlittes erst ab dieser Temperatur zu sehen ist. Die ersten zwei Thermolyseschlittes können anhand des Thermogrammes (Abb. 40) als endotherm interpretiert werden. Hier sind trotz diagonaler Basislinie zwei endotherme Peaks zu entnehmen, die sehr gut zu den beiden ersten Thermolyseschlittes zugeordnet werden können. Zum dritten Zersetzungsschlittes lässt sich anhand des Thermogrammes keine eindeutige Aussage. Durch die Entfernung von Ammoniak sollte $[\text{ZnCu}(\text{CN})_3]$ als Zwischenprodukt entstanden sein. Die Restmasse nach der zweiten Thermolyseschlittesstufe beträgt 86,1 %, was gut mit dem berechneten Wert von 85,9 % übereinstimmt.

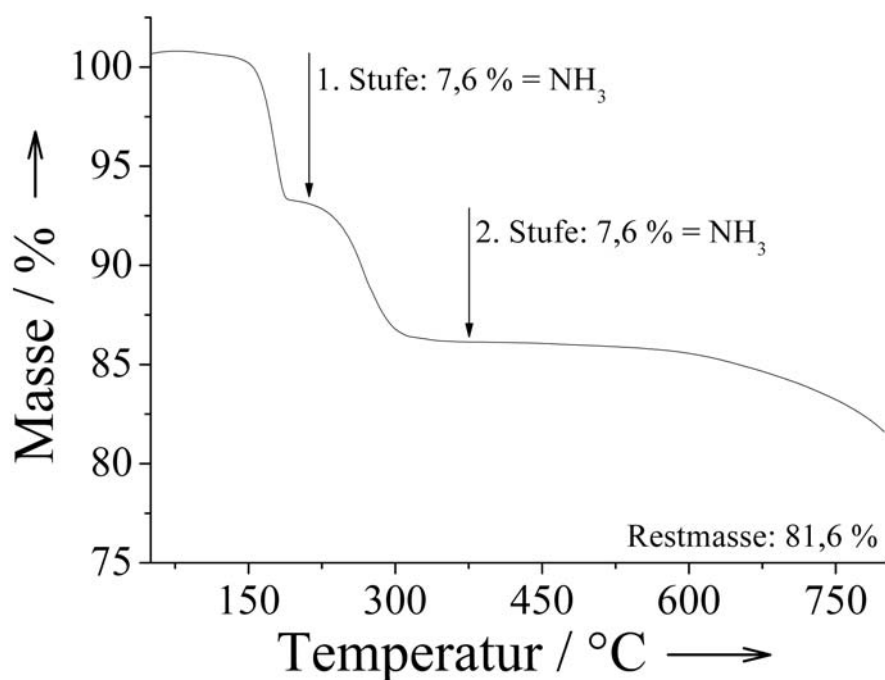


Abb. 39: Thermogravimetrische Messkurve, die bei der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Stickstoff erhalten wurde ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

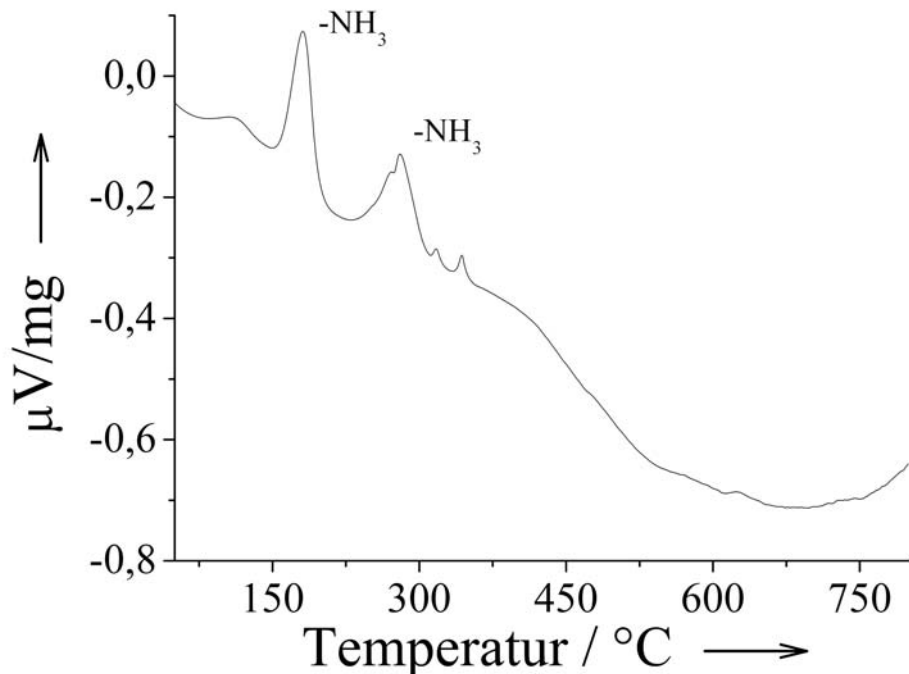


Abb. 40: Thermogramm von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Stickstoff.

Wie anhand der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 41) und der pseudo-drei-dimensionalen Darstellung der Gasphasen IR-Spektren (Abb. 42) zu sehen ist, erhält man nach dem Ende des zweiten Zersetzungsschrittes nur noch eine relativ geringe Intensität in den gemessenen Spektren. Vermutlich ist gegen Ende der Messung nur

der Anfang des dritten Thermolyseschlittes erfasst worden. Ein Indiz hierfür ist der langsame Anstieg der Intensität gegen Ende der Messung (Abb. 41). Aus diesem Grund wurde ein IR-Spektrum aus der dreidimensionalen Darstellung extrahiert, das die Gasphase bei einer Temperatur von 771 °C charakterisiert (Abb. 44). Neben Ammoniak, CO und CO₂ tritt bei dieser Temperatur eine weitere Substanz aus der Probe aus, die jedoch nicht identifiziert werden konnte. Empirisch ließ sich bei späteren Untersuchungen an einem anderen Precursorsystem feststellen, dass bereits bei Temperaturen von ca. 650 °C Zink-Dampf gebildet werden kann. Die bei hohen Temperaturen beobachteten Absorptionsbanden sind einer kohlenstoffhaltigen Verbindung zuzuordnen, da Banden bei 720 cm⁻¹ und 667 cm⁻¹ vorhanden sind. Eine genauere Zuordnung zu einer Substanz ließ sich nicht treffen, da die Intensität der Substanzen insgesamt schwach ist. Selbst die Intensität der Banden des CO₂, die immer im Untergrund zu beobachten sind, ist hier im Vergleich stark. Dies ist auch an der breiten „Wasserbande“ (vgl. Charakterisierungsmethoden) um 3250 cm⁻¹ zu sehen, die sich hier vom Untergrund abhebt.

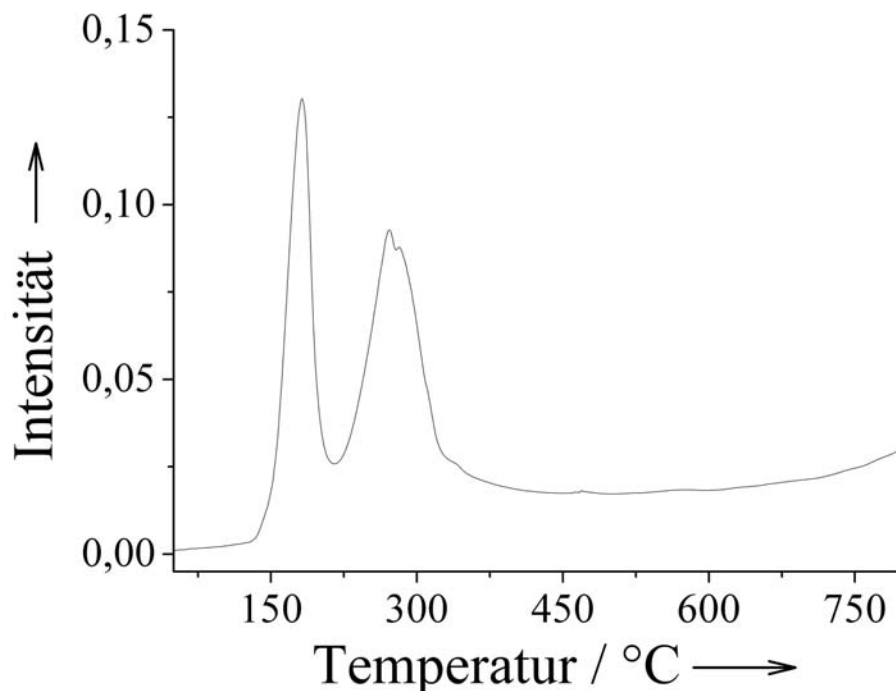


Abb. 41: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Stickstoff.

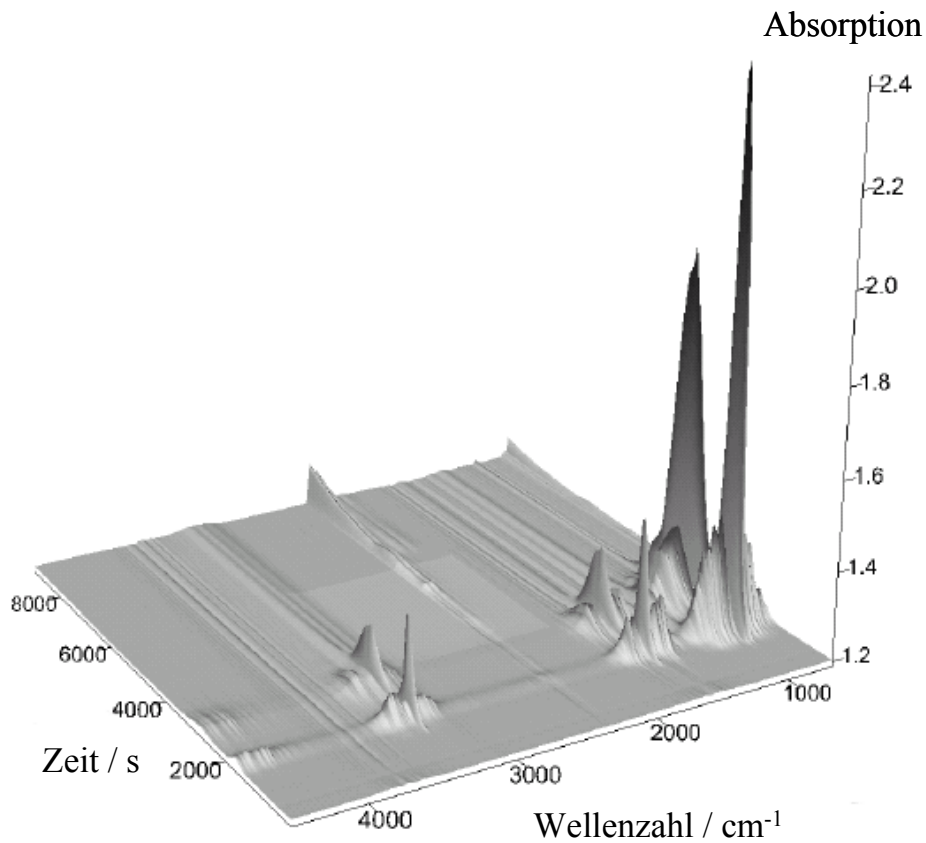


Abb. 42: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die bei der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ unter Stickstoff aufgenommen wurden.

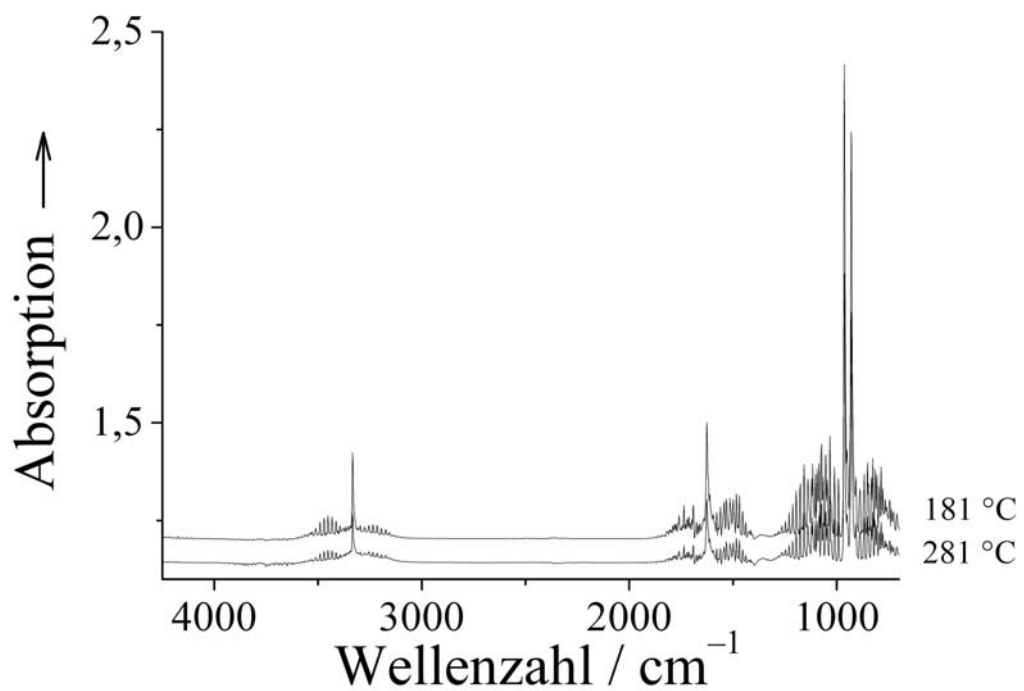


Abb. 43: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 181 °C und 281 °C (NH_3).

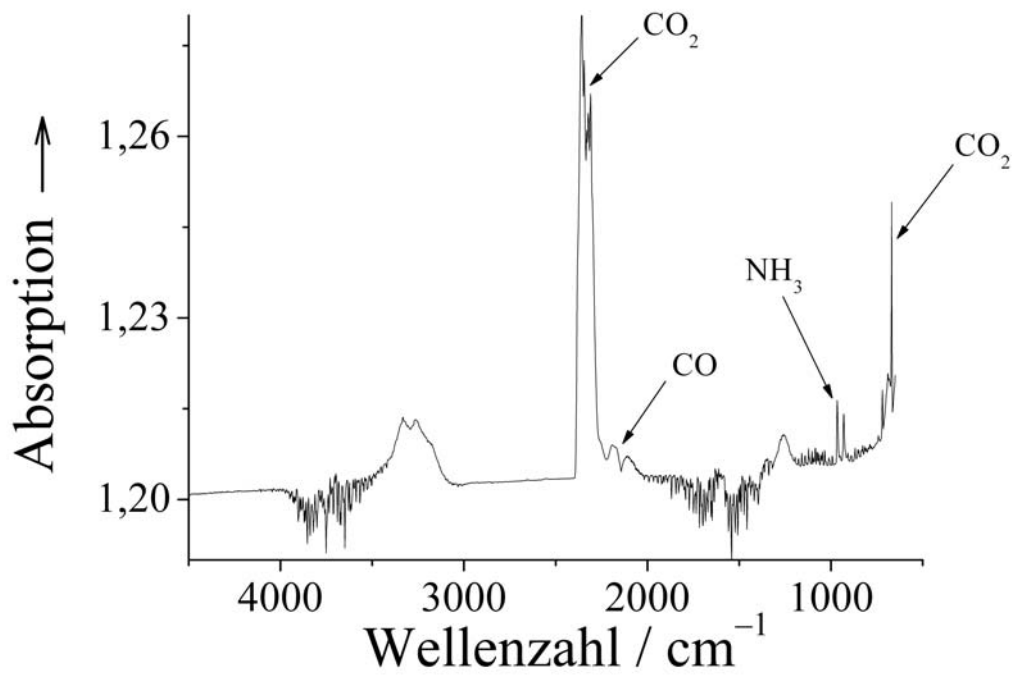


Abb. 44: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 771 °C (Gasgemisch).

3.3.3 Das System Cu/Zn/CN/Ethylendiamin

Neben Ammoniak wurde auch Ethylendiamin (en) als zweiter (neutraler) Ligand verwendet. Allgemein bestanden auch hier die Versuchsanordnungen darin, zwei Lösungen getrennt hergestellter Komplexe zu vereinigen (z.B. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ mit $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$). Ethylendiamin brachte präparative Vorteile mit sich. Die Löslichkeit der Zielverbindungen erhöhte sich so gut, dass nur in wenigen Experimenten Ausfällungen beobachtet wurden und somit auch die Synthese von einkristallinen Verbindungen möglich war. Empirisch ließ sich feststellen, dass sich in jedem Versuch durch den Austausch von Liganden neue Komplexe aus den eingesetzten Komplexen bildeten. Cu^{II} beispielsweise ging in jedem Versuchsansatz eine Reaktion mit Cyanidionen ein. Generell lässt sich feststellen, dass das System dazu neigt, sich bei Anwesenheit beider Metalle in eine komplexchemische Vorzugsrichtung zu entwickeln. Obwohl bei der Synthese Cu^{II} eingesetzt wird, liegt in den resultierenden Verbindungen überwiegend Cu^{I} vor. Das vorhandene Cu^{I} ist in den Verbindungen ausschließlich an Cyanid gebunden, während beim Zn^{II} die Bindung an Ethylendiamin bevorzugt wird. Cu^{II} liegt, synthese- und gleichgewichtsbedingt, in den hergestellten Verbindungen nur bei Abwesenheit von Zn^{II} in größerem Ausmaß vor und ist bevorzugt an Ethylendiamin gebunden. Inwieweit die Komplexe und Struktur motive der kristallisierten Verbindungen schon in Lösung vorgelegen haben, kann nicht angegeben werden. Besonders bei den polymeren Anionen, die häufiger in diesem System auftreten, ist es nahe liegend, dass diese nur eine geringe Löslichkeit aufweisen. Der pH-Wert der Lösungen scheint besonders eng mit der Bildung von polymeren Anionen in Zusammenhang zu stehen, wie die Experimente zeigten. Präparativ wurde das Precursorsystem mit Ammoniumsulfat als Puffer zwar noch komplizierter gemacht, jedoch konnte der pH-Wert mit Hilfe des Puffers bei ca. 8 gehalten werden. Die Verbindung $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$ wurde so erhalten, während sie bei höherem pH-Wert nicht kristallisiert werden konnte.

Ein Nachteil des Liganden Ethylendiamin zeigte sich darin, dass bei Versuchsansätzen, die Ionen beider Metalle enthielten, aus scheinbar gleichen Reaktionsansätzen unterschiedliche Verbindungen erhalten wurden, während aus verschiedenen Reaktionsansätzen die gleiche Verbindung kristallisierte. Selbst der Austausch von KCN als Ausgangssubstanz gegen NaCN hatte bereits Einfluss auf die Verbindungsbildung. Da die Gesetzmäßigkeiten der Verbindungsbildung zunächst undurchsichtig waren, wurden auch die einfacheren Systeme mit je einem der Metalle untersucht.

Die Zersetzungsreaktionen der hergestellten Verbindungen wurden mittels infrarotgekoppelter Thermogravimetrie untersucht. Dabei wurde die Thermolyse unter reinem Sauerstoff untersucht, bei der die Oxidation zu den jeweiligen CuO/ZnO Gemischen erwartet wurde. Bei den Thermolysen unter Formiergas waren die Bildung der Metalle bzw. der intermetallischen Gemenge oder Messingphasen als Möglichkeit zu berücksichtigen.

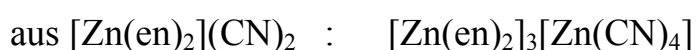
Mit Ausnahme von $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$ enthielten alle hergestellten Precursoren dieses Systems neben dem Metall bzw. den Metallen nur Cyanid, Ethylendiamin und Kristallwasser. Bei Thermolysen unter Sauerstoff-Atmosphäre wurde daher nur die Freisetzung der Liganden oder ihrer Oxidationsprodukte erwartet. Unter der reduzierenden Atmosphäre von Formiergas hingegen war auch die Möglichkeit der Freisetzung der Liganden, aller Formen von $(\text{CN})_2$, sowie HCN (aus der reduktiven Freisetzung von Cyanid) gegeben. Bisher sind zwei Verbindungen in diesem System in der Literatur erwähnt worden. Dies sind $[\text{Zn}(\text{en})_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3] \cdot 8.4 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Zn}(\text{en})][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$, welche von Kappenstein^[123, 124] untersucht wurden. Während die Struktur lediglich bei der Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3] \cdot 8.4 \text{ H}_2\text{O}$ erfolgreich bestimmt werden konnte, wurde das thermochemische Verhalten unter Lufteinfluss und reduzierender Atmosphäre (H_2) bei beiden Verbindungen untersucht. Die Thermolysen der Verbindungen unter Luft und Argon wurden von Kappenstein mit Hilfe thermogravimetrischer Messungen untersucht. Durch die Zersetzung in reinem Wasserstoff (Röhrenofen) konnten aus beiden Verbindungen Messingphasen erhalten werden^[126].

3.3.3.1 Untersuchungen an den Systemen $[\text{Zn}(\text{en})_2](\text{CN})_2$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2](\text{CN})_2$

Durch Vorlage einer Lösung nach



wurde die Synthese aus einem Ungleichgewicht heraus begonnen. Es konnten folgende neue, bisher nicht bekannte Verbindungen erhalten werden:



Besonders die vielfältigen Koordinationen des Kupfers in der neuen Kupferverbindung legen nahe, wie vielfältig die Möglichkeiten werden, wenn man beide Ausgangslösungen kombiniert und so das eigentliche Precursorsystem Cu/Zn/CN/en erhält. Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Weiterhin wurde eine Charakterisierung der Verbindungen mit

den unter Kapitel 2 erwähnten Methoden durchgeführt und ihr thermochemisches Verhalten in Hinblick auf deren Eignung als Precursor untersucht.

Nachdem die Zusammensetzung und Struktur von $[\text{Zn}(\text{en})_3]_3[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ aufgeklärt wurde, konnte die Darstellung auch gemäß der formalen Zusammensetzung durch Vereinigung von Lösungen der beiden getrennt hergestellten Komplexe durchgeführt werden. Die Verbindung $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ hingegen konnte auch aus einer Lösung mit einer Zusammensetzung gemäß



kristallisiert werden. Bei weiteren Versuchen in dem System Cu/CN/en stellte sich heraus, dass der pH-Wert einen Einfluss auf die Kristallisation hat. Bei Zusatz von Ammoniumsulfat als Puffer (pH-Wert bei ca. 8) zur Lösung des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4]^{3-}$, kristallisiert bevorzugt $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ein Einfluss des pH-Wertes war auch bei der Kristallisation der Cyanidprecursoren, die beide Metalle enthalten, feststellbar. Wenn man bei dem zinkfreien System davon ausgeht, dass zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung ausschließlich einkernige Cyanocuprat-Komplexe in der Lösung vorhanden waren, so lässt sich die Arbeitshypothese ableiten, dass die „saure Kondensation“ (trotz pH=8) der Cyanocupratkomplexe der Auslöser für die Bildung des polymeren Aniones $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ ist. Es sei hier bereits vorweg genommen, dass diese Arbeitshypothese auch für das bimetallischen System erstellt wurde. Der Literatur^[160] ist zu entnehmen, dass für präparative Arbeiten mit Cyanid-lösungen, auch in Anwesenheit von Übergangsmetallen, ein pH-Wert von 12 empfohlen wird. Dies hängt damit zusammen, dass bei einem pH-Wert < 12 nachweislich HCN bereits bei Raumtemperatur oder beim Erwärmen der Lösung freigesetzt wird. Das Ausmass der Bildung von HCN hängt jedoch von der Temperatur und dem Metallion ab. Eine Ausnahme für diese Empfehlung bilden jene Lösungen, die ausschließlich Cyanid in Form von Cyanometallatkomplexen enthalten, die thermodynamisch und kinetisch stabil sind. Zu diesen gehören beispielsweise $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. Durch die Stabilität der Komplexe wird auch bei geringem pH-Wert kein HCN freigesetzt. Aus gleichem Grund können bei diesen Komplexen auch die freien Säuren $\text{H}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, $\text{H}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ und $\text{H}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ hergestellt werden^[161]. Bei Umsetzung der Salze der drei Komplexe mit konzentrierter Schwefelsäure wird jedoch HCN freigesetzt.

Die Cyanokomplexe von Kupfer und Zink hingegen gehören zu den kinetisch instabilen Komplexen, sodass auch hier die erwähnte Empfehlung gilt. Bei beiden Metallen sind keine freien Cyanometallatsäuren bekannt.

3.3.3.2

Charakterisierung von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

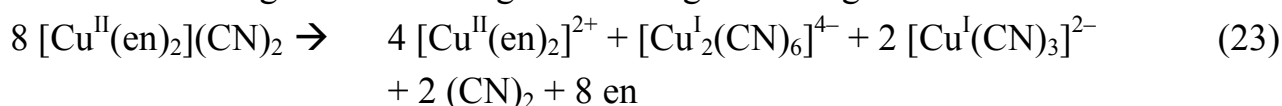
Die Verbindung wurde gemäß Gleichung (23) synthetisiert. Die Analysenwerte zeigten besonders bei gut kristallisierten Chargen eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 2: Elementaranalysen von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

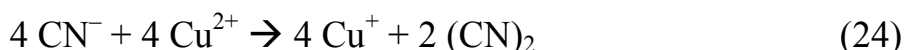
Element	berechnet / %	gefunden / %
Cu	38,01	39,03
C	25,15	25,51
H	5,12	5,15
N	29,32	28,59

In Kooperation mit Prof. Georg Jansen wurden theoretisch ermittelte Strukturdaten mit gemessenen verglichen. Die Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Werten (Tabelle 3). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die theoretischen Rechnungen für Moleküle in der Gasphase vorgenommen wurden und nicht für einen Festkörper. Weiterhin zeigt diese Verbindung auch, dass Cu^{II} trotz der Gegenwart von Cyanidionen stabilisiert werden kann. Grund für diese Stabilisierung dürfte vor allem die Tatsache sein, dass durch die Einstellung eines Gleichgewichtes keine freien Cyanid-Ionen mehr in der Lösung vorhanden sind.

Die Formulierung der Einstellung des Gleichgewichtes gemäß



unterstützt diese Annahme. Die Redoxreaktion der komplexgebundenen Kupfer(II)-Ionen dürfte quantitativ nach



verlaufen sein. Durch den entstehenden Überschuss an Ethylendiamin ist die Lösung alkalisch und gebildetes $(\text{CN})_2$ kann entsprechend einem Halogenid gemäß



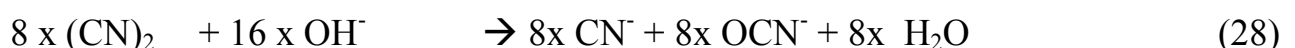
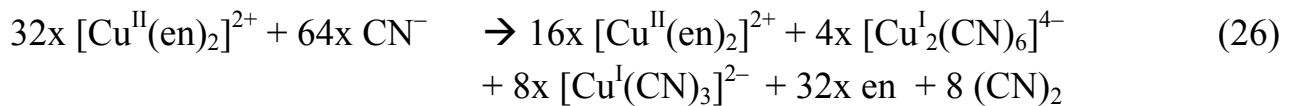
disproportionieren. Dadurch entstehen aus $(\text{CN})_2$ wieder Cyanid-Ionen, die weiterreagieren können. Nach den formulierten Reaktionen ist in der Lösung, die mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2](\text{CN})_2$ angesetzt wird, die Situation vorhanden, dass die Konzentration freier Cyanid-Ionen mit der Zeit gegen Null verlaufen sollte, sofern man eine quantitative Reaktion gemäß (24) als gegeben ansieht. Die gemäß Gleichung (25) gebildeten Cyanid-Ionen können nach Gleichung (23) mit den nach

der Reaktion verbliebenen $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplexen reagieren. Das gebildete $(\text{CN})_2$ ^[51] reagiert wiederum nach Gleichung (25) weiter. Somit ist ein Kreislauf an Reaktionen vorhanden, bei der die Gesamtkonzentration an freien Cyanid-Ionen mit der Zeit gegen null geht. Zum Schluss ist die Situation vorhanden, dass alle vorhandenen Cyanid-Ionen in Komplexen an Cu^{I} gebunden sind. Da die Verbindung isoliert werden kann, ist daraus der Schluss zu ziehen, dass diese gebundenen Cyanid-Ionen keine Redoxreaktion mehr mit Cu^{II} eingehen können.

Da die Reaktion in Lösung periodisch verläuft (Gleichungen (23)-(25)), kann die mögliche Ausbeute an $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nur mit einer mathematischen Reihe bestimmt werden. Die nachfolgenden Berechnungen gehen von den bereits erstellten Näherungen aus. Gebildetes $(\text{CN})_2$ reagiert quantitativ gemäß Gleichung (25) und die Reaktion von freiem Cyanid mit Cu^{2+} verläuft ebenfalls quantitativ (Gleichung (24)).

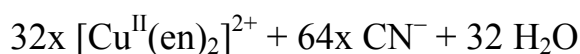
Zur Verdeutlichung der komplizierten Zusammensetzung der Lösung sind nachfolgend alle Bestandteile und Reaktionen in Lösung mit x als Ansatzgröße aufgeführt. Die hohen Zahlen, die in den ersten Gleichungen verwendet werden mussten, erklären sich bei der späteren Summation der Produkte, die in Lösung vorliegen.

Reaktionen und Gleichgewichtseinstellungen in Lösung :

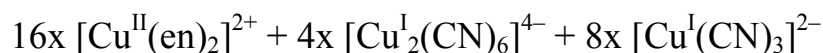
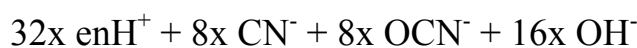


Summation der Edukte und Produkte nach Gleichungen (25)-(27) :

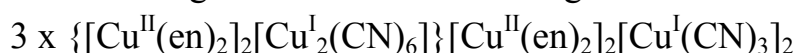
Edukte :



Produkte :

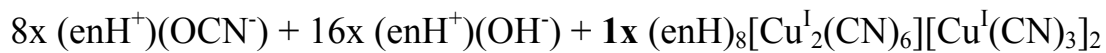


Aus den Gleichungen (26) – (28) geht hervor, dass mit $4x [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ und $8x \text{CN}^-$ genau ein Achtel des ursprünglichen Ansatzes weiterreagieren kann, ebenfalls nach den Gleichungen (26)-(28). Zieht man den Teil der Lösung ab, der weiterreagiert, sind nach der ersten Reaktion des ursprünglichen Ansatzes von $32x [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ und $64x \text{CN}^-$ folgende Produkte in Lösung vorhanden:

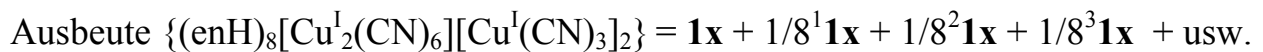




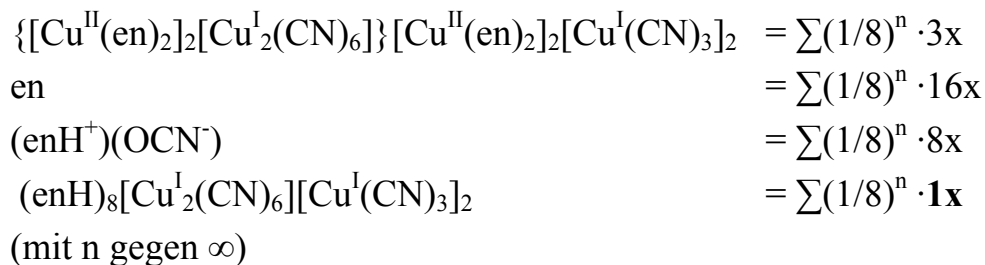
Letztere Mischung von Ionen kann aufgeteilt werden in



Da die Reaktion in Wasser durchgeführt wurde, kann $(\text{enH}^+)(\text{OH}^-)$ auch durch en ersetzt werden. Anhand der aufgezählten Produkte lässt sich nun berechnen, welche quantitativen Mengen von jedem Produkt entstehen, da genau immer ein 1/8 des Reaktionsansatzes weiterreagiert (1, 1/8, 1/64, etc.). Dadurch kann die Gesamtausbeute für jedes Produkt durch eine mathematische Summation ausgedrückt werden. Am einfachsten lässt sich dies für $(\text{enH})_8[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2$ in Abhängigkeit von x darstellen, da trotz des großen Ansatzes in der ersten Stufe (32 Cu^{2+}) der Reaktion nur **eine** Formeleinheit an Produkt gebildet wird:



Diese Summe kann durch den Term $\sum (1/8)^n \cdot \mathbf{1x}$ (n gegen ∞) ersetzt werden. In diesem Ausdruck ist durch den Faktor $1/8^n$ die Weiterreaktion von jeweils 1/8 des Umsatzes berücksichtigt. Geht n gegen unendlich, geht die Konzentration von freiem Cyanid in Lösung gegen null. Aus diesem Grund erhält man für die Zusammensetzung der abreagierten Lösung unter den zuvor genannten Nebenbedingungen folgende Endkonzentrationen, sofern diese nach Gleichung (26) angesetzt wurde:



Die letzten zwei Substanzen der Aufzählung sind lediglich formale Zusammensetzungen, die aus den vorhandenen Ionen zusammengestellt wurden.

Struktur von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$

Die Struktur der Verbindung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse erhalten. In der violetten Verbindung sind insgesamt vier verschiedene Koordinationsgeometrien für Kupferatome realisiert. Dies kann man als Besonderheit ansehen, da dies zudem bedeutet, dass die Metallatome energetisch gesehen fast gleichwertig sein müssen, auch wenn ihre Koordination verschieden ist.

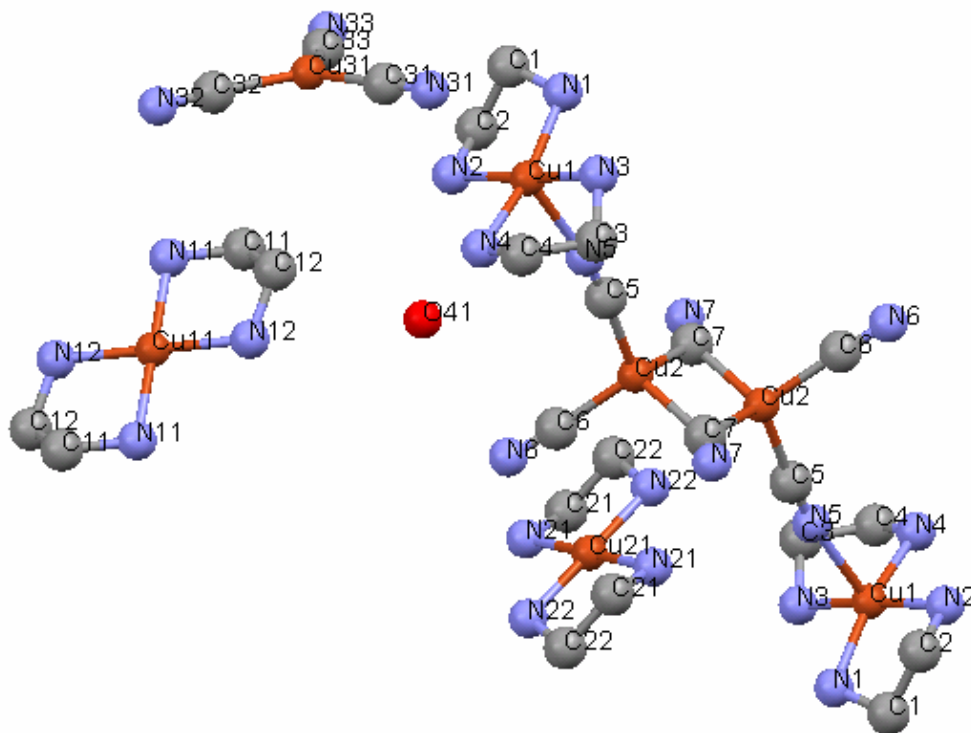


Abb. 45: Die Strukturelemente von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Überblick. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber entfernt worden.

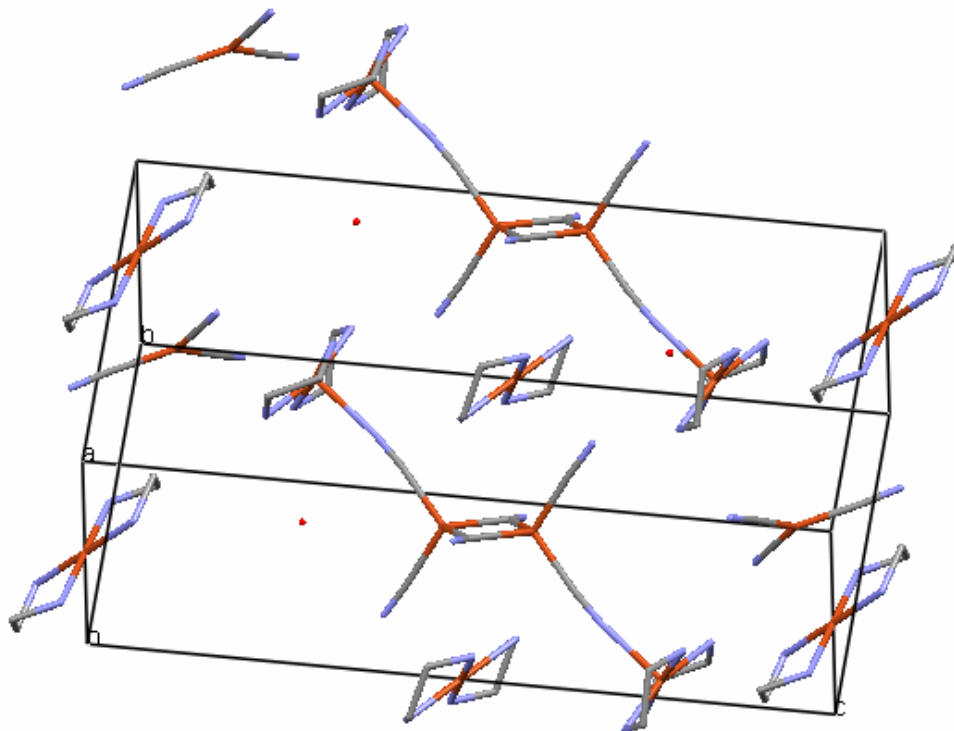


Abb. 46: Eine Ansicht der Strukturelemente und der Elementarzelle der Verbindung $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Es sind lediglich Bindungen dargestellt. Diese besitzen jeweils die Farben der beteiligten Bindungspartner gemäß Abb. 45. In der Bildmitte ist von unten nach oben die alternierende Abfolge von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ (Abb. 45/Cu21) zu erkennen. Letztere Komplexe werden in einem Abstand von $2,7 \text{ \AA}$ von den Stickstoffatomen (Abb. 45/N6) der Cyanidionen von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}$ koordiniert.

Neben den bereits bekannten Komplexen $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$ enthält die Verbindung den bisher unbekanntem Komplex $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$, der die Strukturvielfalt der bekannten Cyanocuprate erweitert. Die Komplexbildung von Cu^{II} mit Ethylendiamin zu $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ führt in dieser Verbindung zu zwei verschiedenen Koordinationsgeometrien. Zwei dieser Komplexe (Abb. 45) koordinieren in einem Abstand von 2,26 Å die Stickstoffatome (N5) von zwei Cyanoliganden des Komplexes $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$, sodass diese verbrückend wirken. Damit ist Cu^{II} (Cu1) in diesem Fall quadratisch pyramidal koordiniert, während die beiden anderen Ethylendiamin-Komplexe (Cu11) quadratisch planar aufgebaut sind. Neben $\text{Cu}(\text{CN})_2$ sind bisher nur sehr wenige Verbindungen^[162-164] bekannt, in denen Cu^{II} von Cyanid koordiniert wird. Jedoch könnte man die vorliegende Verbindung im Vergleich zu $\text{Cu}(\text{CN})_2$ als recht stabil bezeichnen. Wegen der verbrückenden Wirkung des erwähnten Cyanidions wurde $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]\}$ als Formulierung gewählt. Im zweikernigen Komplex $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$ wird Cu^{I} (Cu2) tetraedisch von den Kohlenstoff-Atomen der Cyanidliganden koordiniert, im Fall von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$ liegt eine trigonalplanare Koordination von Cu^{I} (Cu31) vor. Im Zentrum des Komplexes $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$ liegt ein Drehinversionszentrum vor, wie man der Bezeichnung der Atome in Abb. 45 entnehmen kann. Der Komplex $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$ kann am einfachsten durch die Kantenverknüpfung von zwei tetraedischen $[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ -Einheiten beschrieben werden, wobei durch die Kantenverknüpfung zwei CN-Gruppen übereinanderfallen und somit ein Wegfallen kann. Eine weitere Möglichkeit zur Entstehung des Komplexes kann durch die gestaffelte Annäherung zweier $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$ Einheiten bildlich dargestellt werden. Die Verknüpfung von zwei Metallatomen über eine Dreizentrenbindung^[51] ist in anorganischen Verbindungen, die rückbindende Liganden wie CN^- enthalten, vorwiegend von Übergangsmetallcarbonylen bekannt. Die $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ -Einheiten, die den Komplex $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$ koordinieren, unterscheiden sich von den freien $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplexen in der Elementarzelle durch ein zweites Merkmal. Während die C-C Bindung der Ethylendiamin Einheiten in den freien $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplexen parallel zueinander stehen, sind diese in den Ethylendiamin-Einheiten in der Gruppierung $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]\}$ über Kreuz angeordnet, wenn man die Komplexe längs der nahezu quadratischen Ebene (4 N-Atome) um das Cu^{2+} -Kation (Cu1) betrachtet. Ein ausführlichere Diskussion von Bindungsabständen und Winkeln, vor allem im Vergleich mit theoretisch berechneten Daten, ist in der gemeinsamen Publikation^[165] wiedergegeben.

Bisher bekannte Verbindungen in diesem System sind $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$. Erstere wurde von Williams et al.^[131] untersucht. Es liegt eine Einkristallstrukturanalyse vor, nach der eine quadratisch pyramidale Koordination von Cu^{II} im kationischen Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$ vorliegt. Hierbei sind zwei Ethylendiamin-Liganden (äquatorial) und ein Wassermolekül (axial) beteiligt. Cu^{I} bildet in dieser Verbindung zusammen mit den Cyanid-Liganden ein dreidimensionales Netzwerk der Summenformel $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ und wird vom Cyanid tetraedrisch koordiniert. Durch die Bildung des Netzwerkes erklärt sich die Unlöslichkeit der Verbindung in Wasser. Wicholas und Wolford untersuchten die Verbindung $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_3][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ ^[129]. Eine Kristallstruktur wurde nicht erwähnt, allerdings gingen die Autoren basierend aufgrund spektroskopischer Daten und magnetischer Messungen davon aus, dass ein oktaedrischer Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_3]^{2+}$ neben dem bereits erwähnten trigonal planaren Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2+}$ vorliegt.

Pulverdiffraktometrie

Zusätzlich zur Einkristallstrukturanalyse wurde ein Pulverdiffraktogramm der Probe (Abb. 48) angefertigt, aus der ein Kristall zur Strukturanalyse verwendet wurde. Dieses wurde mit einem Pulverdiffraktogramm (Abb. 47) verglichen, das mit dem Programm Mercury 1.2.1 anhand der Struktur simuliert wurde, die mit Hilfe des Einkristalles bestimmt wurde. Die Lage der Reflexe stimmt sehr gut überein, die Intensitäten einiger Reflexe sind jedoch zu hoch ist. Dies kann durch eine Vorzugsorientierung der Kristallite erklärt werden.

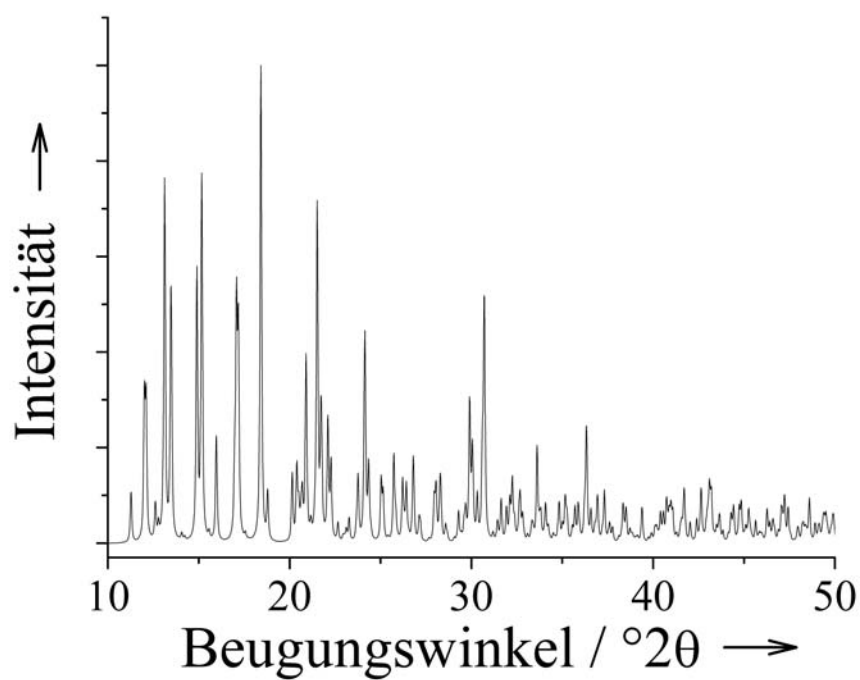


Abb. 47: Pulverdiffraktogramm von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das aus Einkristalldaten simuliert wurde.

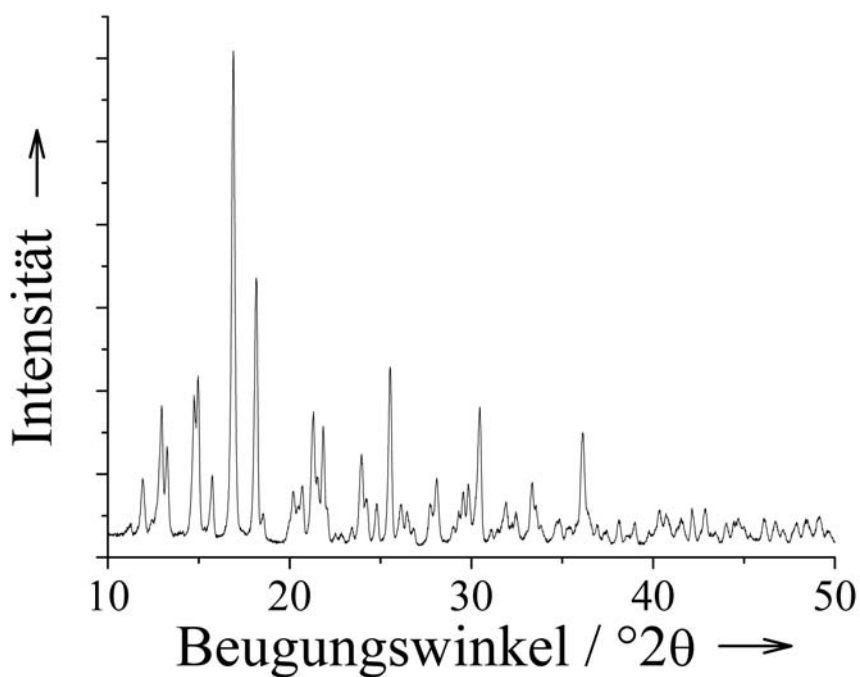


Abb. 48: Pulverdiffraktogramm von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 3: Vergleich von berechneten und gemessenen Bindungsabständen

Komplex / Modellspezies	Bindungspartner	berechnet / Å	gemessen / Å
$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$	Cu31C31	1,882	1,934
$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$	Cu31C32	1,912	1,953
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$	Cu2-Cu2	2,507	2,596
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$	Cu2-C7	2,092	2,133
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$	Cu2-C5	1,897	1,967
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$	Cu1-N5	2,349	2,264
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+}$	Cu11-N11	2,068	2,021
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{HCN})_2]^{2+}$	Cu11-N11	2,072	2,021
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{HCN})_2]^{2+}$	Cu11-N31	2,717	2,770

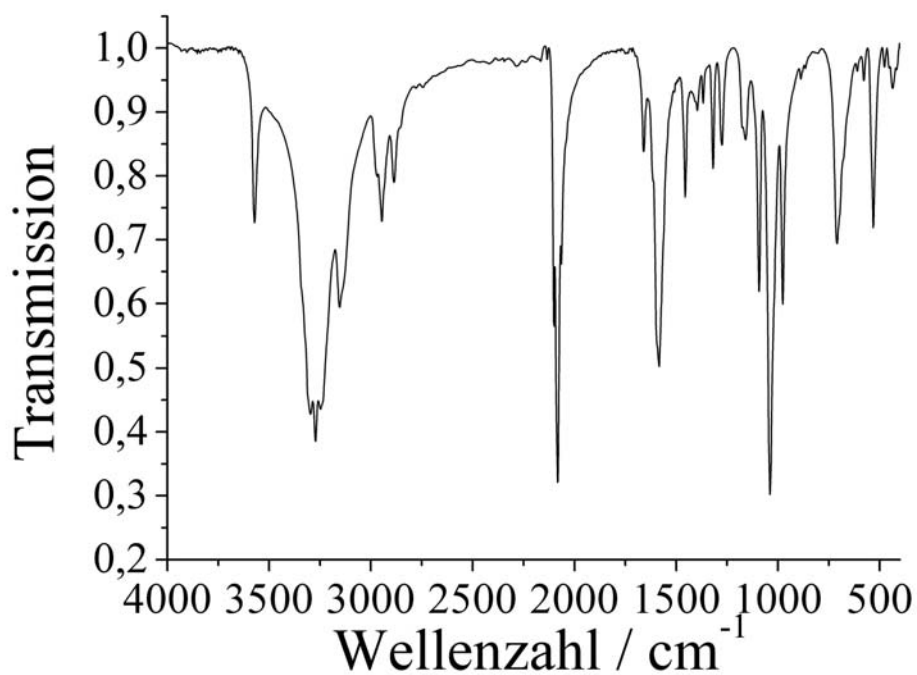


Abb. 49: IR-Spektrum von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

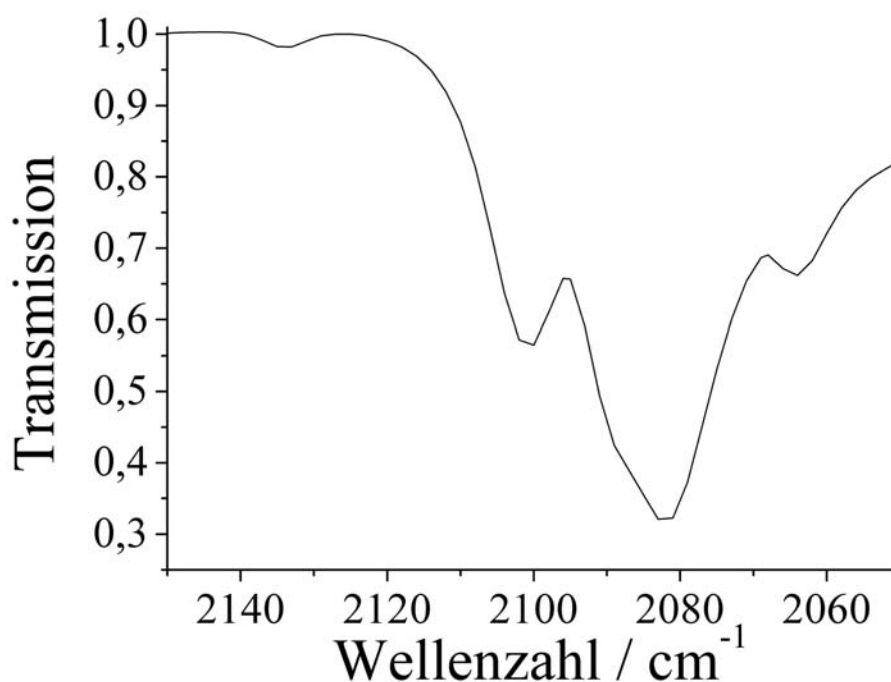


Abb. 50: Bereichsvergrößerung von Abb. 49

Abb. 50 stellt den Wellenzahlenbereich dar, in dem Absorptionsbanden zu erwarten sind, die den Bindungen von Cyanidliganden zugeordnet werden können. Es sind vier Absorptionsbanden vorhanden, die allgemein der Streckschwingung des Cyanidliganden zugeordnet werden konnten. Durch die Berechnungen seitens der theoretischen organischen Chemie (AK Jansen) konnten die Absorptionsbanden den beiden vorhandenen anionischen Komplexen zugeordnet werden.

Wie bereits erwähnt, können theoretische Berechnungen im Allgemeinen nur an Molekülen vorgenommen werden. Die anionischen Komplexe, die in der Struktur vorhanden waren, wurden aus diesem Grund mit Protonen abgesättigt. Zum Vergleich konnten aber auch positiv geladene Moleküle berechnet werden. Es wurden die IR-Absorptionsbanden der neutralen molekularen Komplexe $H_4[Cu^I_2(CN)_6]$ und $H_2[Cu^I(CN)_3]$, sowie der positiv geladenen Moleküle $H_6[Cu^I_2(CN)_6]^{2+}$ und $H_3[Cu^I(CN)_3]^+$, die als Modelle verwendet wurden, berechnet.

Die Berechnungen ergaben für $H_2[Cu^I(CN)_3]$ insgesamt drei Absorptionsbanden, die bei 2043 cm^{-1} , 2082 cm^{-1} und 2155 cm^{-1} liegen. Letztere Bande ist IR-inaktiv und rührt von dem Cyanidliganden her, der kein H^+ trägt. Für $H_4[Cu^I_2(CN)_6]$ wurden sechs Absorptionsbanden berechnet. Neben verbotenen Banden bei 2043 cm^{-1} , 2082 cm^{-1} und 2113 cm^{-1} sind erlaubte Banden bei 2048 cm^{-1} , 2066 cm^{-1} und 2105 cm^{-1} vorhanden, wobei die beiden höchsten Wellenzahlen den verbrückenden Cyanid-Liganden zugeordnet werden. Beim Vergleich der beobachteten und berechneten

Wellenzahlen lässt sich eine Zuordnung zu den beiden vorhandenen Komplexen treffen, sofern man einen Unterschied von ca. 20 Wellenzahlen zwischen berechnetem und gemessenem Wert als Fehler zulässt. Bedenkt man die unterschiedlichen Bedingungen von Theorie (Molekül in Gasphase) und Messung (Festkörper), so stimmen die theoretischen Werte mit den berechneten gut überein. Beim Vergleich der Banden muss allerdings auch bedacht werden, dass eine verbotene Absorptionsbande durch eine Abweichung in der Symmetrie zu einer nicht verbotenen Absorptionsbande werden kann. Durch die theoretischen Rechnungen wurden für $\text{H}_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2+}$ Banden bei 2119 cm^{-1} (erlaubt) und 2150 cm^{-1} (verboten) bestimmt, während für $\text{H}_6[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{2+}$ drei erlaubte Banden bei 2061 cm^{-1} , 2132 cm^{-1} und 2141 cm^{-1} , sowie drei verbotene Banden bei 2071 cm^{-1} , 2131 cm^{-1} und 2151 cm^{-1} bestimmt wurden. Aus einem Vergleich der berechneten Banden mit den gemessenen Banden geht eindeutig hervor, dass die ungeladenen Modell-Spezies die besseren Modelle für die Komplexe darstellen, die in der Verbindung vorliegen.

Tabelle 4: Vergleich der berechneten und gemessenen Wellenzahlen der Absorptionsbanden der Cyanidliganden

gemessene Werte / cm^{-1}	Zuordnung	Berechnete Werte / cm^{-1}	
		$\text{H}_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$	$\text{H}_4[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]$
2133	$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$		2105
2101	$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$	2082	
2082	$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$		2066
2064	$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$ $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{4-}$	2043	2048

Mit Hilfe dieser Zuordnung konnte die Auswertung des IR-Spektrums hinsichtlich der Zuordnung der Wellenzahlen im Bereich von $2000\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ verbessert werden.

Tabelle 5: Zuordnung der Absorptionsbanden des IR-Spektrums zu funktionellen Gruppen

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung Bindung / Schwingung	Gruppe / Komplex
3572	O-H / Valenz	Kristallwasser
3297	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3272	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3247	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3154	N-H / Valenz	Ethylendiamin
2946	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2887	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2133	C-N / Valenz	$[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]^{2-}$
2101	C-N / Valenz	$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$
2082	C-N / Valenz	$[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]^{4-}$
2064	C-N / Valenz	$[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$
1659	N-H / Deformation	Ethylendiamin
1583	N-H / Deformation.	Ethylendiamin

3.3.3.3 Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Sauerstoff/Lufteinfluss

Thermolyse unter Sauerstoff

Die Zersetzung in Sauerstoff wurde mit Hilfe der TG-IR-Kopplung untersucht. Die Probe wird in mehreren Schritten zersetzt. In den ersten vier Thermolyseschritten bis zu einer Temperatur von 260 °C (Abb. 51) wird jeweils ein Gasgemisch von Ethylendiamin, Ammoniak und Wasser freigesetzt. Dies kann anhand der Gasphasen-IR-Spektren nachgewiesen werden, die aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgenommenen Gasphasen IR-Spektren (Abb. 54) extrahiert wurden. Mit der Erhöhung der Temperatur verändert sich die Zusammensetzung des Gemisches (siehe Abb. 55 und Abb. 56). Die gemessenen Massenverluste für diese ersten Thermolyseschritte können so nicht mit berechneten Werten verglichen werden, da das molare Verhältnis der beiden Stoffe nicht bekannt ist. Als Quelle für Ammoniak kann hier nur Ethylendiamin dienen, da Cyanid heterolytisch reaktiv gespalten werden müsste, was in einer Sauerstoff-Atmosphäre nicht möglich ist. Zusätzlich sind dem Thermogramm (Abb. 52) bei einer Temperatur von 188 °C und 233 °C leicht exotherme Peaks zu entnehmen, was zeitlich mit dem Maximum der IR-Absorption der Gasgemische zusammenfällt, die einen hohen Anteil an

Ammoniak-Gas enthalten. Ab einer Temperatur von 260 °C beginnt die Oxidation der Verbindung unter Bildung von CO₂. Ob hier noch Ethylendiamin vorhanden ist oder nur noch Cyanid, lässt sich nicht sicher ermitteln. Allerdings ist der Nachweis von Ammoniak in den Gasgemischen bei 298 und 312 °C (Abb. 57) ein Hinweis darauf, dass Ethylendiamin vor dem letzten Zersetzungsschritt vorhanden ist, da nur Ethylendiamin als Quelle zur Freisetzung von Ammoniak in Frage kommt. Bei etwa 350 °C folgt ein letzter Thermolyseschritt, der mit einem stark exothermen Peak im Thermogramm einhergeht. In diesem letzten Schritt erfolgt die Oxidation des größten Teils an Cyanid, als Rückstand entsteht CuO (CHN-Analyse). Im entsprechenden IR-Spektrum (Abb. 57) ist fast nur CO₂ nachweisbar, Ammoniak ist nur noch in geringen Mengen (im Vergleich mit Spektren bei niedrigerer Temperatur) im Gasfluss vorhanden. Die erhaltene Restmasse von 51,7 % ist höher als die theoretische Restmasse für CuO (47,6 %). Der Probenrückstand wies keine Überreste von Kohlenstoff, Wasserstoff oder Stickstoff auf. Die erhöhte Restmasse kann daher auf den Effekt zurückgeführt werden, der durch die Evakuierung der Messapparatur häufig auftritt. Leicht flüchtige Inhaltsstoffe, in diesem Fall Ethylendiamin und Wasser, werden freigesetzt, wodurch die Einwaage verändert wird, ohne dass dies registriert wird. Ein Pulverdiffraktogramm wurde aufgrund der geringen Menge des Probenrückstandes nicht angefertigt.

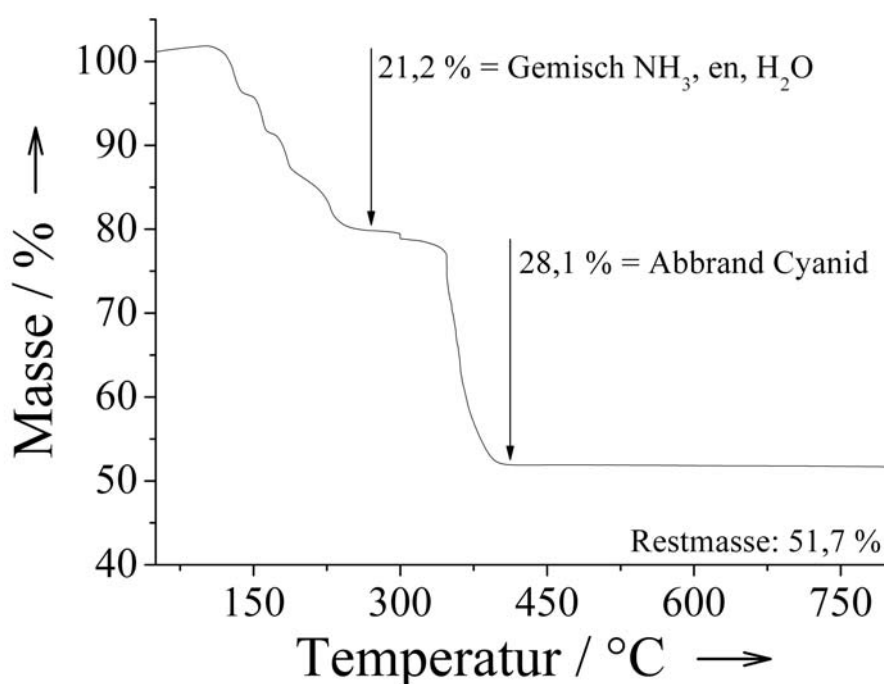


Abb. 51: Thermogravimetrische Messkurve der Thermolyse von $\{[Cu^{II}(en)_2]_2[Cu^I_2(CN)_6]\}[Cu^{II}(en)_2]_2[Cu^I(CN)_3]_2 \cdot 2 H_2O$ unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

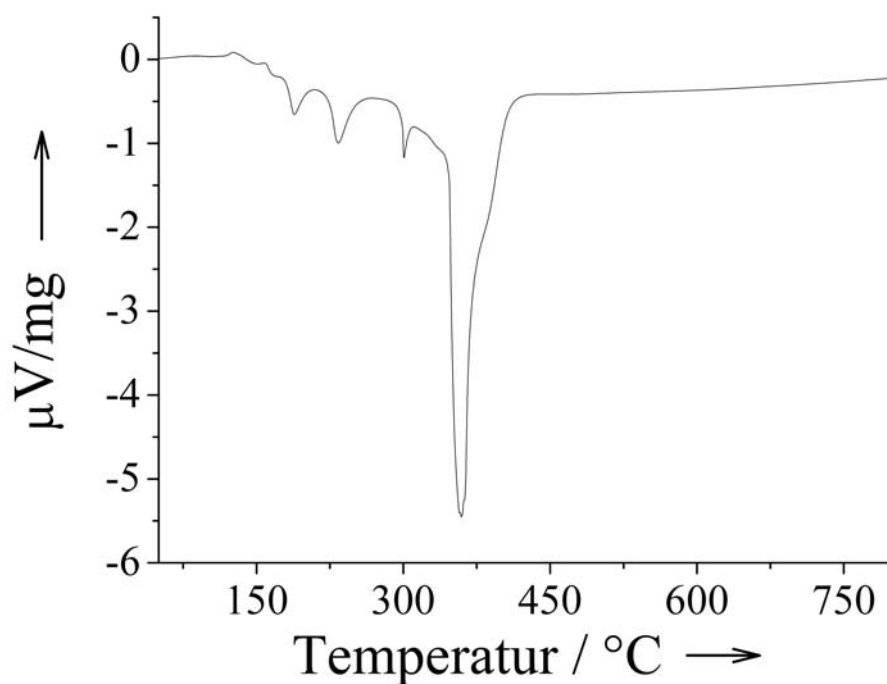


Abb. 52: Thermogramm der Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Sauerstoff.

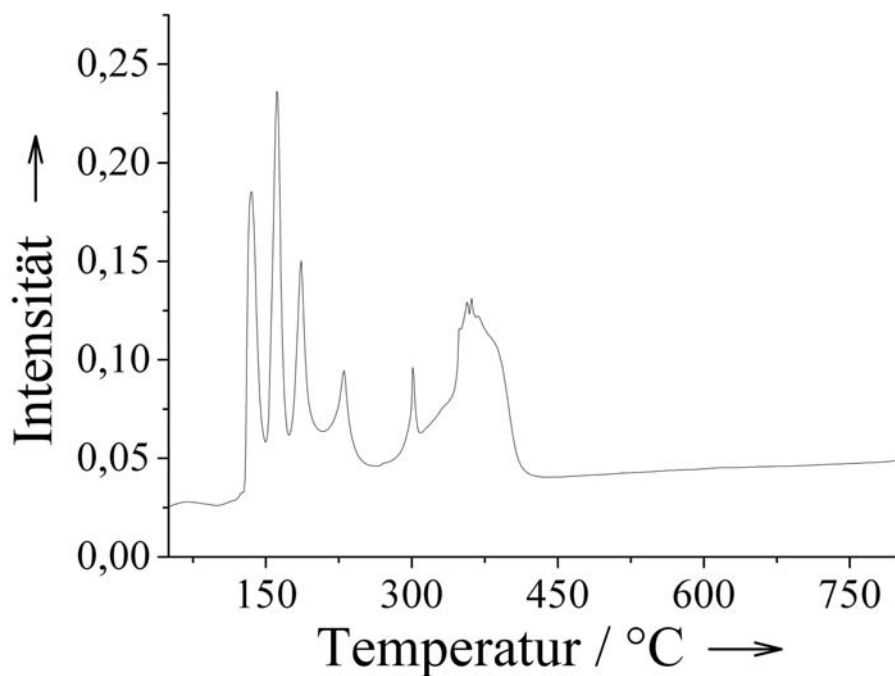


Abb. 53: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Sauerstoff.

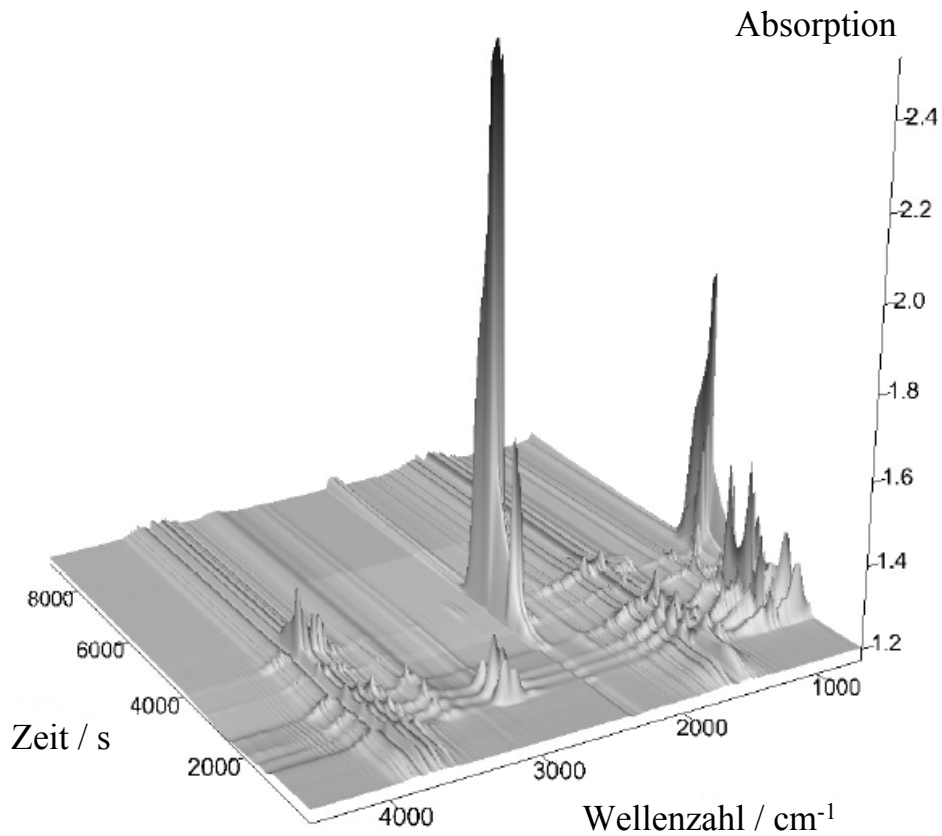


Abb. 54: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die bei der Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}; [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Sauerstoff aufgenommen wurden.

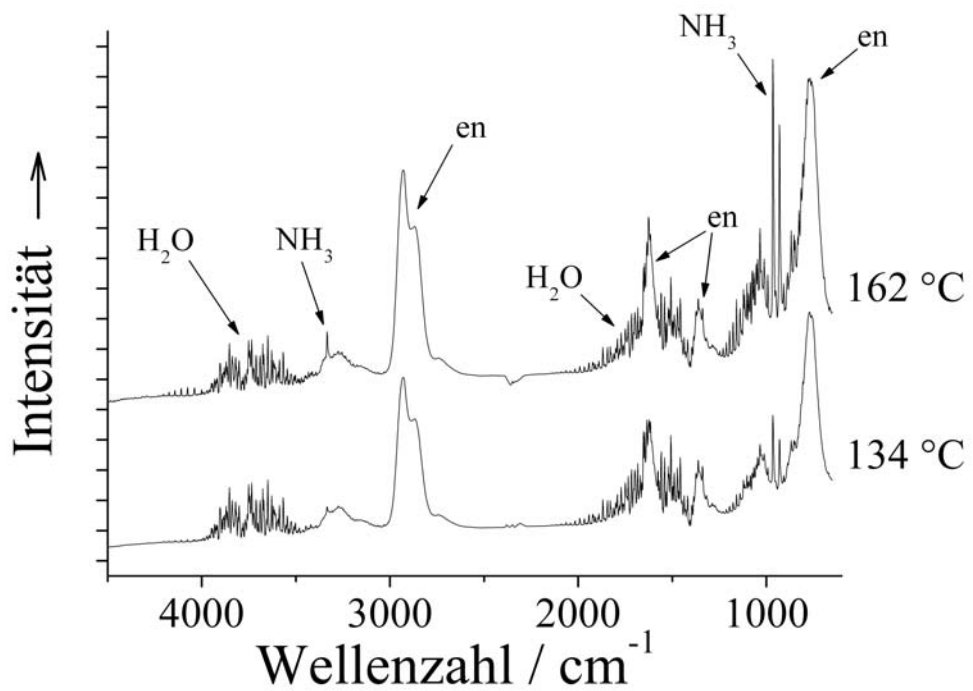


Abb. 55: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 134 °C und 162 °C

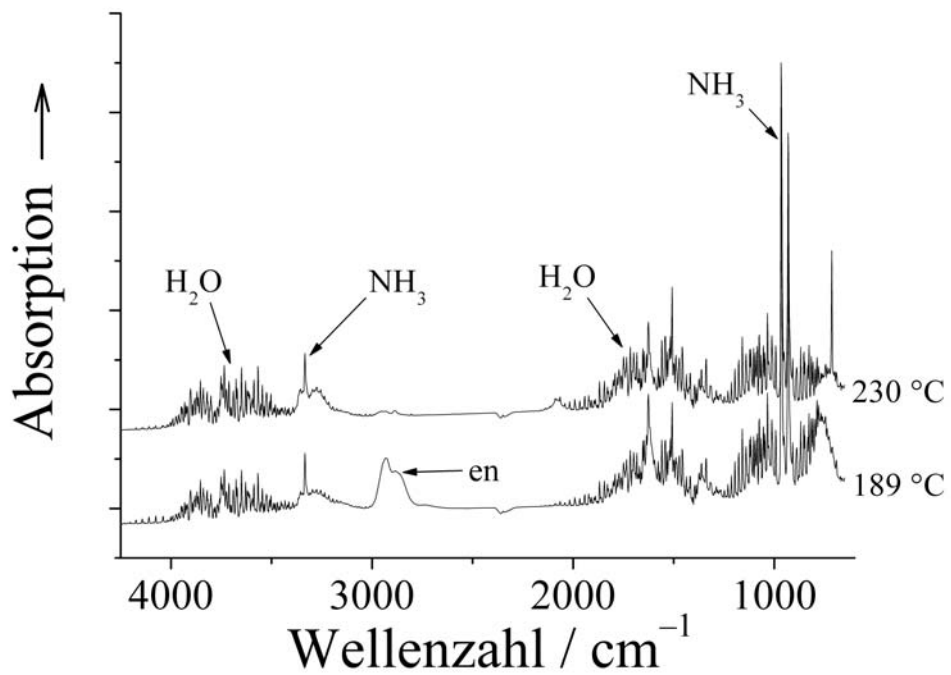


Abb. 56: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 189 °C und 230 °C

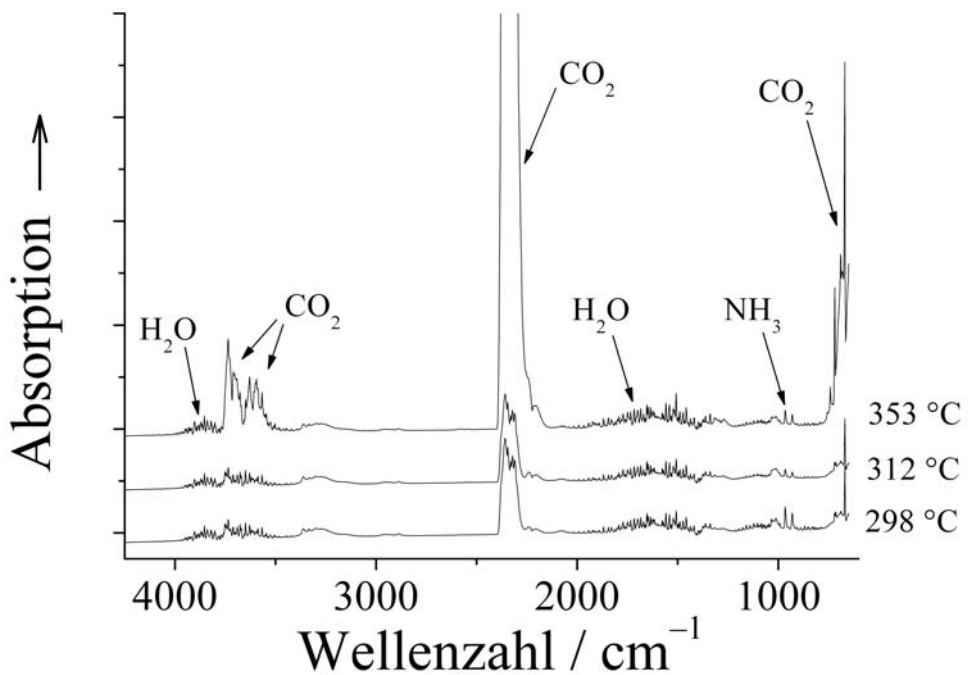


Abb. 57: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 298 °C, 312 °C und 353 °C (Gasgemische aus CO₂, Wasser und geringen Mengen Ammoniak; das oberste Spektrum ist abgeschnitten, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen)

Thermolyse an Luft

Die Thermolyse an Luft wurde bei einer Temperatur von 300 °C in einem Röhrenofen unter statischen Atmosphärenbedingungen durchgeführt. Die Probe wurde für 24 h auf 300 °C erhitzt. Nach dieser Prozedur wurde ein Zwischenprodukt erhalten, dessen äußere Form den Schluß zuließ, dass die Probe während der Thermolyse zusammengeschmolzen wurde. Die Kontaktflächen der Probe zum glasierten Korundschiff, in dem die Probe thermolysiert wurde, waren glatt und glänzend, während die der Gasatmosphäre zugeneigte Seite Rauigkeit besaß. Die Probe wies zudem Hohlräume auf. Es wurde eine Probe für eine Elementaranalyse genommen und der Rest der Probe wurde nach Zerkleinerung ein zweites Mal unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhitzt. Erst nach der zweiten Temperphase konnte in dem Reaktionsprodukt, bei dem es sich um ein schwarzes feines Pulver handelte, weder Kohlenstoff noch Stickstoff nachgewiesen werden. Mittels Pulverdiffraktometrie konnte CuO nachgewiesen werden (Abb.59). Die Morphologie des Oxides wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

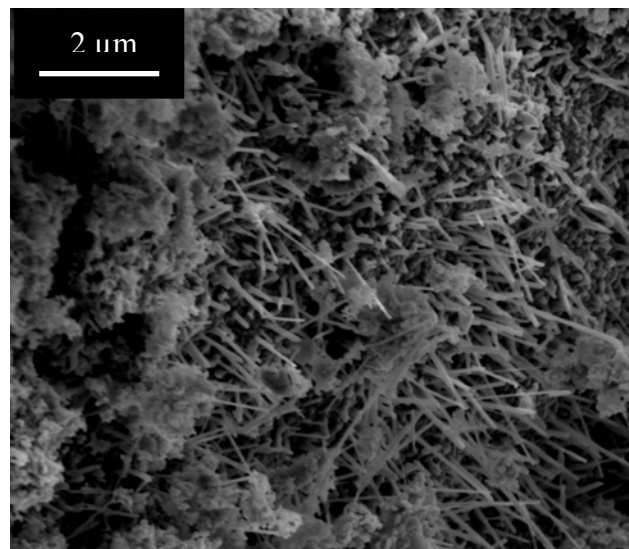


Abb. 58: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von CuO, das durch Thermolyse der Verbindung $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ an Luft hergestellt wurde.

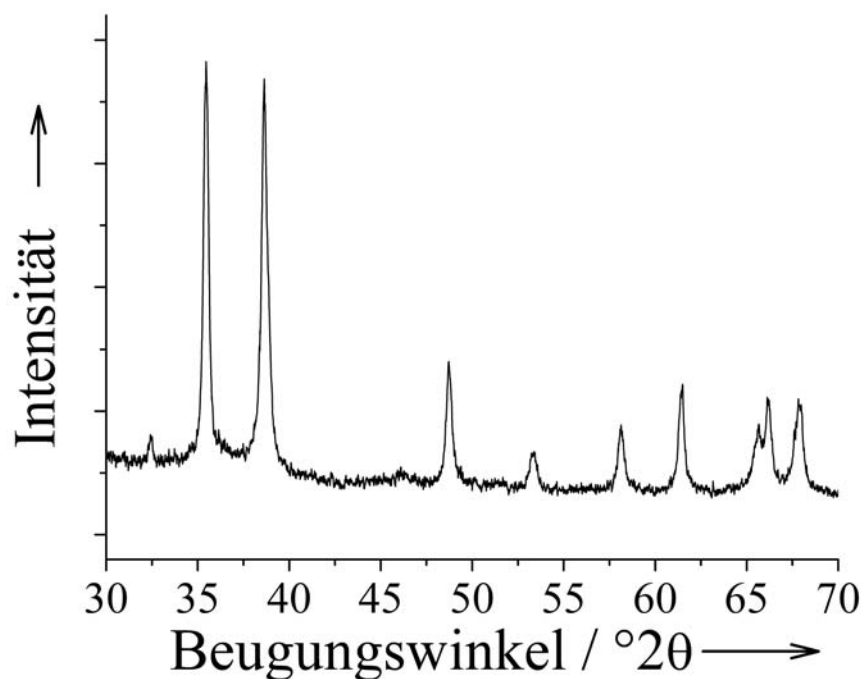


Abb. 59: Pulverdiffraktogramm von CuO, das durch Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ an Luft hergestellt wurde.

3.3.3.4 Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Formiergas

Die Messdaten, die im TG-IR-Experiment erhalten wurden, ermöglichen es nicht, die Zersetzung der Verbindung in verschiedene Stufen zu unterteilen. Die thermogravimetrische Messkurve (Abb. 60) zeigt, dass die Zersetzungstufen fließend ineinander übergehen. Im Thermogramm (Abb. 61) sind mehrere Peaks zu beobachten, die dafür sprechen, dass mehrere endotherme Vorgänge in Folge stattfinden. Die wichtigsten Informationen zur Thermolyse der Verbindung liefern die IR-Spektren, die aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 62) extrahiert wurden. Bedingt durch die Evakuierung der Probenkammer wurde aus der Probe Kristallwasser entfernt, was durch leicht negative Absorptionsbanden zu Beginn der Messung nachgewiesen wird.

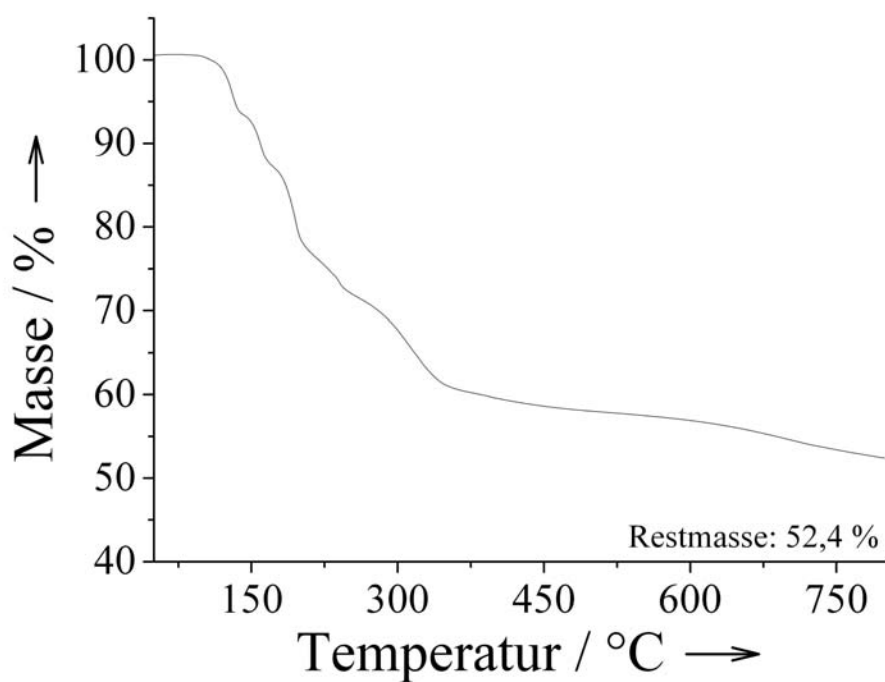


Abb. 60: Thermogravimetrische Messkurve von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Formiergas ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

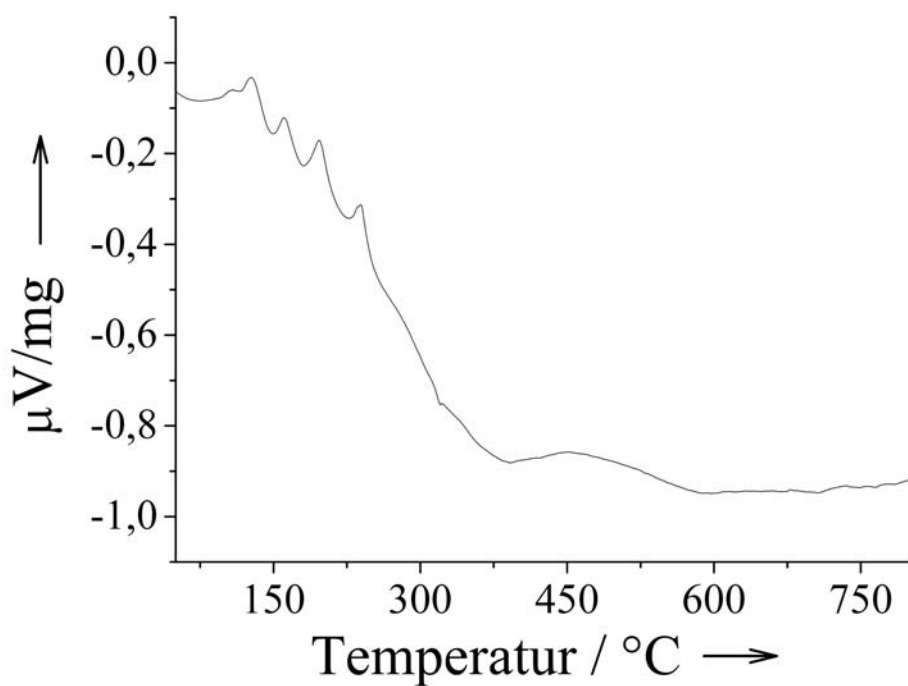


Abb. 61: Thermogramm von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Formiergas.

In der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 62) sind fünf Maxima unterhalb einer Temperatur von 400 °C zu beobachten. Entsprechend der Maxima wurden aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 63) fünf Spektren extrahiert, denen Temperaturen von 140, 163, 203, 249 und 326 °C zugeordnet wurden. Weiterhin wurden Spektren bei Temperaturen von 626 und 798 °C extrahiert. Anhand letzterer kann der Bereich der Thermolyse charakterisiert werden, in dem nur ein geringer Massenverlust vorliegt.

In den Gasphasen-IR-Spektren bei 140, 163 und 204 °C (Abb. 64) kann Ethylen-diamin als Hauptbestandteil identifiziert werden, während Ammoniak als Nebenbestandteil des Gasgemisches vorhanden ist. Dies ändert sich mit steigender Temperatur. In den Gasphasen-Spektren bei 249 und 326 °C (Abb. 65) ist fast ausschließlich Ammoniak zu beobachten.

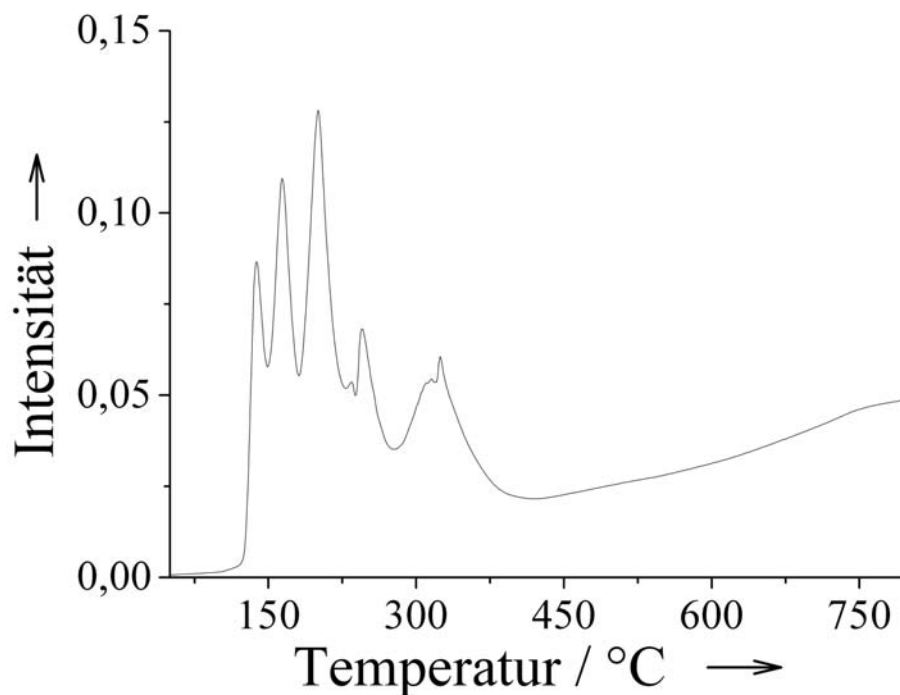


Abb. 62: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Formiergas.

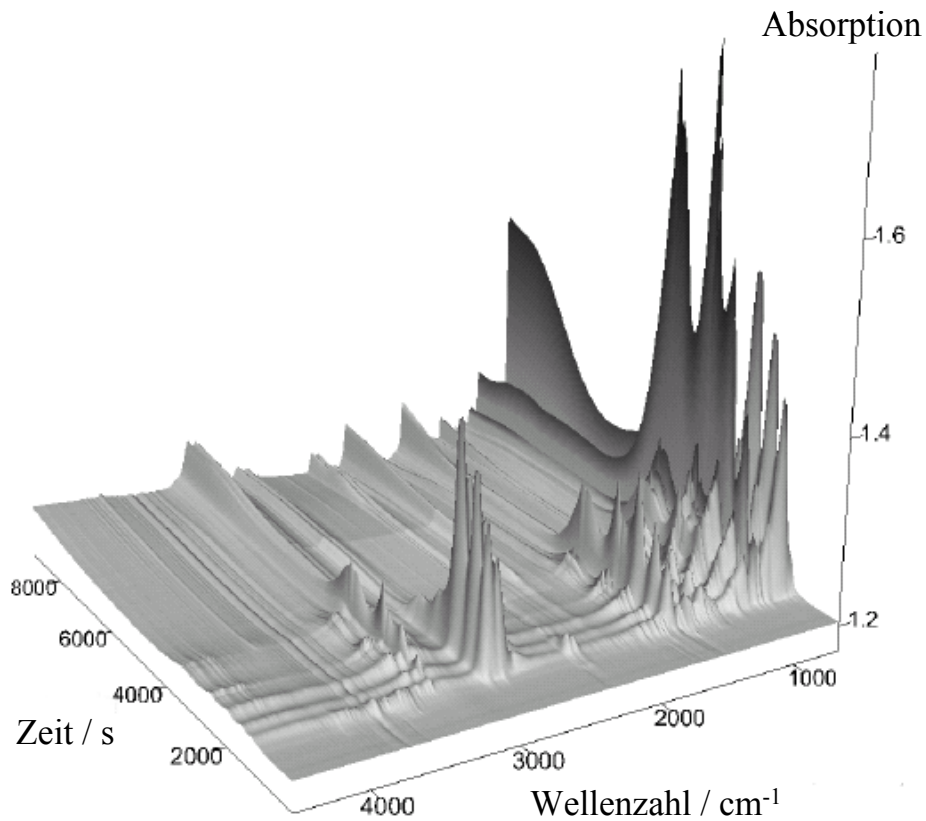


Abb. 63: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die bei der Thermolyse von $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Formiergas aufgenommen wurden.

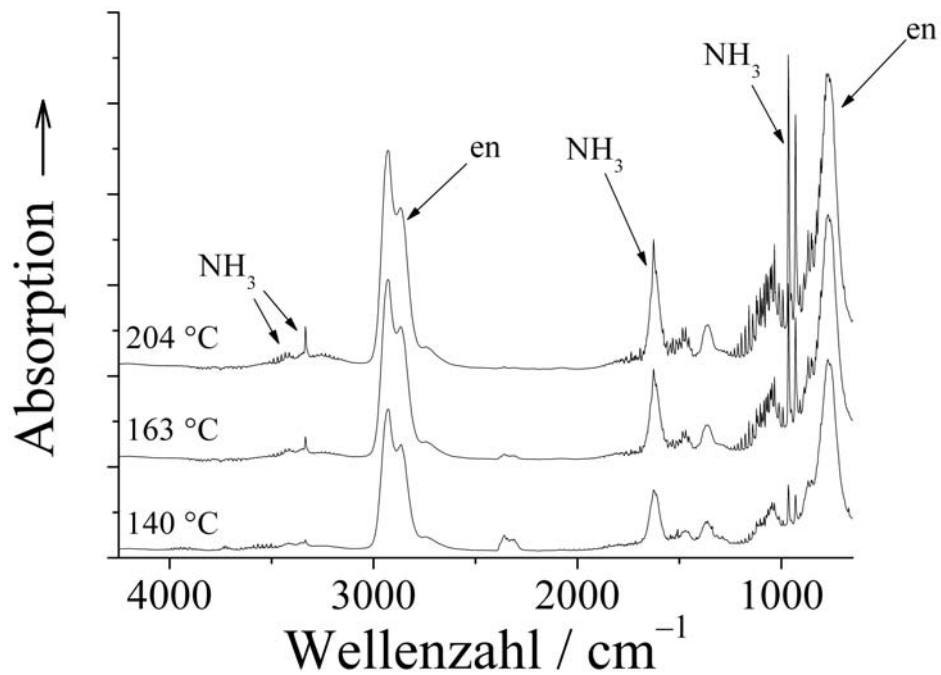


Abb. 64: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 140 °C, 163 °C und 204 °C (Gasgemisch von Ethylendiamin und Ammoniak)

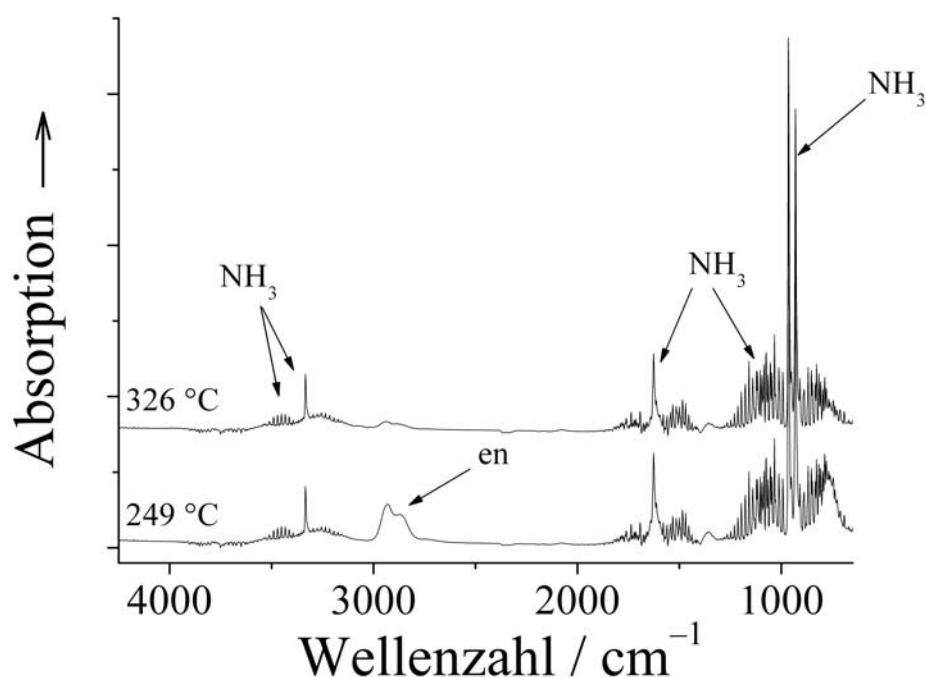


Abb. 65: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 249 °C (Ammoniak und Ethylendiamin und 326 °C (fast ausschließlich Ammoniak).

Bei höheren Temperaturen (626 und 798 °C) können ebenfalls zwei Substanzen im Gasfluss (Abb. 66) nachgewiesen werden. Eine der Substanzen ist Ammoniak, der zweiten Substanz können die breiten Absorptionsbanden um 3300 cm^{-1} , sowie eine scharfe Absorptionsbande bei 714 cm^{-1} zugeordnet werden. Bei der zweiten Substanz könnte es sich um HCN oder HNC handeln, jedoch lässt sich aufgrund der Qualität der Literatur IR-Spektren keine genaue Zuordnung treffen. Der Probenrückstand der Messung wurde einer Elementaranalyse unterzogen. Dabei wurde festgestellt, dass der Rückstand nicht nur noch Kohlenstoff und Stickstoff enthielt, sondern auch wesentlich mehr Kohlenstoff im Vergleich zu Stickstoff ($\text{C} = 18,47\%$, $\text{N} = 8,6\%$ und $\text{H} = \text{ca. } 0,1\%$) beinhaltete. Da beide Liganden im Edukt Kohlenstoff und Stickstoff in gleicher Stöchiometrie enthalten, kann leider nicht bestimmt werden, ob während der Thermolyse aus beiden Liganden Ammoniak freigesetzt wird. Bei Ethylendiamin ist eine inter- oder intramolekulare Reaktion, eventuell unter Einwirkung von metallischem Cu denkbar, während das Cyanid-Anion reduktiv heterolytisch aufgespalten werden müsste, um Ammoniak freizusetzen.

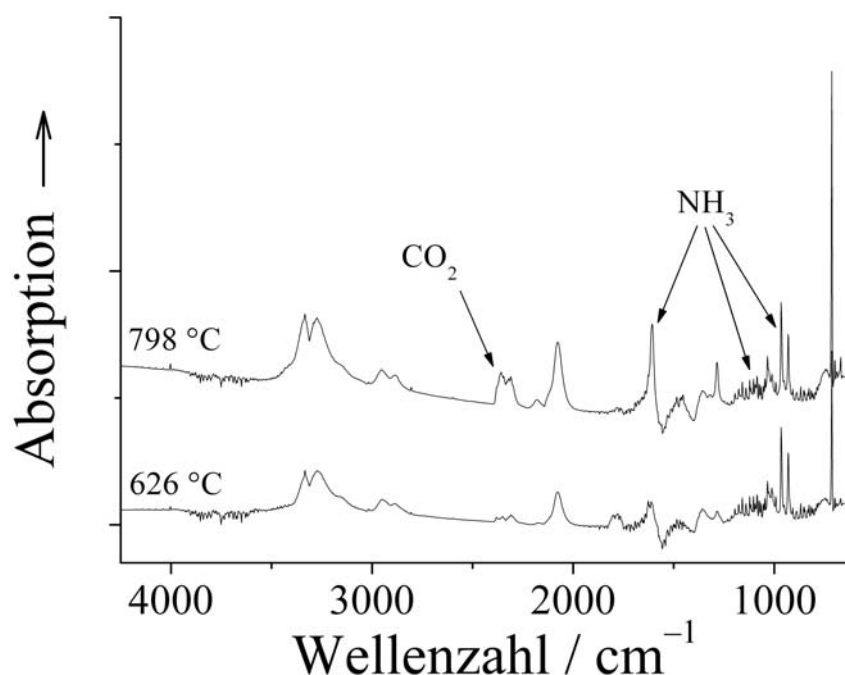


Abb. 66: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 626 °C und 798 °C (Ammoniak und eine unbekannte organische Substanz).

3.3.3.5 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$

Die Synthese der Verbindung wurde gemäß



aus einem Ungleichgewicht heraus, gestartet. Nach erfolgreicher Strukturaufklärung wurde festgestellt, dass die Präparation^[159] auch gemäß der formalen Zusammensetzung vorgenommen werden kann.

Tabelle 6: Elementaranalysen von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$

Element	berechnet / %	gefunden / %
Zn	31,05	30,93
C	28,93	37,98
H	5,83	5,94
N	33,74	32,5

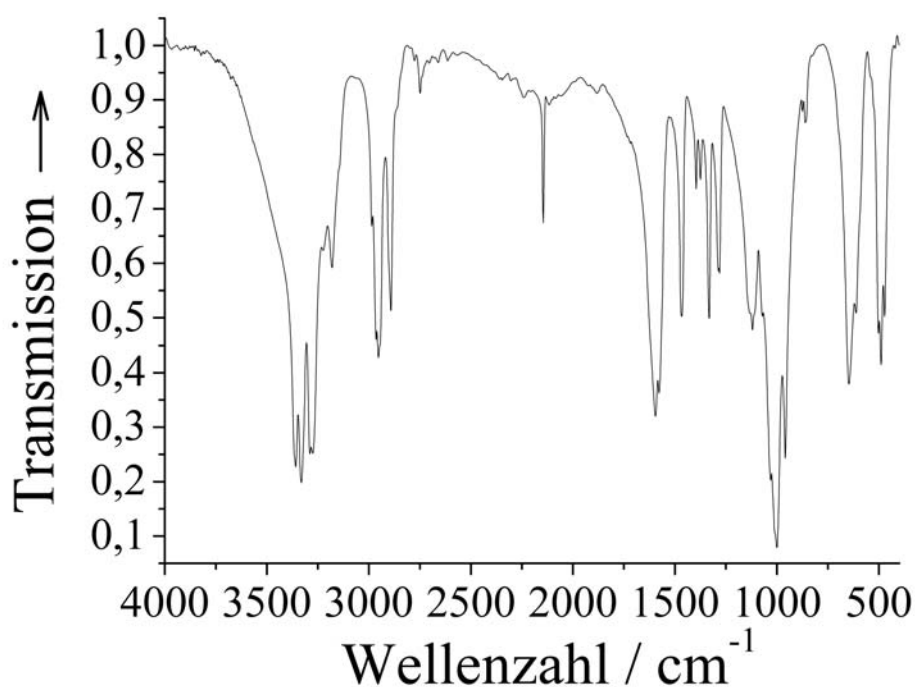


Abb. 67: IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$

Tabelle 7: Zuordnung der Absorptionsbanden des IR-Spektrums zu funktionellen Gruppen

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung Bindung/Schwingung	Gruppe / Komplex
3359	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3330	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3180	N-H / Valenz	Ethylendiamin
2965	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2953	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2890	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2145	C-N / Valenz	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
1594	N-H / Deformation	Ethylendiamin
1578	N-H / Deformation	Ethylendiamin

Struktur von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$

Die Verbindung besteht aus zwei Strukturelementen, die bereits aus einer größeren Zahl von anorganischen Verbindungen bekannt sind^[123, 166-169]. Das Anion $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ist, wie erwartet, annähernd tetraedisch aufgebaut. Der kationische Komplex $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ ist oktaedrisch verzerrt aufgebaut und liegt in dieser Form auch in anderen Verbindungen vor.

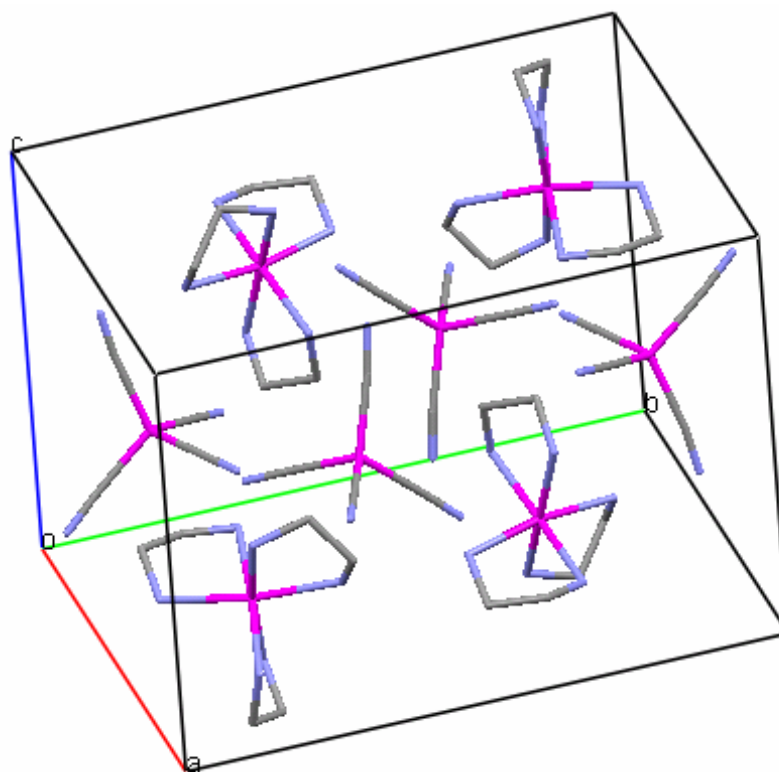


Abb.68. Elementarzelle von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ (violett=Zn, blau=N, grau=C, Bindungen entsprechend zweifarbig). Wasserstoffatome wurden zwecks Übersichtlichkeit entfernt. Es sind vier Formeleinheiten der Verbindung pro Elementarzelle vorhanden, die aus den Strukturelementen $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ und $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ aufgebaut ist. Zwischen den beiden Strukturelementen sind nur schwache Wechselwirkungen vorhanden, was sich anhand ihrer guten Löslichkeit in Wasser zeigt.

Die Abweichung von der oktaedrischen Geometrie ist somit nicht überraschend, aber dennoch erklärungsbedürftig. Hauptgrund für die Verzerrung sollte der Ligand sein, der zusammen mit dem Zn-Kation einen Fünfring bildet. Da Fünfringe, die lediglich Einfachbindungen enthalten, aufgrund der entstehenden Ringspannung nicht eben sein können, werden die C-C Bindungen aus der Ebene, die von den zwei Stickstoffatomen des Ethylendiamins und dem Zn-Kation aufgespannt wird, ausgelenkt. Dadurch wird die oktaedrische Anordnung gestört und es entsteht eine sterisch günstigere Koordination.

3.3.3.6 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Sauerstoff

Die Zersetzung dieser Verbindung wurde ebenfalls mit Hilfe der TG-IR-Kopplung untersucht. Anhand der thermogravimetischen Messkurve (Abb. 69) kann die Zersetzung der Probe in drei Stufen unterteilt werden, die direkt ineinander übergehen. Die zweite Stufe weist in der thermogravimetrischen Messkurve eine vergleichsweise geringe Massenabnahme auf, während im Thermogramm (Abb. 70) nur

zwei Vorgänge durch größere Peaks gekennzeichnet sind. Die Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 71) hingegen weist eine größere Zahl an Maxima auf. Aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten IR-Spektren (Abb. 72) wurden zur Analyse die den Maxima entsprechenden IR-Spektren der Gasphasen extrahiert. Anhand dieser ist ersichtlich, dass während der ersten Thermolysestufe bis zu einer Temperatur von ca. 290 °C ein Gemisch von Ethylendiamin und Ammoniak freigesetzt wird, wobei sich die Mengenverhältnisse in Abhängigkeit der Temperatur verändern (Abb. 73). Daher rührt auch die große Anzahl an Maxima im Gram-Schmidt-Plot unterhalb dieser Temperatur her. Mit steigender Temperatur sinkt der Gehalt an Ethylendiamin, während der Anteil an Ammoniak-Gas ansteigt. Der gleiche Befund konnte auch bei den Thermolyseuntersuchungen an der Verbindung $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ festgestellt werden.

Die zweite Zersetzungsstufe beginnt direkt im Anschluss an die erste Stufe (ca. 310 °C), weshalb in der thermogravimetrischen Messkurve keine waagerechte Stufe zu beobachten ist. In der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten IR-Spektren (Abb. 72) ist zu erkennen, dass bereits direkt nach der ersten Zersetzungsstufe geringe Mengen von CO₂ freigesetzt werden. Der CO₂-Gehalt findet ein vorläufiges Maximum bei ca. 415 °C, wie die Gram-Schmidt-Darstellung und das zugehörige Gasphasen-IR-Spektrum (Abb. 74) zeigen. Auch bei dieser Temperatur wird immer noch Ammoniak freigesetzt, jedoch ist die Menge erheblich geringer im Vergleich zur ersten Zersetzungsstufe.

Die dritte Zersetzungsstufe beginnt bei ca. 465 °C. In der Gram-Schmidt-Darstellung ist bei dieser Temperatur eine Erhöhung der Intensität zu entnehmen, während in der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten IR-Spektren (Abb. 72) eine Intensitätszunahme bei den Absorptionsbanden für das CO₂ zu beobachten ist. Im Thermogramm ist zusätzlich ein exothermes Signal zu entnehmen. Der dritte Zersetzungsschritt ist der oxidativen Thermolyse der Cyanidliganden zuzuschreiben, bei der ZnO entstehen sollte. Der größte Massenverlust der Probe folgt zwar erst jenseits der 500°C, jedoch beginnt die Oxidation bereits etwas früher, weswegen sich in der Gram-Schmidt-Darstellung auch eine Art Plateau mit zwei Maxima feststellen lässt. Das IR-Spektrum der Gasphase bei einer Temperatur von 524 °C (Abb. 74) weist die Anwesenheit von CO₂, N₂O und wenig Ammoniak nach. Es sind weiterhin mehrere Banden vorhanden, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Entwicklung von NO und/oder NO₂ kann bei der oxidativen Zersetzung des Cyanides durch den

Nachweis von Ammoniak nicht ausgeschlossen werden, jedoch sollten beide Gase bereits im Gasfluss mit NH_3 reagieren. Der Rückstand der Probe beinhaltet nach einer Elementaranalyse keinen Kohlenstoff oder Stickstoff, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass es sich um ZnO handelt. Ein Pulverdiffraktogramm wurde aufgrund der geringen Menge an Probenrückstand nicht angefertigt. Die Restmasse dieser Messung beträgt 44,9 %. Ausgehend von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ erhält man für die Bildung von ZnO jedoch eine Restmasse von 39,2 %. Auch hier ist diese Diskrepanz durch die Messvorbereitung zu erklären. Beim Evakuieren der Apparatur wurde sehr wahrscheinlich Ethylendiamin aus der Probe freigesetzt. Verwendet man die Zusammensetzung $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ als Startmasse der Messung, erhält man für die Bildung von ZnO eine theoretische Restmasse von 45,8 %, die viel besser mit der gemessenen übereinstimmt.

Anhand der thermogravimetrischen Messkurve ist es zwar möglich, eine Thermolysestufe zu formulieren, die gezeigten Gasphasen IR-Spektren lassen jedoch die Vermutung zu, dass durchgängig Ammoniak freigesetzt wurde. Da unter oxidativer Atmosphäre gemessen wurde, kommt lediglich Ethylendiamin als Quelle in Frage. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, den gemessenen Massenverlusten eine Stöchiometrie zuzuordnen.

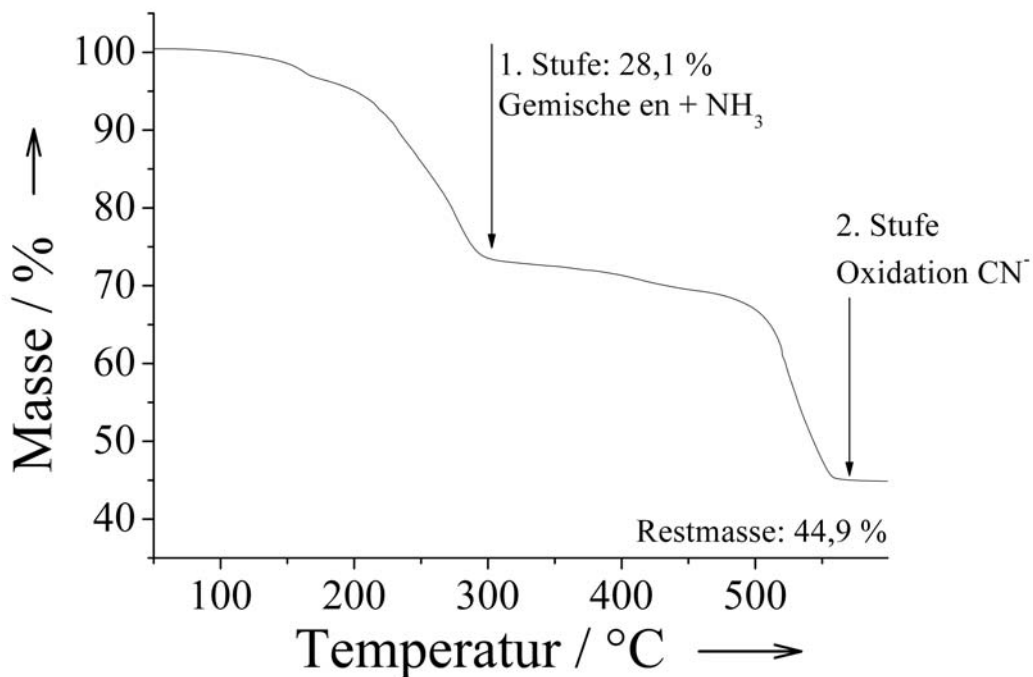


Abb. 69: Thermogravimetrische Messkurve von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

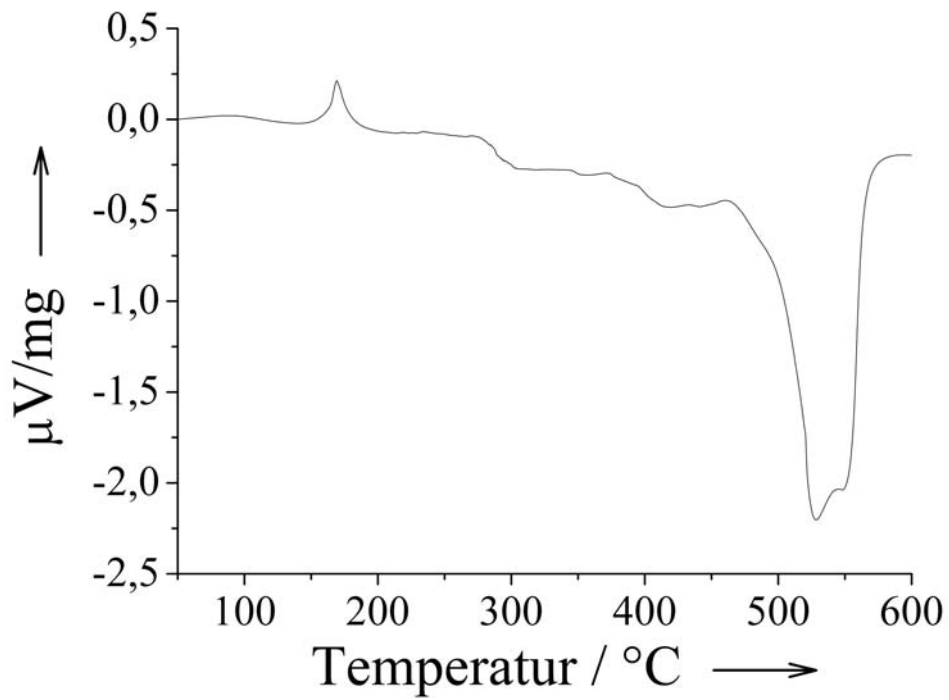


Abb. 70: Thermogramm $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Sauerstoff.

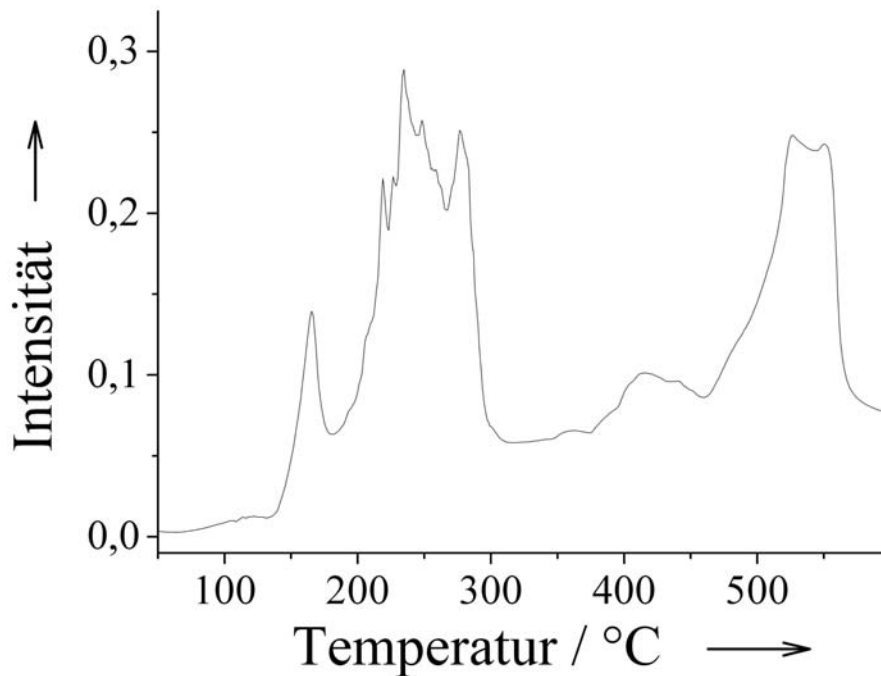


Abb. 71: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Sauerstoff.

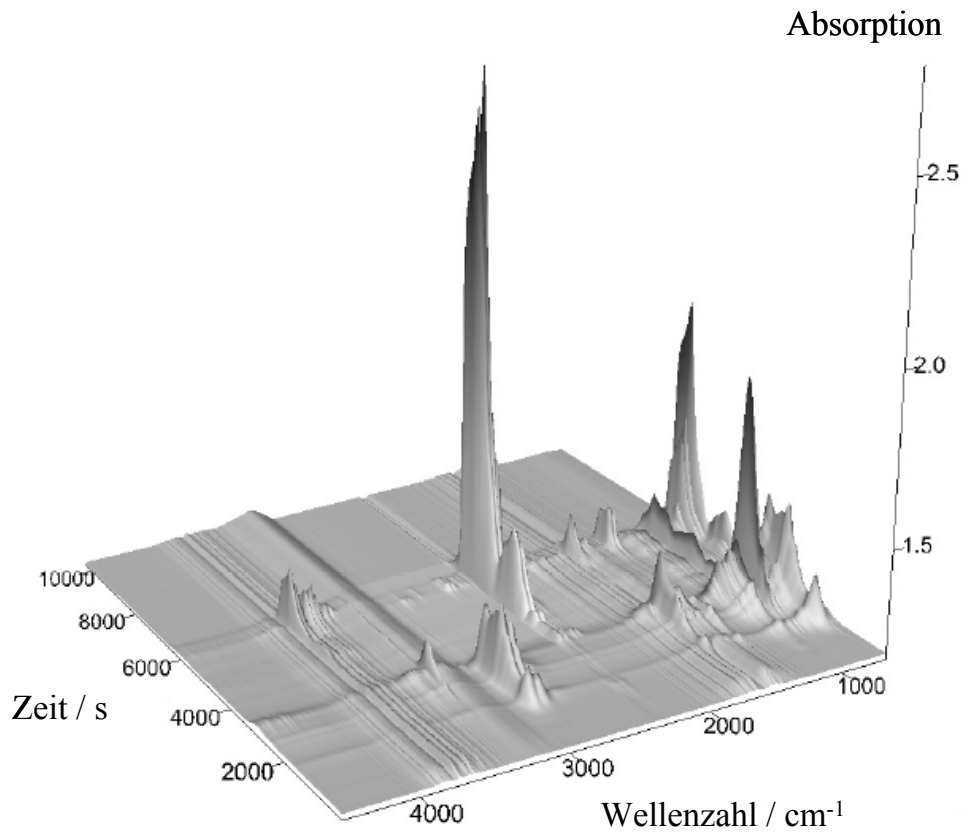


Abb. 72: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die bei der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Sauerstoff aufgezeichnet wurden.

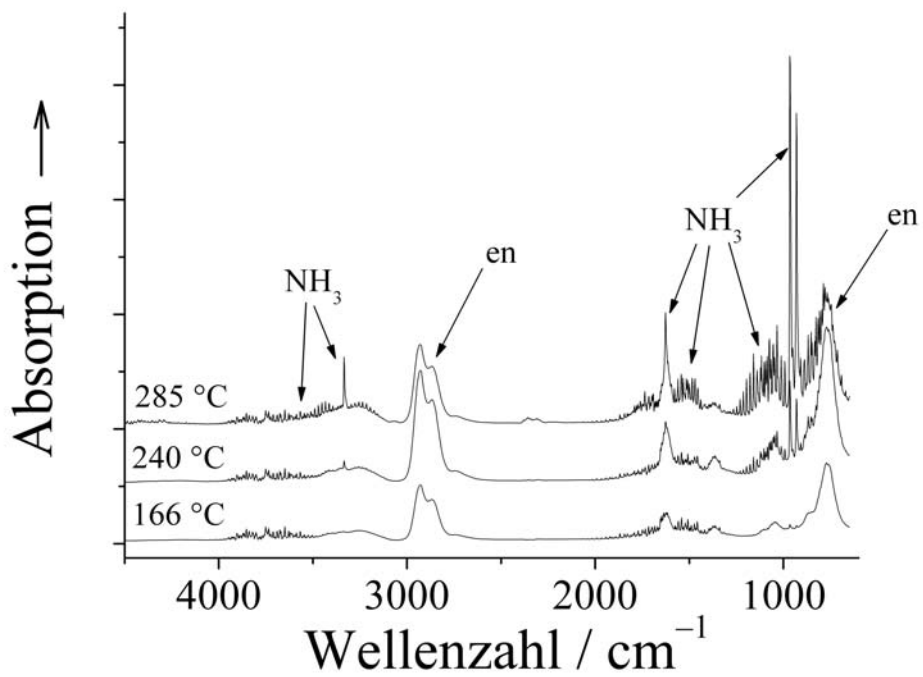


Abb. 73: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 166 °C, 240 °C und 285 °C

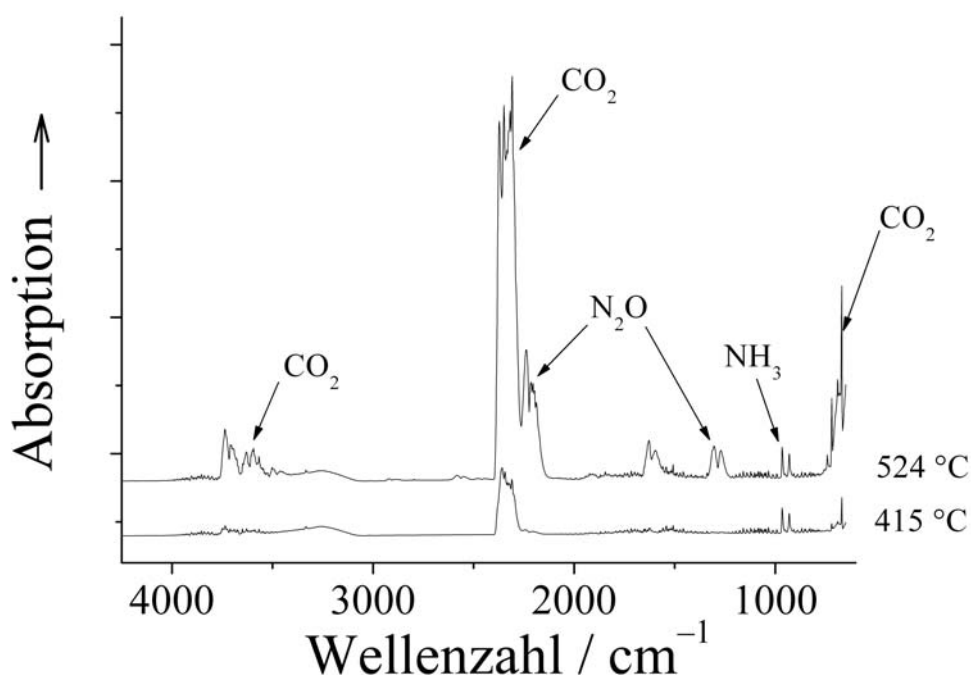


Abb. 74: IR-Spektren der Gasphasen bei Temperaturen von 415 °C und 524 °C

3.3.3.7 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Formiergas

Die Daten der TG-IR-Messung zeigen, dass die Zersetzung in zwei Stufen abläuft. Auch wenn in der thermogravimetrischen Messkurve (Abb. 75) keine klare waagerechte Linie vorhanden ist, sondern eine schwache Massenabnahme auftritt, weist die Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 77) auf nur zwei Thermolysestufen hin. Nach letzterer zu urteilen, ist die erste Zersetzungstufe bei ca. 350 °C beendet und die zweite Stufe beginnt langsam bei ca. 600 °C. Der Massenverlust der ersten Stufe beträgt 32,6 %. Geht man auch hier davon aus, dass Ethylendiamin bei der Messvorbereitung freigesetzt wurde, erhält man für den Übergang von $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ nach $\text{Zn}(\text{CN})_2$ einen vergleichbaren theoretischen Massenverlust von 33,9 %.

Aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 78) wurden zur Analyse Spektren extrahiert, die zu Temperaturen von 175, 290, 349, 648, und 798 °C zugeordnet wurden. Während der ersten Thermolysestufe wird ein Gemisch von Ethylendiamin und Ammoniak freigesetzt, wobei sich die Mengenverhältnisse in Abhängigkeit der Temperatur verändern (Abb. 79). In dem Gasgemisch, das während der zweiten Zersetzungstufe freigesetzt wird (Abb. 80), konnte neben Ammoniak wiederum (vgl. Thermolyse unter Sauerstoff) eine zweite Substanz nachgewiesen werden, die durch breite Absorptionsbanden zwischen 3200 und 3400 cm^{-1} , sowie durch eine scharfe Absorptionsbande bei 714

cm⁻¹ charakterisiert wird. Anhand der vorliegenden Vergleichsspektren konnte nicht sicher bestimmt werden, ob es sich um HCN oder HNC handelt. Weiterhin sind Absorptionsbanden von CO₂ und einer weiteren, unbekanntem Substanz zu beobachten. Der Rückstand der Probe wurde auf seinen Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff untersucht. Die Analysenwerte (C = 39,73 %, N = 22,27 % und H = 0,85 %) weisen einen Überschuss an Kohlenstoff nach. Setzt man die verbleibende Restmasse von 38,15 % dem Gehalt an Zink gleich, erhält man eine Zusammensetzung der Probe von C₁₀₀H_{25,5}N₄₈Zn_{17,6}. Anhand dieser Stöchiometrie ist es nicht möglich, die genaue Zusammensetzung des Rückstandes zu bestimmen. Da Ethylendiamin jedoch leichter freigesetzt wird im Vergleich zu Cyanid (vgl. Thermolyse unter Sauerstoff), sollte der Großteil des Rückstandes aus unzersetztem Zn(CN)₂ bestehen. Der Zinkgehalt der Probe ist jedoch so klein, dass der Stickstoff nicht ausschließlich in Form von Zn(CN)₂ vorliegen kann. Hierfür würden 24 Zn auf 48 N benötigt, was nicht möglich ist, da die angegebene Stöchiometrie bereits den maximal möglichen Gehalt an Zink aufweist.

Die Quelle für Freisetzung von Ammoniak kann bei dieser Thermolyse nicht sicher bestimmt werden, da neben der Zersetzung von Ethylendiamin auch die reduktive Zersetzung von Cyanid zur Freisetzung von Ammoniak führen kann.

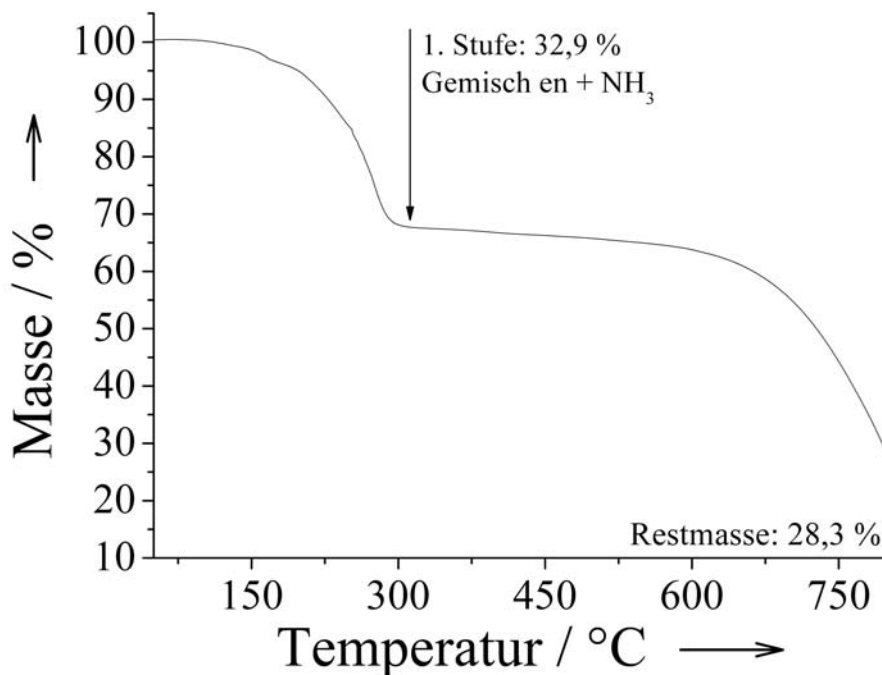


Abb. 75: Thermogravimetrische Messkurve von [Zn(en)₃][Zn(CN)₄] unter Formiergas ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

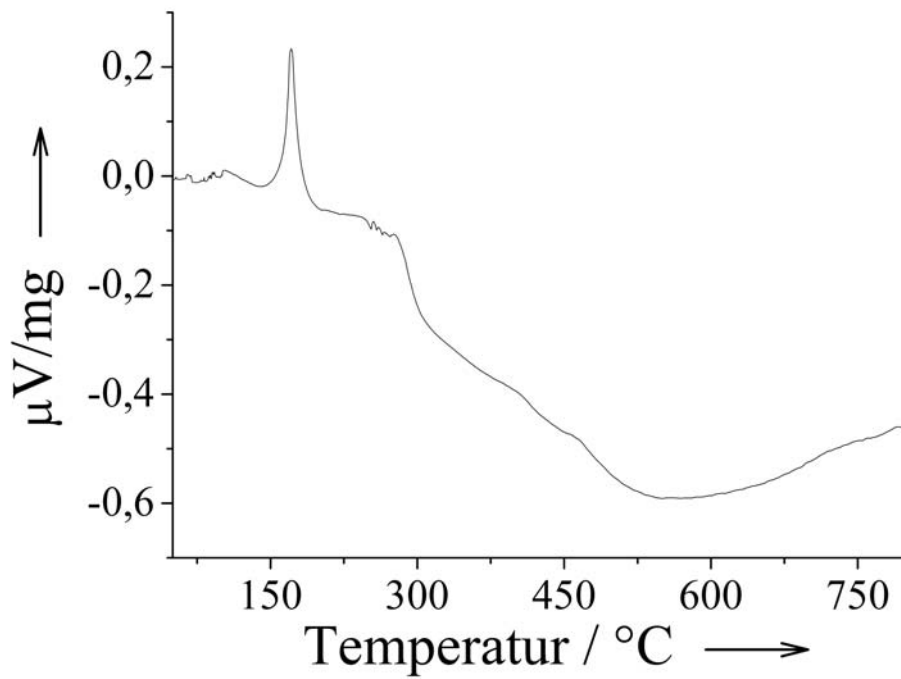


Abb. 76: Thermogramm von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Formiergas.

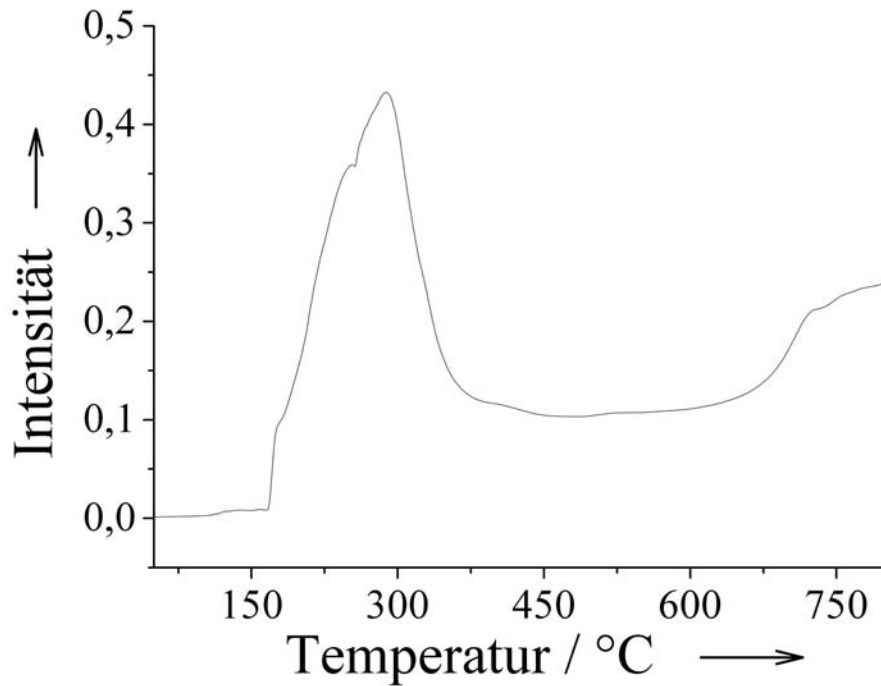


Abb. 77: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Formiergas.

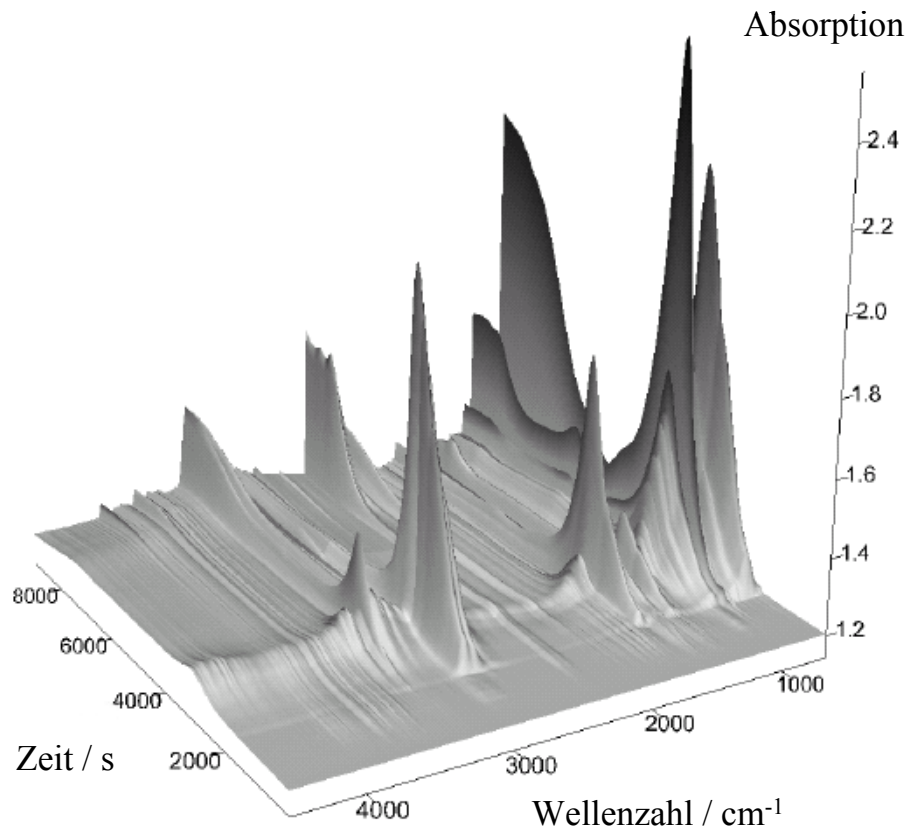


Abb. 78: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die bei der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ unter Formiergas aufgezeichnet wurden.

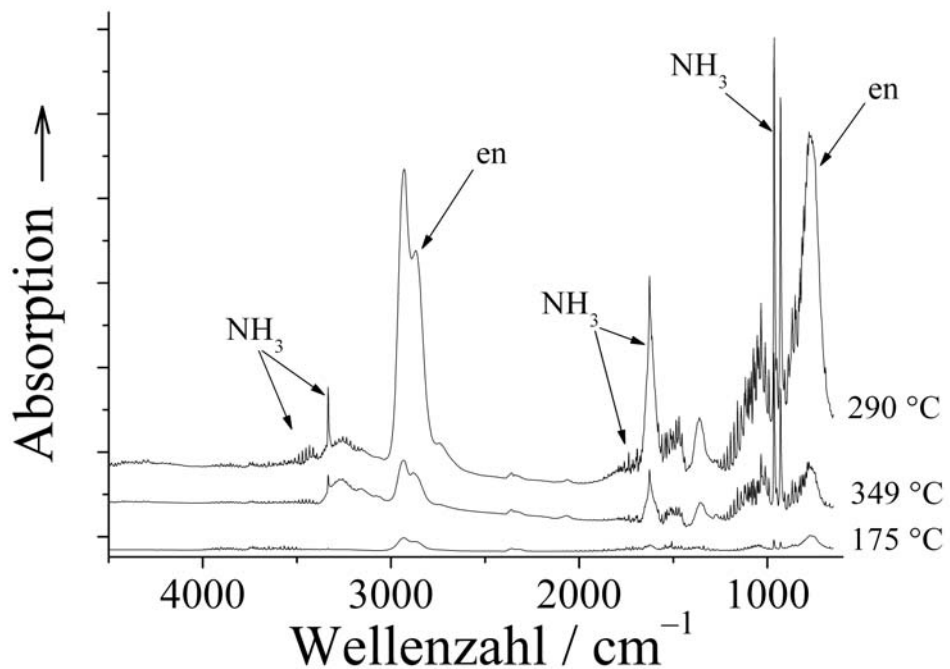


Abb. 79: Gasphasen-IR-Spektren bei Temperaturen von 175 °C, 290 °C und 349 °C.

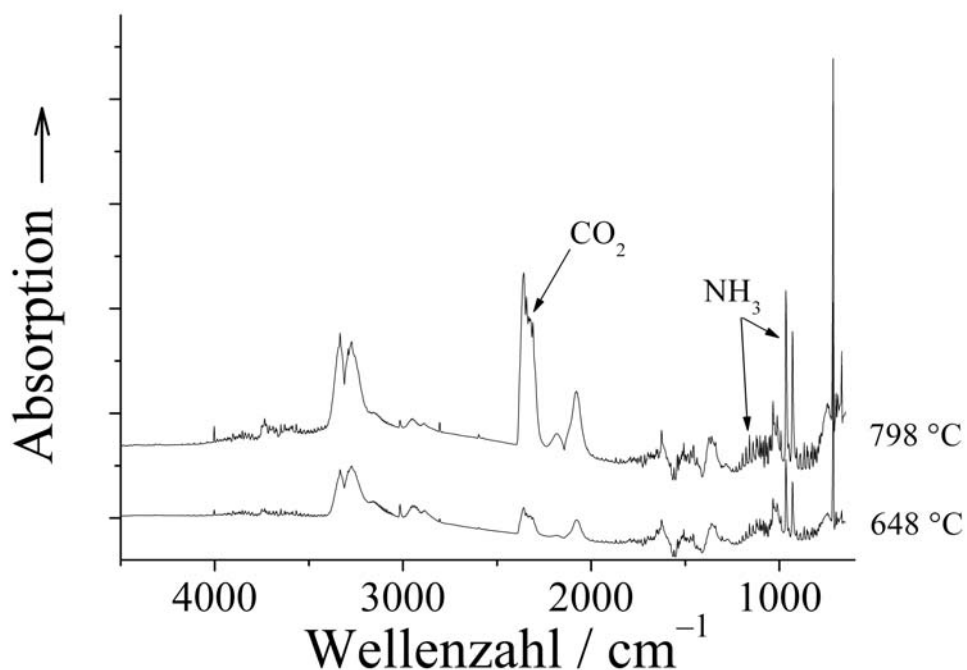


Abb. 80: Gasphasen-IR-Spektren bei Temperaturen von 648 °C und 798 °C.

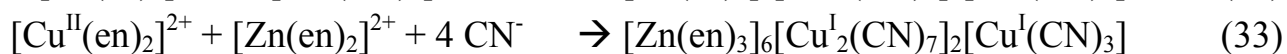
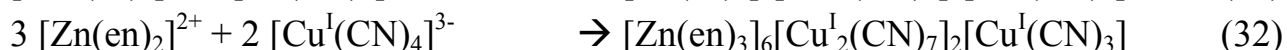
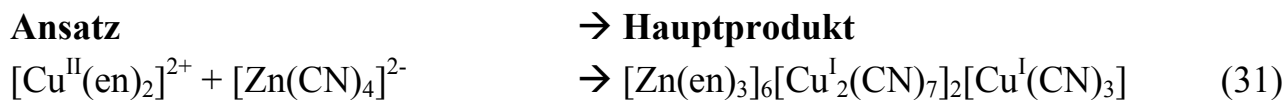
3.3.3.8 Untersuchungen an dem System $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2](\text{CN})_4$

Durch Vorlage einer Lösung gemäß

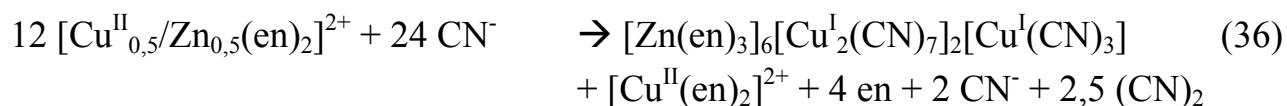
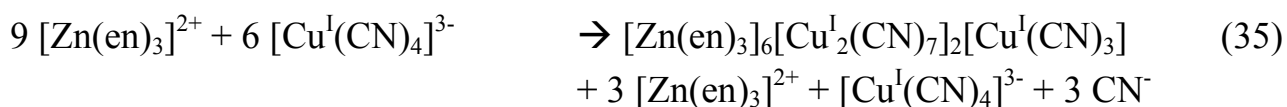
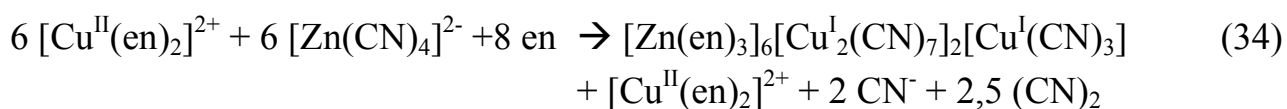


(mit $\text{Me} = \text{Cu}^{\text{II}}$, Zn oder Mischungen)

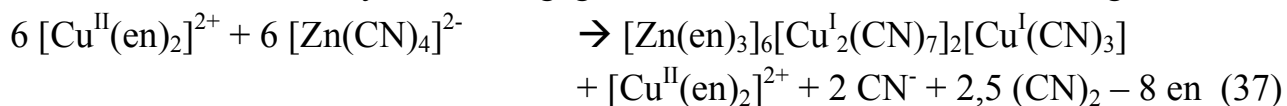
wurden die Synthesen aus einem Ungleichgewicht heraus gestartet. Es konnte festgestellt werden, dass sich in diesem System bevorzugt die Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ bildet, die bereits von Kappenstein und Cernak et al. mit 8,5 Kristallwasser beschrieben wurde und auch Gegenstand ihrer thermochemischen und katalytischen Untersuchungen^[124, 126] war. Anhand von IR-Spektren erhaltener Reaktionsprodukte konnte festgestellt werden konnte, dass die Verbindung aus Lösungen gemäß



als Hauptprodukt der Kristallisation entsteht. Prinzipiell kann dies nur durch Gleichgewichte erklärt werden, die gemäß



in Lösung vorliegen müssen. Die Gleichgewichte erklären zudem auch, wieso die Verbindung in verschiedenen Farbtönungen, von farblos bis bläulich, erhalten wird. Je nach Ansatz ist nach der Gleichgewichtseinstellung eine Dotierung mit einem Überschuss an Cu^{II} möglich, das im Ethylendiaminkomplex eine tiefblaue Farbe besitzt. Die Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ kristallisiert aus diesen alkalischen Lösungen (bereits ein geringer Überschuss Ethylendiamin erzeugt einen pH-Wert größer 9) nur selten aus, meistens zeitlich nach $[\text{Zn}(\text{en})_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$. Allerdings kann man aus Gleichung (34) entnehmen, was am System verändert werden muss, damit die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ erleichtert wird. Sofern kein Überschuss an Ethylendiamin gegeben ist, erhält man für das Gleichgewicht



Dies kann nur dadurch kompensiert werden, dass weniger von der ersten Verbindung auskristallisiert oder eine zweite Verbindung kristallisiert, die weniger Ethylendiamin enthält, zum Beispiel $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$. Die Verbindung wurde von Kappenstein gemäß der Zusammensetzung mit $[\text{Zn}(\text{en})][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ bezeichnet.

Diese Precursor-Verbindung kann aber auch gezielter synthetisiert werden. Die umgestellte Gleichung hilft dabei, die Bedingungen der Kristallisation zu verstehen. Der pH-Wert ist hierbei ein wichtiger Faktor, da bei niedrigerem pH-Wert auch protoniertes Ethylendiamin in Lösung vorliegen kann, wodurch die Komplexbildung mit den Metallionen beeinträchtigt wird. Ein Zusatz von Ammoniumsulfat, der bei den Experimenten zur Verhinderung der Carbonatbildung durch CO_2 -Absorption der alkalischen Lösung gedacht war, bewirkte eine Verringerung des pH-Wertes. Das Salz wurde bei Experimenten jeweils zur Lösung des hergestellten Cyanokomplexes zugegeben. Neben der Pufferung des pH-Wertes auf etwa 8, wurde dadurch auch Ammoniak als zweiter neutraler stickstoffhaltiger Ligand in das System eingebracht. Neben dieser Veränderung wurde im Verlauf der präparativen Arbeiten KCN durch

NaCN ersetzt, da Kalium-Ionen größer sind, und deswegen auch besser in die Zielverbindungen eingelagert werden konnten. Die Alkalimetallionen waren somit generell in den Lösungen der angesetzten Cyanokomplexe vorhanden.

Der Reaktionsansatz $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ - drei verschiedene Verbindungen aus einer Lösung

Nimmt man nun den Reaktionsansatz gemäß $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ und kombiniert diesen zusätzlich mit den Möglichkeiten, durch den Ammoniumsulfat Puffer den pH-Wert zu verändern und zusätzlich KCN durch NaCN zu ersetzen, so erhält man vier leicht variierende Reaktionsansätze gemäß

- a) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ mit K^+
- b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ mit Na^+
- c) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ mit K^+ und Ammoniumsulfat-Puffer
- d) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]^{2+} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ mit Na^+ und Ammoniumsulfat-Puffer

Überraschenderweise erhält man aus diesen vier zunächst kaum unterschiedlich wirkenden Ansätzen drei unterschiedliche Verbindungen. Aus Reaktionsansatz a) und b) erhält man jeweils die Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$, während man aus Reaktionsansatz c) die Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ erhält. Hierbei muss erwähnt werden, dass bereits bei Vereinigung der beiden Lösungen ein hellblauer Niederschlag entsteht, der durch zweitägige Lagerung altert und sich farblich ebenfalls verändert. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Filtration und Waschen mit Wasser. In der Regel kann die Verbindung aus Ansätzen gemäß c) nur mikrokristallin erhalten werden.

$[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ lässt sich auch durch Fällung direkt herstellen. Hierzu nimmt man im Reaktionsansatz c) eine Vertauschung von Cu^{II} und Zn vor und erhält, rein stöchiometrisch betrachtet, Lösungen von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$. Sofern Kalium-Ionen wie auch der Puffer in der Lösung des Cyanocuprates vorhanden sind, erhält man bei Vereinigung der Lösungen ebenfalls einen Niederschlag, allerdings von hellbraunem Farbton. Verfährt man weiter wie bei der vorigen Synthese von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ unter c), besitzt dieser Niederschlag auch weiterhin einen ockerbraunen Farbton. IR-spektroskopisch konnte nachgewiesen, dass es sich bei diesem Produkt ebenfalls um $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ handelte. Röntgenbeugungsexperimente an beiden Formen der Verbindung bestätigen, dass beide Produkte zumindestens die gleiche Elementarzelle besitzen, da die erhaltenen Pulverdiffrakto-

gramme identische Reflexpositionen aufweisen. Wodurch der abweichende Farbton hervorgerufen wird, konnte nicht herausgefunden werden.

Aus Reaktionsansatz d) erhält man eine weitere Verbindung, die am besten mit $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$ beschrieben wird und kristallin erhalten wird. Me^{2+} steht hierbei für Cu^{2+} und Zn^{2+} . Engt man die Mutterlauge dieses Reaktionsansatzes bei ca. 250 mbar und 70 °C ein, erhält man wiederum die Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$, in diesem Fall kristallin. Durch die Entfernung von NH_3 aus der Lösung (durch angelegten Unterdruck), verschiebt sich die Pufferwirkung auf das Ethylendiamin und dessen Ammoniumsalz, wodurch bessere Bedingungen für die Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ gegeben sind (Verringerung der Ethylendiamin-Konzentration wegen Pufferwirkung). Daraus ergibt sich zudem die Schlussfolgerung, dass die Synthese von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ eventuell auch unter Verwendung von Essigsäure zur Einstellung des nötigen pH-Wertes möglich sein sollte.

Wie den Reaktionsansätzen a) – d) entnommen werden kann, ist die Anwesenheit von Kalium-Ionen eine Notwendigkeit für die Synthese der Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$. Bemerkenswert ist allerdings, dass die Kalium-Ionen in der Lösung des Cyanokomplexes vorliegen müssen, damit die Synthese Erfolg hat. Begründet liegt dies in der zwischenzeitlichen Bildung eines Niederschlages, der sich nicht bildet, wenn man nachträglich Kalium-Ionen, beispielsweise durch Zugabe von KCl-Lösung, hinzufügt. Dieser Umstand wurde wie folgt nachgewiesen. Der allgemeine Reaktionsansatz wurde gemäß



umgestellt. So konnten verschiedene Cu/Zn-Verhältnisse angesetzt werden und die Verbindungsbildung in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Anwesenheit von KCl untersucht werden. Anhand von IR-Vergleichsspektren wurde bestimmt, welche Verbindung kristallisierte. Nach Herstellung einer Stammlösung gemäß

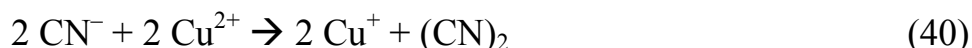


wurde diese in vier gleichgroße Volumina aufgeteilt. Dann wurden die Reaktionsbedingungen der obigen Reaktionsansätze a) bis d) durch Zugabe konzentrierter Lösungen von KCl und Ammoniumsulfat eingestellt.

Die Versuchsreihe ergab zwei wichtige Ergebnisse:

- 1) Die Verbindung $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$ kann bei entsprechend eingestelltem Cu/Zn-Verhältnis auch in ihrer farblosen Form, nämlich als

$[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$ erhalten werden. Wenn man davon ausgeht, dass Cu^{II} quantitativ nach



reagiert, kann $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$ ab einem Cu/Zn Verhältnis von 1:2 erhalten werden. Bei sehr hohem Zinkanteil (Cu/Zn Verhältnis von 2:8) entsteht zusätzlich $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$ als Produkt.

- 2) Die Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ konnte durch die nachträgliche Einstellung des pH-Wertes und der Zugabe von KCl nicht synthetisiert werden. Bei der Präparation von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ muss das K^+ somit bereits vor Vereinigung der beiden Lösungen der Komplexe zugegen sein, und zwar in der Lösung mit dem Cyanokomplex.

Die Entstehung eines Niederschlages bei der oben genannten Synthese von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ legt nahe, dass dieser bereits die Verbindung oder eine Vorstufe dieser enthält. Der Niederschlag wurde allerdings nicht weiter charakterisiert, da die Synthese der Verbindung in möglichst reiner Form Vorrang hatte.

3.3.3.9 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$

Die Charakterisierung der Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ gestaltete sich dahingehend schwer, dass Abweichungen von der Stöchiometrie vorhanden sind. Diese rühren durch von einem häufig auftretenden Überschuss von Cu her, der durch Dotierung gemäß $[\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}^{\text{II}}_x(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ erklärt werden kann.

Tabelle 8: Elementaranalysen von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$

Element	berechnet / %	gefunden / %	
		Form A	Form B
Cu	23,79	25,96	23,91
Zn	24,48	24,17	23,94
C	22,49	22,44	22,42
H	3,02	2,96	3,00
N	26,22	25,89	25,77

Die resultierenden verschiedenen Cu/Zn-Verhältnisse im Precursor lassen sich jedoch anhand einer Dotierung mit Cu^{II} auf kationischer Seite erklären, was wahrscheinlich auch die grünliche Farbe der Verbindung verursacht. Schwerwiegender für die Charakterisierung war jedoch die Tatsache, dass in der Literatur,

wiederum von Cernak und Kappenstein^[124], gleich zwei Precursoren erwähnt wurden, die mit $\text{Zn(en)Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3$ und $[\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}^{\text{II}}_x(\text{en})][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ beschrieben wurden (mit $x=0,03$) und somit fast identisch waren. Abgesehen davon, dass die Bestimmung eines derart kleinen Faktors für x innerhalb der Fehlergrenze der Analysen (AAS) liegt, wurden für beide Precursoren IR-Spektren angegeben, die dem IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ sehr ähnelten, aber nicht identisch waren.

Es konnte somit zunächst nicht eindeutig festgestellt werden, ob der hier hergestellte Precursor $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ einem der Precursoren von Kappenstein entsprach. Zudem wurde in dem IR-Spektrum des ersten Precursors Kappensteins, der am ehesten der Verbindung $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ entsprach, eine zweite Absorptionsbande bei 2080 cm^{-1} beobachtet. Kappensteins Deutung, dass diese von Cyanidliganden herrührt, die Kohlenstoffisotope der Masse 13 enthalten, ist interessant, würde bei der Absorptionsbande bei 2080 cm^{-1} jedoch entsprechend dem Verhältnis der Isotope (^{12}C zu ^{13}C) nur eine Intensität von 1 % erklären, wenn man die Absorption der zweiten Bande bei 2115 cm^{-1} auf 100 % normiert. Abgesehen davon, dass eine Absorption von 1 % vom Untergrund eines IR-Spektrums kaum unterschieden werden kann, ist eine zweite Interpretationsmöglichkeit vorhanden, die von Kappenstein nicht aufgegriffen wurde.

Wie erwähnt, wurde die Verbindung $[\text{Zn(en)}_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ ebenfalls von Kappenstein hergestellt und untersucht wurde. Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass die Verbindung $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ aus der gleichen Lösung wie $[\text{Zn(en)}_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ kristallisieren kann. Dies geschieht aufgrund der Verringerung der Ethylendiamin-Konzentration. Im Rahmen der präparativen Arbeiten wurde auch eine Probe erhalten, die ein Konglomerat der beiden Verbindungen enthielt (Ansatz nach Gleichung 30). Dieses kann man IR-spektroskopisch nachweisen, da die beiden reinen Verbindungen jeweils nur eine starke charakteristische Absorptionsbande aufweisen, die zum Cyanidliganden zugeordnet werden kann. $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ kann anhand einer Absorptionsbande bei 2115 cm^{-1} identifiziert werden, während bei $[\text{Zn(en)}_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ eine Absorptionsbande bei 2079 cm^{-1} beobachtet werden kann. Schlußgefolgert handelte es sich bei beiden Precursoren von Kappenstein und Cernak um $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$. Die von ihm beobachtete zweite Absorptionsbande kann nur durch eine Verunreinigung mit $[\text{Zn(en)}_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ erklärt werden.

Wie bereits erwähnt, wurde $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ in zwei Formen erhalten. Neben grünen Kristallen wurde die Verbindung auch in Form eines ockerbraunen Niederschlages erhalten. Aus diesem Grund wurden bei der Charakterisierung des Precursors beide Formen untersucht. Die beiden unterschiedlichen Formen werden im nachfolgenden Text anhand zweier Kürzel unterschieden: A für die grünen Kristalle, B für das braunes Pulver.

Struktur von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A+B)

Anhand von Pulverdiffraktogrammen konnte festgestellt werden, dass die beiden Formen des Precursors die gleiche Kristallstruktur, zumindestens bezüglich der Elementarzelle, besitzen. Auch IR-spektroskopisch war kein Unterschied zwischen den beiden Formen des Precursors festzustellen.

Lediglich bei thermogravimetrischen Messungen unter Sauerstofffluss ließen sich leichte Unterschiede in den Massenkurven feststellen.

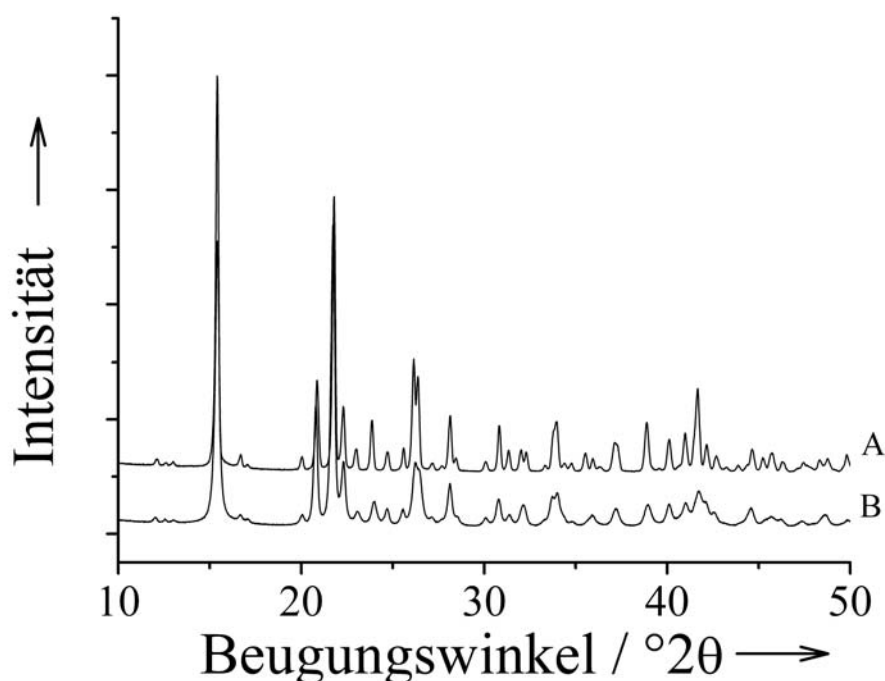


Abb. 81: Pulverdiffraktogramme von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$.

Die Strukturelemente von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ sind in Abb. 82 wiedergegeben. Zn^{2+} wird fünffach durch Stickstoffatome koordiniert, zwei dieser stammen vom Ethylen-diamin-Liganden, drei stammen von Cyanid-Liganden. Cu^{I} liegt hier in einer Koordination vor, welche als an den anionischen Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ erinnert, jedoch in stark verzerrter Form. Die $[\text{Zn}(\text{en})]^{2+}$ Einheiten verknüpfen die anionischen Teile

der Struktur über die Stickstoffatome N3, N4 und N5 dreidimensional zu einem Polymer.

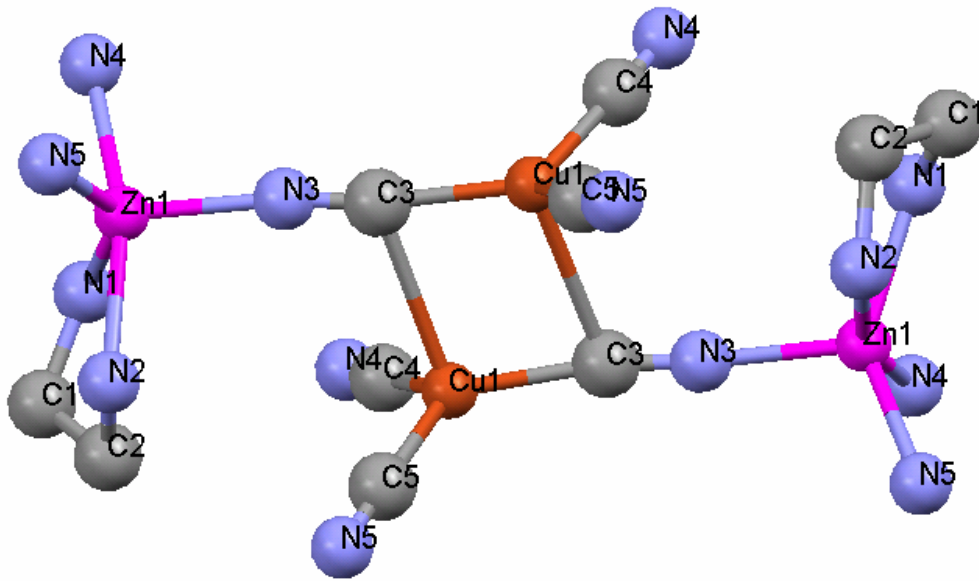


Abb. 82: Eine Struktureinheit von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$.

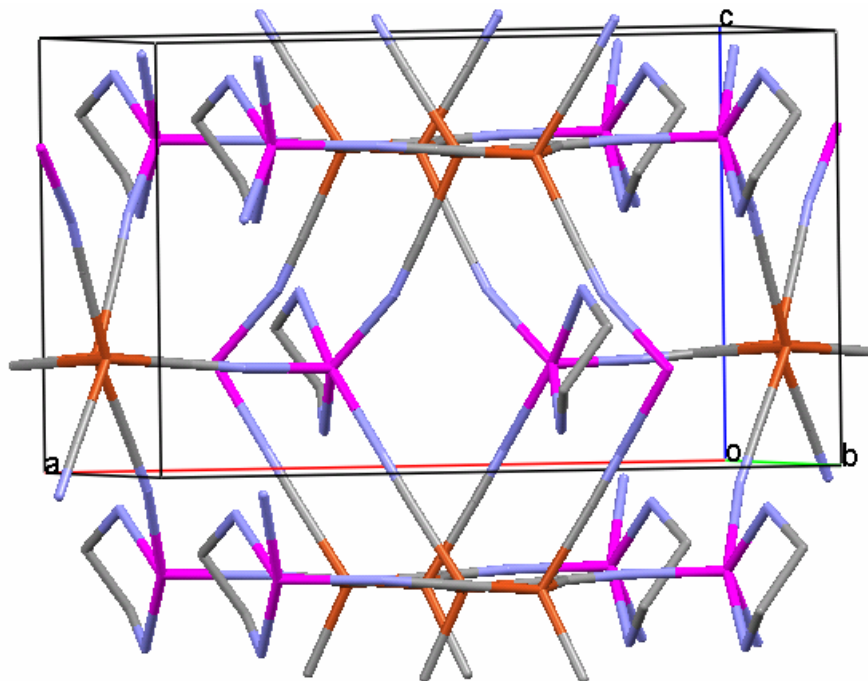


Abb. 83: Darstellung der dreidimensionalen Verknüpfung in der Struktur von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$, bei der lediglich Bindungen gezeigt sind. Die Farben sind gemäß Abb. 82 gewählt, Bindungen sind entsprechend zweifarbig gewählt. In der Bildmitte sind zwei Einheiten von $[\text{Zn}(\text{en})]^{2+}$ und ihre Verknüpfungen zu je drei Einheiten von $[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ dargestellt.

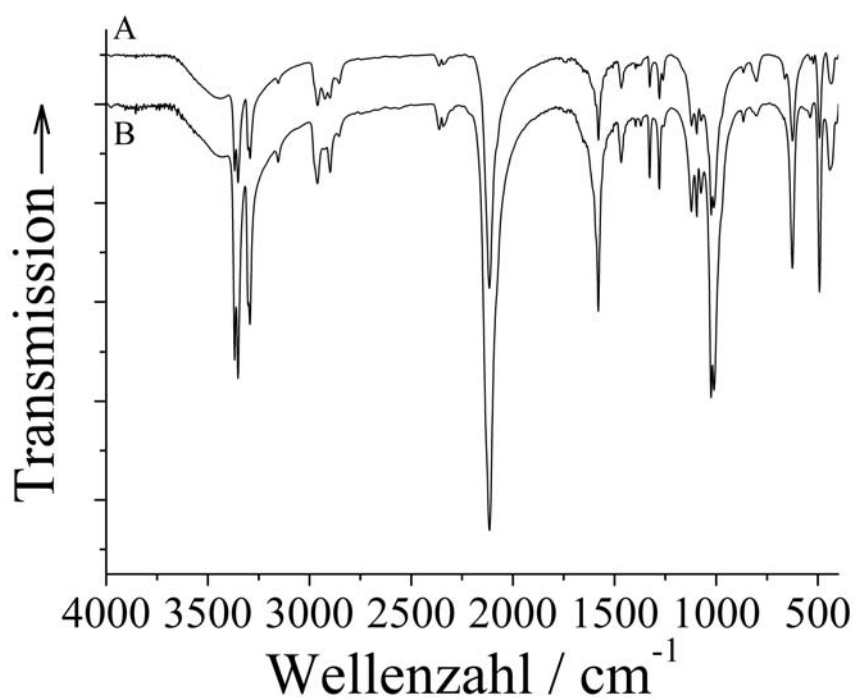


Abb. 84: IR-Spektren von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A+B).

Tabelle 9: Zuordnung der Absorptionsbanden des IR-Spektrums zu funktionellen Gruppen

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung Bindung/Schwingung	Gruppe / Komplex
3369	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3350	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3301	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3292	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3154	N-H / Valenz	Ethylendiamin
2961	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2925	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2900	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2853	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2116	C-N / Valenz	$[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]^{4-}$
1578	N-H / Deformation	Ethylendiamin

3.3.3.10 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Sauerstoff

Die Zersetzung der Verbindung wurde mittels TG-IR-Kopplung untersucht. Anhand der erhaltenen Messdaten muss die Thermolyse unter Sauerstoff als Mehrstufen-Prozess interpretiert werden. Der Verlauf der thermogravimetrischen Messkurve erweckt den Eindruck, dass zwei Zersetzungsstufen (225 °C bis 470 °C und 470 °C bis 525 °C) vorhanden sind (Abb. 85), allerdings weisen die anderen Messdaten nach, dass mehrere Prozesse gleichzeitig ablaufen. Aus dem Thermogramm (Abb. 86) ist ersichtlich, dass im Temperaturfenster von 225 °C bis 470 °C mehrere Prozesse stattfinden. Vier Peaks, die leicht exotherme Prozesse anzeigen, sind diesem zu entnehmen. Bei ca. 470 °C beginnt ein Thermolyseschritt, der, wie der thermogravimetrischen Messkurve und auch dem Thermogramm zu entnehmen ist, nur eine Stufe beinhalten sollte.

Zur genaueren Auswertung der Thermolyseprozesse wurden mehrere Gasphasen IR-Spektren aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten IR-Spektren (Abb. 88) extrahiert. Anhand dieser konnte festgestellt werden, dass im Temperaturfenster von 225 °C bis 470 °C verschiedene Substanzen freigesetzt werden. Während zu Beginn der Thermolyse hauptsächlich Ethylendiamin und Ammoniak nachgewiesen werden können (Abb. 89/262 °C), sind bereits wenig später geringe Mengen von CO_2 im Gasfluss vorhanden (Abb. 89/267 °C). Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die oxidative Zersetzung der Verbindung bereits unter 270 °C beginnt. Ob Ethylendiamin oder Cyanid die Quelle für das CO_2 darstellen, kann nicht festgestellt werden. Der Anteil an CO_2 wächst mit weiterer Erhöhung der Temperatur an, während der Anteil von Ethylendiamin und Ammoniak ringer wird. Bei einer Temperatur von 402 °C (Abb. 90) ist bereits nur noch CO_2 nachweisbar. Der zweite größere Thermolyseschritt ab einer Temperatur von 470 °C sollte somit in der oxidativen Zersetzung des Cyanides bestehen. Bei einer Temperatur von 481 °C (Abb. 90) konnte neben CO_2 noch mindestens eine zweite Substanz nachgewiesen werden, bei der es sich um NO oder NO_2 handeln könnte.

Da die CO_2 -Freisetzung bereits bei einer Temperatur von 270 °C einsetzt, ist es nicht möglich, die Zusammensetzung der Restmasse anzugeben, die vor Beginn des zweiten Thermolyseschrittes bei 470 °C vorliegt. Unter der Annahme, dass als Zwischenprodukt $\text{Zn}_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ entsteht, lässt sich für dieses eine theoretische Restmasse von 77,5 % ermitteln. Zu Beginn der zweiten Thermolysestufe kann anhand der thermogravimetrischen Messkurve jedoch eine Restmasse von ca. 81 % ermittelt werden. Da auch aus der Summe der Messdaten nicht nachgewiesen ist, ob

das vor der zweiten Thermolysestufe freigesetzte CO_2 lediglich aus der Umsetzung von Ethylendiamin herrührt, kann nicht festgestellt werden, ob ein Zwischenprodukt der Formulierung $\text{Zn}_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ vorlag. Die Restmasse von 61,2 % stimmt mit der berechneten Restmasse für ein CuO/ZnO Gemisch von 60,3 % jedoch gut überein.

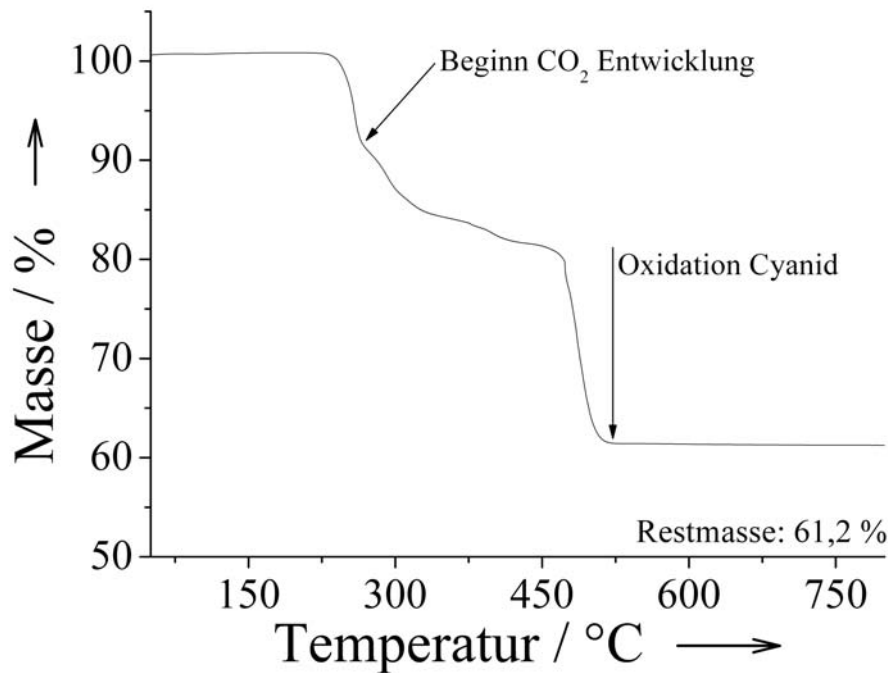


Abb. 85: Thermogravimetrische Messkurve von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

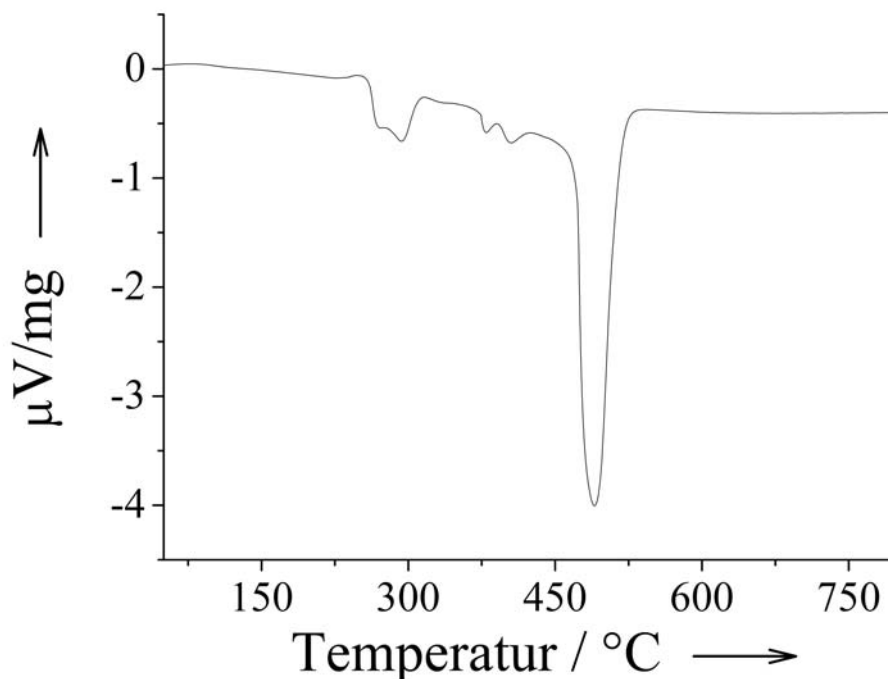


Abb. 86: Thermogramm von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Sauerstoff.

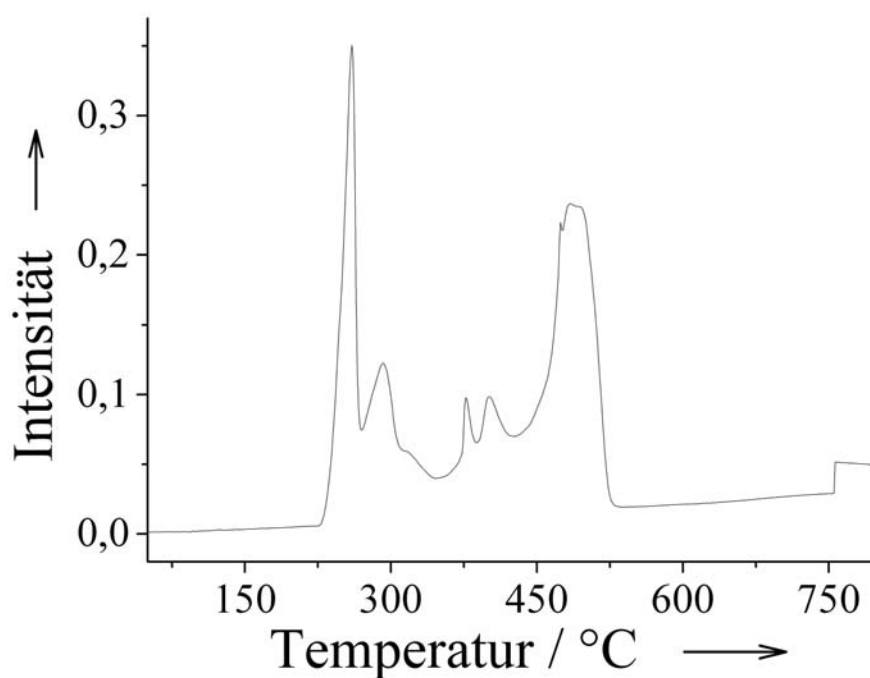


Abb. 87: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Sauerstoff.

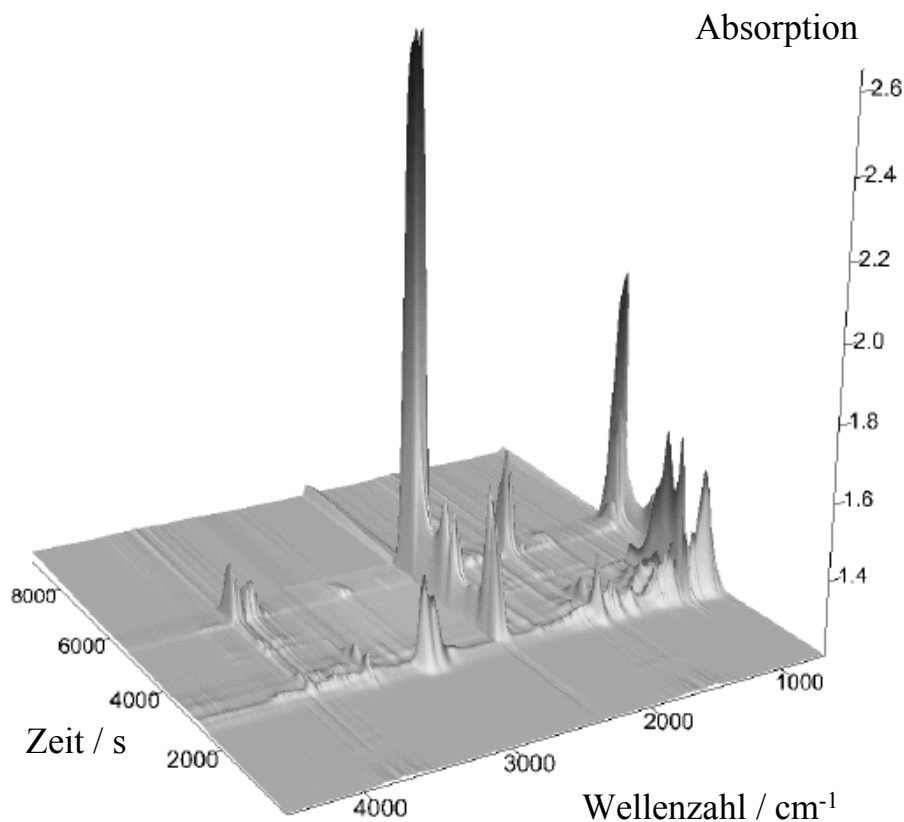


Abb. 88: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Sauerstoff aufgezeichnet wurden.

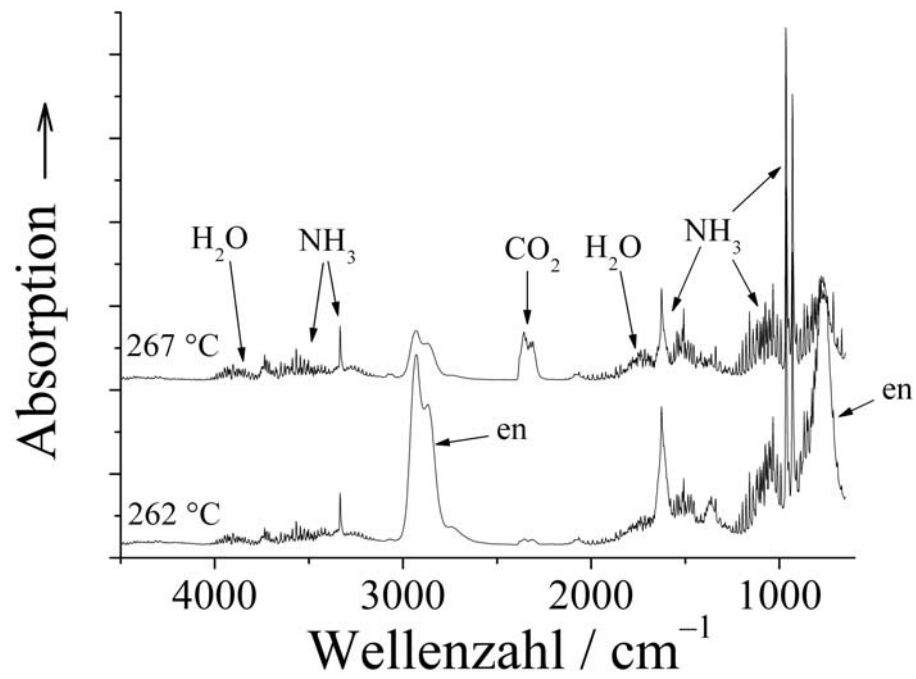


Abb. 89: Gasphasen-IR-Spektren bei Temperaturen von 262 °C und 267 °C.

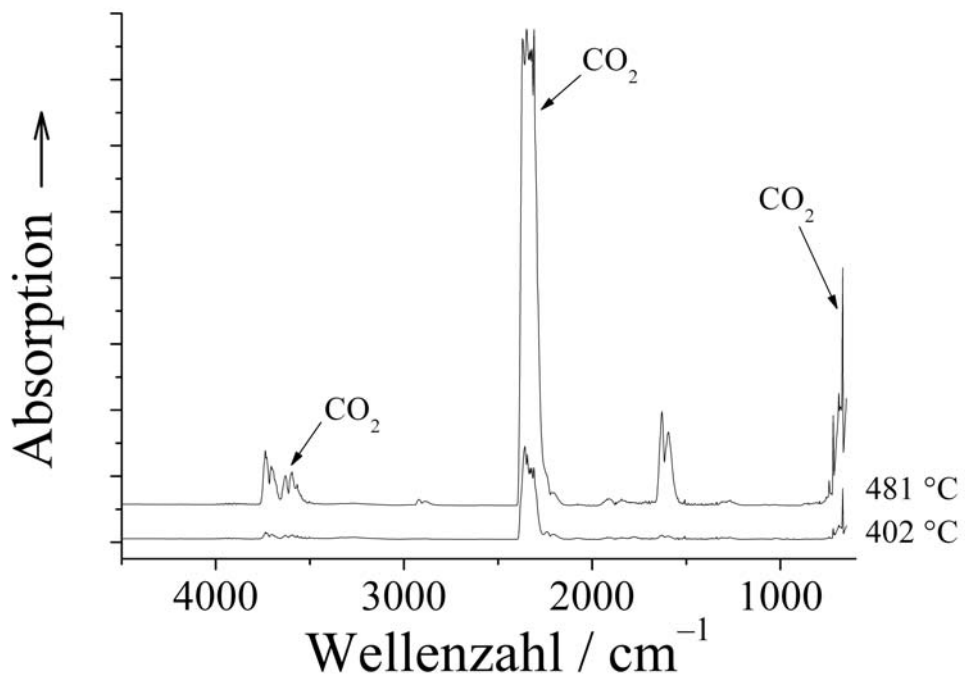


Abb. 90: Gasphasen-IR-Spektren bei Temperaturen von 402 °C und 481 °C.

3.3.3.11 Thermolyse von $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Formiergas

Die Thermolyse von $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ kann in zwei grobe Stufen unterteilt werden. Da mehrere Thermolyseprozesse gleichzeitig stattfinden, lassen sich jedoch keine Zwischenprodukte formulieren.

Die erste Stufe kann in einem Temperaturfenster von 220 bis 430 °C angesetzt werden. Die thermogravimetrische Messkurve (Abb. 91) lässt zwar vermuten, dass diskrete Schritte mit kleineren Massenverlusten vorhanden sind, jedoch zeigt die Auswertung der Gasphasen IR-Spektren, dass mehrere verschiedene Prozesse gleichzeitig ablaufen.

Das Thermogramm (Abb. 92) zeigt zwei Peaks, die als endotherme Reaktionen gedeutet werden können, während bis zu einer Temperatur von 450 °C drei Maxima in der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 93) dargestellt sind.

Aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten IR-Spektren (Abb. 94) wurden vier Spektren extrahiert, die den Gasphasen bei Temperaturen von 258 und 335 °C (Abb. 95), sowie 407 und 620 °C (Abb. 96) zugeordnet werden konnten. Bei einer Temperatur von 258 °C liegt, nach der Intensität der Banden zu urteilen, vorwiegend Ethylendiamin im Gasfluss vor. Ammoniak kann gut anhand der zwei scharfen Banden um 1000 cm^{-1} identifiziert werden. Bereits bei dieser Temperatur ist eine breite Doppelbande bei ca. 3300 cm^{-1} zu erkennen, deren Intensität mit der Temperatur zunimmt. Während bei einer Temperatur von 335 °C vorwiegend Ammoniak im Gasfluss vorliegt, ist neben der Doppelbande bei 3300 cm^{-1} eine kleinere Doppelbande bei ca. 3070 cm^{-1} zu beobachten, die keiner Substanz zugeordnet werden konnte.

Die Gasphasen IR-Spektren bei Temperaturen von 407 °C und 620 °C enthalten neben geringen Mengen Ammoniak lediglich starke Absorptionsbanden um 3300 cm^{-1} (Doppelbande) und 715 cm^{-1} . Bei Vergrößerung des letzteren Wellenzahlenbereiches ist auch eine kleinere Absorptionsbande bei 700 cm^{-1} sichtbar. Die Absorptionsbanden um 3300 cm^{-1} , 715 cm^{-1} und 700 cm^{-1} konnten nach Vergleich mit den Spektren der Datenbanken nicht eindeutig zugeordnet werden. Angesichts der Reaktionsbedingungen könnte man die Banden am ehesten durch die Freisetzung von HCN oder HNC erklären. Die Gasphasen IR-Spektren weisen bei der hier untersuchten Thermolyse nach, dass die Auswertung der thermogravimetrischen Messkurve nicht ausreicht, um den beobachteten Gewichtsverlusten Thermolyseprozesse zuzuordnen. Vielmehr zeigen die Daten, dass während einer Thermolysestufe gleichzeitig mehrere Substanzen freigesetzt werden. Dadurch ist es nicht möglich, jegliche

quantitative Bezüge zwischen beobachteten Massenverlusten und der Zusammensetzung der Probe herzustellen.

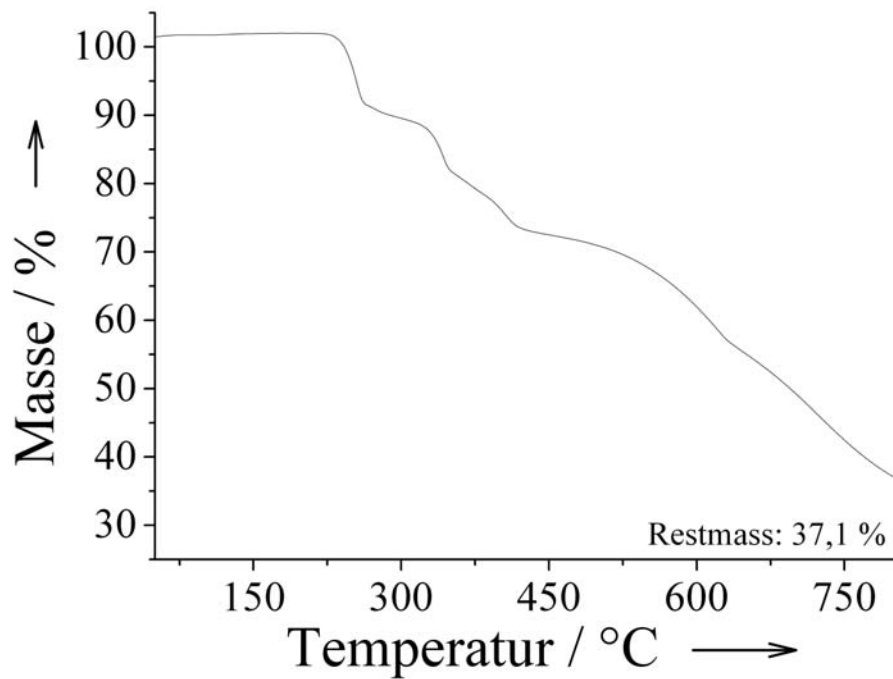


Abb. 91: Thermogravimetrische Messkurve von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Formiergas ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

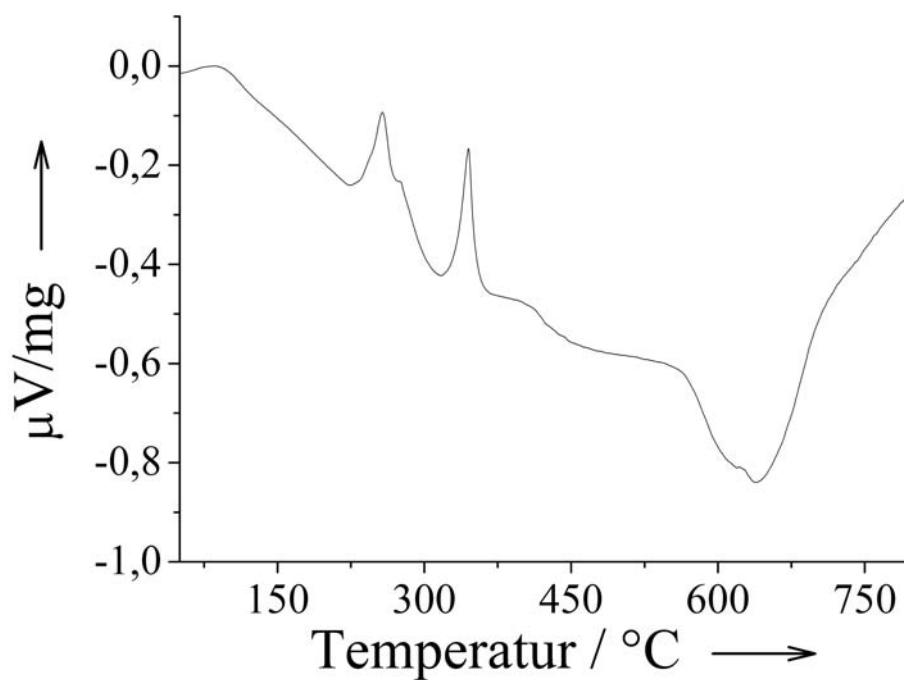


Abb. 92: Thermogramm von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Formiergas.

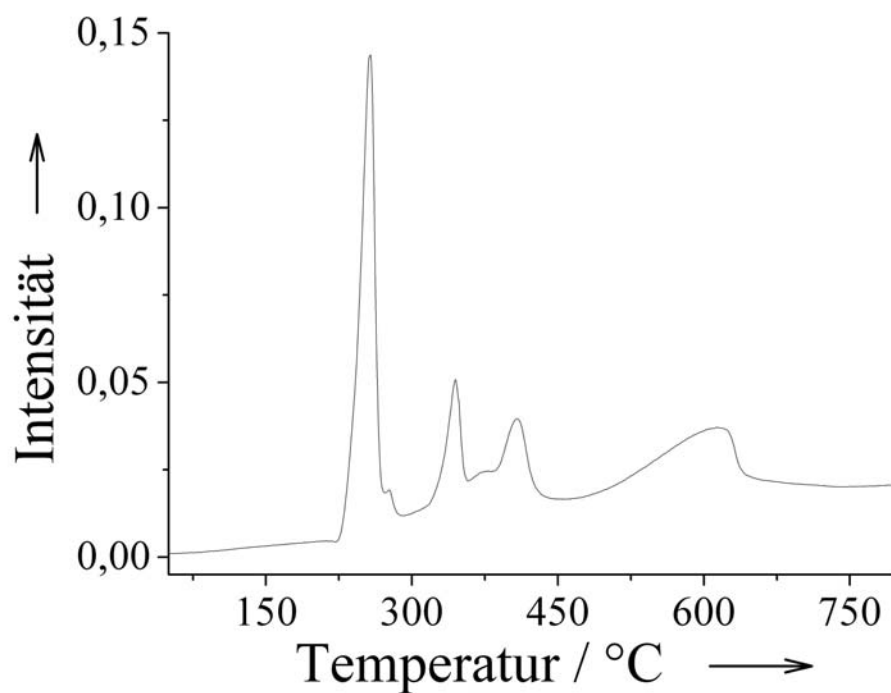


Abb. 93: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Formiergas.

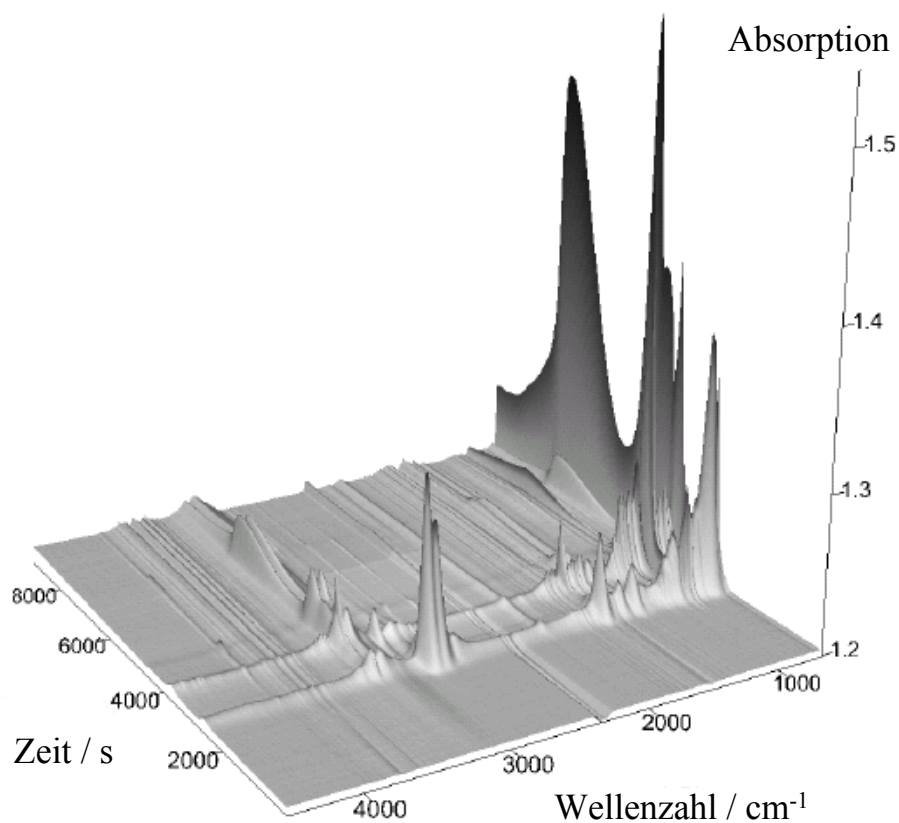


Abb. 94: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$ (A) unter Formiergas aufgezeichnet wurden.

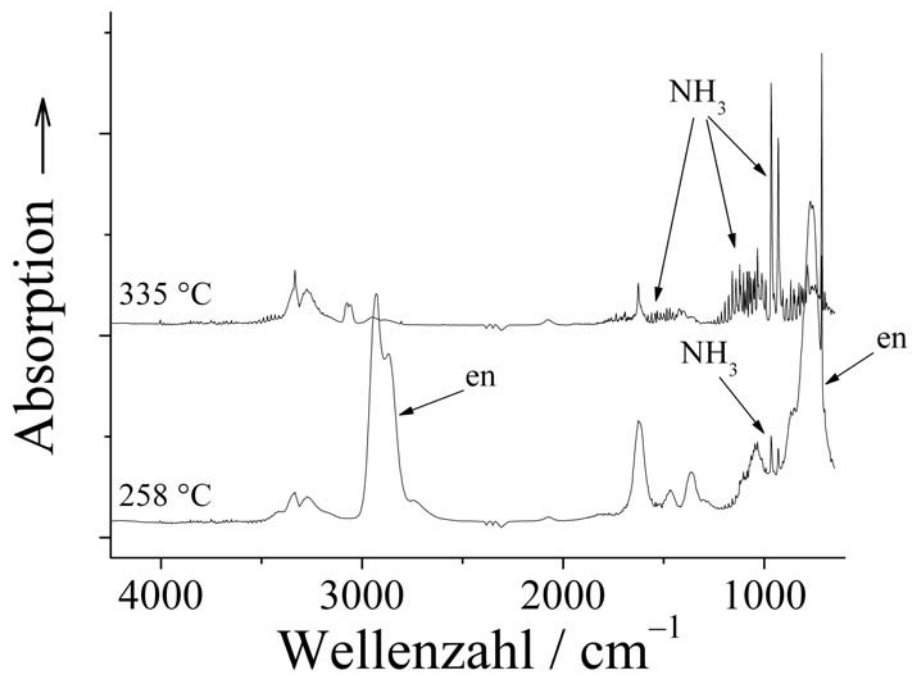


Abb. 95: Gasphasen-IR-Spektren bei Temperaturen von 258 °C und 335 °C.

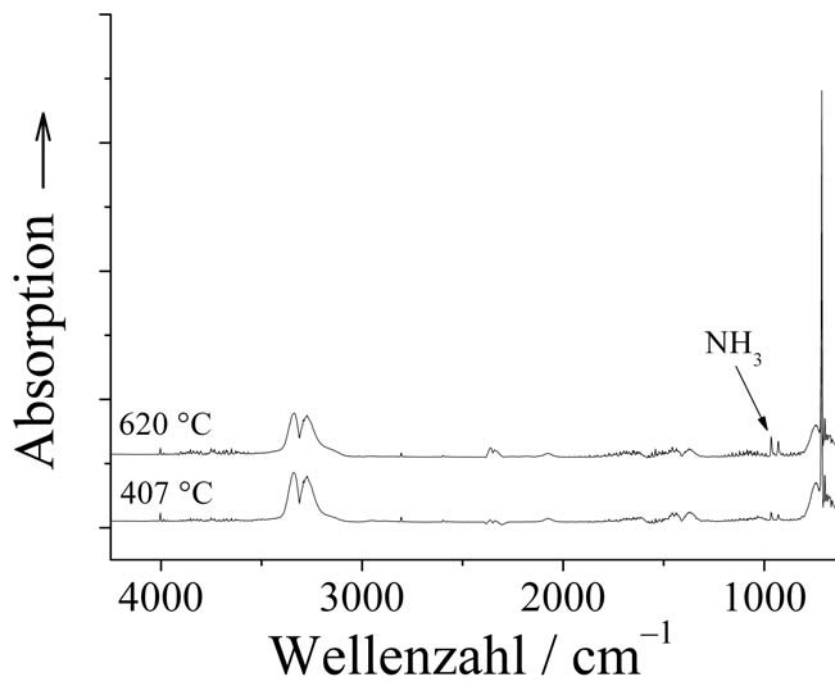


Abb. 96: Gasphasen-IR-Spektren bei Temperaturen von 407 °C und 620 °C.

3.3.3.12 Thermolyse von $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (B) unter Sauerstoff

Bei der Zersetzung der zweiten Form des Precursors konnten beim Vergleich keine größeren Unterschiede zur Thermolyse von Form A festgestellt werden. Sowohl die Zusammensetzungen der Gasphasen, als auch die Zersetzungstemperatur der zweiten Stufe waren nahezu identisch.

Die thermogravimetrische Messkurve erweckt bei Form B (Abb. 97) noch eher als bei Form A (Abb. 85) den Anschein, dass es sich um einzelne kleine Zersetzungsschritte handelt.

Das Thermogramm dieser Messung (Abb. 98) zeigt klarer abgegrenzte Signale im Vergleich zur Messung bei Form A (Abb. 86).

Der deutlichste Unterschied zwischen beiden Messungen ist bei der Gram-Schmidt-Darstellung vorhanden. Hier ist die Intensität bei Form B (Abb. 99) bei geringer Temperatur am höchsten, während bei Form A (Abb. 87) das Maximum bei höherer Temperatur zu finden ist.

Bei den spektroskopischen Daten sind auch keine Unterschied auszumachen. Die Zeitskala der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten IR-Spektren (Abb. 100) ist im Fall der Messung bei Form B länger ist, da die Probe bei gleicher Heizrate bis 1000 °C erhitzt wurde, statt nur bis 800 °C. Die extrahierten IR-Spektren (Abb. 101/102) zeigen jedoch an, dass bei der Messung von Form B die gleichen Gase freigesetzt werden, wie bei Form A.

Zum besseren Vergleich der Messungen sind die Messdaten nur im Bereich bis 800 °C dargestellt.

Anhand der Gasphasen IR-Spektren wurde auch bei dieser Messung festgestellt, dass mehrere Thermolyseprozesse gleichzeitig stattfinden. Daher können keine quantitative Zusammenhänge zwischen der Probenzusammensetzung und den beobachteten Massenverlusten hergestellt werden.

Die Restmasse von 62,4 % stimmt mit der berechneten Restmasse für ein CuO/ZnO Gemisch von 60,3 % einigermaßen gut überein.

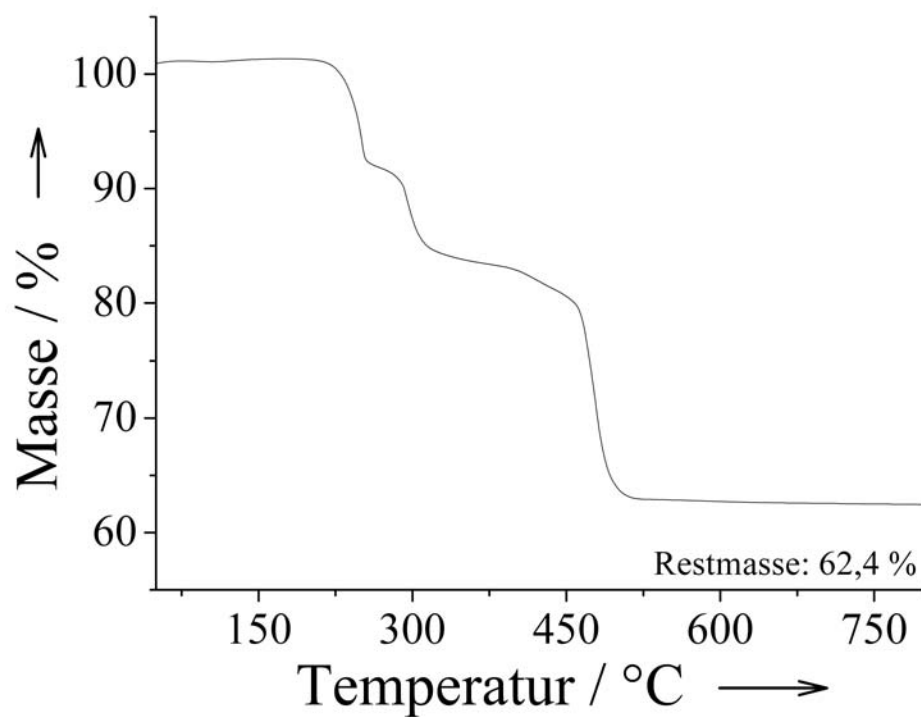


Abb. 97: Thermogravimetrische Messkurve von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (B) unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

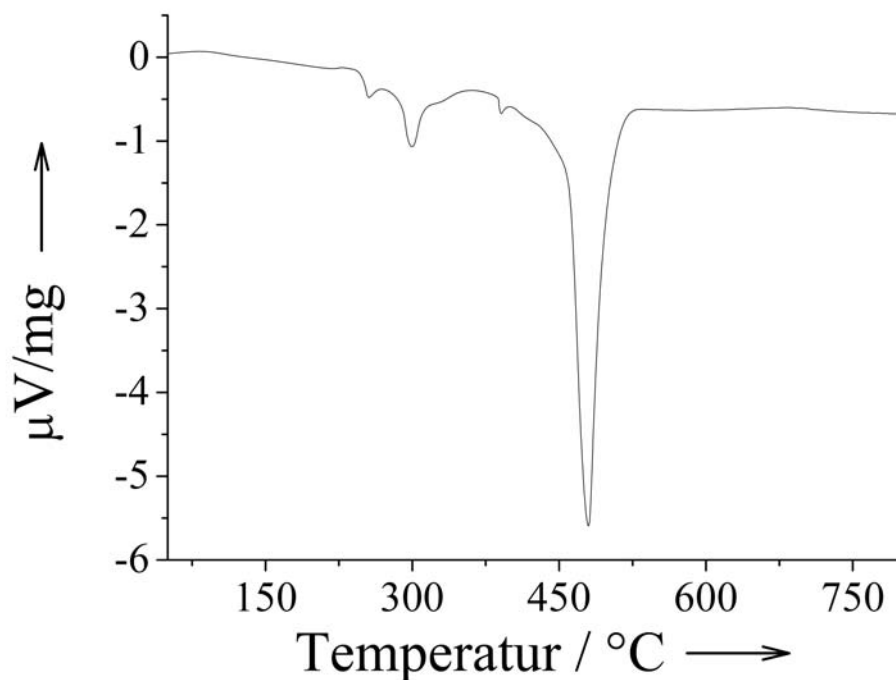


Abb. 98: Thermogramm von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (B) unter Sauerstoff.

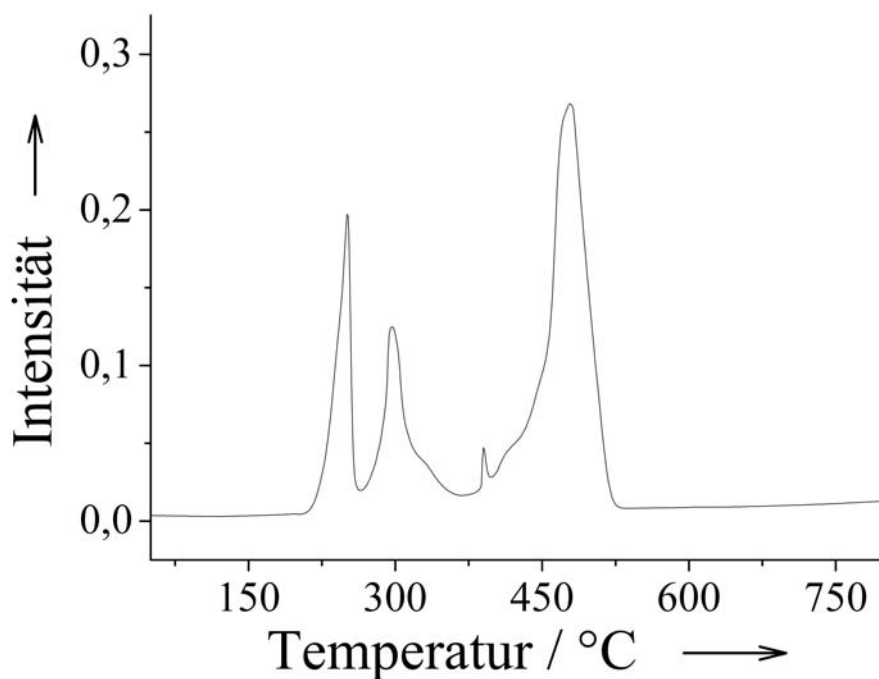


Abb. 99: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$ (B) unter Sauerstoff.

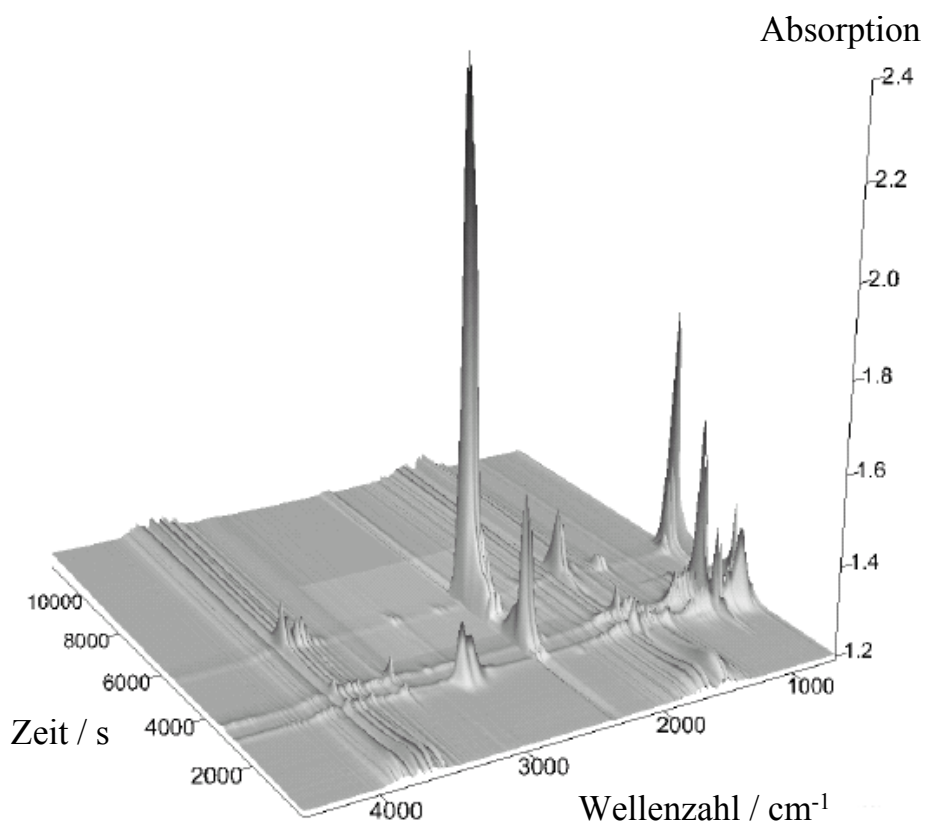


Abb. 100: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}_2(\text{CN})_6]$ (B) unter Sauerstoff aufgezeichnet wurden.

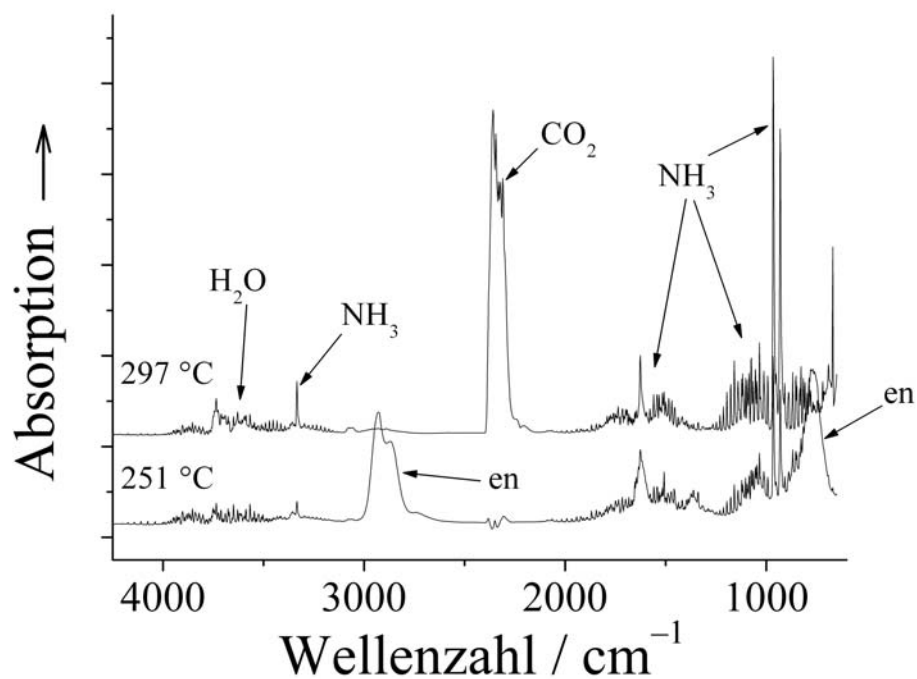


Abb. 101: Gasphasen-IR-Spektren bei Temperaturen von 251 °C und 297 °C.

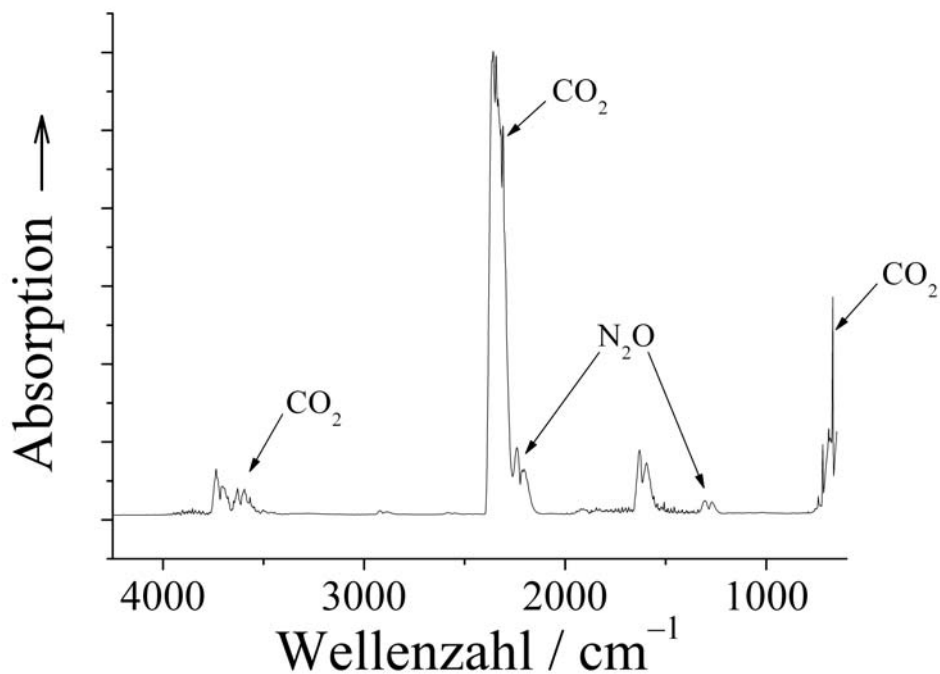


Abb. 102: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 479 °C.

Die Thermolyse der Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ wurde seitens Kappenstein und Cernak^[124] ebenfalls mittels Thermogravimetrie, jedoch unter dynamischer Luftatmosphäre, untersucht. Auch wenn eine Heizrate von 9 K min^{-1} verwendet wurde,

ähnelt die erhaltene thermogravimetrische Messkurve der hier unter Sauerstoff erhaltenen. Da Kappenstein nicht über eine Thermogravimetrie-Infrarot-Kopplung verfügte, ordnete er den sichtbaren Stufen einzelne Thermolyseschritte zu und verglich diese mit theoretisch berechneten Massenverlusten. Da nachweislich Ammoniak und Ethylendiamin bei der Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ entstehen, ist eine solche Zuordnung nicht sinnvoll, da im Precursor lediglich Cyanid und Ethylendiamin enthalten sind und somit nicht geklärt werden kann, wie das Ammoniak-Gas entsteht.

Während bei der Thermolyse unter Luft ein Minimum in der thermogravimetrischen Messkurve beobachtet wurde, das von Kappenstein der Bildung von metallischem Kupfer zugeordnet wurde, konnte dies bei den vorliegenden Versuchen unter Sauerstoff nicht beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass die Oxidationskraft von Luft, die nur 22 % Sauerstoff enthält, zunächst nicht ausgereicht hat, um das reduzierend wirkende Cyanid komplett zu oxidieren. So ist die Bildung von metallischem Kupfer auch unter oxidierender Atmosphäre theoretisch erklärbar. Bedingt durch die höhere Heizrate und die Verwendung einer dynamischen Luftatmosphäre anstelle von Sauerstoff, wird die vollständige Thermolyse der Verbindung bei Kappensteins thermogravimetrischer Messung erst bei einer Temperatur von ca. 750 °C erreicht. Die Ergebnisse Kappensteins zeigen im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, wie empfindlich das reduktive Precursorsystem auf die verschiedenen Reaktionsbedingungen reagiert. Bei den Thermolysen unter Sauerstoff, bei denen eine Heizrate von 5 K min^{-1} verwendet wurde, konnte keine Bildung von metallischem Kupfer beobachtet werden. Zudem ermöglichte es die Thermogravimetrie-Infrarot-Kopplung die bei der Reaktion entstehenden Gase genauer zu untersuchen. Die Abspaltung von Ammoniak aus einer Precursorverbindung, die lediglich Ethylendiamin als Ligand enthält, dürfte in diesem Zusammenhang das wohl überraschendste Ergebnis sein.

3.3.3.13 Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A+B) unter Lufteinfluss

Zur Darstellung von Oxidproben für katalytische Tests wurden die Thermolysen der beiden Formen von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ unter Lufteinfluss durchgeführt. Bei einer relativ niedrig angesetzten Temperatur von 300 °C wurden allerdings zwei Tage Temperzeit für eine vollständige Zersetzung benötigt. Nach einem Tag Tempern und anschließendem Abkühlen wurden aus beiden Formen des Precursors harte metallisch glänzende Schmelzkuchen erhalten, die allerdings nicht erst beim Ab-

kühlen erstarrten, sondern beim Entfernen der Probe aus dem Ofen bei 300 °C bereits vorhanden waren. Diese Zwischenprodukte enthielten noch Kohlenstoff und Stickstoff. Die Oxidproben, die nach dem zweiten Tag erhalten wurden, wurden mit Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Proben wiesen keine deutlichen Unterschiede auf.

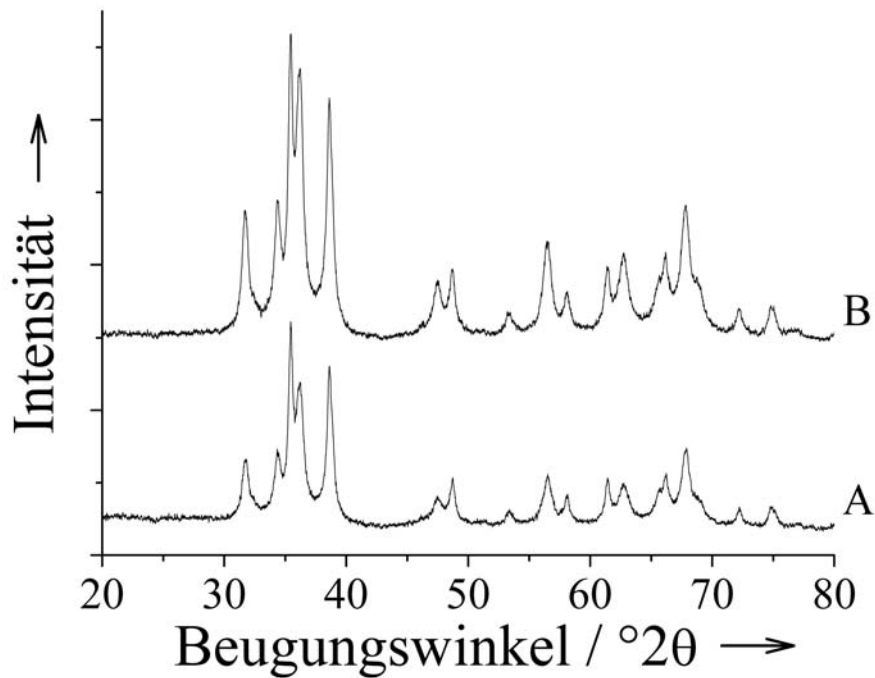


Abb. 103: Pulverdiffraktogramme der Oxide, die durch Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A bzw. B) erhalten wurden.

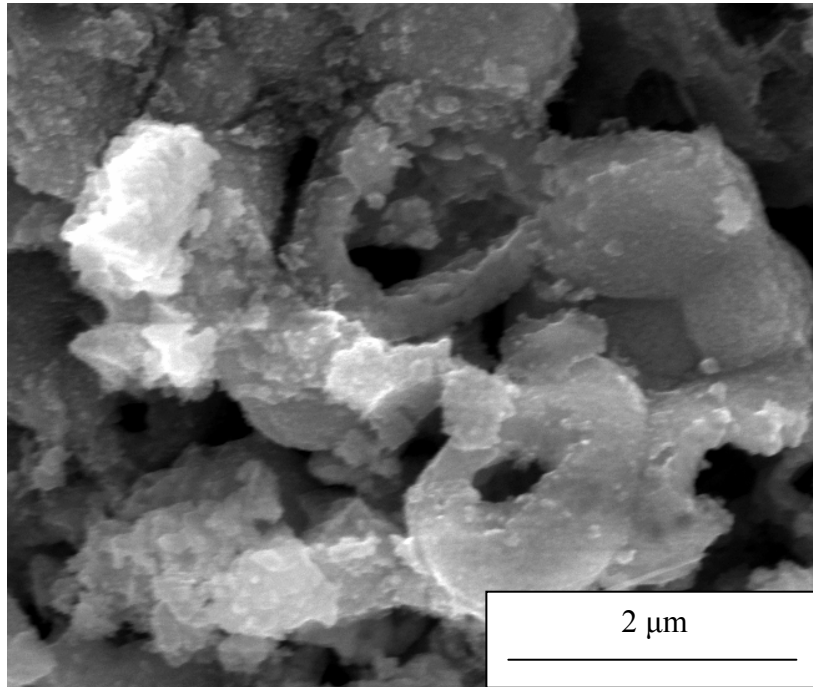


Abb. 104: REM-Aufnahme des Oxides, das durch Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A) erhalten wurde.

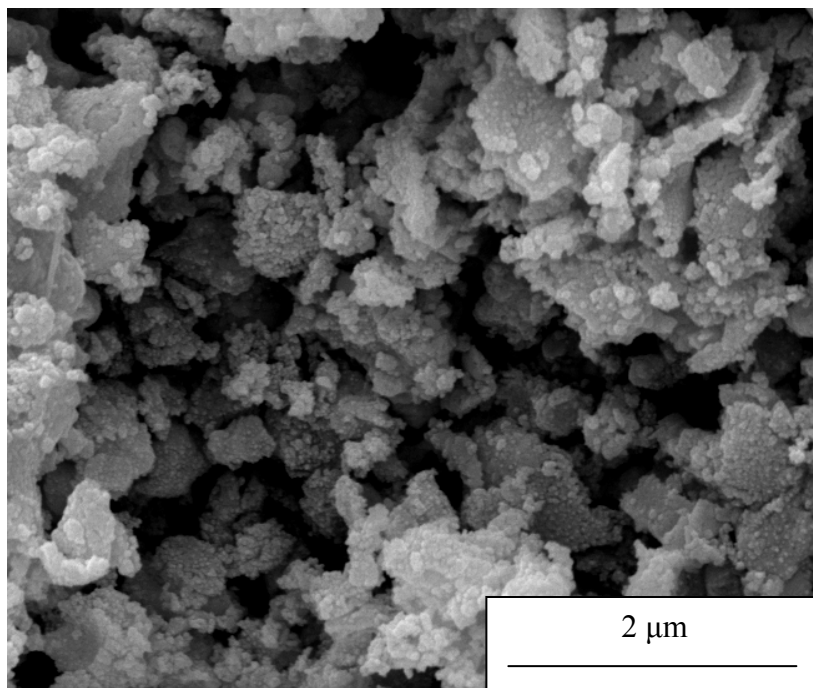


Abb. 105: REM-Aufnahme des Oxides, das durch Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (B) erhalten wurde.

3.3.3.14 Katalytische Aktivität der Katalysatoren, die aus den Oxiden von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A und B) resultierten

Die Oxidproben, die durch Thermolyse unter Lufteinfluss hergestellt wurden, wurden hinsichtlich ihrer resultierenden katalytischen Aktivität in der Synthese von Methanol getestet. Dabei stellte sich heraus, dass die beiden Formen von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ zu Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität führen.

Referenzkatalysator (ICI Katalco 51-8) :	100 %
Oxid aus $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (A):	30 %
Oxid aus $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ (B):	8 %

Die erhaltenen Aktivitäten zeigen, dass bei der katalytischen Aktivität zwischen Form A und Form B ein großer Unterschied vorhanden ist. Dieses Ergebnis wurde unabhängig davon erhalten, ob ein Pulver oder Kristalle der Form A eingesetzt wurden. B konnte bei Präparationen nur als Pulver erhalten werden. Es wurde auch Oxid aus der Mischung der beiden Precursoren hergestellt. Bei diesem wurde eine Aktivität festgestellt, die das Mischungsverhältniss der beiden Formen von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ wiedergab. Obwohl es sich also um die gleiche Verbindung handelte, konnten zwei unterschiedlich aktive Katalysatoren erhalten werden.

Zusammen mit Brahmī^[128] untersuchten Kappenstein und Cernak ebenfalls die resultierenden katalytischen Aktivitäten von Oxiden, die sie durch Thermolyse von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ und anderen Dimetallcyaniden erhalten hatten. Neben höheren Zersetzungstemperaturen bei der Herstellung der Oxide unterscheiden sich ihre Untersuchungen von den obigen durch die Art der katalytischen Tests. Sie testeten zwar auch die Aktivität bezüglich der Produktivität von Methanol, jedoch wurden ihre Messungen bei Normaldruck durchgeführt. Die erhaltenen Produktivitäten sind aufgrund des großen Druckunterschiedes etwa um den Faktor 1000 kleiner als die Produktivitäten, die bei den oben aufgeführten katalytischen Tests ermittelt wurden.

Weitere Charakterisierung (TPR, Cu-Oberfläche)

An einer Oxidprobe, die aus dem Precursor der Form A hergestellt wurde, wurde eine TPR-Messung, gefolgt von einer Bestimmung der spezifischen Kupfer-Oberfläche, durchgeführt. Bei letzterer Messung wurde ein Wert von $2,42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bestimmt.

Tabelle 10: Spezifische Cu-Oberflächen und katalytische Aktivitäten im Vergleich sowie berechnete Produktivität pro m²- Cu-Oberfläche

Probe	spezifische Cu-Oberfläche / m ² g ⁻¹	Katalytische Aktivität / %	Produktivität mmol MeOH / m ² h ⁻¹ Cu
Cu/ZnO aus [Zn(en)] ₂ [Cu ^I ₂ (CN) ₆] (A)	2,42	30	4,96
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ aus Referenzkatalysator	23,4	100	1,71

(100% Aktivität entsprechen einer Produktivität von 40 mmol g⁻¹ h⁻¹)

Tabelle 10 zeigt, dass die Probe, die aus dem cyanidhaltigen Precursor erhalten wurde, trotz einer geringen spezifischen Kupfer-Oberfläche relativ viel Methanol produziert. Der Katalysator, der auf Basis von [Zn(en)]₂[Cu^I₂(CN)₆] hergestellt worden ist, erzeugt pro m² Kupfer fast dreimal soviel Methanol wie der technische Referenzkatalysator. Die Messwerte werfen wiederum die bereits diskutierte Frage auf, inwieweit Messwerte trotz Verwendungen unterschiedlicher Precursoren verglichen werden dürfen.

3.3.3.15 Charakterisierung von [Me^{II}(en)₂(NH₃)H₂O][Cu^IZn(CN)₅] (Me=Zn oder Cu/Zn)

Die Darstellung der Verbindung geht von einem Ansatz aus, der zur Darstellung der Verbindung [Zn(en)]₂[Cu^I₂(CN)₆] verwendet wurde. Durch den Ersatz von KCN durch NaCN bleibt bei Vereinigung von Lösungen der Komplexe [Cu^{II}(en)₂]²⁺ und [Zn(CN)₄]²⁻ ein Niederschlag aus. Lagert man die erhaltene Lösung bei 0 °C erhält man blaue Kristalle, die gemäß der Summenformel auch Cu^{II} enthalten.

Bei der Lösung der Ermittlung der Struktur wurde Me^{II} komplett mit Zn^{II} besetzt.

Tabelle 11: Elementaranalysen von [Me^{II}(en)₂(NH₃)(H₂O)][ZnCu^I(CN)₅] (mit Me = 0,32 Cu + 0,68 Zn berechnet)

Element	berechnet / %	gefunden / %
Cu	17,51	16,86
Zn	22,93	22,37
C	22,57	22,52
H	4,42	4,15
N	29,24	28,67

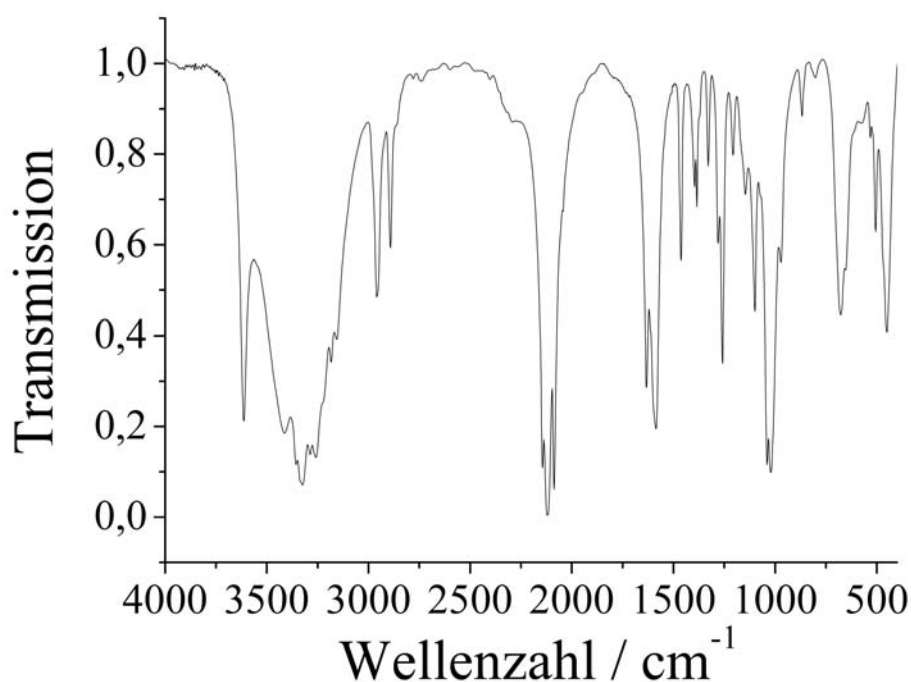


Abb. 106: IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$.

Tabelle 12: Zuordnung der Absorptionsbanden des IR-Spektrums zu funktionellen Gruppen

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung Bindung/Schwingung	Gruppe / Komplex
3613	O-H / Valenz	Kristallwasser
3412	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3356	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3326	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3288	N-H / Valenz	Ethylendiamin
3258	N-H / Valenz	Ethylendiamin
2959	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2892	C-H / Valenz	Ethylendiamin
2143	C-N / Valenz	Cyanokomplex
2121	C-N / Valenz	Cyanokomplex
2086	C-N / Valenz	Cyanokomplex

Struktur von $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$

Die Verbindung beinhaltet zwei Strukturelemente. Zum einen ist das bisher unbekannte polymere Anion $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]^{2-}$ vorhanden, zum anderen liegt der kationische Komplex $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ vor, in dem Me für die zweifach geladenen Kationen von Kupfer und/oder Zink steht. Da der Abstand zwischen Me^{II} und O über

3 Å beträgt, ist die Formulierung $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ jedoch eher angemessen. Je nach verwendeter Synthese und Kupfer/Zink-Verhältnis ist es möglich, eine farblose Charge der Verbindung ($\text{Me}=\text{Zn}$) oder eine blau gefärbte Charge der Verbindung ($\text{Me}=\text{Cu}+\text{Zn}$) zu erhalten. Ungewöhnlich für ein Kupfer-Zink-Cyanid ist das polymere Anion, das Ionen beider Metalle (Cu^{I} und Zn^{II}) enthält. Die Abfolge Cu-C-N-Zn ist zwar nicht linear, jedoch sind die Bindungsabstände Cu-C und Zn-N mit ca. 1,96 Å in etwa gleich lang (Abb. 107). Die Bindungsabstände der Stickstoffatome zum Zentralteilchen des kationischen Komplexes liegen zwischen 2,05 und 2,18 Å. Bemerkenswert ist hier, dass die Stickstoffatome der Ethylendiamin-Liganden ungleichmäßig gebunden sind (2,05/2,06 Å gegenüber 2,15 und 2,18 Å) während das Stickstoffatom des Ammoniaks einen Bindungsabstand von 2,08 Å aufweist und somit den gleichen Abstand wie das eine Stickstoffatom des Ethylendiamin-Liganden.

In den vorigen Kapiteln wurde bereits festgestellt, dass im Fall von Zn^{2+} auch die Bildung des kationischen Komplexes $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ möglich ist. Bei der vorliegenden Verbindung kann die Anwesenheit von $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ eine Fehlordnung auf kationischer Seite verursachen. Dadurch kann die schlechte Qualität des Datensatzes der Einkristallmessung bzw. das Auftreten von Reflexen erklärt werden kann, die eigentlich ausgelöscht sein müssten. Das polymere Anion der Verbindung weist lediglich eine Verknüpfung in zwei Raumrichtungen aus, weshalb eine Schichtstruktur entsteht. Die kationischen Komplexe sind zwischen den Schichten des Aniones positioniert (Abb.108).

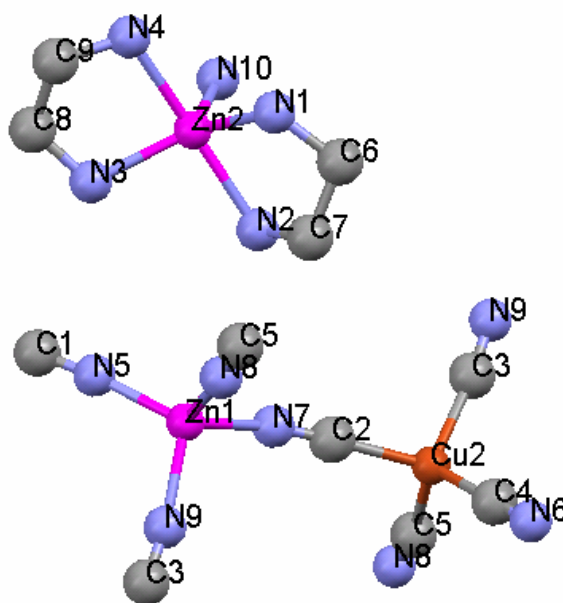


Abb. 107: Die Struktureinheit $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ (links) und ein Ausschnitt des polymeren Anions $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]^{2-}$ (rechts)

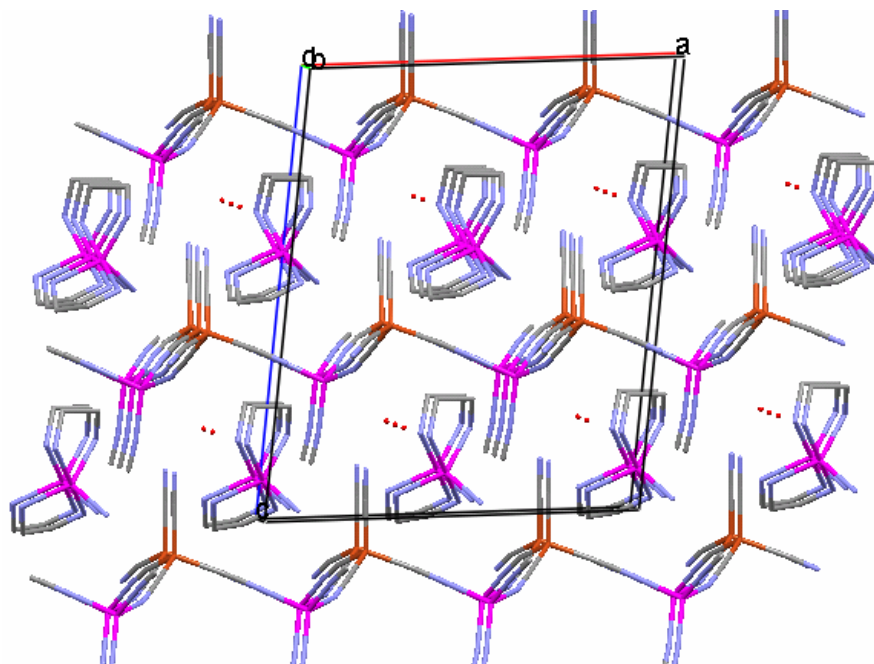


Abb. 108: Die Schichtstruktur der Verbindung $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$. Die Farben der Atome sind gemäß Abb. 107 zugeordnet. Bindungen sind entsprechend zweifarbig.

(Sicht entlang der b-Achse)

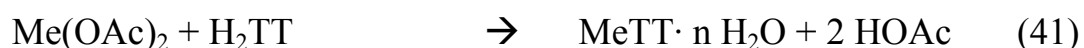
Der Komplex $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ ist auch von den Verbindungen der Formulierung $[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\{\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\}\{\text{M}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[170] bekannt. Anhand der Elementaranalysen konnte die Besetzung von Me mit 0,68 Zn und 0,32 Cu bestimmt werden. Proben von $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$ wurden ebenfalls unter Lufteinfluss zu Oxiden umgesetzt und diese auf die katalytische Aktivität getestet. Obwohl die gleiche Thermolyseverfahren wie bei beiden Formen von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ verwendet wurde, zeigten die erhaltenen Oxidproben keinerlei katalytische Aktivität.

3.4 Cu/Zn-Tartrate

3.4.1 Precursordarstellung und Eigenschaften

Basierend auf L-Weinsäure (H_2TT / $TT=$ Tartrat), die im Gegensatz zur D-Weinsäure auch in der Natur vorkommt, wurde ein weiteres Precursorsystem untersucht. Nach ersten Ergebnissen waren hier einige Vorteile im Vergleich zu den cyanidhaltigen Precursoren vorhanden, weshalb die Tartrat-Precursoren für weitere katalytische Untersuchungen vorgezogen wurden. Die größten Vorteile waren präparativer Natur. Die Synthese der Precursoren in wässriger Lösung erlaubte es, diese frei Alkalimetallionen herzustellen. Letztere können, durch ihren Einbau in Metalloxide, Effekte auf die Selektivität von resultierenden Katalysatoren haben^[91, 171-173]. Die Precursoren beinhalten lediglich die Kationen der Metalle Kupfer und Zink, das Anion der Säure (L-Tartrat²⁻ = TT^{2-}) und je nach Präparationsmethode Kristallwasser. Ein weiterer interessanter Aspekt bestand in der Reduktionskraft des Precursor, die aufgrund der Zusammensetzung des Aniones vorhanden ist. Ein Teil der nachfolgend vorgestellten Untersuchungen beschäftigte sich mit der Fragestellung, inwiefern die Reduktionskraft des Precursors präparativ ausgenutzt werden kann.

Es war leider nicht möglich, einen Tartrat-Precursor herzustellen, der zur Synthese eines ternären Präkatalysators geeignet gewesen wäre. Es konnten zwar mehrere Ansätze entwickelt werden, jedoch waren diese aus verschiedenen Gründen nicht praktikabel. Hauptgrund war in erster Linie die gute Löslichkeit von Aluminium-Tartrat. Die Synthese des binären Precursors wurde in wässriger Lösung durch Kombination der Metallacetate mit der L-Weinsäure gemäß



(mit $Me=Cu, Zn$ oder Cu/Zn)

durchgeführt. Der Kristallwasser-Gehalt des Precursors (n) hängt vom Cu/Zn -Verhältnis und von der Trocknungsmethode ab. Durch eine Trocknung bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ kann das Kristallwasser nahezu quantitativ entfernt werden. Die Synthese besitzt den präparativen Vorteil, dass frei von Fremdionen gearbeitet werden kann. Somit können nach der Thermolyse zu den korrespondierenden Oxid-Gemischen keine Störungen durch Fremdionen auftreten. Je nach Ziel-Konzentration des Reaktionsansatzes wurde eine rasche Kristallisation (Fällung) ausgelöst oder es konnten größere Mischkristalle erhalten werden.

Eine weitere Synthese ist durch die Zerkleinerung und Mischung der Metallacetate mit L-Weinsäure und anschließender Durchmischung in wenig Wasser möglich.

Trotz der geringen Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind so Produktkonzentrationen von 2,5 mol/l (50 mmol in 20 ml) möglich. Besonders bemerkenswert bei der Präparation des Precursors ist der allgemein auftretende Umstand, dass nur die in Gleichung (41) beschriebene Kombination von Salz und Säure zur raschen Kristallisation (Fällung) des Precursors führte. Durch die Synthesekombinationen (alle Präparationen wurden in wässriger Lösung durchgeführt) gemäß

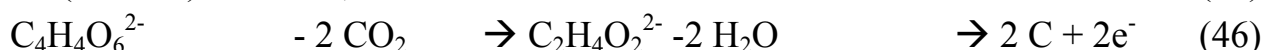
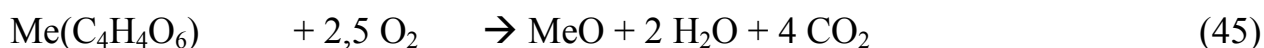


(mit $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Zn}$ oder Cu/Zn)

wurden keine Fällungen des Precursors trotz gleicher Konzentrationen erhalten. Die Gründe für das Ausbleiben eines Niederschlages, wie er gemäß Gleichung (41) erhalten wird, konnten nicht ermittelt werden. Die Gleichungen (42) bis (44) geben jedoch wieder, dass vor allem Unterschiede beim pH-Wert der resultierenden Lösungen vorhanden sind. Auch durch die Neutralisation der freiwerdenden Säuren mit Soda-Lösung konnte kein Niederschlag erhalten werden. Lediglich Änderungen des Farbtones der Lösung konnten beobachtet werden.

Weitere Experimente im L-Tartrat-Precursorsystem bestanden darin, reines Cu-Tartrat auf dispergiertes ZnO aufzufällen, sowie ZnTT auf dispergiertes CuO und Cu_2O aufzufällen. Wegen einer sichtlich starken Nebenreaktion (s.u. Gleichungen (47) bis (49)) bei der Auffällung von ZnTT auf CuO und wegen der schlechten Dispergierbarkeit von Cu_2O wurde lediglich die Probe der Formulierung CuTT/ZnO ausführlicher charakterisiert.

Alle Precursorproben wurden anschließend unter Lufteinfluss zersetzt, um Proben für katalytische Tests zu erhalten. Die erwähnte Reduktionskraft des Tartrat-Precursors lässt sich anhand der formalen Thermolysegleichungen (unter Sauerstoff und bei Abwesenheit von Sauerstoff) gemäß



(mit $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Zn}$ oder Cu/Zn)

aufzeigen. Aus diesem Grund wurde auch die Thermolyse unter Stickstoff untersucht. Anhand der Gleichungen (45) und (46) ist ersichtlich, dass bei der Thermolyse eventuell Kohlenstoff als Träger übrig bleiben könnte.

Bei der Herstellung der ersten Precursorproben zeigte sich, dass die Kristallisation trotz der geringen Löslichkeit des Tartrat-Precursors relativ langsam einsetzt. Nach

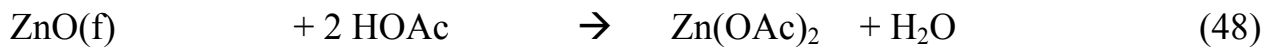
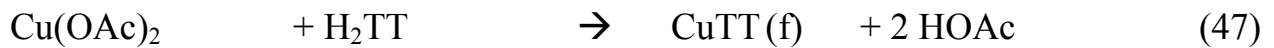
schneller Vermischung der Ausgangslösungen gemäß Gleichung (41), dauerte es etwa 30 Sekunden, bis eine Kristallisation einsetzte.

Nach dem bisherigen Stand der Literatur waren lediglich die Strukturen von Kupfer(II)-L-Tartrat und Zink-L-Tartrat bekannt. Beide Verbindungen enthalten Kristallwasser und sind nicht isostrukturell. Die Struktur des Zink-L-Tartrates^[174] wurde anhand von Einkristallen bestimmt, während die Struktur von Kupfer(II)-L-Tartrat^[175] in zwei Publikation^[176, 177] lediglich aus Pulverdaten bestimmt wurde. 1982^[178] erfolgte eine weitere Bestimmung der Struktur eines Kupfer(II)-Tartrat-Trihydrates. 2005 wurde die Struktur von kristallwasserhaltigem Kupfer(II)-L-Tartrat^[179] schließlich anhand von Einkristalldaten bestimmt. Über das bimetallische System waren bisher keine strukturellen Informationen erhältlich. Aus diesem Grund wurden auch Proben hergestellt, die beide Metalle in äquimolarem Verhältnis enthalten sollte. Anhand dieser sollte die Frage geklärt werden, ob sich Mischkristalle bilden oder zwei Verbindungen nebeneinander kristallisieren. Es stellte sich zwar heraus, dass sich Mischkristalle gebildet haben, die Kristalle waren jedoch verzwillingt, weshalb es nicht gelang, die Struktur dieses bimetallischen Precursors zu bestimmen. Ein weiterer Nachteil der Kristallisation lag darin, dass das Cu/Zn Verhältnis nicht gut beeinflusst werden konnte, während die Ausbeute zudem geringer war.

Die ersten Precursorproben ($\text{CuTT}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{ZnTT}(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{CuZnTT}(\text{H}_2\text{O})$, vgl. Tabelle 13) wurden durch Fällung hergestellt und an Luft getrocknet. Nach den Analysen zu schließen, enthalten diese Proben Kristallwasser. Um eine Untersuchung über den gesamten möglichen Mischungsbereich des Precursors durchzuführen, wurden elf Proben hergestellt, deren Cu/Zn-Verhältnis von 10:0 bis 0:10 in 1er Schritten verändert wurde. Sie wurden durch Fällung hergestellt und durch Trocknung bei 130 °C von Kristallwasser befreit. Die Trocknung wurde durchgeführt, da bei der späteren Thermolyse kein Einfluss durch das Kristallwasser entstehen sollte. Zudem wurde anhand luftgetrockneter kristalliner Proben festgestellt, dass der Gehalt an Kristallwasser nicht konstant bleibt und die Proben auch bereits bei Raumtemperatur Wasser verlieren, bei längerer Lagerung sogar bis zur vollständigen Dehydratisierung.

Eine interessante Eigenschaft des Tartrat-Precursors besteht darin, dass Ionen mit der umgebenden Lösung ausgetauscht werden können. Bei den Umsetzungen von reinem Kupfer(II)-Tartrat (kristallwasserhaltig) mit Zinknitrat-Lösung und umgekehrt konnten später die Ionen aus der Lösung im gewaschenem Produkt nachgewiesen

werden. Die Metallionen des Kristalls müssen also durch Metallionen aus der Lösung ausgetauscht worden sein. Aus diesem Grund enthalten die Proben, die gemäß der Synthese CuTT/ZnO enthalten sollten, auch geringe Mengen an ZnTT. Bei der Auffällung von CuTT auf ZnO sind Nebenreaktionen (in Lösung) gemäß



möglich. Die freigesetzte Essigsäure kann mit ZnO reagieren und so indirekt aus dem eingesetzten ZnO ZnTT erzeugen. Letzteres kann auch durch den Austausch der freigesetzten Zn^{2+} -Ionen mit gefällttem Kupfer-Tartrat entstehen. Bei dem Versuch, Zink-Tartrat auf CuO aufzufällen, konnten die Nebenreaktion optisch verfolgt werden. Es entstand eine bläuliche Lösung, da Cu^{2+} aus dem CuO freigesetzt wurde.

Charakterisierung der Precursoren und deren Folgeprodukten

Der erste Schritt der Charakterisierung bestand in der Analyse der Zusammensetzung. Daraufhin folgte die strukturelle Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie.

Der größte Teil der weiteren Charakterisierung bestand in der Durchführung thermogravimetrischer Untersuchungen. Dabei wurde das thermochemische Verhalten unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen untersucht. Anhand der Ergebnisse wurden die präparativen Nutzungsmöglichkeiten der Tartrat-Precursoren festgestellt. Da Tartrat-Precursoren mit und ohne Kristallwasser (siehe Tabelle 7) hergestellt wurden, wurde die Thermolyse beider Precursor-Sorten unter Sauerstoff-Atmosphäre untersucht, um eventuelle Unterschiede festzustellen. Bei den darauffolgenden Thermolyseexperimenten unter Stickstoff wurden ausschließlich wasserfreie Precursoren verwendet. Die Reaktionsprodukte der Thermolyseexperimente wurden, soweit sinnvoll, mit den unter Kapitel 2 aufgeführten Methoden untersucht.

Zusammensetzungen der Precursoren

Anhand der Elementaranalyse wurden die Summenformeln der Precursoren berechnet, indem der Gehalt an Kohlenstoff auf die vier Kohlenstoffatome des Tartrat-aniones angerechnet wurde.

Tabelle 13: Ergebnisse der Analysen und die aus diesen berechneten Zusammensetzungen (Proben, bei denen H₂O in Klammern steht, enthalten Kristallwasser).

Probe	Erwartet / mol%		Gefunden / Gew.-%				Berechnet / Gew.-%	Berechnete Formeln (normalisiert auf C ₄)
	Cu	Zn	Cu	Zn	C	H	O	
								C ₄ H ₄ O ₆ Cu _x Zn _y
CuTT(H ₂ O)	100	0	23,84	0	18,13	3,17	55,13	CuTT·(2-3)H ₂ O
CuZnTT(H ₂ Oa)	50	50	13,62	11,21	18,54	2,32	54,32	Cu _{0,55} Zn _{0,45} TT·(2-3)H ₂ O
ZnTT(H ₂ O)	0	100	0	23,55	17,89	4,07	54,5	ZnTT·(3-3,5) H ₂ O
CuZnTT(H ₂ Ob)	50	50	14,36	10	17,8	3,1	54,76	Cu _{0,60} Zn _{0,40} TT·(2-3)H ₂ O
CuTT	100	0	29,25	0,00	22,28	2,22	46,26	C ₄ H _{4,75} O _{6,24} Cu ₁ Zn ₀
Cu _{0,9} Zn _{0,1} TT	90	10	26,86	2,62	22,06	2,20	46,28	C ₄ H _{4,75} O _{6,30} Cu _{0,92} Zn _{0,09}
Cu _{0,8} Zn _{0,2} TT	80	20	24,29	4,95	22,33	2,21	46,23	C ₄ H _{4,71} O _{6,22} Cu _{0,82} Zn _{0,18}
Cu _{0,7} Zn _{0,3} TT	70	30	22,11	7,47	22,46	2,16	45,81	C ₄ H _{4,59} O _{6,12} Cu _{0,75} Zn _{0,25}
Cu _{0,6} Zn _{0,4} TT	60	40	18,88	10,79	22,51	2,03	45,80	C ₄ H _{4,30} O _{6,11} Cu _{0,64} Zn _{0,35}
Cu _{0,5} Zn _{0,5} TT	50	50	15,21	14,96	22,28	2,00	45,55	C ₄ H _{4,28} O _{6,14} Cu _{0,51} Zn _{0,49}
Cu _{0,4} Zn _{0,6} TT	40	60	11,22	19,24	22,29	2,03	45,23	C ₄ H _{4,33} O _{6,10} Cu _{0,38} Zn _{0,63}
Cu _{0,3} Zn _{0,7} TT	30	70	8,42	22,18	22,20	2,00	45,21	C ₄ H _{4,30} O _{6,12} Cu _{0,29} Zn _{0,73}
Cu _{0,2} Zn _{0,8} TT	20	80	5,71	25,44	22,29	1,98	44,59	C ₄ H _{4,28} O _{6,01} Cu _{0,19} Zn _{0,84}
Cu _{0,1} Zn _{0,9} TT	10	90	2,95	28,47	22,30	2,01	44,28	C ₄ H _{4,30} O _{5,97} Cu _{0,10} Zn _{0,94}
ZnTT	0	100	0,00	31,10	22,21	2,03	44,67	C ₄ H _{4,36} O _{6,04} Cu ₀ Zn _{1,02}
CuTT / ZnO	20	100	11,11	45,74	8,63	1,25	65,71	C ₄ H ₇ O ₂₃ Cu _{0,89} Zn _{3,9}

Durch Fällung hergestellte Precursoren weisen ein Cu/Zn-Verhältnis auf, das gut mit der geplanten Zusammensetzung übereinstimmt. Die Zusammensetzung der kristallinen Precursor ist bewusst wie angegeben gewählt worden, da der Kristallwassergehalt nicht bestimmt werden konnte, sondern nur indirekt durch die Berechnung des Sauerstoffgehaltes kalkuliert wurde. Die unterschiedlichen Gehalte an Kristallwasser kommen durch die unterschiedlichen Trocknungsmethoden nach der Fällung zustande (s.o.). Aus den anschließend vorgestellten Ergebnissen der thermogravimetrischen Messungen konnte der Kristallwassergehalt der Proben nicht bestimmt werden, da ein Teil des Kristallwassers in der Regel bei der Probenvorbereitung (durch Evakuieren der Messkammer) aus der Probe entfernt wurde. Die Probe CuTT/ZnO ist nicht nur wegen ihrer besonderen Synthese nicht mit den anderen Precursoren vergleichbar. Auch die Analysenwerte weisen indirekt einen sehr hohen Sauerstoffgehalt nach.

Phasenanalyse mit Röntgenbeugungsmethoden

Wie bereits erwähnt, bildeten sich bei Kristallisationsexperimenten ausschließlich verzwilligte Mischkristalle. Die ersten Precursorproben, die durch Fällung hergestellt wurden, enthielten keine Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Aus diesem Grund wurden Beugungsexperimente an allen gefällten Precursorproben vorgenommen. Die Pulverdiffraktogramme der Proben, die Kristallwasser enthielten, wurden am Messtand B2 am Hasylab DESY in Hamburg aufgenommen. Die Pulverdiffraktogramme der gefällten getrockneten Precursorproben wurden an einem D8 Advance (Bruker Analytical X-Ray Systems) gemessen.

Die Pulverdiffraktogramme der wasserhaltigen Tartrate (Abb. 109) geben keine eindeutige Auskunft über die Struktur der Precursoren, die beide Metalle enthalten. Während das Pulverdiffraktogramm von CuZnTT(H₂O_a) eher dem von CuTT(H₂O) entspricht, besitzt das Pulverdiffraktogramm von CuZnTT(H₂O_b) Ähnlichkeit mit dem von ZnTT(H₂O). Bei Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen der bekannten wasserhaltigen Verbindungen^[174, 179] konnten keine Übereinstimmungen gefunden werden. Anhand der gegebenen Pulverdiffraktogramme der kristallwasserhaltigen Tartrate ist ersichtlich, dass deren Struktur durch die Herstellung beeinflusst wird. Die Probe CuZnTT(H₂O_b) wurde im Gegensatz zu den anderen drei Precursorproben bei tiefer Temperatur (0 °C) kristallisiert und weist aus diesem Grund eine höhere Kristallinität auf. Die Lage und Form der Reflexe unterscheidet sich jedoch von denen der anderen drei Proben. Die Diffraktogramme der Proben

CuTT(H₂O), ZnTT(H₂O) und CuZnTT(H₂O_a) zeigen Reflexe bei gleichen Lagen, die Intensitäten unterscheiden sich jedoch teilweise. Anhand der Diffraktogramme kann nicht sicher bestimmt werden, ob die drei Verbindungen die gleiche Struktur besitzen.

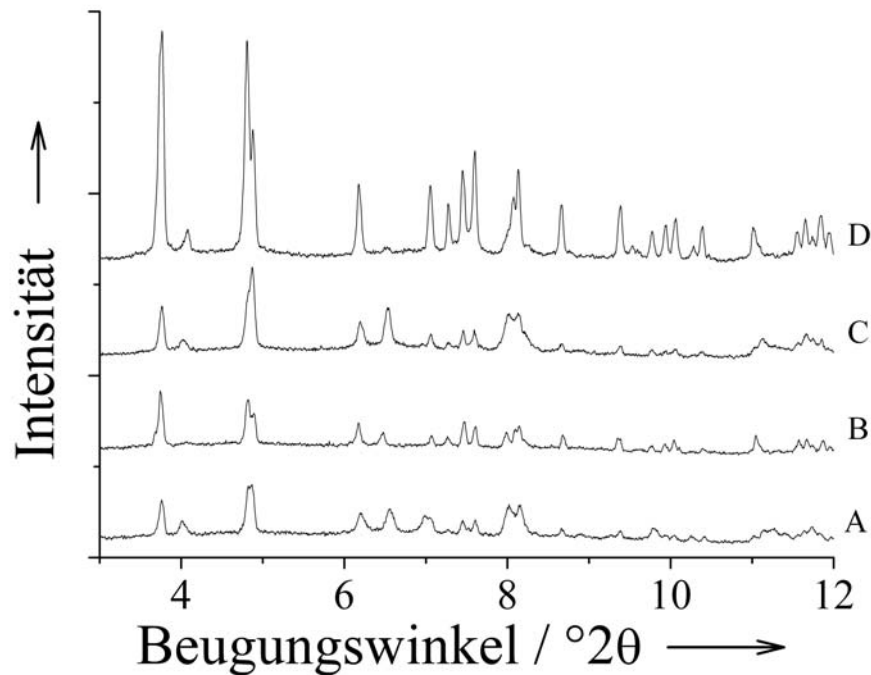


Abb. 109: Pulverdiffraktogramme der vier wasserhaltigen Tartrat-Precursoren A = CuTT(H₂O), B = ZnTT(H₂O), C = CuZnTT(H₂O_a) und D = CuZnTT(H₂O_b). Die kleinen Beugungswinkel kommen durch geringe Wellenlänge von 0,499 Å zustande, die im Rahmen der Messungen am Hasylab verwendet wurde.

Die Pulverdiffraktogramme der getrockneten gefällten Tartrate (Abb. 110) zeigen auf, dass die Strukturen von CuTT und ZnTT verschieden sind. Die hergestellten bimetalischen Precursorproben sind jedoch schwieriger zuzuordnen. Das Verhältnis der beiden Metallionen im Precursor scheint die Struktur zu dirigieren. Die Lagen der Reflexe verändern sich nur wenig mit Veränderung der Zusammensetzung, während die Intensitäten sichtbare Veränderungen aufweisen.

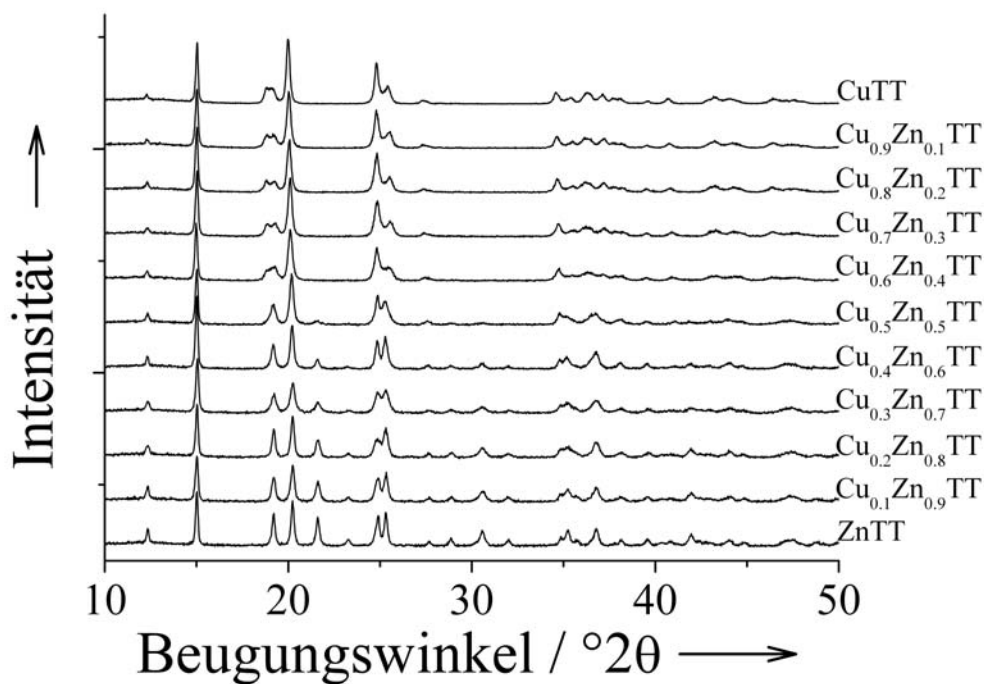


Abb. 110: Pulverdiffraktogramme der elf wasserfreien Tartrat-Precursoren im Vergleich. In Abb. 111 sind zur Veranschaulichung fünf Pulverdiffraktogramme vergrößert dargestellt. Die Lagen der Reflexe von $\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{TT}$ entsprechen denen von CuTT , die Intensitäten sind im Vergleich jedoch deutlich verändert. Bei ZnTT und $\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{TT}$ ist der gleiche Umstand zu beobachten.

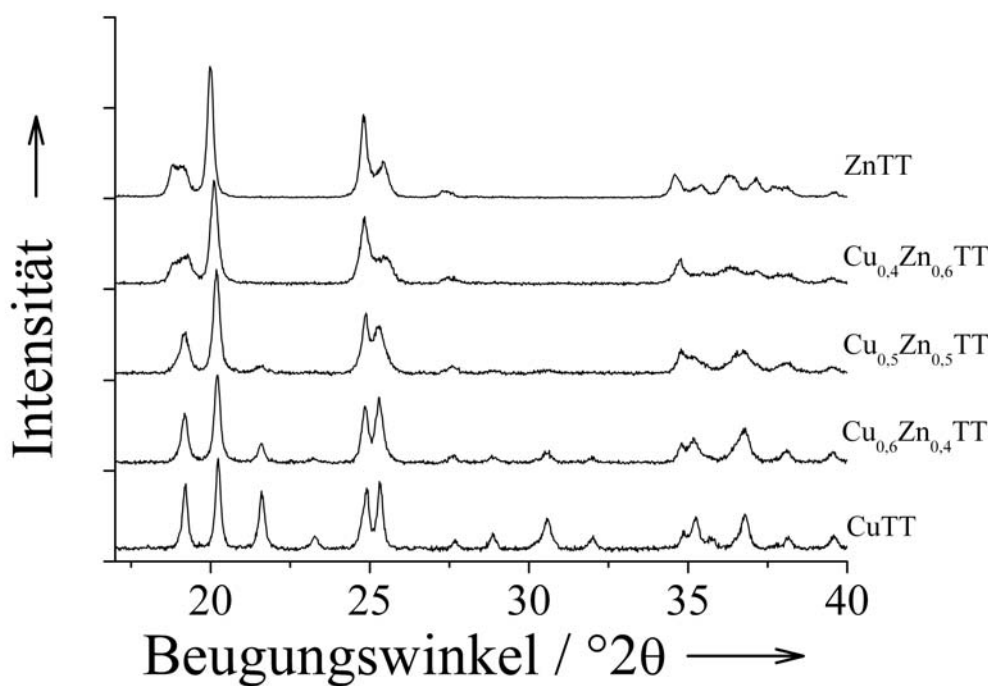


Abb. 111: Vergrößerte Pulverdiffraktogramme von fünf wasserfreien Tartrat-Precursoren.

Bei $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ gibt das Pulverdiffraktogramm keinen direkten Aufschluss über die Struktur. Auf der einen Seite sind die Reflexlagen ähnlich wie bei CuTT , auf der anderen Seite ist bereits eine Aufspaltung der Reflexe vorhanden, womit auch Ähnlichkeit zu ZnTT gegeben ist. Die beste Erklärung für das erhaltene Pulverdiffraktogramm liefert die Anwesenheit von zwei bimetalischen Verbindungen, die die Strukturen von CuTT und ZnTT besitzen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im Bereich der bimetalischen Tartratproben zwei strukturell unterschiedliche Verbindungen vorliegen. Die realisierten Strukturen entsprechend je nach Cu/Zn -Verhältnis denen von CuTT und ZnTT . Bei einem Verhältnis von 50:50 liegen nach dem erhaltenen Pulverdiffraktogramm beide Verbindungen nebeneinander vor. Anhand der vorliegenden Pulverdiffraktogramme kann jedoch nicht sicher festgestellt werden, welche Proben (abgesehen von CuTT und ZnTT) phasenrein vorliegen. Aus diesem Grund werden die Tartrate im weiteren Text nur anhand ihrer Zusammensetzung unterschieden.

Morphologische Untersuchung der Tartrate

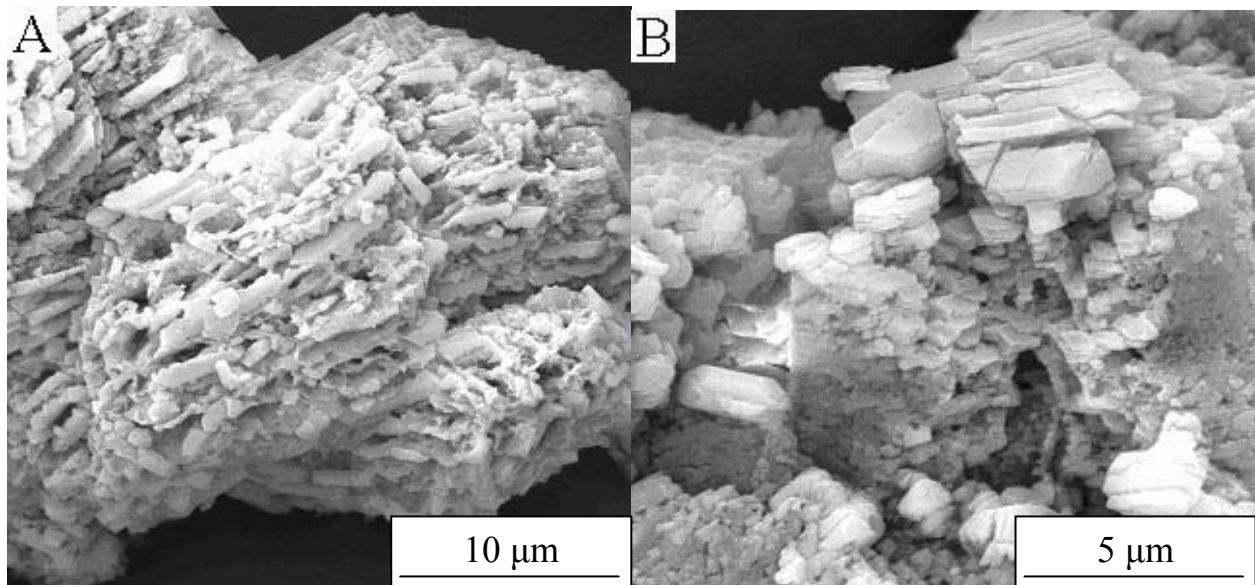


Abb. 112a: REM-Bilder der Tartrate CuTT (A) und $\text{Cu}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{TT}$ (B)

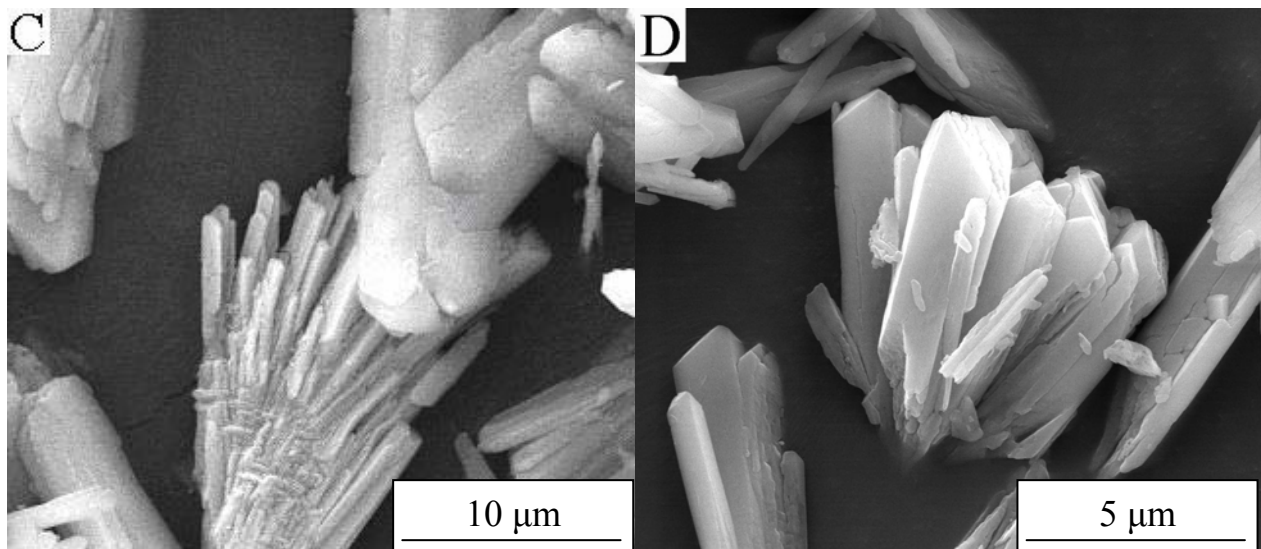


Abb. 112b: REM-Bilder der Tartrate $\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{TT}$ (C) und ZnTT (D)

Die Morphologie der Precursoren ändert sich in Abhängigkeit des Cu/Zn-Verhältnisses. Während bei reinem CuTT sehr kleine Kristallite vorliegen, steigt die durchschnittliche Größe der Kristallite mit dem Zn-Gehalt an. Bei reinem ZnTT sind nur noch sehr große Kristalle zu erkennen.

3.4.2 Thermolysen unter Sauerstoff und Lufteinfluss

3.4.2.1 Thermolyse von $\text{CuTT}(\text{H}_2\text{O})$ unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$)

Die aus der TG-IR-Messung erhaltenen Daten zeigen, dass bei der Thermolyse von kristallwasserhaltigen Kupfer(II)-Tartrat insgesamt drei Thermolysestufen (Abb.113) vorliegen. Während der ersten Stufe, die im Thermogramm (Abb. 114) und in der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 115) jeweils durch ein Maximum bei ca. $75 \text{ }^\circ\text{C}$ angezeigt wird, erfolgt die Freisetzung von Kristallwasser bei einer Massenabnahme von 2 %. Dieser Wert ist derart gering, dass davon ausgegangen werden kann, dass Kristallwasser bei der Vorbereitung der Messung (Evakuieren der Apparatur) aus der Probe entfernt wurde. Berechnet man den theoretischen Massenverlust auf der Basis von 2,5 Kristallwasser pro Formeleinheit und der Annahme, dass am Ende der ersten Stufe wasserfreies Kupfer(II)-Tartrat entsteht, erhält man einen theoretischen Massenverlust von 17,5 % für erste Thermolysestufe. Der Massenverlust von 2 % ließe sich rückgerechnet dadurch erklären, dass zu Beginn der Messung nur 0,25 Wassermoleküle je Formeleinheit vorhanden waren und das Endprodukt der ersten Stufe wasserfreies Kupfer(II)-Tartrat war.

In der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 116) sind Absorptionsbanden zu beobachten, die gasförmigem Wasser zugeordnet werden können.

Während der zweiten Thermolysestufe findet die oxidative Zersetzung des Tartrat-Anions statt. Bei einer Temperatur von 200-245 °C nimmt die Masse auf 40 % ab, während bei einer Temperatur von 229 °C ein Maximum in der Gram-Schmidt-Darstellung vorliegt. Der Schritt ist sehr exotherm, wie man dem Peak im Thermogramm entnehmen kann. Das extrahierte IR-Spektrum der Gasphase (Abb. 117) zeigt CO₂ und H₂O im Gasfluss. Die Absorptionsbanden des Wassers sind relativ schwach. In der Probe war zwar schon vor Beginn der Messung nur wenig Wasser vorhanden (vgl. Tabelle 13), jedoch entsteht durch die Oxidation des Tartrates ebenfalls Wasser.

Der dritte Thermolyseschritt wird nicht durch eine Gasentwicklung begleitet. Es erfolgt eine Zunahme der Masse von 40 % auf 42,6 %, der endgültigen Restmasse. Die ermittelte Restmasse ist im Vergleich zur theoretischen Restmasse von 36,8 % (auf Basis von 0,25 Kristallwasser) für reines CuO zu hoch. Die Analyse des Rückstandes bestätigte jedoch, dass keinerlei Rückstände des Tartrates vorlagen (C und H jeweils 0 %). Die Abweichung der Restmasse muss so durch einen Fehler bei der Einwaage erklärt werden.

Die Massenzunahme beim dritten Thermolyseschritt kann durch den reduktiven Charakter des Tartrates erklärt werden. Trotz des Einwirkens von Sauerstoff, ist die Reduktionskraft des Tartrates so groß, dass bei der Thermolyse Cu₂O entsteht. Dieses wird dann durch weitere Sauerstoffzufuhr zu CuO oxidiert, wodurch sich das Gewicht der Probe erhöht. Nachgewiesen werden konnte diese Erklärung indirekt anhand der Oxidproben, die durch die Thermolyse von wasserfreiem Kupfer(II)-Tartrat (CuTT) unter Lufteinwirkung in einem Muffelofen hergestellt wurden. In jenen Proben konnten Cu₂O und CuO nebeneinander mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden (s.u.).

Die Thermolyse von Kupfer(II)-Tartrat wurde bereits 1970 von Bryukhanov und Vesnovskii^[180] mittels Differenzthermoanalyse untersucht. Das von ihnen verwendete Kupfer(II)-Tartrat war bis zu einer Temperatur von 220 °C stabil.

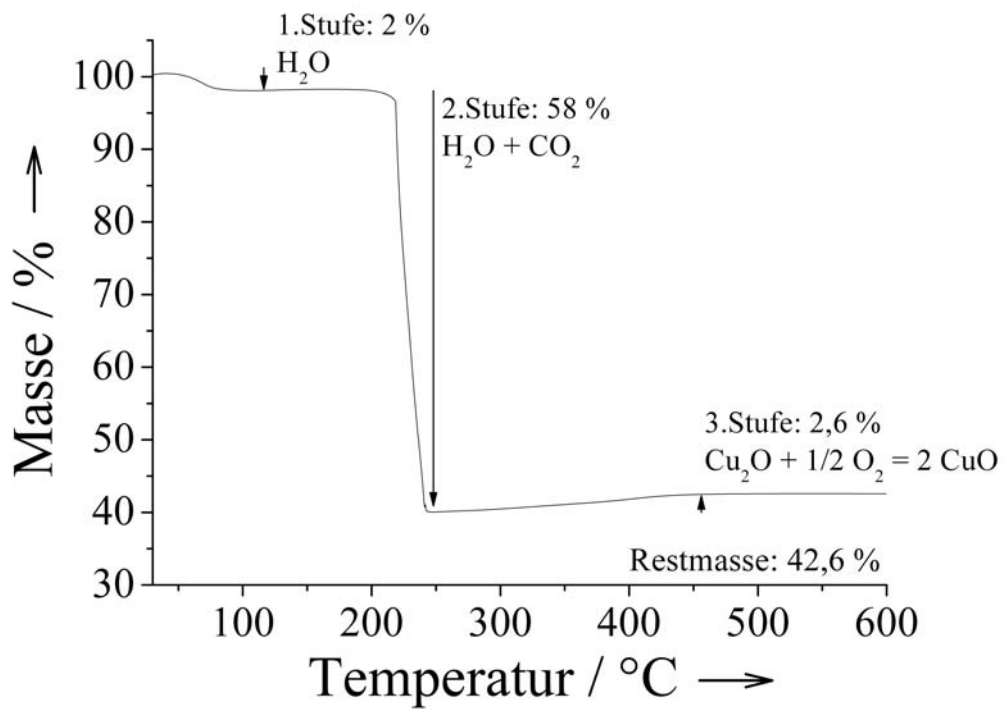


Abb. 113: Thermogravimetrische Messkurve von CuTT(H₂O) unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

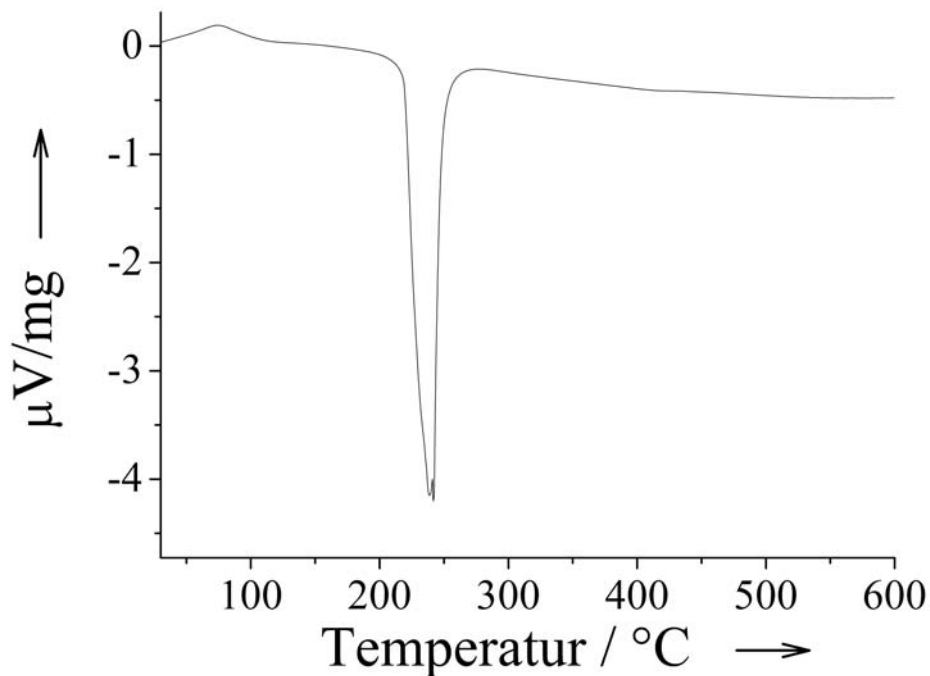


Abb. 114: Thermogramm von CuTT(H₂O) unter Sauerstoff.

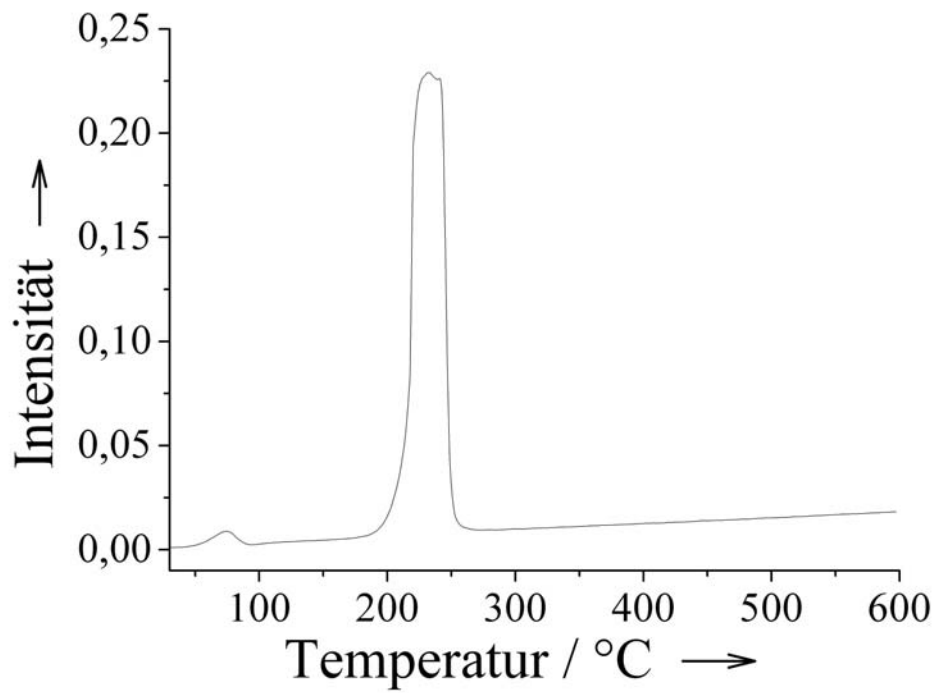


Abb. 115: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von CuTT(H₂O) unter Sauerstoff.

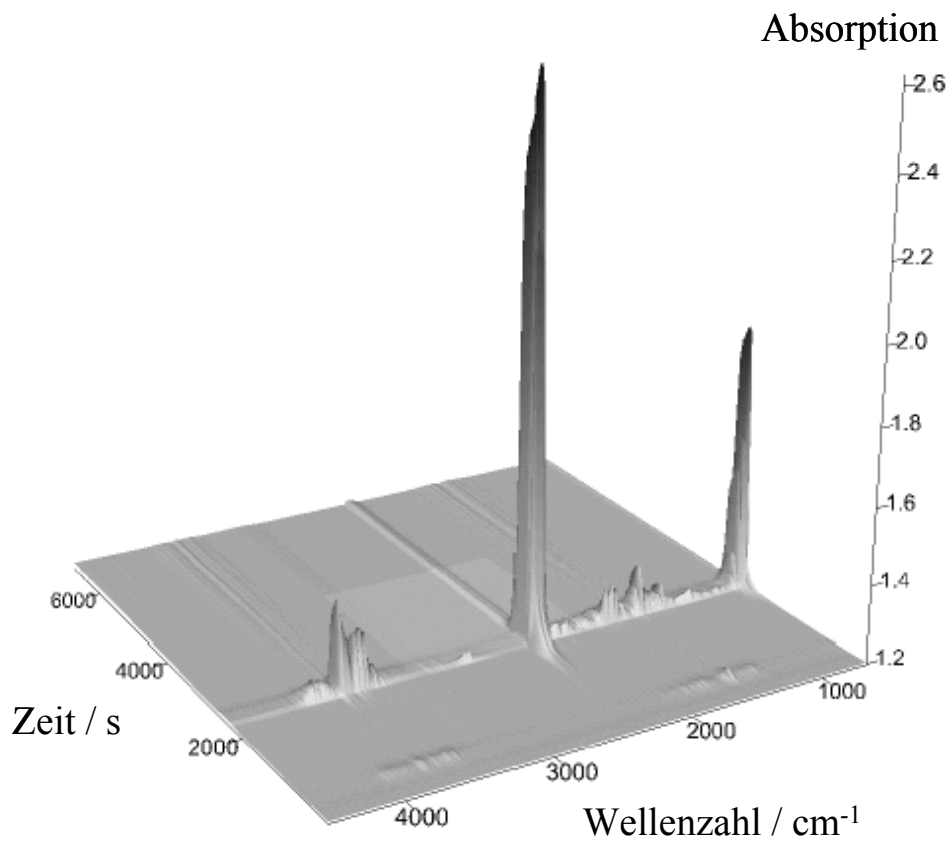


Abb. 116: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von CuTT(H₂O) unter Sauerstoff aufgezeichnet wurden.

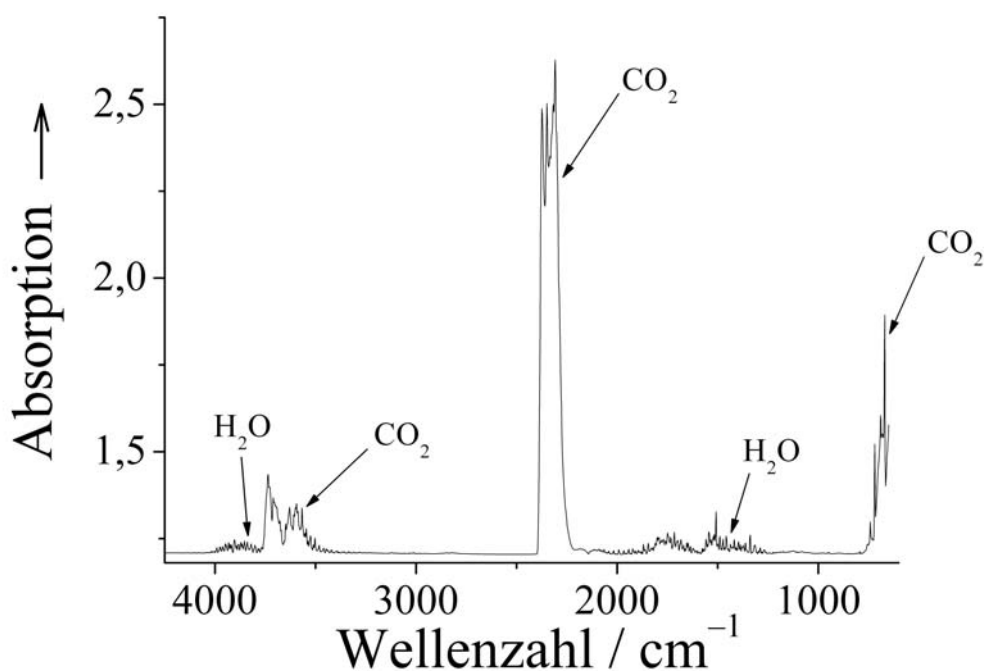


Abb. 117: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 229°C.

3.4.2.2 Thermolyse von $\text{ZnTT}(\text{H}_2\text{O})$ unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$)

Aus den Daten der TG-IR Messung sind nur zwei Zersetzungsstufen zu entnehmen, was besonders gut anhand der thermogravimetrischen Messkurve (Abb. 118) ersichtlich ist. Im ersten Schritt der Thermolyse wird Kristallwasser in einem Temperaturfenster von 55-115 °C abgespalten. Unter der Annahme, dass das Endprodukt der ersten Thermolysestufe Zink-Tartrat ist, wurde anhand des Massenverlustes von 16 % der Gehalt an Kristallwasser zu Beginn der Messung extrapoliert. Es wurde berechnet, dass der Massenverlust von 16 % der Freisetzung von 2,25 H_2O je Formeleinheit Zink-Tartrat entspricht. Ausgehend von $\text{ZnTT} \cdot 2,25 \text{ H}_2\text{O}$ für die Zusammensetzung der Probe zu Beginn des Experimentes errechnet sich eine theoretische Restmasse von 32 % für ZnO . Der Vergleich mit der im Experiment ermittelten Restmasse von 35,1 % zeigt jedoch, dass der Wassergehalt der Probe zu Beginn der Messung eventuell doch geringer war. Errechnet man theoretische Restmassen für die beiden Zersetzungsstufen auf Basis von $\text{ZnTT} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, so erhält man mit 14,4 % (gem. 16 %) einen zu kleinen Wert für die erste Zersetzungstufe. Für die zweite Stufe erhält man dagegen eine theoretische Restmasse, die mit 32,6 % geringer ist als die gemessene mit 35,1 %.

Für die erste Zersetzungstufe sind im Thermogramm (Abb. 119) und der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 120) jeweils Peaks zu erkennen, die ein Maximum bei

ca. 100 °C besitzen. Die Abspaltung des Kristallwassers verläuft endotherm, da Energie zur Freisetzung aufgewendet werden muss. Das Gasphasen-IR-Spektrum (Abb. 122) zeigt ausschließlich Absorptionsbanden, die dem Wasser zugeordnet werden können.

Der zweite Thermolyseschritt, der in einem Temperaturbereich von 310 bis 400 °C abläuft, besteht in der oxidativen Zersetzung des Tartrates unter Bildung von CO₂ und Wasser. Vergleicht man das extrahierte Gasphasen-IR-Spektrum bei 361 °C (Abb. 123) mit dem IR-Spektrum, das bei der Thermolyse von kristallinem Cu-Tartrat für den Gasfluss bei einer Temperatur von 229 °C erhalten wurde, so sind Unterschiede zu erkennen. Bei der Thermolyse des kristallinen Zn-Tartrates entsteht mindestens eine weitere gasförmige Substanz neben Wasser und CO₂, die anhand der erhaltenen Gasphasen-IR-Spektren nicht identifiziert werden konnte.

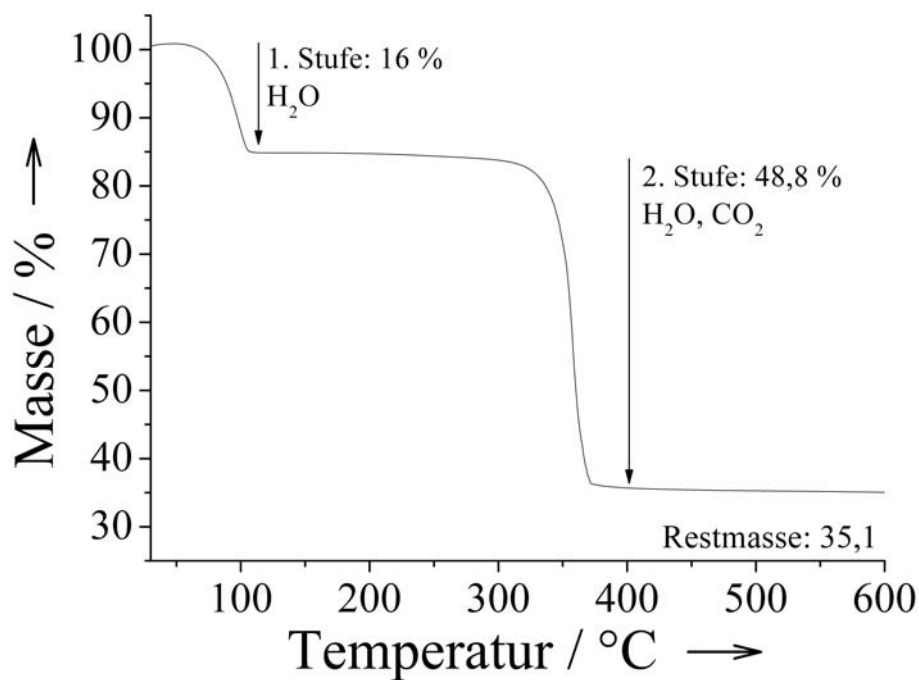


Abb. 118: Thermogravimetrische Messkurve von ZnTT(H₂O) unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

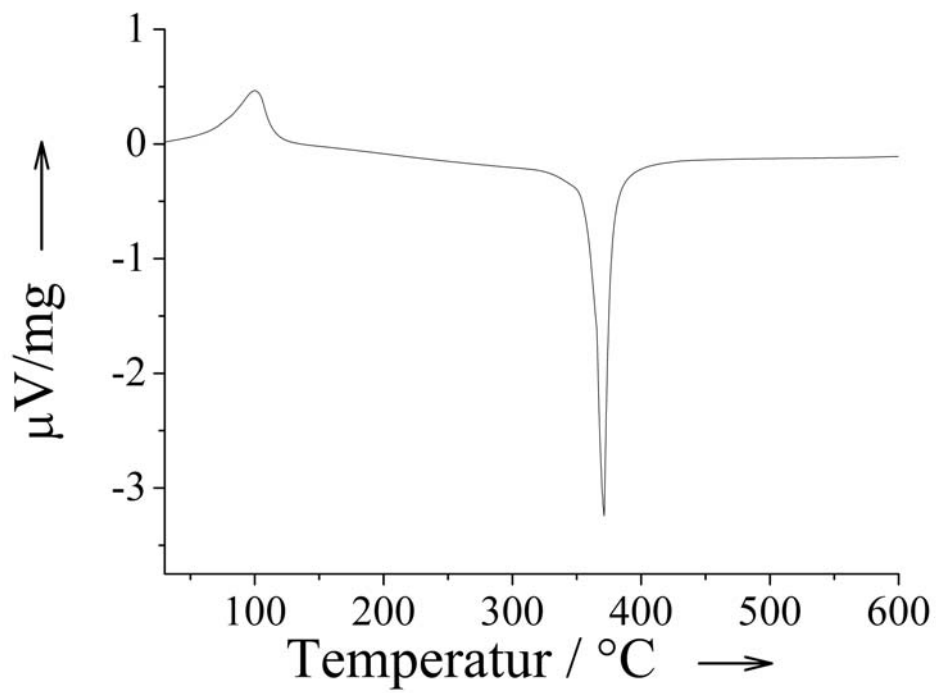


Abb. 119: Thermogramm zur Thermolyse von $\text{ZnTT}(\text{H}_2\text{O})$ unter Sauerstoff.

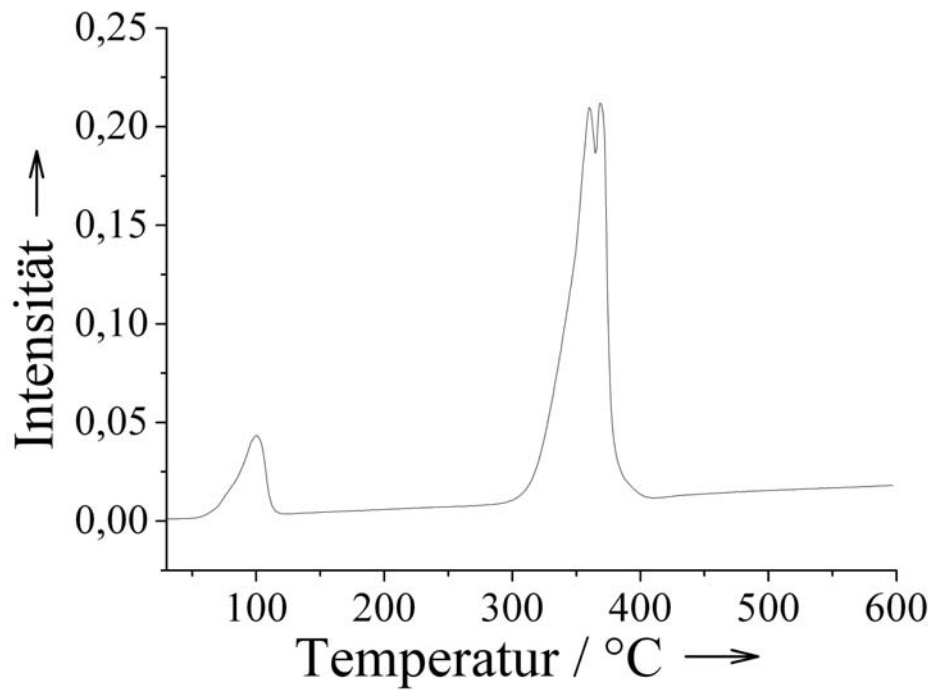


Abb. 120: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $\text{ZnTT}(\text{H}_2\text{O})$ unter Sauerstoff.

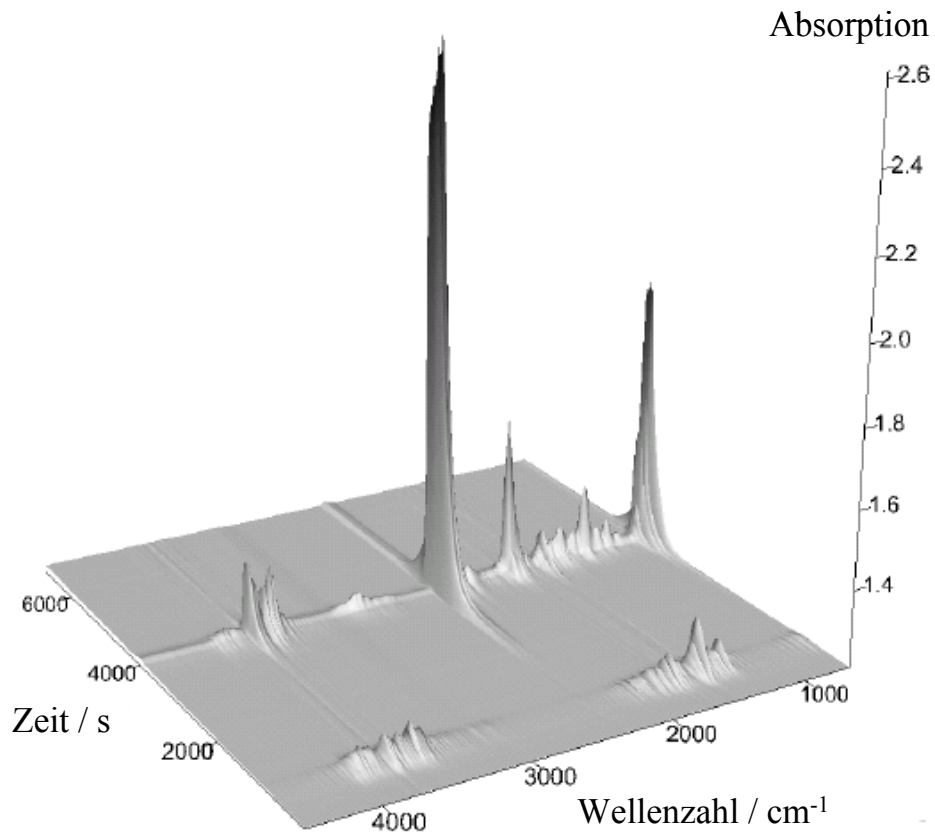


Abb. 121: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von ZnTT(H₂O) unter Sauerstoff aufgezeichnet wurden.

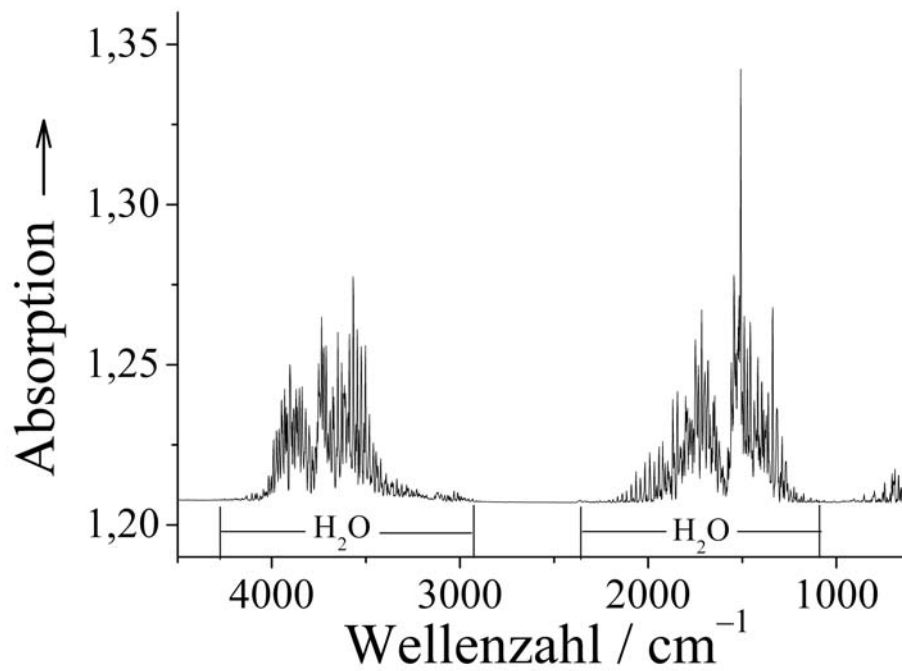


Abb. 122: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 101 °C.

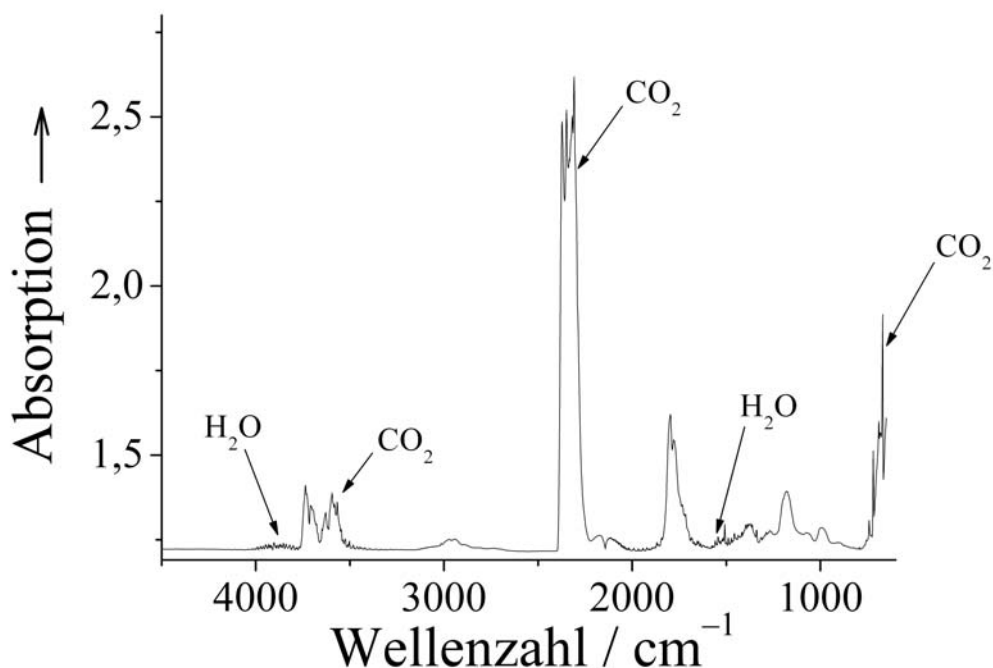


Abb. 123: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 361 °C.

3.4.2.3 Thermolyse von $\text{CuZnTT}(\text{H}_2\text{O})_2$ unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$)

Aus den Messdaten der TG-IR Messung sind zwei Zersetzungsstufen zu entnehmen. Aus der thermogravimetrischen Messkurve (Abb. 124) ist zu entnehmen, dass der erste Thermolyseschritt bei einer Temperatur von 115 °C abgeschlossen ist. Der dabei auftretende Massenverlust von 13,79 % ist vergleichbar mit dem theoretisch berechneten Verlust von 14,4 % für die Freisetzung von zwei Molekülen Wasser je Formeleinheit Tartrat. Auch hier ist die Annahme verwendet worden, dass das Endprodukt der ersten Thermolysstufe das wasserfreie Tartrat ist.

Der zweite Zersetzungsschritt setzt bei einer Temperatur von 235 °C ein und endet bei 280°C. Das Thermogramm (Abb. 125) zeigt für den ersten Schritt einen endothermen Peak an, während der zweite Schritt stark exotherm verläuft. Anhand der Maxima der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 126) wurden mehrere Spektren aus der pseudodrei-dimensionalen Darstellung der aufgezeichneten Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 127) extrahiert. Diese (Abb. 128 und 129) weisen nach, dass während des ersten Thermolyseschrittes Wasser freigesetzt wird, während im zweiten Zersetzungsschritt Wasser und CO_2 freigesetzt werden. Im Vergleich zur Thermolyse des zinkfreien Tartrates (Abb. 113) ist hier kein Minimum in der thermogravimetrischen Messkurve zu erkennen.

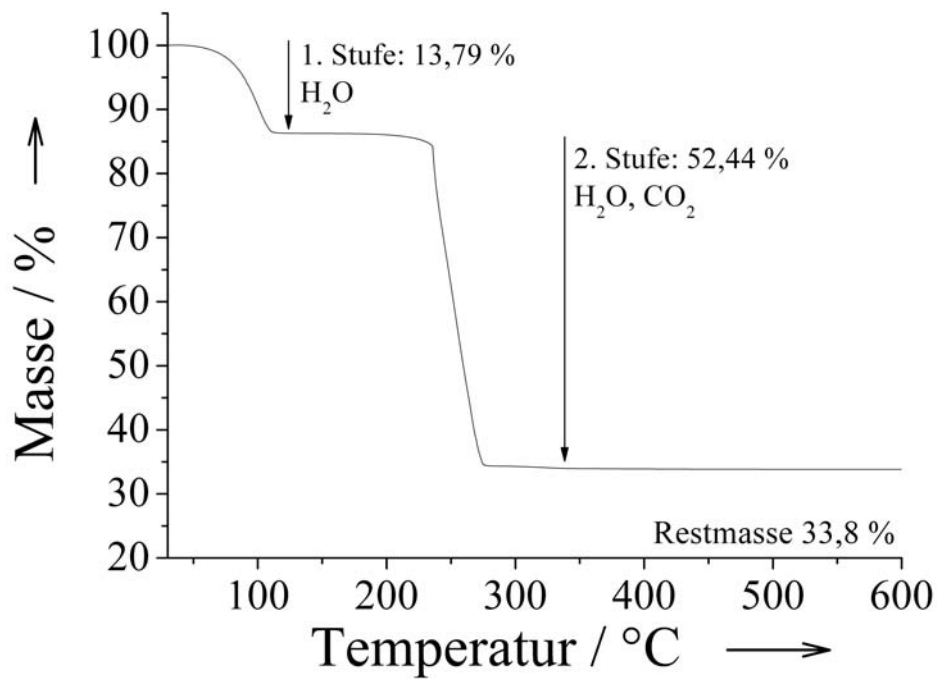


Abb. 124: Thermogravimetrische Messkurve von $\text{CuZnTT}(\text{H}_2\text{Oa})$ unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

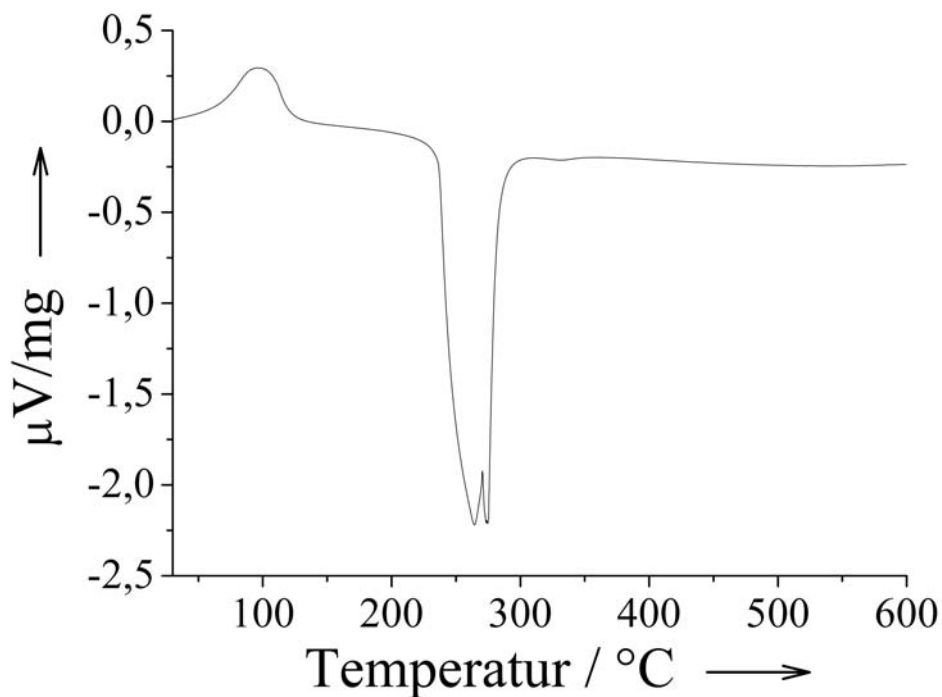


Abb. 125: Thermogramm von $\text{CuZnTT}(\text{H}_2\text{Oa})$ unter Sauerstoff

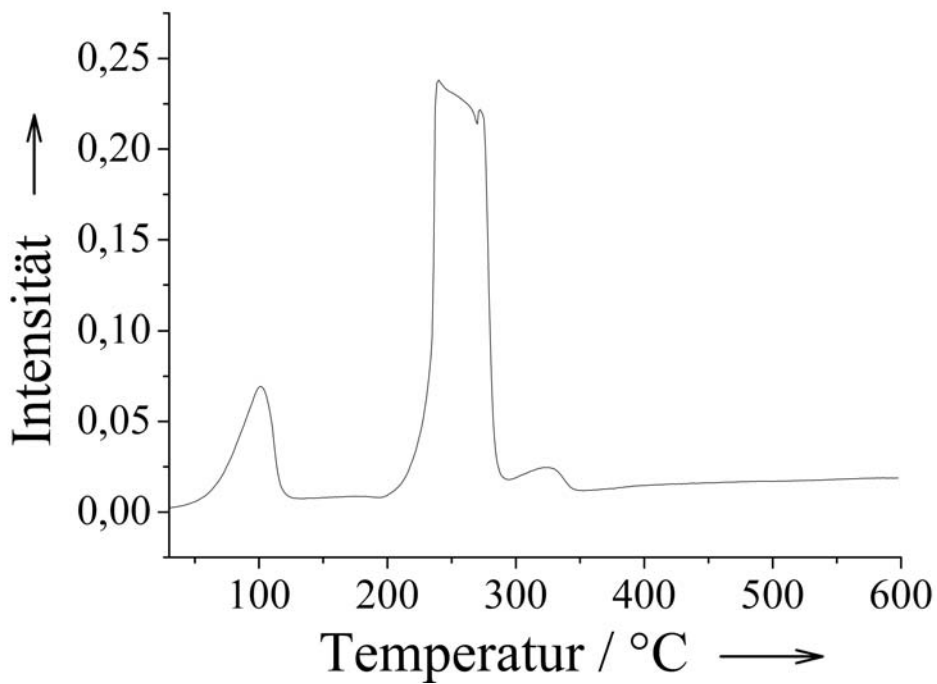


Abb. 126: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von CuZnTT(H₂Oa) unter Sauerstoff.

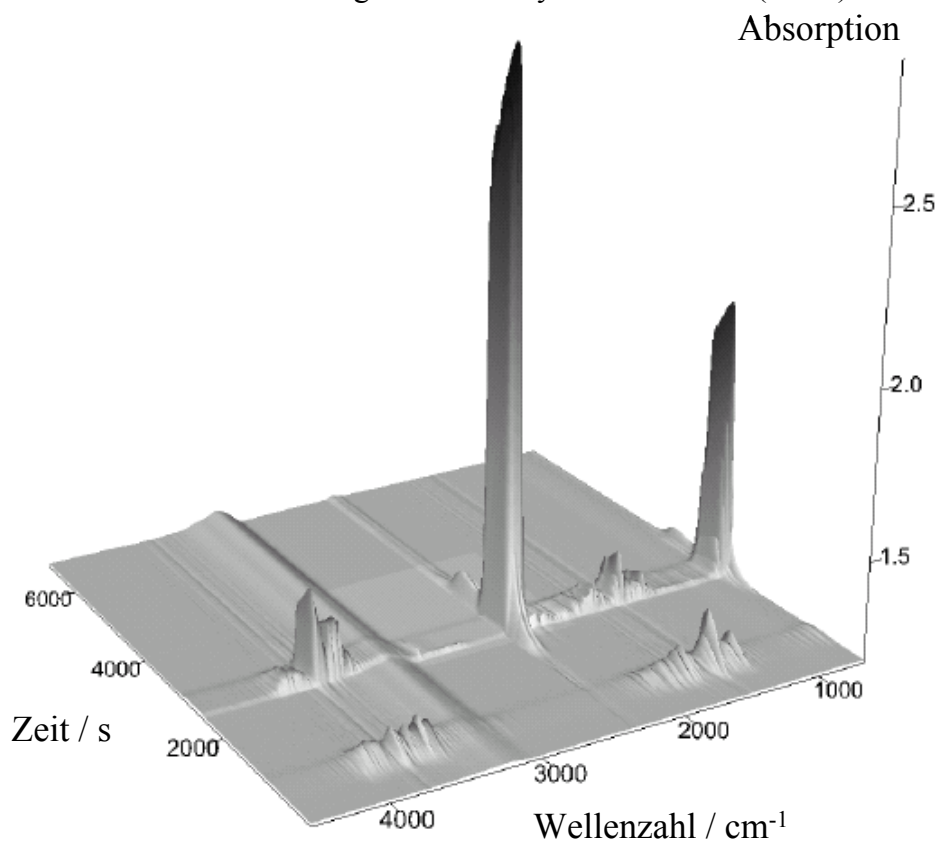


Abb. 127: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von CuZnTT(H₂Oa) unter Sauerstoff aufgezeichnet wurden.

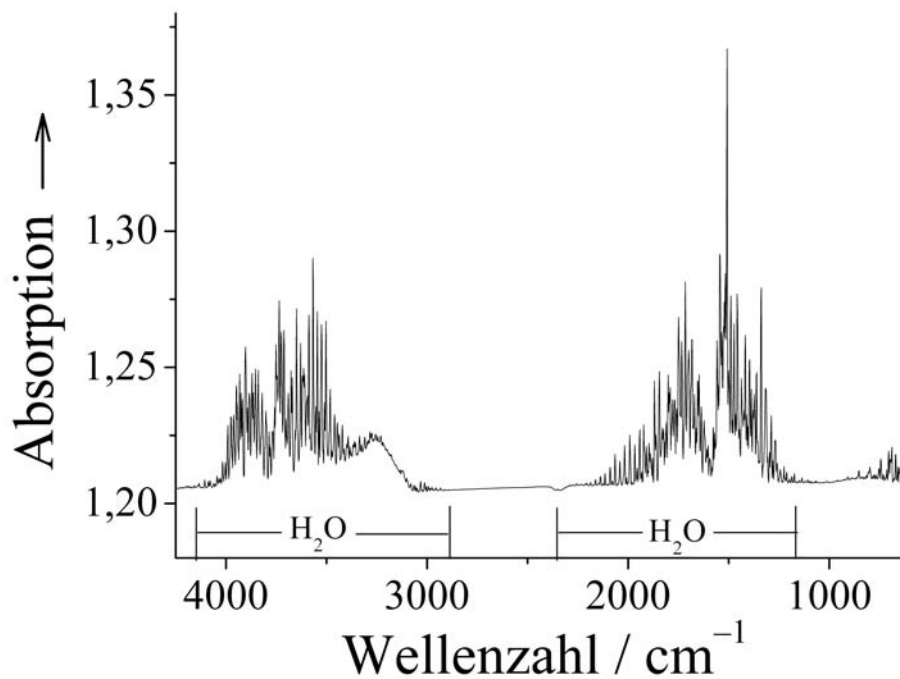


Abb. 128: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 101 °C.
Die breite Absorptionsbande bei 3200 cm^{-1} ist gerätebedingt.

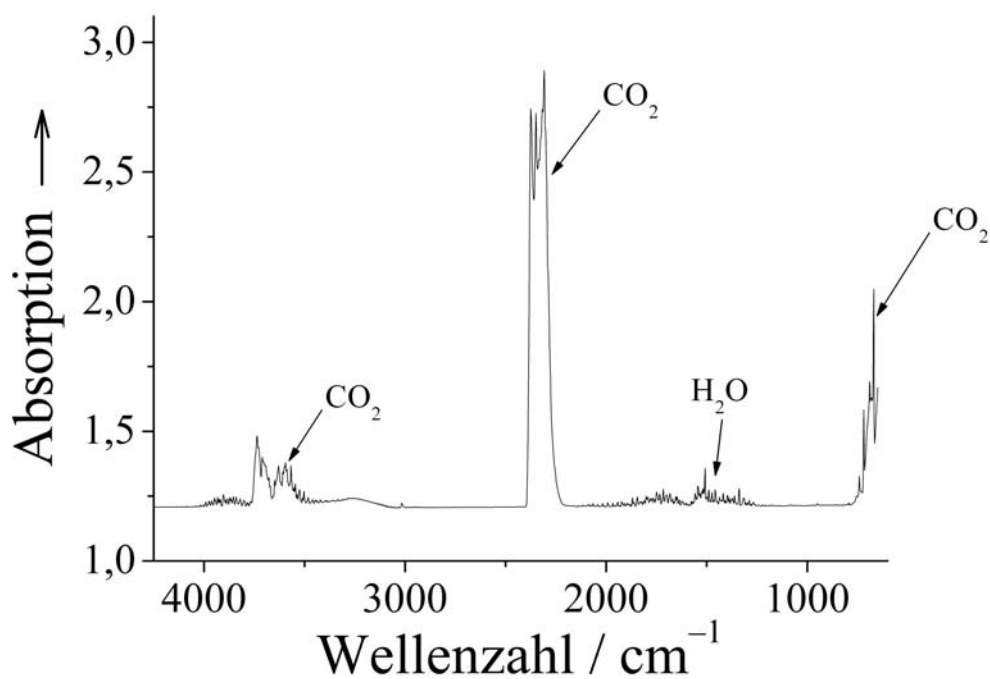


Abb. 129: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 250 °C.

Die Restmasse von 33,8 % stimmt gut mit der berechneten Restmasse von 32,4 % überein. Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, dass das dem Precursor

(vgl. Tabelle 13) entsprechende Oxid Gemisch $\text{CuO}_{0,55}/\text{ZnO}_{0,45}$ als Endprodukt entstanden ist. Aufgrund der geringen Probenmenge konnte kein Pulverdiffraktogramm des Rückstandes angefertigt werden. Durch Elementaranalyse (CHN) konnten keine Reste von Kohlenstoff oder Wasserstoff nachgewiesen werden.

3.4.2.4 Thermolyse von CuTT, ZnTT und CuZnTT unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$) und Charakterisierung der Oxidationsprodukte

Die Zersetzung der getrockneten Precursoren wurde mittels Thermogravimetrie (hier ohne IR-Kopplung) untersucht. Die Messdaten für CuTT (Abb.130 und 131), ZnTT (Abb.132 und 133) und $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ (Abb.134 und 135) weisen hinsichtlich der Zersetzungsreaktionen fast keine Unterschiede im Vergleich zu den jeweiligen wasserhaltigen Precursoren auf. Die endotherme Abspaltung von Wasser ist, wie erwartet, bei allen drei Messungen ausgeblieben.

Aus diesem Grund wird nachfolgend der zweite Zersetzungsschritt der TG-IR-Messungen von $\text{CuTT}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{ZnTT}(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{CuZnTT}(\text{H}_2\text{O})$ mit den auftretenden Zersetzungsstufen bei den Messungen von CuTT, ZnTT und $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ verglichen.

CuTT

Die Zersetzung von CuTT beginnt mit geringer Massenänderung bei einer Temperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei $217 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die erste Thermolysestufe in deren Verlauf bis zu einer Temperatur von $265 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Massenverlust von $66,8 \%$ eintritt. Darauf folgt eine zweite Reaktion, die durch eine langsame Massenzunahme charakterisiert ist. Der zweite Thermolyseschritt kann durch die Oxidation von Cu_2O erklärt werden, das während der ersten Thermolysestufe gebildet wird. Für die Zersetzung von CuTT zu Cu_2O errechnet sich ein theoretischer Massenverlust von $66,2 \%$, was sehr gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt.

Bei genauem Vergleich der thermogravimetrischen Messkurven von CuTT und $\text{CuTT}(\text{H}_2\text{O})$ stellt man fest, dass die Temperatur des Massenminimums (Bildung von Cu_2O) bei der Thermolyse von CuTT ca. $20 \text{ }^\circ\text{C}$ höher ist. Da bei beiden Messungen der gleiche Messaufbau verwendet wurde, ist dieser Umstand nicht erklärbar. Bei der Darstellung der Precursorproben sind lediglich unterschiedliche Trocknungsmethoden verwendet worden. Die Thermogramme der Messungen von CuTT und $\text{CuTT}(\text{H}_2\text{O})$ weisen ebenfalls Unterschiede hinsichtlich der oxidativen Zersetzung auf. Trotz gleicher Heizrate ist der Peak im Thermogramm von CuTT (Abb. 131)

viel breiter aufgespalten und weist eine scharfe Spitze auf, während im Thermogramm von $\text{CuTT}(\text{H}_2\text{O})$ (Abb. 114) ein dünner Peak mit einer aufgespaltenen Spitze vorhanden ist.

ZnTT

Bei der Zersetzungsreaktion von ZnTT (Abb. 132 und 133) ist im Vergleich zur Messung von $\text{ZnTT}(\text{H}_2\text{O})$ kein Unterschied festzustellen. Die Temperaturbereiche, wie auch die exothermen Signale in den Thermogrammen sind nahezu identisch.

Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT

Die Messdaten von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ stimmen mit den Messdaten von $\text{CuZnTT}(\text{H}_2\text{O})$ größtenteils überein. Lediglich in den Thermogrammen (Abb. 114 und 135) ist ein Unterschied auszumachen. Auch hier liegt im Fall des wasserfreien Tartrates ein breiterer Peak vor.

Die Probenrückstände der Messungen von CuTT, ZnTT und $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ wurden mittels CHN-Analyse untersucht. Es konnten jeweils kein Rückstand an Kohlenstoff oder Wasserstoff nachgewiesen werden, weshalb von einer vollständigen Zersetzung der Precursoren ausgegangen werden kann.

Bei der Berechnung der theoretischen Restmassen wurde davon ausgegangen, dass die Oxide CuO, ZnO und das Oxidgemisch CuO/ZnO entstehen. Die beobachteten Restmassen entsprechen weitgehend den berechneten Restmassen:

$\text{CuTT} \rightarrow \text{CuO}$: 36,7 %, ber. 37,5 %

$\text{ZnTT} \rightarrow \text{ZnO}$: 40 %, ber. 38,1 %

$\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT} \rightarrow \text{CuO/ZnO}$: 38,3 %, ber. 37,8 %

Pulverdiffraktogramme wurden aufgrund der geringen Probenmengen nicht angefertigt. Die erhaltenen Messdaten sprechen jedoch dafür, dass durch Thermolyse der wasserfreien Tartrate die erwarteten Oxide entstanden sind.

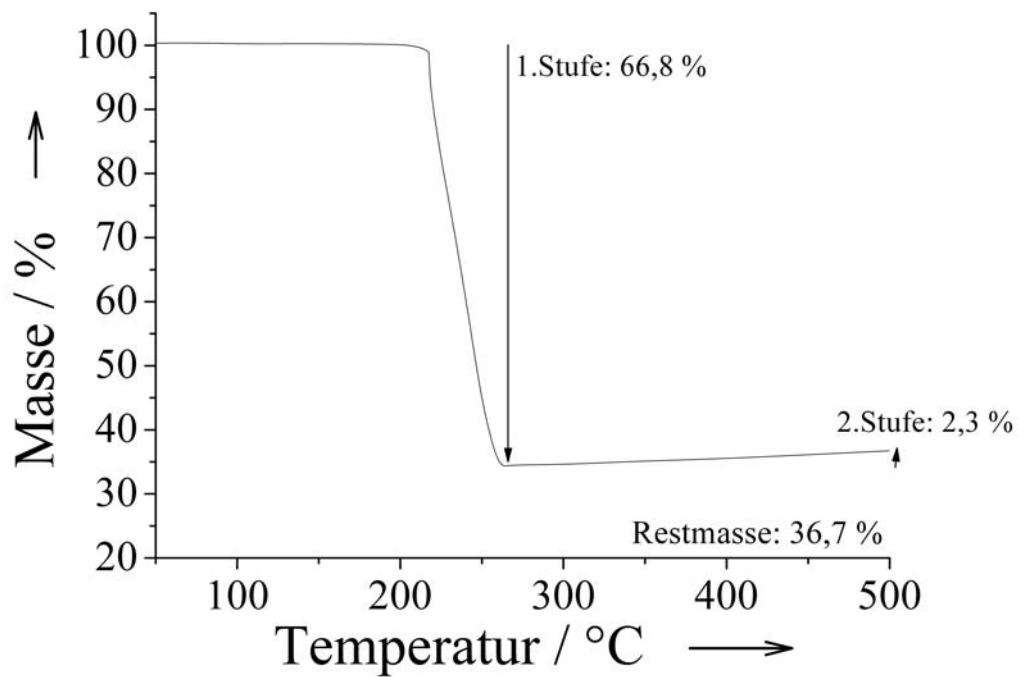


Abb. 130: Thermogravimetrische Messkurve von CuTT unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

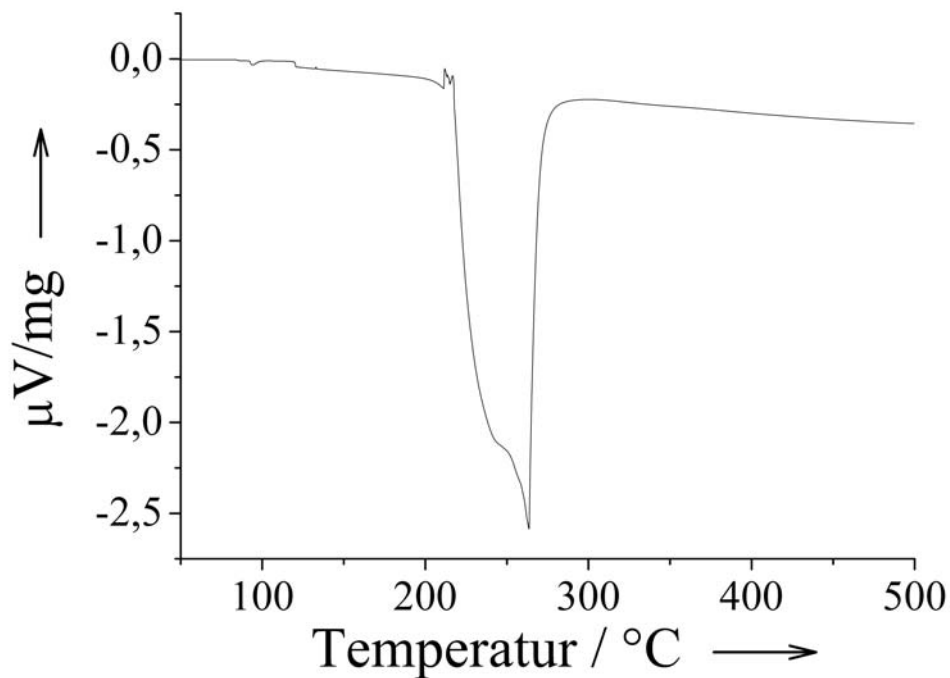


Abb. 131: Thermogramm von CuTT unter Sauerstoff.

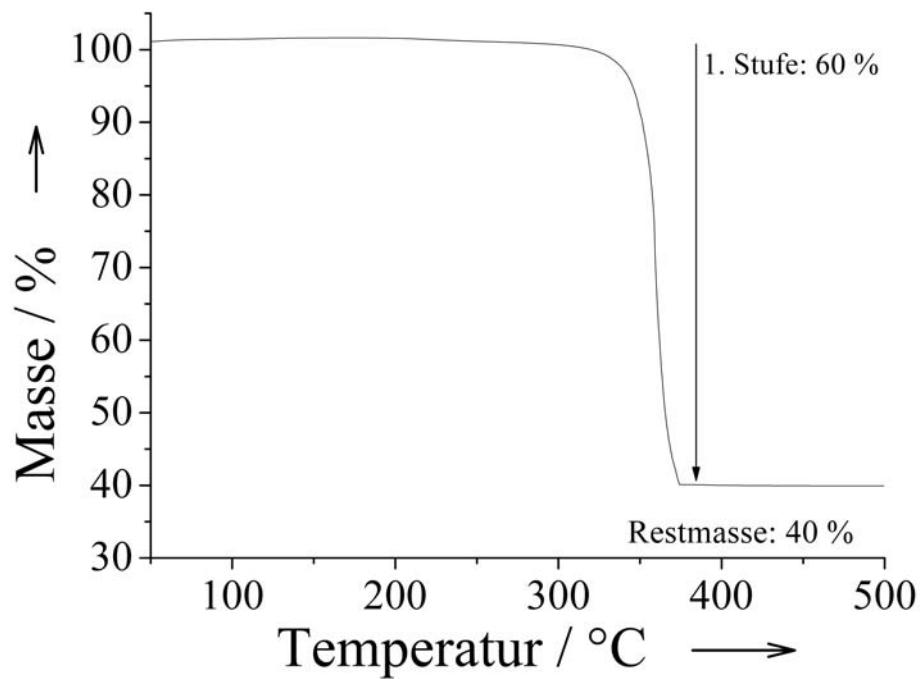


Abb. 132: Thermogravimetrische Messkurve von ZnTT unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

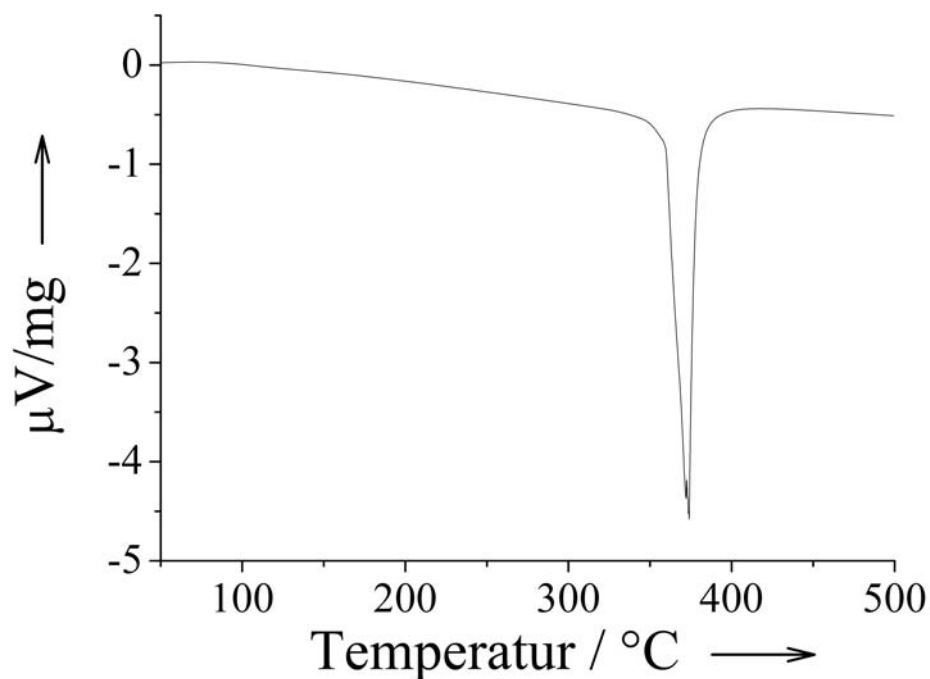


Abb. 133: Thermogramm von ZnTT unter Sauerstoff.

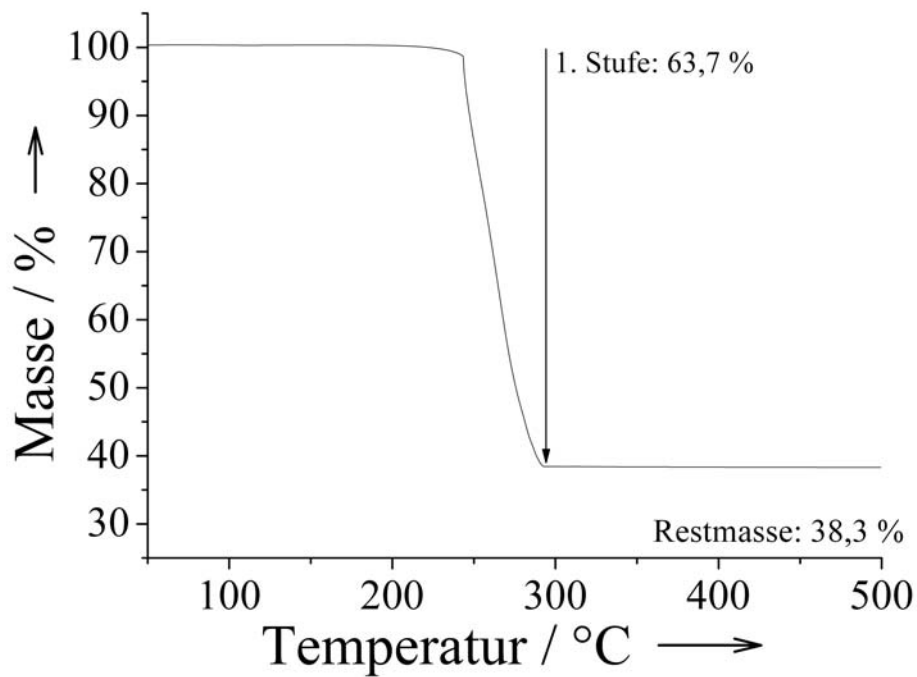


Abb. 134: Thermogravimetrische Messkurve von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

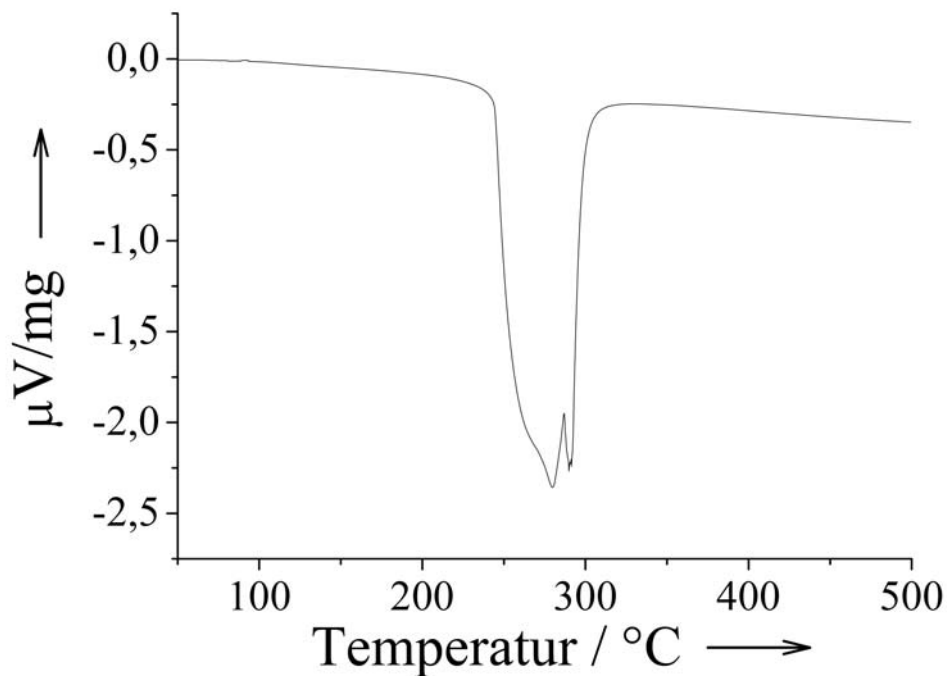


Abb. 135: Thermogramm von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Sauerstoff.

Morphologische Untersuchung (REM) der Oxidationsprodukte von CuTT, ZnTT und Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT

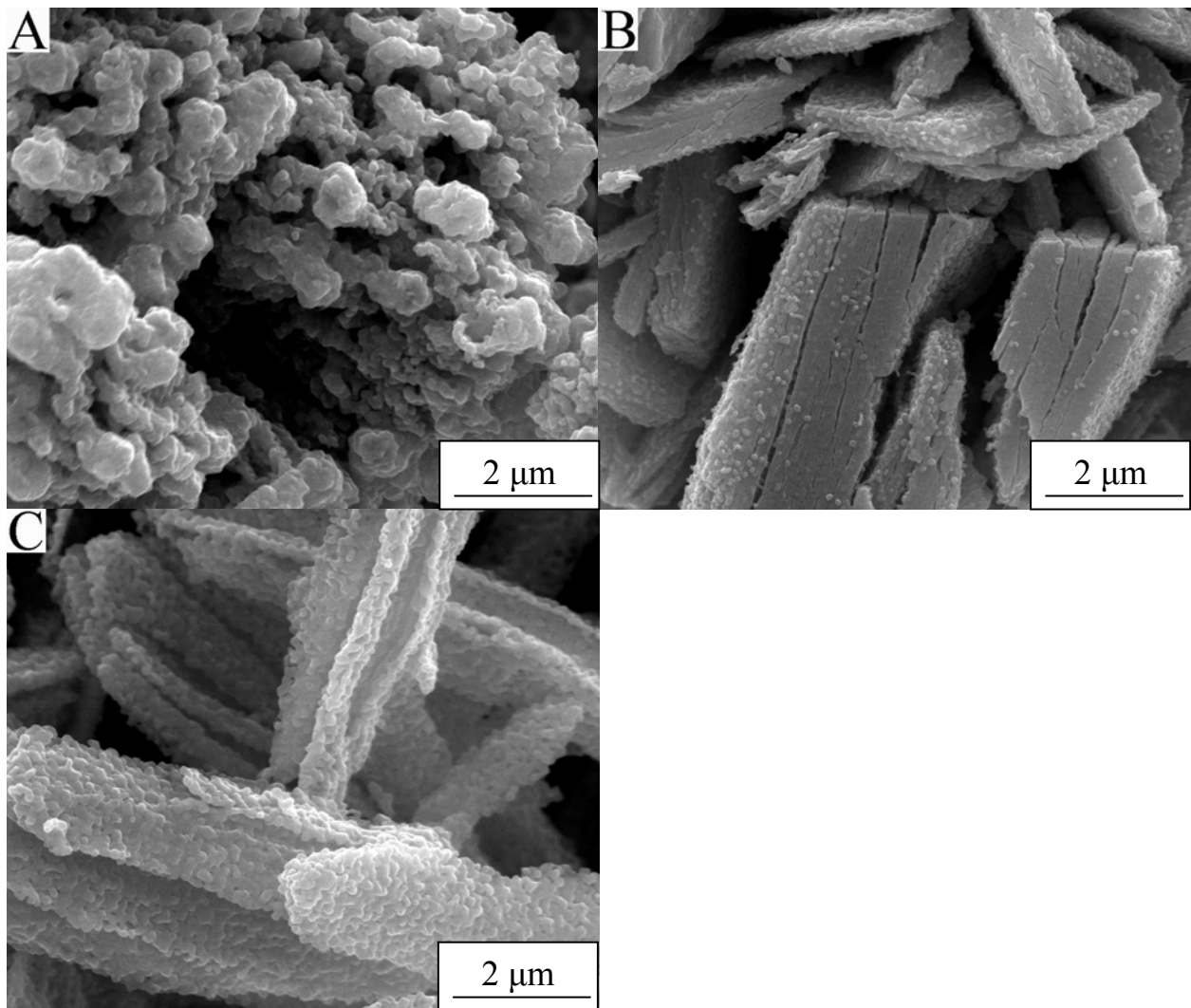


Abb. 136: REM Bilder der Oxidproben, die durch Thermolyse von CuTT (A), Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT (B) und ZnTT (C) unter Sauerstoff hergestellt wurden (500 °C)

Die Morphologie der Oxidationsprodukte ähnelt denen der wasserfreien Tartrate. Mit steigendem Zinkgehalt verstärkt sich die Tendenz, dass im Oxid die äußere Form der Precursorverbindung erhalten bleibt. Bereits im Oxid von Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT ist die Form des Tartratkristalls noch gut erkennbar. Es ist jedoch auch ersichtlich, dass die entstehenden Oxide aus kleineren Partikeln bestehen, die die äußere Form des Tartratkristallites nur durch ihre Agglomeration abbilden können.

3.4.2.6 DSC-Messungen von CuTT, ZnTT und Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT unter Lufteinfluss

Die DSC-Messungen der Tartrate wurden unter Lufteinfluss durchgeführt. 2,5-3 mg wurden jeweils in einen Tiegel eingewogen und unter Luft mittels einer Presse mit einem Tiegeldruckverschluss verschlossen. Die Tiegeldruckverschlüsse wurden vorher jeweils mit einem kleinen Loch versehen, damit während der Messung kein Überdruck aufgebaut werden konnte. Bei den Messungen wurde jeweils eine Heizrate von 2 K min⁻¹ verwendet.

Die erhaltenen Messkurven unterscheiden sich teils deutlich von den Thermogrammen, die bei den Messungen an der Thermowaage erhalten wurden. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen wurde bei der TG-Messung reiner Sauerstoff verwendet, während bei der DSC-Messung unter Lufteinfluss gemessen wurde. Zum anderen hat sicherlich auch die Heizrate einen großen Einfluss, die bei der TG-Messung mit 5 K min⁻¹ größer war als bei der DSC-Messung mit 2 K min⁻¹. Die Ergebnisse der DSC-Messungen legen nahe, dass bei den Thermolysen der Tartrate jeweils mindestens zwei Zersetzungsschritte vorhanden sind. Weiterhin wurden anhand der Messungen Reaktionsenthalpien bestimmt. Diese weisen aufgrund der Wäagegenauigkeit von 0,1 mg einen Standardfehler von ca. 4 % auf.

CuTT

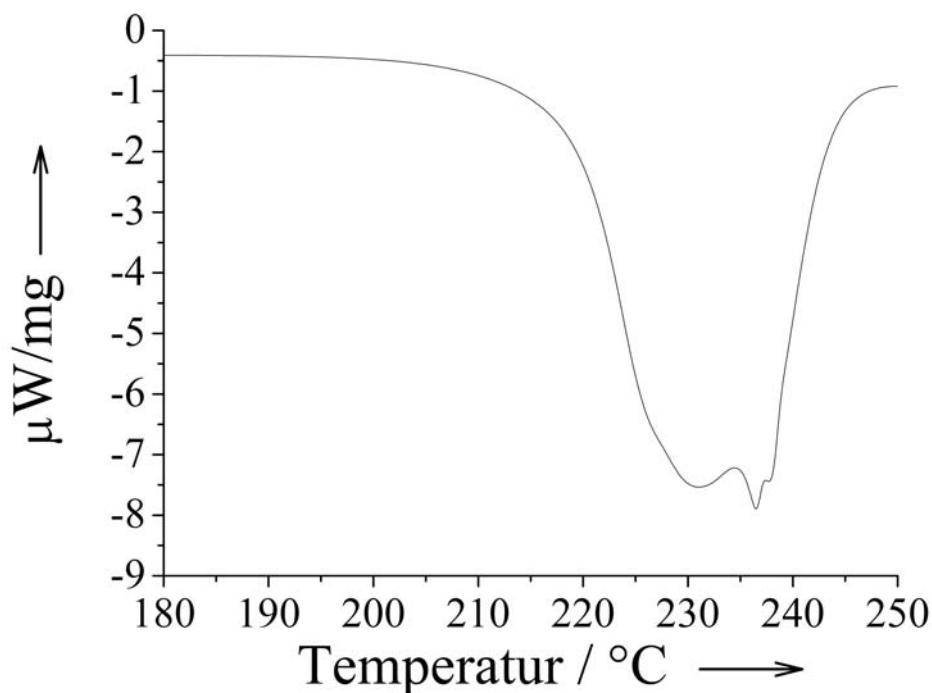


Abb. 137: DSC-Messung von CuTT unter Luft ($\beta=2\text{ K min}^{-1}$).

Es wurde eine Reaktionsenthalpie von -3830 J g^{-1} bestimmt. Unter Verwendung der Molmasse von $211,62 \text{ g mol}^{-1}$ errechnet sich eine molare Reaktionsenthalpie von ca. -810 kJ mol^{-1} . Der Probenrückstand wurde einer Elementaranalyse unterzogen und enthält weder Kohlenstoff noch Wasserstoff.

ZnTT

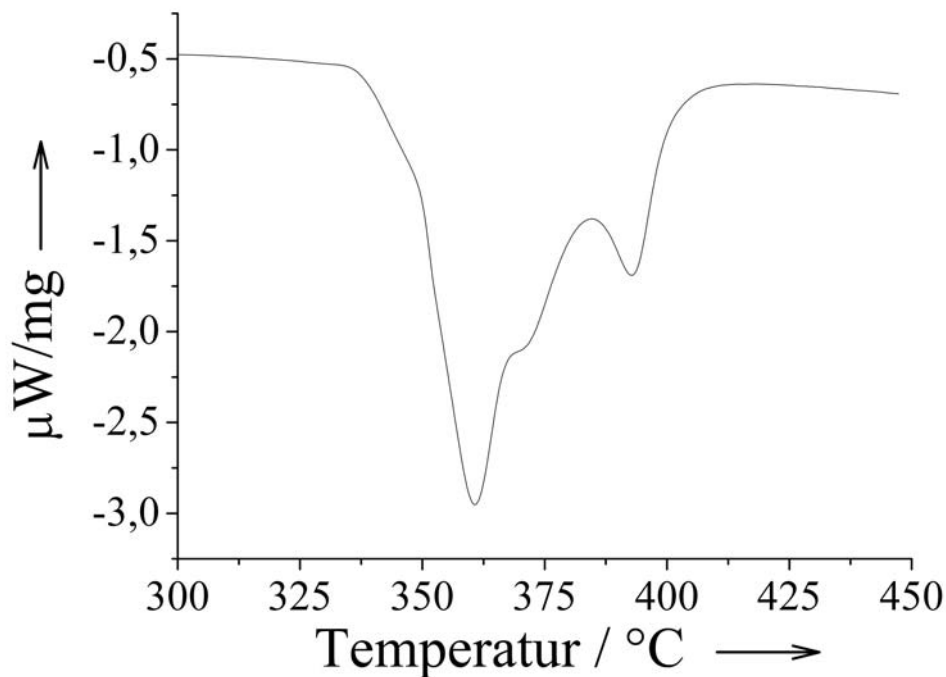


Abb. 138: DSC-Messung von ZnTT unter Luft ($\beta=2 \text{ K min}^{-1}$).

Es wurde eine Reaktionsenthalpie von -2164 J g^{-1} bestimmt. Unter Verwendung der Molmasse von $213,45 \text{ g mol}^{-1}$ errechnet sich eine molare Reaktionsenthalpie von ca. -462 kJ mol^{-1} . Der Probenrückstand wurde einer Elementaranalyse unterzogen. Es konnten weder Kohlenstoff noch Wasserstoff nachgewiesen werden.

Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT

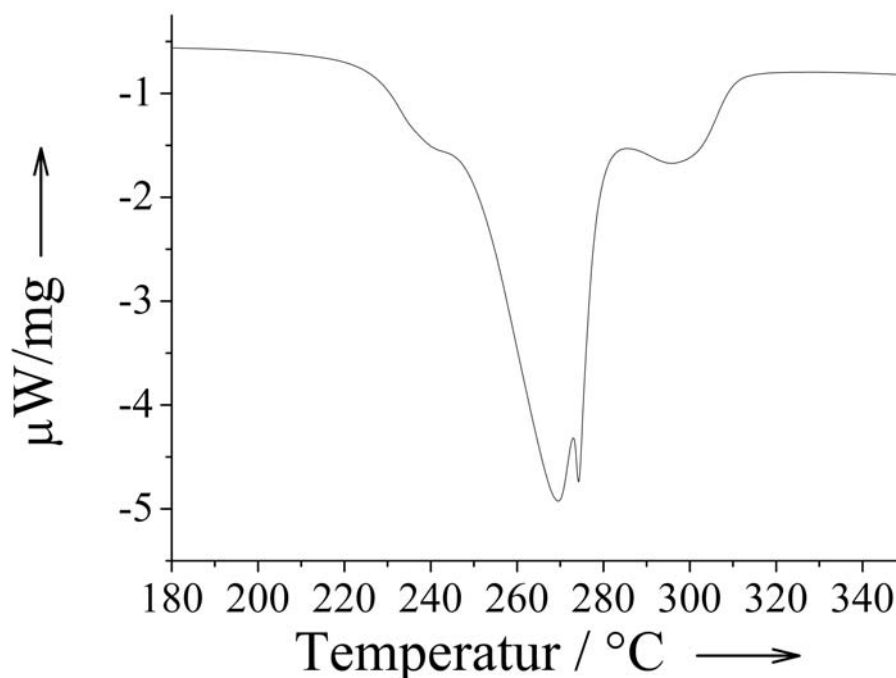


Abb. 139: DSC-Messung von Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT unter Luft ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$).

Es wurde eine Reaktionsenthalpie von -3857 J g^{-1} bestimmt. Unter Verwendung der Molmasse von $212,54 \text{ g mol}^{-1}$ errechnet sich eine molare Reaktionsenthalpie von ca. -820 kJ mol^{-1} . Der Probenrückstand wurde einer Elementaranalyse unterzogen und enthält weder Kohlenstoff noch Wasserstoff.

3.4.2.6 Thermolyse von CuTT auf ZnO unter Sauerstoff

Die Thermolyse des aufgefällten Precursors verläuft erstaunlicherweise in mehreren Zersetzungsstufen. Vergleicht man die erhaltenen Messdaten mit den Daten der Messung, die bei der Thermolyse von reinem CuTT erhalten wurden, sind deutliche Unterschiede ersichtlich. Während die thermogravimetrische Messkurve (Abb. 140) mehrere Thermolysestufen anzeigt, ist dem Thermogramm (Abb. 141) nur ein deutlich exothermer Peak zu entnehmen. Ein weiterer exothermer Peak ist lediglich angedeutet und sehr schwach. Die Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 142) und die pseudo-dreidimensionale Darstellung der aufgezeichneten Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 143) liefern jedoch den Nachweis, dass mehrere Thermolysestufen vorhanden sind. Erstere weist drei Maxima auf, auch wenn diese sich überlagern. Bereits ab einer Temperatur von 100 °C ist ein kontinuierlicher Verlust der Masse (Abb. 140) zu beobachten. Bei ca. 240 °C setzt ein größerer Massenverlust ein, der bei einer

Temperatur von 300 °C von einer weiteren Thermolysestufe mit einem noch stärkeren Massenverlust abgelöst wird.

Anhand der Gasphasen IR-Spektren konnten hier CO₂ und Wasser nachgewiesen werden (Abb. 144). Da bei der Darstellung des Precursors die Gleichungen (47)-(49) entsprechend dem Reaktionsansatz angewendet werden können, ist der Austausch von Cu²⁺ in CuTT gegen Zn²⁺ ebenfalls möglich. Der Massenverlust ab ca. 100 °C ist schwierig zu erklären, da die Precursor-Probe unter den gleichen Bedingungen wie die anderen gefällten Precursoren getrocknet wurde. Eine Möglichkeit der Erklärung besteht jedoch darin, dass die Anwesenheit von ZnO die Thermolyse der anwesenden Tartrat-Precursoren erleichtert, da das ZnO Sauerstoff zur Verfügung stellt.

Da die Zusammensetzung der Precursor-Probe nicht genau bestimmt werden konnte, war hier kein Vergleich von gemessenen mit berechneten Massenverlusten möglich.

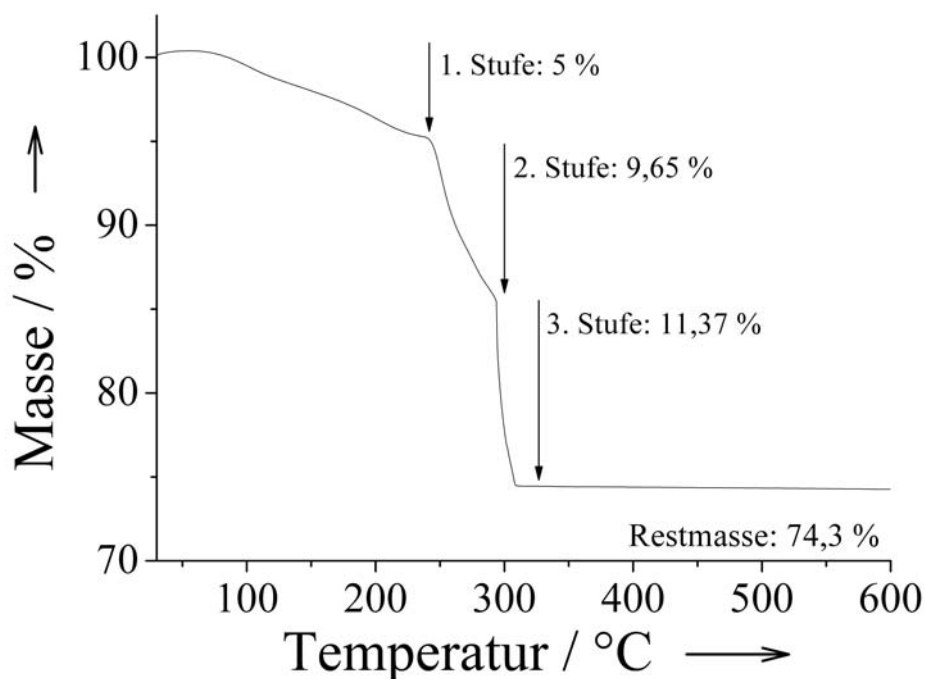


Abb. 140: Thermogravimetrische Messkurve von CuTT/ZnO unter Sauerstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

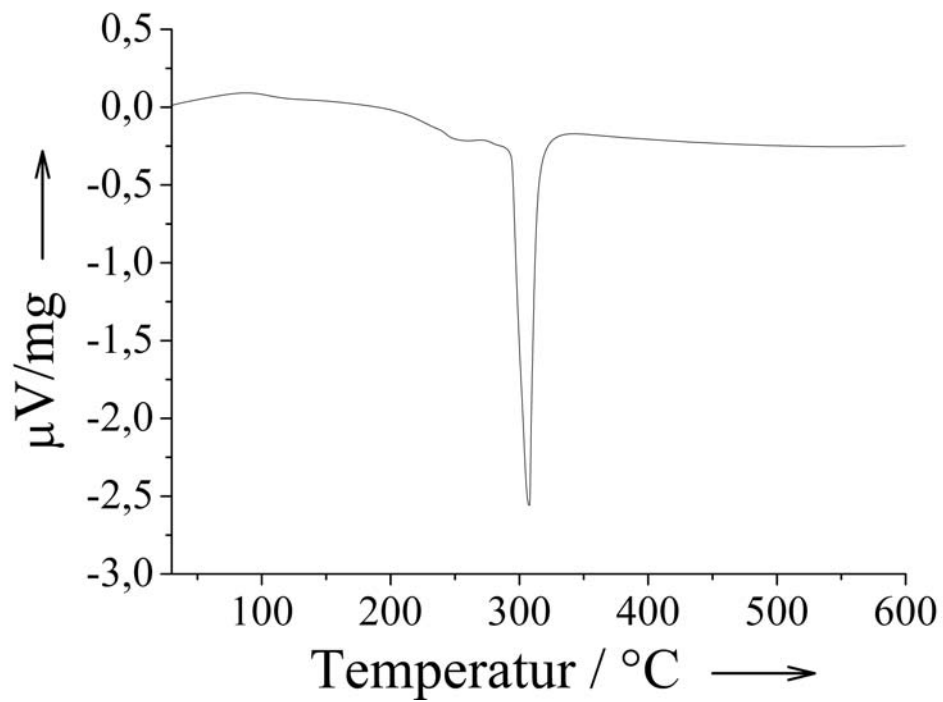


Abb. 141: Thermogramm von CuTT/ZnO unter Sauerstoff.

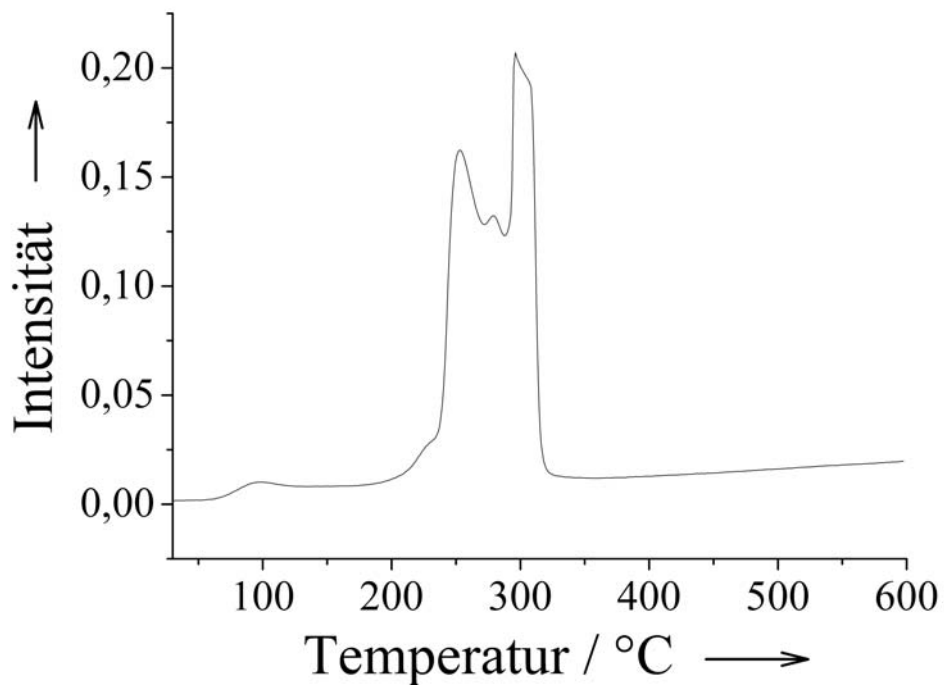


Abb. 142: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von CuTT/ZnO unter Sauerstoff.

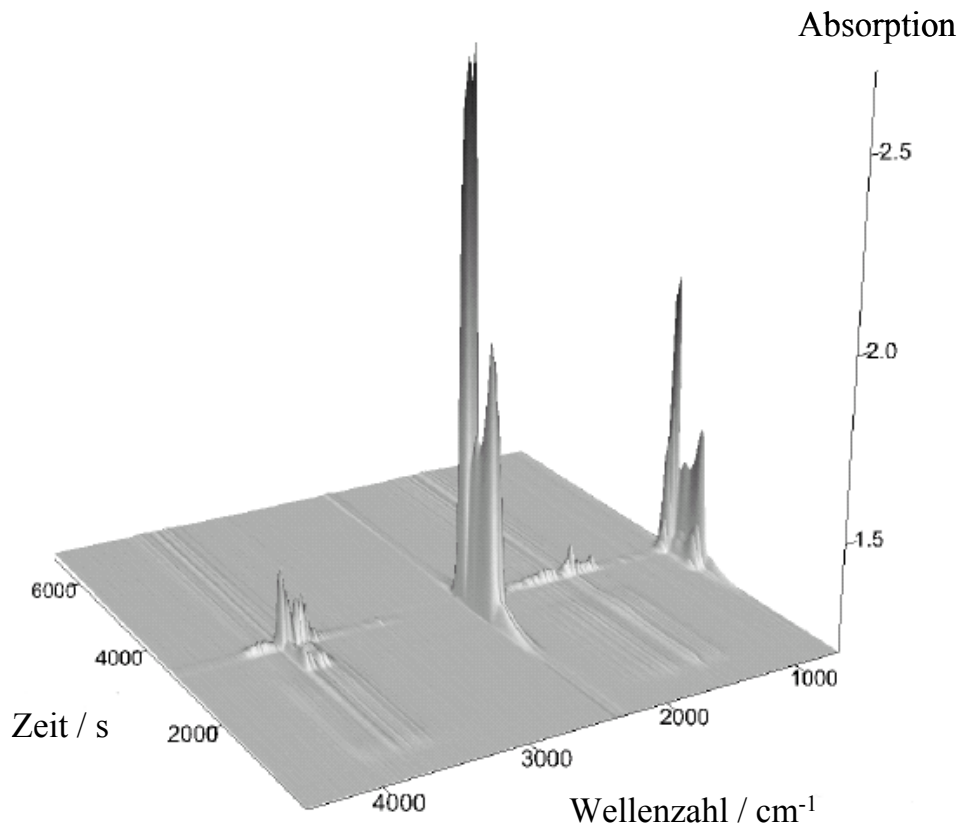


Abb. 143: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von CuTT/ZnO unter Sauerstoff aufgezeichnet wurden.

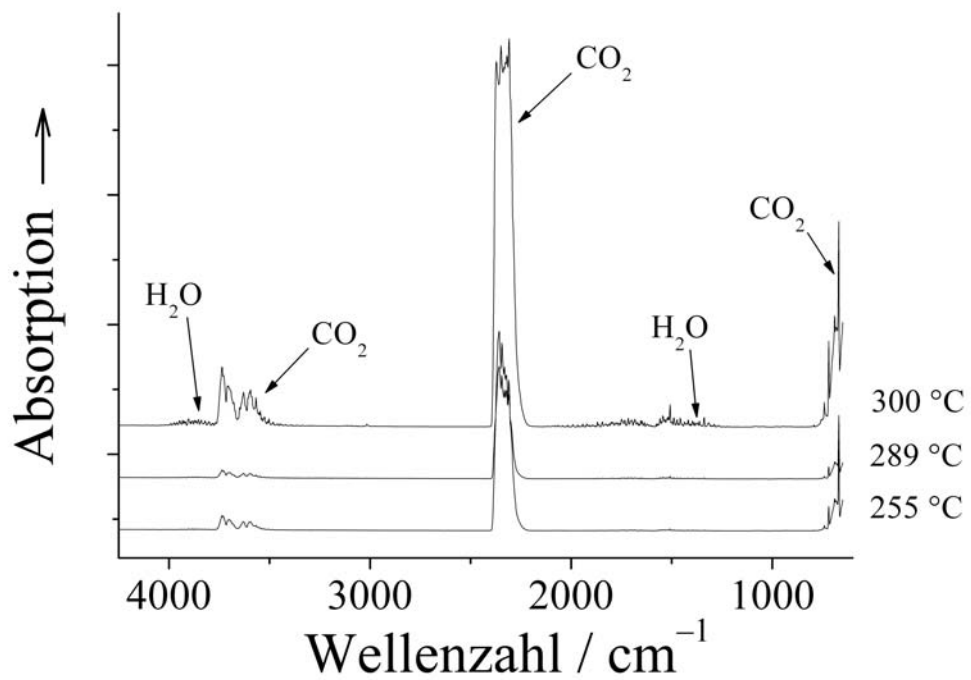


Abb. 144: Gasphasen IR-Spektren bei Temperaturen von 255 °C, 289 °C und 300 °C

3.4.2.7 Thermolyse der Precursorproben unter Lufteinfluss / Charakterisierung resultierender Oxide

Die Thermolyse an Luft wurde zur Darstellung von Proben verwendet, die für katalytische Tests vorgesehen waren. Anhand der DSC-Messungen war bereits ersichtlich, dass die Thermolyse jedes Tartrat-Precursors auch unter Lufteinfluss exotherm verläuft. Ca. 1-1,5 g der wasserfreien Precursorproben wurden jeweils in einem Porzellanschiff von 10 cm Länge und 1 cm Breite verteilt und in einem vorgeheizten Muffelofen für 24 h auf 300 °C erhitzt.

Die erhaltenen Proben wurden mit Pulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, BET-Messungen und Messungen der katalytischen Aktivität charakterisiert.

Bei den Oxidproben mit einem CuO/ZnO-Verhältnis von 5:5 und 6:4 wurde jeweils die spezifische Kupfer-Oberfläche (nach TPR-Messung) bestimmt. Die bestimmten spezifischen Kupfer-Oberflächen lagen mit 0,27 und 0,30 m² g⁻¹ weit unter dem Grenzwert von 1 m² g⁻¹, ab dem Messwerte für Kupfer-Oberflächen als messtechnisch sicher bestimmt anzusehen sind.

Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Oxide zeigen, dass bei der Thermolyse von CuTT eine Mischung aus Cu₂O und CuO entsteht. Bereits bei einem geringen Zinkgehalt im Precursor, wie er beispielsweise bei Cu_{0,9}Zn_{0,1}TT vorliegt, entsteht bei gleicher Thermolysetemperatur ausschließlich CuO. Die abgebildeten Pulverdiffraktogramme zeigen die Intensitätsveränderungen der Reflexe, die mit der Veränderung des Cu:Zn-Verhältnisses im Precursor einhergehen. Mit Erhöhung des ZnO-Anteiles im Oxidgemisch ist eine Verbreiterung der Reflexe des CuO zu beobachten.

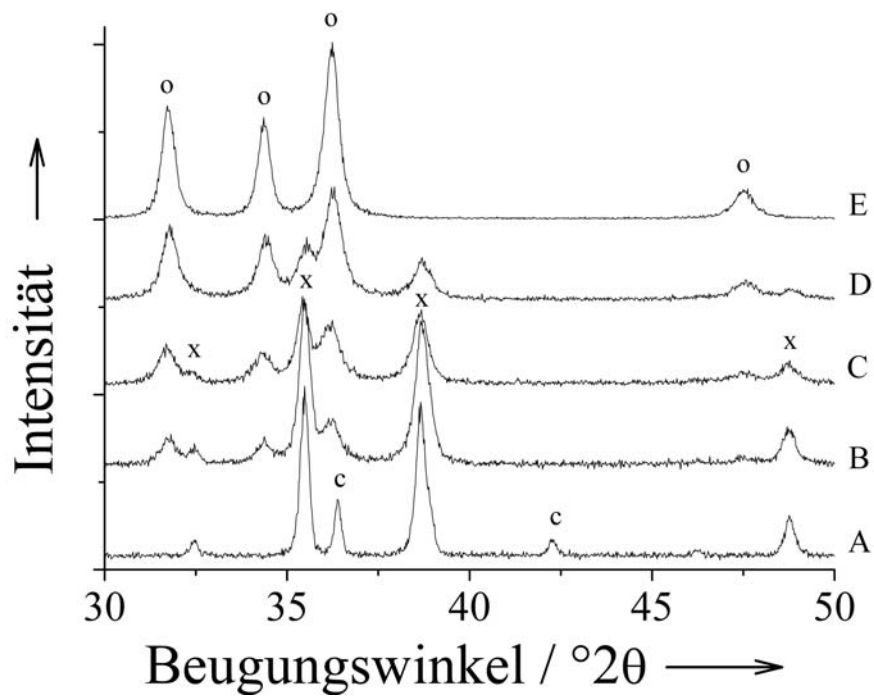


Abb. 145: Pulverdiffraktogramme der Oxide, die durch Thermolyse der Precursoren CuTT (A), Cu_{0,7}Zn_{0,3}TT (B), Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT (C), Cu_{0,3}Zn_{0,7}TT (D), and ZnTT (E) in Luft bei 300 °C (24 h) erhalten wurden. Es konnten ZnO(o), CuO(x) und Cu₂O(c) nachgewiesen werden.

Reduktion der Oxide

Mit Hilfe der Thermowaage wurden Reduktionsprofile mehrerer Oxide erstellt, die durch Thermolyse der Tartrat-Precursoren unter Luft hergestellt wurden. Die Oxidproben wurden hierzu unter Formiergas mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} erhitzt.

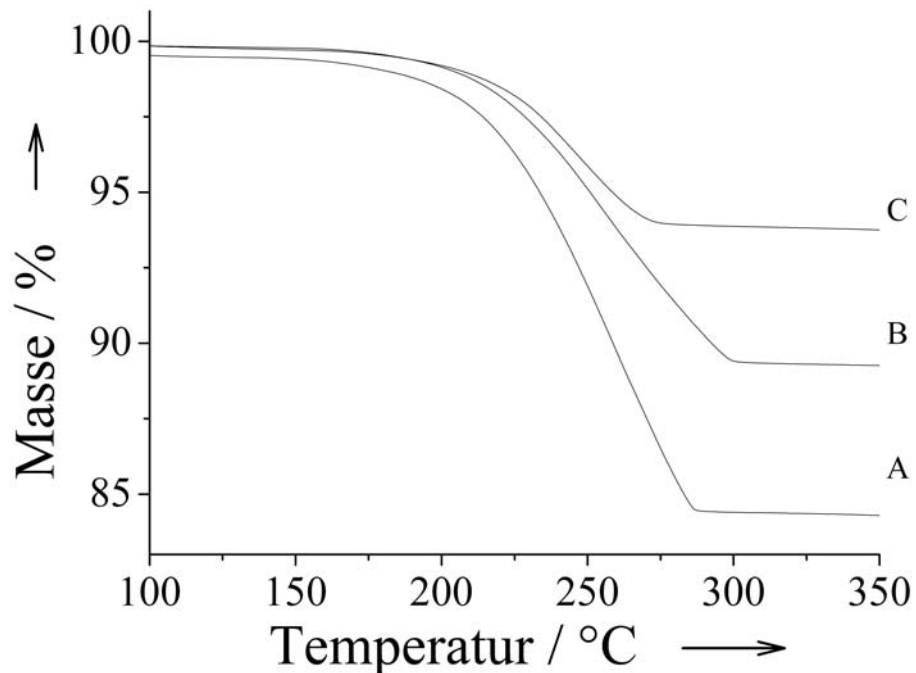


Abb. 146: Reduktionsprofile der Oxide ($\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$), die durch Thermolyse von $\text{Cu}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{TT}$ (A), $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ (B), $\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{TT}$ (C) unter Luftatmosphäre hergestellt wurden ($300 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tabelle 14: Zusammensetzung der Oxidproben, gemessene Massenverluste sowie berechnete Massenverluste im Überblick

Probe	Zusammensetzung	Gemessener Massenverlust	Theoretischer Massenverlust
A	$7 \text{ CuO} + 3 \text{ ZnO}$	15,3 %	13,9 %
B	$5 \text{ CuO} + 5 \text{ ZnO}$	10,6 %	9,9 %
C	$3 \text{ CuO} + 7 \text{ ZnO}$	6,33 %	6 %

Aufgrund der unterschiedlichen Gehalte an CuO erhält man probenspezifische Reduktionsprofile, die bei den betrachteten Proben jedoch sehr ähnlich ausfallen. Die Reduktion von Probe A ist trotz des höheren Gehaltes an CuO früher abgeschlossen als die Reduktion von Probe B. Das Cu/Zn-Verhältnis der Präkatalysatoren hat somit ebenfalls Einfluss auf das Reduktionsverhalten.

Rasterelektronenmikroskopie (Oxide)

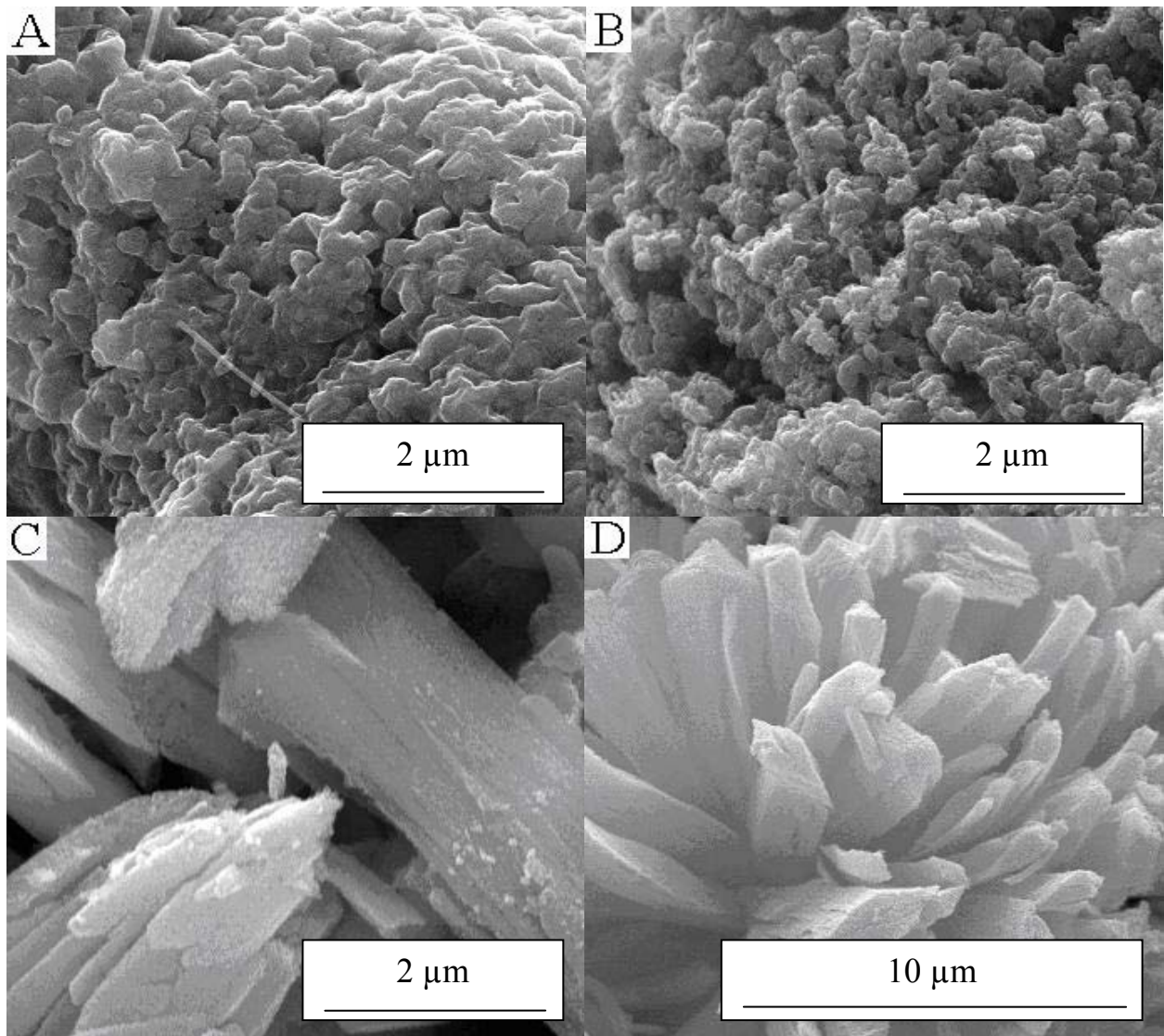


Abb. 147: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oxide, die durch Thermolyse der Precursoren CuTT (A), $\text{Cu}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{TT}$ (B), $\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{TT}$ (C), and ZnTT (D) in Luft bei 300 °C (24 h) erhalten wurden

Wie den REM-Aufnahmen entnommen werden kann, bilden die Oxide die äußere Form der Tartrat-Kristallite auch bei der Thermolyse an Luft ab. Der Effekt ist auch hier vom Zinkgehalt des Precursors abhängig.

Messungen der spezifischen Oberfläche (BET)

Die gemessenen spezifischen Oberflächen der Oxidproben zeigen große Unterschiede zwischen den Oxidproben auf, obwohl für alle Proben die gleiche Zersetzungstemperatur gewählt wurde. Die Größe der Oberfläche ist offensichtlich vom Anteil des ZnO abhängig, wie Abb. 148 zeigt. Dies rührt vermutlich von zwei Faktoren her, die bereits durch andere Untersuchungen festgestellt wurden.

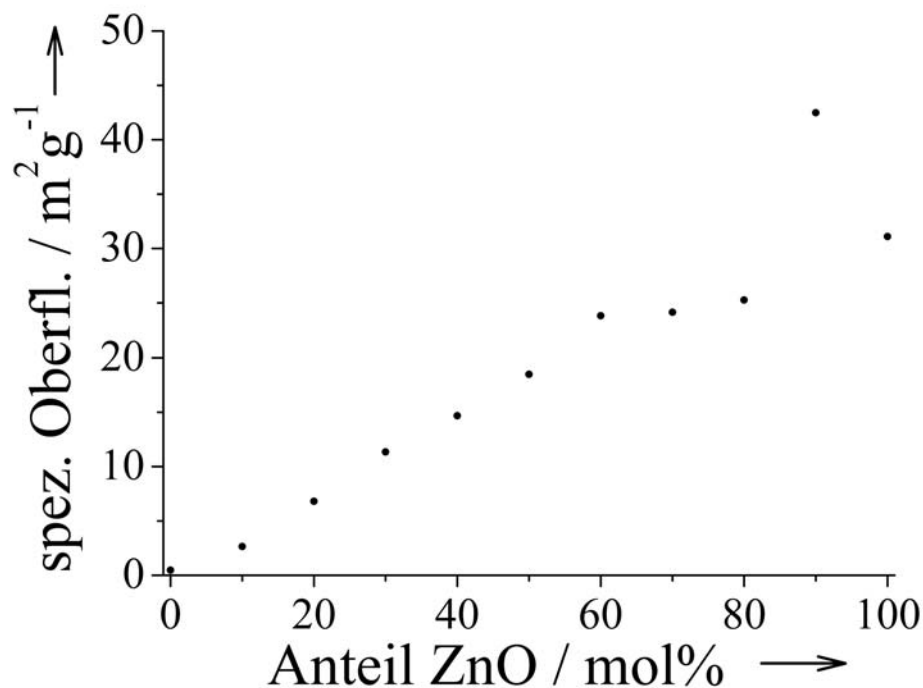


Abb. 148: Spezifische BET-Oberflächen der Oxidproben, die durch Thermolyse der Tartrate CuTT bis ZnTT in Luft bei 300 °C (24 h) erhalten wurden.

Die REM-Untersuchungen an den Tartraten CuTT bis ZnTT hatten gezeigt, dass die kupferreichen Tartrate im Vergleich zu den zinkreichen Tartraten kleinere Kristallite bilden. Durch die Thermolyseuntersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Zersetzung der kupferreichen Tartrate im Vergleich zu zinkreichen Tartraten bei geringeren Temperaturen einsetzt. Da bei allen Proben die gleiche Zersetzungstemperatur verwendet wurde, ist bei der Thermolyse der kupferreichen Tartrate mehr Energie für die Kristallisation der Oxidpartikel vorhanden gewesen. Da hier zudem bereits bei den Kristalliten der Tartrate eine hohe Oberfläche vorhanden war, ist die gemessene geringe spezifische Oberfläche auch durch Sintern der entstehenden Oxidpartikel zu erklären. Bei den zinkreichen Tartraten hingegen ergaben die REM-Untersuchungen, dass die äußere Form der Kristallite im Oxid erhalten bleibt. Sintereffekte sollten dadurch geringer ausfallen, was sich auch in der gemessenen spezifischen Oberfläche widerspiegelt.

Resultierende katalytische Aktivität

Für die katalytischen Aktivitäten ist neben einer insgesamt hohen Oberfläche auch eine hohe Kupferoberfläche von Bedeutung. Die gemessenen katalytischen Aktivitäten gibt Abb. 149 wieder.

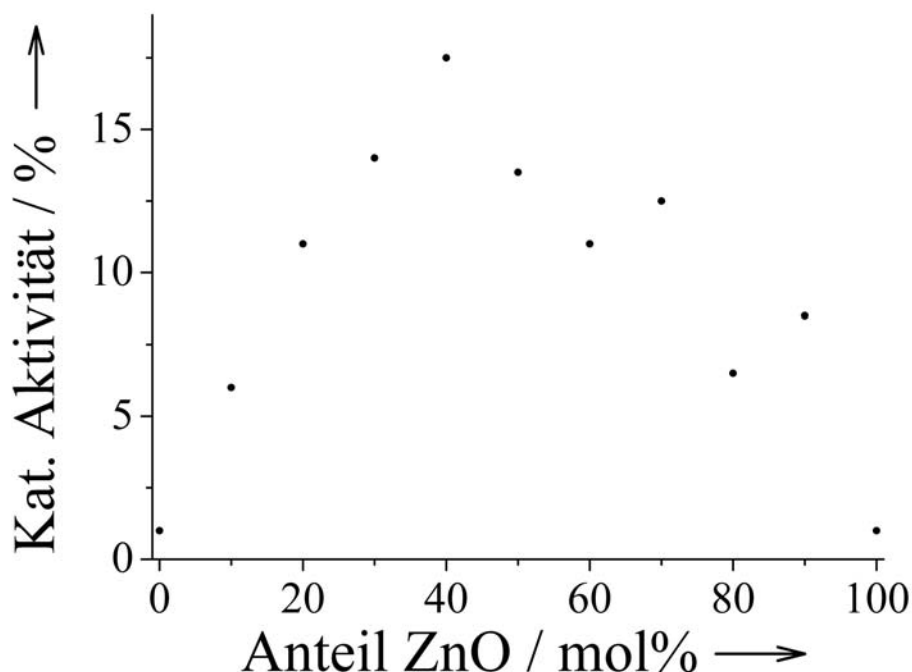


Abb. 149: Resultierende katalytische Aktivitäten der Oxidproben, die durch Thermolyse der Precursorproben CuTT-ZnTT in Luft bei 300 °C (24 h) erhalten wurden. Auf der x-Achse ist der Anteil von ZnO angegeben, der im Oxidgemisch vorlag.

Die spezifische Kupferoberfläche wurde bei zwei Oxidproben (40 und 50 mol % ZnO) ebenfalls bestimmt. Es wurden Messwerte von unter $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ermittelt. Messwerte unter $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gelten im Allgemeinen als nicht verwertbar, auch wenn die Proben katalytische Aktivitäten aufweisen. Katalytiker sprechen hier von intrinsischen Aktivitäten, die zwar, bezogen auf die messbare Kupferoberfläche, sehr hoch sind, aber nicht ungewöhnlich. Eine Begründung für die hohe Aktivität dieser geringen Kupferflächen ist bisher nicht bekannt. Allerdings muss man bei der Diskussion von gemessenen Kupferoberflächen auf die Messmethoden verweisen. Die Messung der Kupferoberfläche findet bei Normaldruck und nach Reduktion von CuO mit verdünntem Wasserstoff statt, während der Katalysator bei weit höherem Druck (45 bar) und stärker reduzierender Atmosphäre (CO) arbeitet. Aus diesem Grund stellt sich angesichts der vorliegenden Messdaten die Frage, inwieweit die gemessene Kupferoberfläche der Kupferoberfläche des resultierenden Katalysators entspricht.

Die Zusammensetzung der Katalysatoren hat ebenfalls Einfluss auf die Aktivitäten. Da metallisches Kupfer als hauptverantwortliche Komponente für die katalytische Aktivität angesehen wird, ist es nicht verwunderlich, dass das Maximum der katalytischen Aktivität bei den vorliegenden Messdaten bei einer Probe vorliegt, die

einen leichten Überschuss von CuO im Oxid aufwies. Die Abnahme der Aktivität bei noch höherem Gehalt an Kupfer begründet sich daraus, dass der Einfluss des ZnO auf den Katalysator verringert wird. Ein zweiter Grund ist die Verringerung der spezifischen Oberfläche im Oxid, die mit der Erhöhung des CuO-Anteils auftritt. Die katalytische Aktivität, die bei den Proben mit hohem Gehalt an ZnO gemessen wurde, ist schwer vergleichbar mit der Probe, die die höchste Aktivität aufweist. Zum einen erhöht sich im Vergleich die spezifische Oberfläche der eingesetzten Oxide, zum anderen sinkt jedoch der Anteil des CuO in den eingesetzten Oxiden. Die gemessenen Aktivitäten weisen somit auf einen Dispersionseffekt hin. Der abnehmende Anteil des CuO kann auf eine größere Oberfläche von ZnO verteilt werden. Aus diesem Grund erhält man rechnerisch die höchste Methanol-Produktivität bezogen auf die Masse an Kupfer bei den Proben, welche die höchste Dispersion an Kupfer aufweisen sollten. Zum Nachweis dieses Dispersionseffektes bedarf es einiger Umrechnungen. Zuerst errechnet man anhand der Produktivität des Referenz-katalysators ($40 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) die Produktivität der einzelnen Proben. Somit erhält man bei einer Aktivität von 10 % eine Produktivität von $4 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. In einem zweiten Rechenschritt errechnet man, welchen prozentualen Anteil das metallische Kupfer in den Katalysatorproben (unter Synthesebedingungen liegt Cu/ZnO vor) hat. Im dritten Schritt erhält man so die Produktivität der Probe pro g Kupfer.

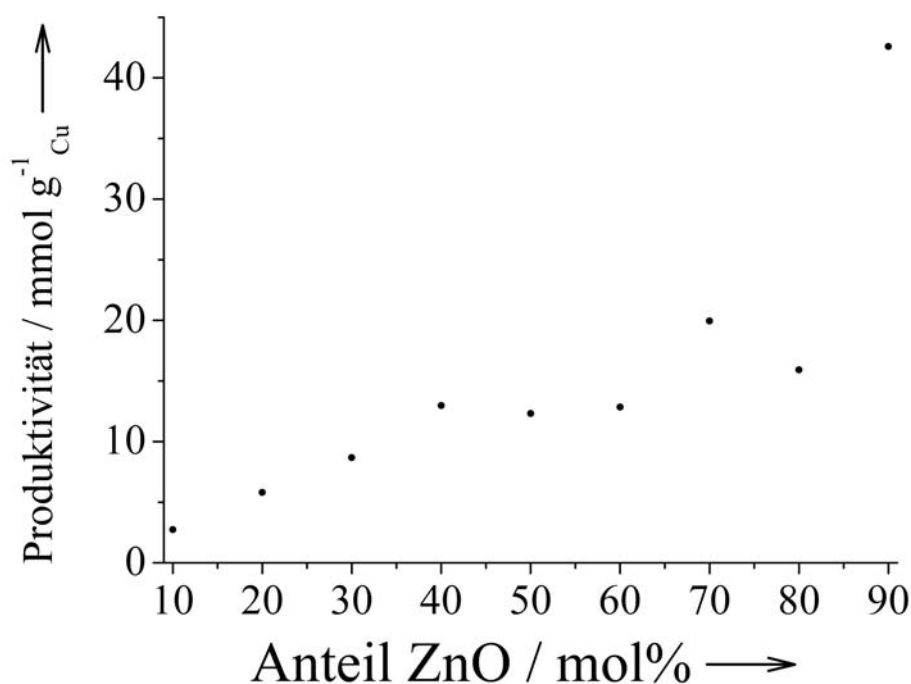


Abb. 150: Produktivitäten der Proben, die auf Basis der gemessenen Aktivitäten berechnet wurden.

Auf der x-Achse ist der Anteil von ZnO angegeben, der im Oxidgemisch vorlag.

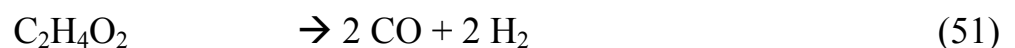
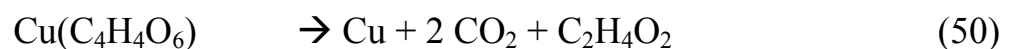
Wie Abb. 150 zeigt, erhöht sich die Methanol-Produktivität der Proben pro g Cu mit zunehmendem Anteil von ZnO. Erwartungsgemäß ist die Produktivität des Kupferanteiles bei der Probe am höchsten, die den geringsten Anteil an Kupfer aufweist. Bei dieser Probe sollte auch die höchste Dispersion von Cu auf ZnO vorhanden sein. Für einen besseren Nachweis des Dispersionseffektes müsste man eine weitere Reihenuntersuchung in dem Bereich von 70-90 mol % ZnO vornehmen. Da in diesem Bereich jedoch vergleichsweise geringe Aktivitäten bei Verwendung der Tartrat-Precursoren (bei Beibehaltung der Thermolyseverfahren) zu erwarten sind, wäre eine entsprechend hohe Genauigkeit bei der Messung der Methanol-Produktivität erforderlich.

3.4.3 Thermolysen unter Stickstoff

Mittels der TG-IR Kopplung wurden die Thermolysen der Precursoren CuTT, ZnTT und Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT unter Stickstoff untersucht. Die jeweiligen verwendeten Heizraten werden in Klammern angegeben. Bei präparativen Thermolysen wurde wegen der Verwendung des größeren Tiegels der TG-Träger statt des TG/DTA-Trägers bei der Messung verwendet, weshalb kein Thermogramm aufgenommen wurde. Neben CO₂ konnte bei Thermolysen unter Stickstoff auch die Freisetzung von CO nachgewiesen werden. Die Absorptionsbanden von CO sind direkt neben denen von CO₂ bei niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten.

3.4.3.1 Thermolyse von CuTT unter Stickstoff (10 K min⁻¹)

Bei der Zersetzung von CuTT unter Stickstoff ist lediglich eine Zersetzungsstufe zu beobachten. Die thermogravimetrische Messkurve (Abb. 151) zeigt an, dass die Zersetzung des Precursors bereits bei einer Temperatur von 220 °C beginnt. Der Prozess verläuft unter gleichmäßiger Massenabnahme bis zu einer Temperatur von etwa 350 °C. Das Thermogramm der Messung (Abb. 152) ist leider nicht auswertbar, weshalb bei dieser Gruppe von Precursoren auch DSC-Messungen durchgeführt wurden. Die Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 153) zeigt nur ein Intensitätsmaximum, allerdings beginnt der angezeigte Peak bei einer Temperatur von 220 °C und endet bei einer Temperatur von 480 °C. Im Bereich von 350 °C bis 480 °C ist somit das Austreten von IR-aktiven Substanzen angezeigt, während die thermogravimetrische Messkurve lediglich einen leichten Massenverlust aufzeigt. Das Spektrum (Abb. 155), das aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 154) extrahiert wurde, konnte einer Temperatur von 336 °C zugeordnet werden. Es weist Absorptionbanden von CO₂ und CO auf. Geringe Mengen von Wasser sollten sich ebenfalls bei der Thermolyse bilden. Weitere Substanzen konnten nicht sicher nachgewiesen werden, auch wenn weitere Absorptionsbanden im Wellenzahlenbereich unter 2000 nachgewiesen wurden. Das Endprodukt der Thermolyse sollte ein Gemisch aus metallischem Kupfer und Kohlenstoff sein. Diese Annahme lässt sich durch Anwendung der Gleichungen (45) und (46) ableiten. Formuliert man diese gemäß



um, verbleibt ein organischer Rest, der unter inerten Bedingungen ein immenses Reduktionsvermögen besitzt. Da CO ein stärkeres Reduktionsmittel als H₂ (vgl. Eisen-

herstellung^[51]) ist und sogar in der Gasphase nachgewiesen wurde, spricht sehr viel dafür, dass bei der Thermolyse von CuTT metallisches Kupfer entsteht. Die Bildung von Kohlenstoff als Träger wird theoretisch möglich, wenn der organische Rest unter Bildung von Wasser abreagiert. Die Thermolyse von kristallwasserhaltigem Kupfer(II)-Tartrat unter Argon-Atmosphäre wurde von Schmid und Felsche^[181] untersucht. Nach ihren Angaben verläuft die Thermolyse endotherm und unter Bildung des Tartrat-Diradikales. Dieses zerfällt schließlich weiter zu energetisch günstigeren Molekülen. Die Bildung von röntgenamorphem Kohlenstoff wird von den Autoren nicht erwähnt.

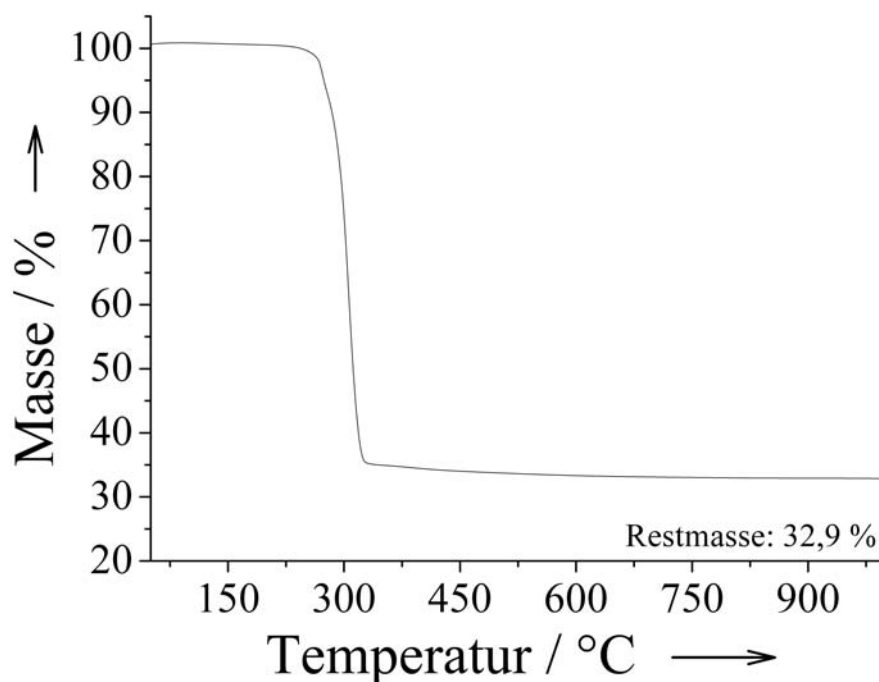


Abb. 151: Thermogravimetrische Messkurve von CuTT unter Stickstoff ($\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$).

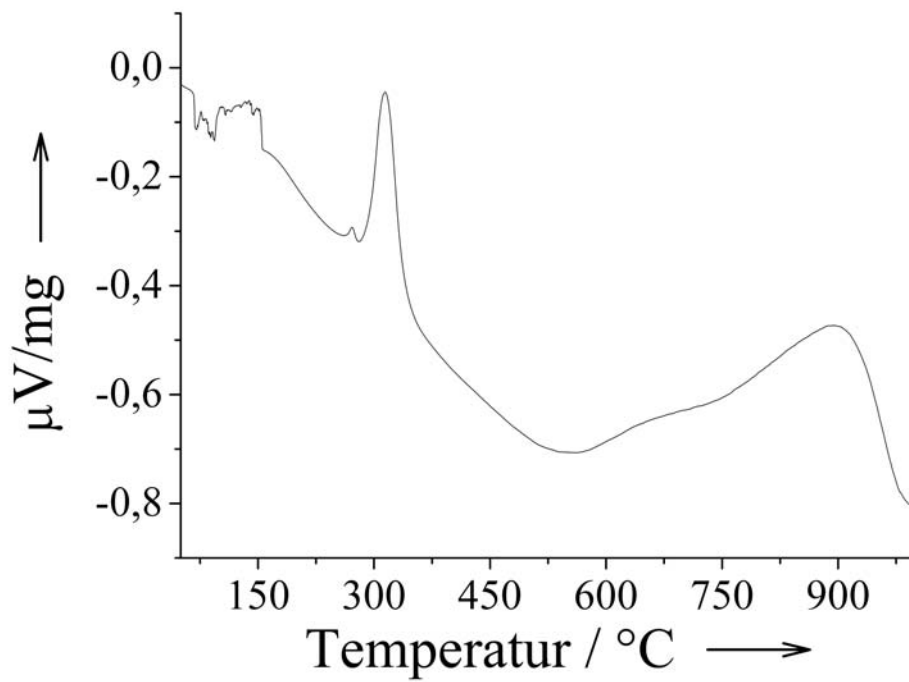


Abb. 152: Thermogramm von CuTT unter Stickstoff.

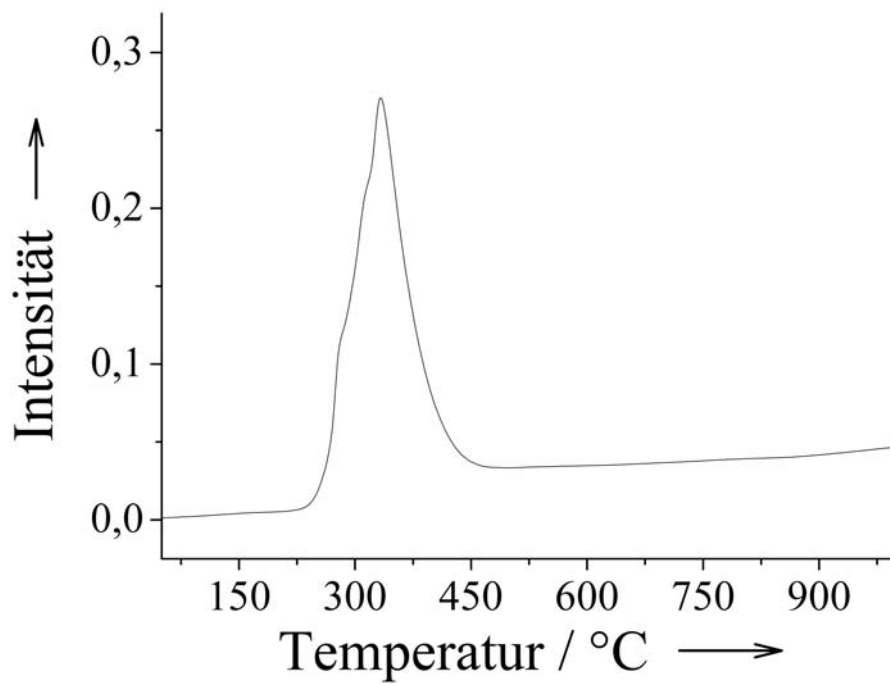


Abb. 153: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von CuTT unter Stickstoff.

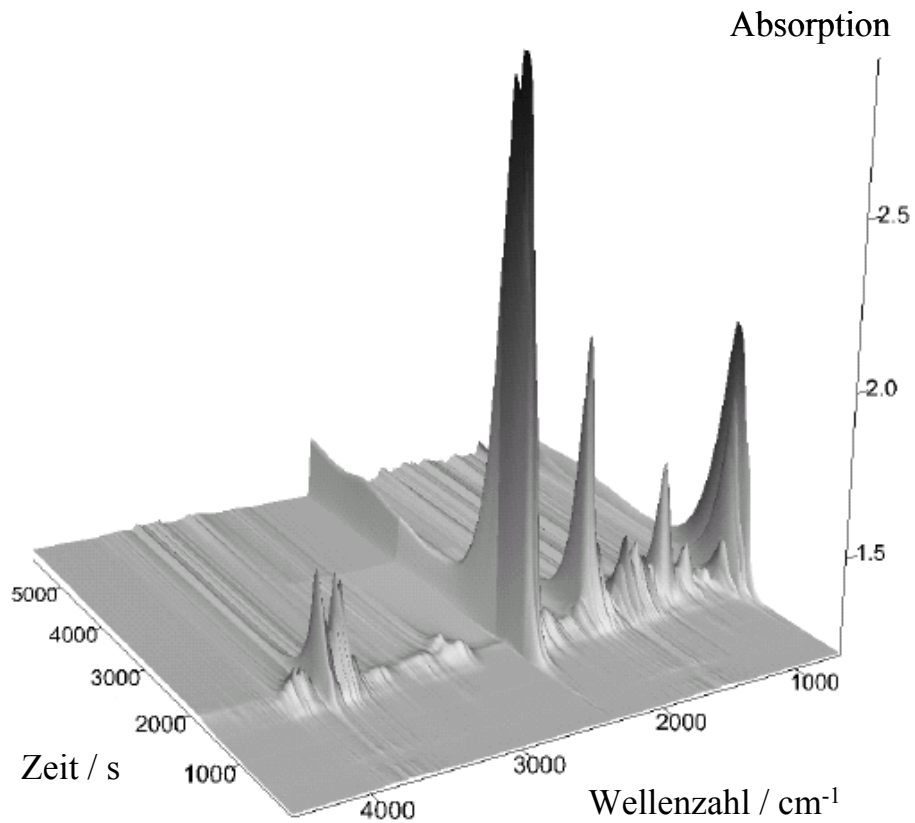


Abb. 154: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von CuTT unter Stickstoff aufgezeichnet wurden.

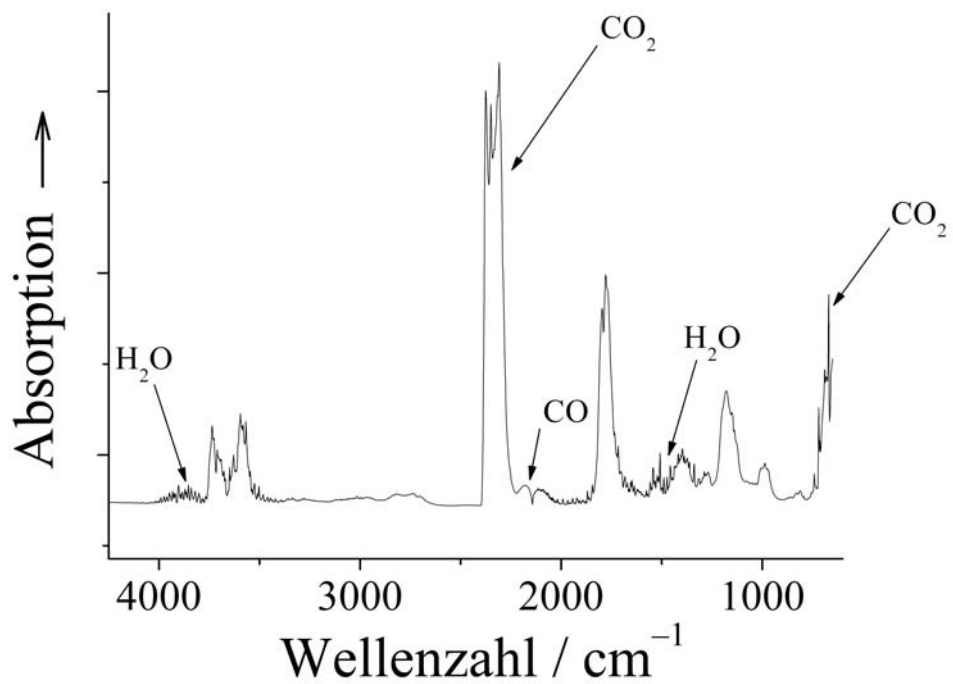


Abb. 155: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 336 °C.

3.4.3.2 DSC-Messung von CuTT unter Stickstoff

Für die Messung wurde das Volumen des Aluminium-Tiegels voll ausgenutzt und eine Probemasse von 16,5 mg eingewogen. Die Probe wurde auf 100 °C aufgeheizt und diese Temperatur für zwei Stunden gehalten. Danach wurde ein dynamisches Temperatursegment bis zu einer Endtemperatur von 500 °C mit einer Heizrate von 1 K min⁻¹ vermessen.

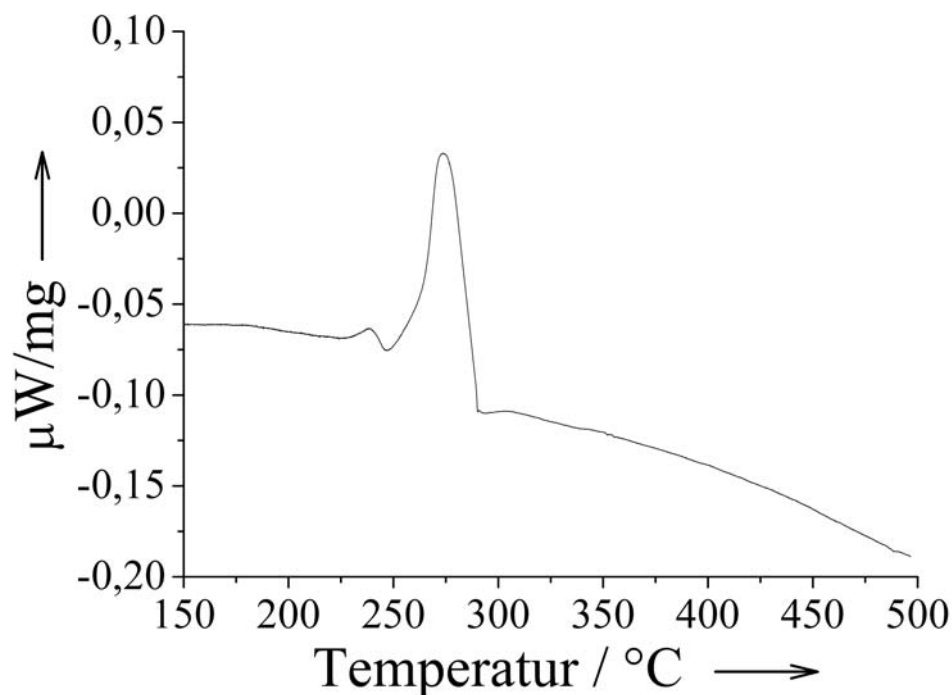


Abb. 156: DSC-Messung von CuTT unter Stickstofffluss ($\beta= 1 \text{ K min}^{-1}$).

Die Messdaten zeigen zwei endotherme Maxima bei 239 und 274 °C an. Es wurde eine Reaktionsenthalpie von 160,4 J g⁻¹ bestimmt. Unter Verwendung der Molmasse von 211,62 g mol⁻¹ errechnet sich eine molare Reaktionsenthalpie von 33,9 kJ mol⁻¹. Der Probenrückstand wurde einer Elementaranalyse unterzogen. Es wurden 10,81 % Kohlenstoff und 0,42 % Wasserstoff nachgewiesen.

3.4.3.3 Thermolyse von ZnTT unter Stickstoff ($\beta=10 \text{ K min}^{-1}$)

Anhand der Messdaten können zwei Zersetzungsstufen identifiziert werden. Anhand der thermogravimetrischen Messkurve (Abb. 157) wurde eine erste Stufe festgestellt, die sich über einen Temperaturbereich von 320 °C bis 500 °C erstreckt. Bei Vergrößerung der Messkurve ist jedoch erkennbar, dass bereits bei einer Temperatur von 220 °C ein sehr geringer Massenverlust einsetzt.

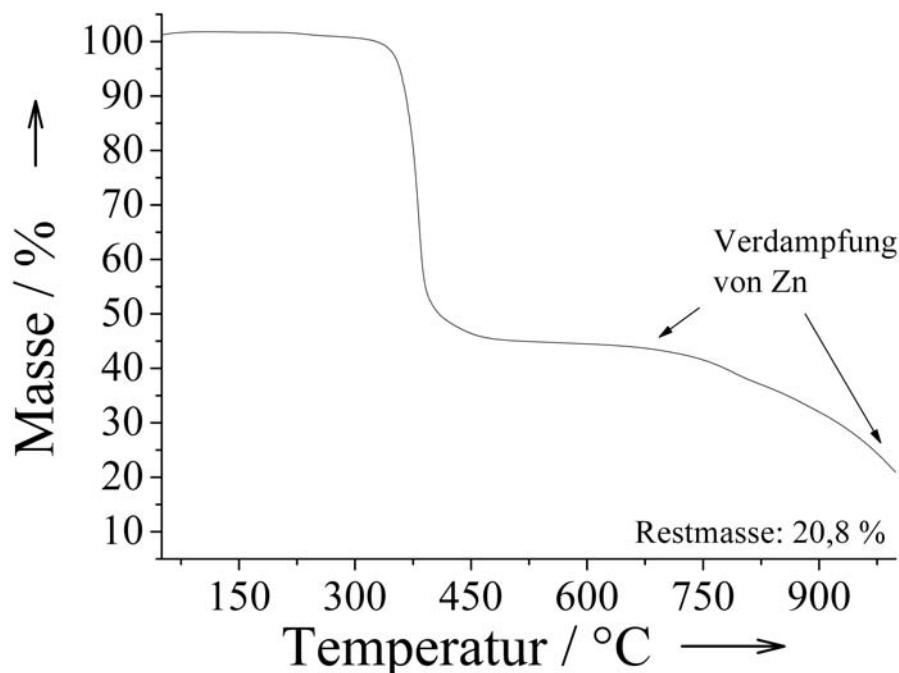
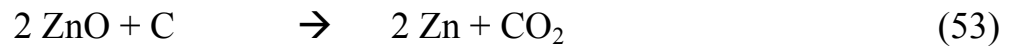


Abb. 157: Thermogravimetrische Messkurve von ZnTT unter Stickstoff ($\beta= 10 \text{ K min}^{-1}$).

Das Thermogramm (Abb. 158) der Messung ist nicht auswertbar, Zur weiteren Untersuchung des ersten Thermolyseschlittes wurde eine DSC-Messung (s.u.) durchgeführt. In der Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 159) erhält man in dem obig erwähnten Temperaturbereich einen zweistufigen Peak, auch wenn sich die Zusammensetzungen der Gasphasen nur geringfügig unterscheiden. Aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der aufgezeichneten Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 160) wurde ein Spektrum extrahiert, das einer Temperatur von 405 °C zugeordnet werden konnte. Die angezeigten Absorptionsbanden weisen die Anwesenheit von CO_2 , CO und geringen Mengen Wasser in der Gasphase nach. Wie bei der Messung von CuTT (Abb. 155), sind Absorptionsbanden im Bereich unterhalb von 2000 cm^{-1} vorhanden, die nicht zugeordnet werden konnten.

Der zweite Thermolyseprozess beginnt bei einer Temperatur von 600 °C bis 650 °C. Eine genauere Zuordnung ist nicht möglich, da die beiden Thermolyseprozesse ineinander übergehen. Bei dem zweiten Thermolyseprozess handelt es sich vermutlich um die Verdampfung von Zink, was durch Vergleich mit der Messung von CuTT unterstützt wird. Gemäß



kann die Bildung von elementarem Zink bei Anwesenheit von Kohlenstoff formuliert werden. Laut Lehrbuch^[51] treten die formulierten Reaktionen jedoch erst bei Temperaturen von 1100 bis 1300 °C ein. Die thermogravimetrische Messkurve zeigt jedoch eindeutig einen Massenverlust, während IR-spektroskopisch nur geringe Mengen an CO₂, CO und H₂O nachweisbar sind. Da der Tartrat-Precursor, wie bereits in Gleichung (46) angedeutet, ein hohes Reduktionspotenzial besitzen sollte, ist die Möglichkeit gegeben, dass bei der Zersetzung im ersten Thermolyseschritt Kohlenstoff entsteht. Zur Klärung des Sachverhaltes wurden weitere Thermolyse-Experimente vorgenommen (vgl. 3.4.4)

Der zweite Thermolyseschritt war im Rahmen der Messzeit noch nicht abgeschlossen, was anhand der thermogravimetrischen Messkurve (Abb. 157) ersichtlich ist. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Probe beim Abkühlen möglicherweise weiterhin an Masse verloren hat.

Der Rückstand der Messung war ein schwarzer Festkörper geringer Dichte und geringer Härte. Da nur sehr wenig Probensubstanz vorhanden war, konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden. Anhand der vorliegenden Messdaten wurden folgende Schlüsse gezogen:

Der Precursor ZnTT reagiert bei einer Temperatur von unter 350 °C quantitativ zu einem Gemisch aus ZnO und Kohlenstoff. In einem zweiten Thermolyseschritt bei Temperaturen über 600 °C reagiert das ZnO mit dem gebildeten Kohlenstoff unter Freisetzung von Zn-Dampf. Die Verdampfung von ZnO ist aufgrund des vorhandenen Gasflusses ebenfalls möglich. Als Endprodukt der Thermolyse erhält man somit auch Kohlenstoff, der je nach Temperdauer metallisches Zn und/oder Reste von ZnO erhält. Bei längerer Temperdauer sollte sich jedoch auch reiner Kohlenstoff erhalten lassen.

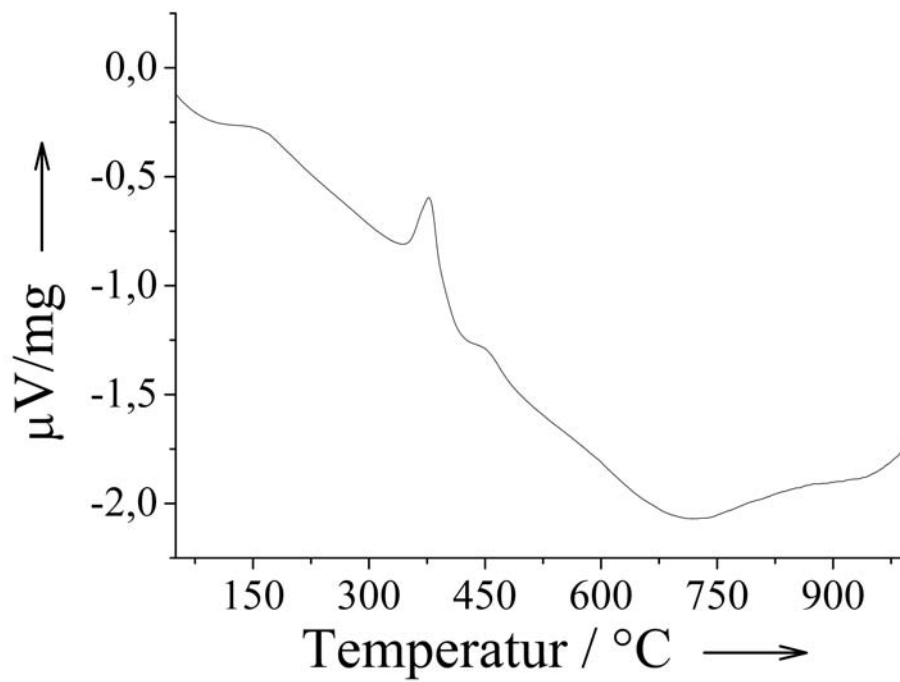


Abb. 158: Thermogramm von ZnTT unter Stickstoff.

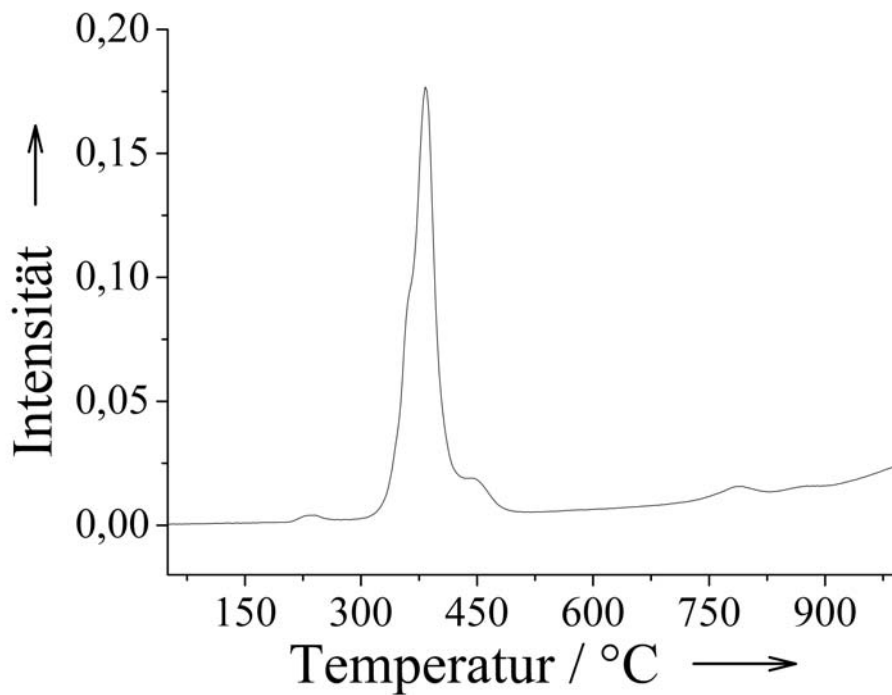


Abb. 159: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von ZnTT unter Stickstoff.

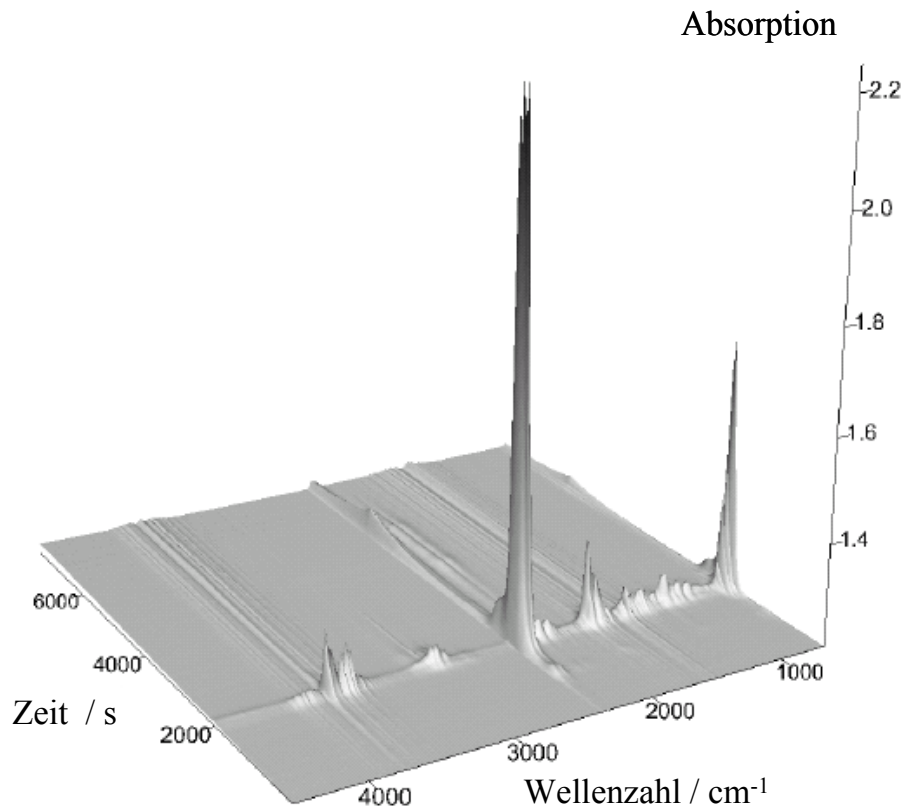


Abb. 160: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von ZnTT unter Stickstoff aufgezeichnet wurden.

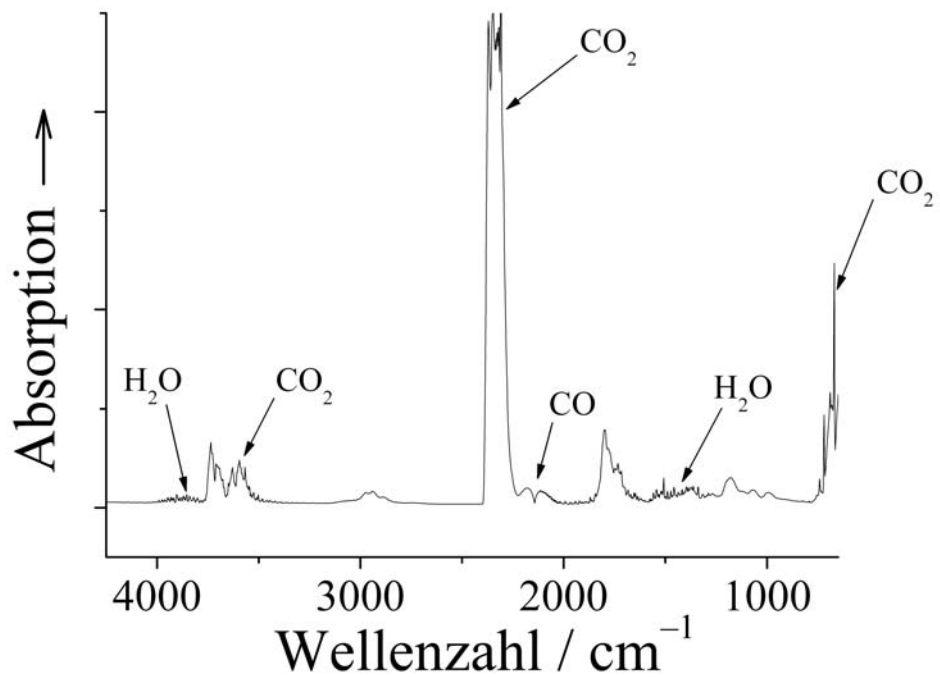


Abb. 161: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 405 °C.

Die Thermolyse von kristallwasserhaltigen Metalltartraten wurde von Pribylov et al.^[182] mittels Differenzthermoanalyse untersucht. Sie erhielten bei der Thermolyse von Zn-Tartrat ZnO und Kohlenstoff als Rückstand, was die aus den Messdaten gezogenen Schlüsse untermauert.

3.4.3.4 DSC-Messung von ZnTT unter Stickstoff

Für die Messung wurde das Volumen des Aluminium-Tiegels voll ausgenutzt und eine Probemasse von 15 mg eingewogen. Die Probe wurde auf 100 °C aufgeheizt und diese Temperatur für zwei Stunden gehalten. Danach wurde ein dynamisches Temperatursegment bis zu einer Endtemperatur von 500 °C mit einer Heizrate von 1 K min⁻¹ vermessen.

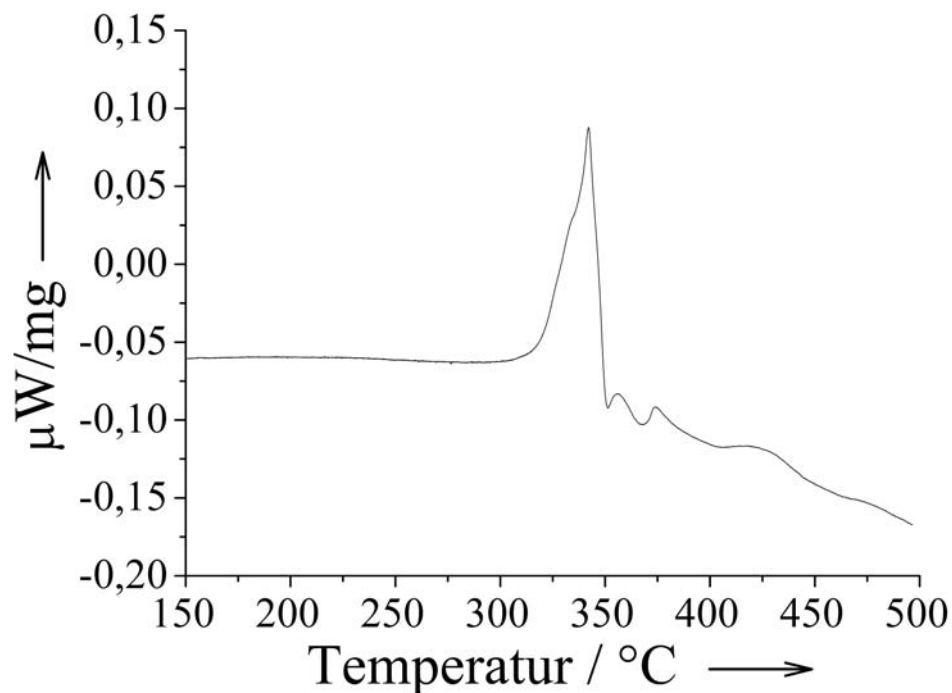


Abb. 162: DSC-Messung von ZnTT unter Stickstofffluss ($\beta=1 \text{ K min}^{-1}$)

Die Messdaten zeigen ein endothermes Maximum 342 °C. Es wurde eine Reaktionsenthalpie von 171,8 J g⁻¹ bestimmt. Unter Verwendung der Molmasse von 213,45 g mol⁻¹ errechnet sich eine molare Reaktionsenthalpie von 36,7 kJ mol⁻¹. Die Menge des Probenrückstandes (schwarzes Pulver) war leider zu gering, um eine Elementaranalyse anzufertigen.

3.4.3.5 Thermolyse von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Stickstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$) ($-800 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die Zersetzung des bimetallicen Precursors wurde in einem ersten Versuch bis zu einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Hierbei wurde die TG-IR-Kopplung verwendet. Die thermogravimetrische Messkurve (Abb. 163) zeigt, dass die Thermolyse bis zu dieser Temperatur nur einen Reaktionsschritt beinhaltet. Er beginnt bei einer Temperatur von etwa $260 \text{ }^\circ\text{C}$ und endet bei $460 \text{ }^\circ\text{C}$. Im Anschluss an diesen Thermolyseschritt ist jedoch eine stetige geringe Massenabnahme zu beobachten. Das Thermogramm (Abb. 164) der Messung ist wiederum nicht auswertbar, weswegen auch hier im Anschluss eine DSC-Messung durchgeführt wurde. Die pseudo-dreidimensionale Darstellung der aufgezeichneten Gasphasen-IR-Spektren (Abb. 166) zeigt einen relativ hohen Untergrund mit ständiger Abspaltung von Wasser an. Wie die Gram-Schmidt-Darstellung (Abb. 165) zeigt, liegt ein breiter Peak mit mehreren Maxima vor, der einem Temperaturfenster von 240 bis $480 \text{ }^\circ\text{C}$ zugeordnet werden konnte. Da die Gasphase über das gesamte Zeitfenster sehr ähnlich zusammengesetzt war, wurde lediglich ein Gasphasen-IR-Spektrum (Abb. 167) extrahiert. Dieses weist die Anwesenheit von CO_2 , H_2O und geringen Mengen CO nach. Weitere vorhandene Absorptionsbanden konnten nicht zugeordnet werden.

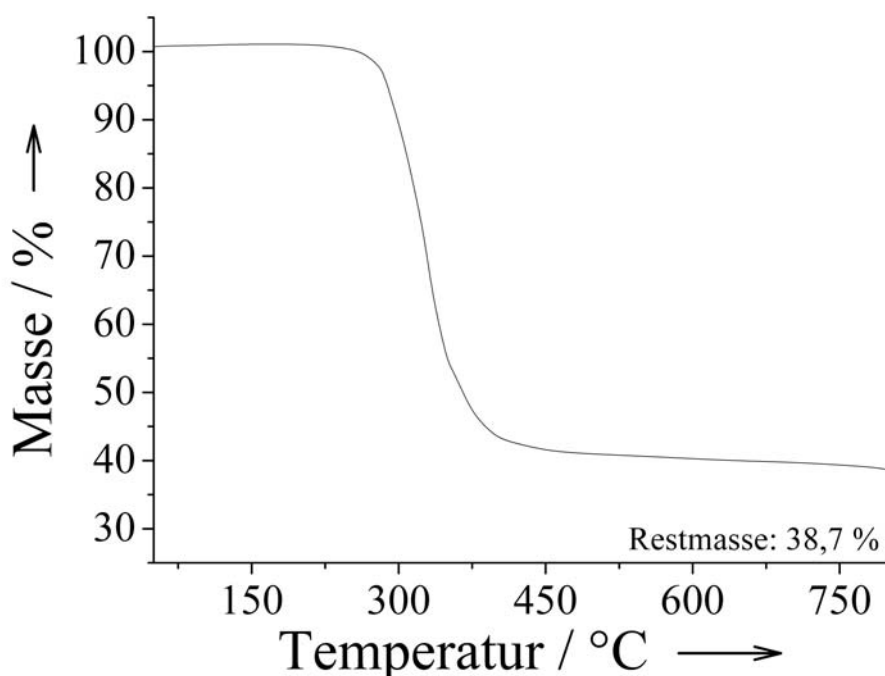


Abb. 163: Thermogravimetrische Messkurve von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Stickstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

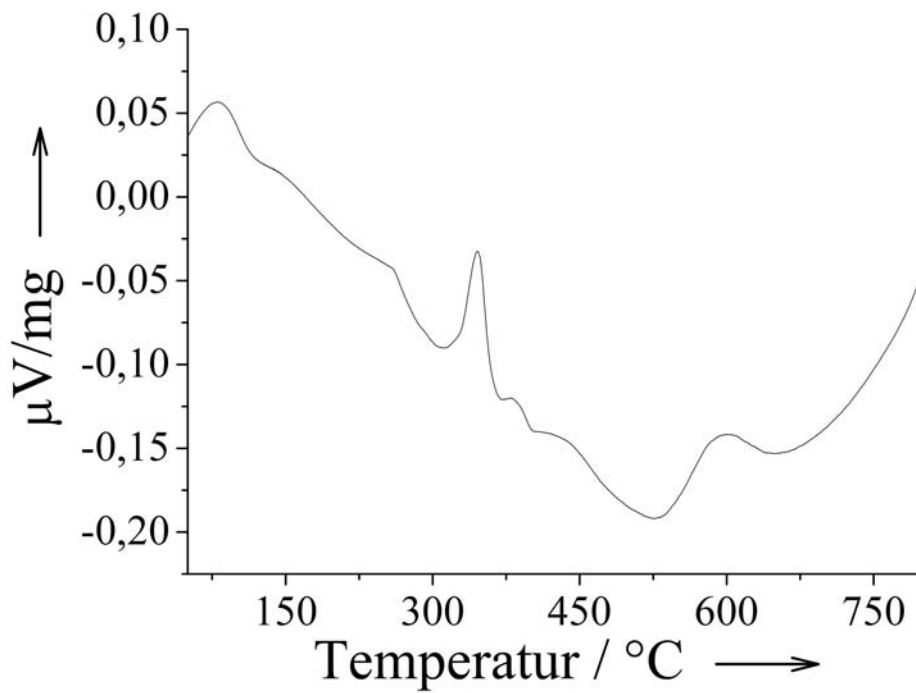


Abb. 164: Thermogramm von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Stickstoff.

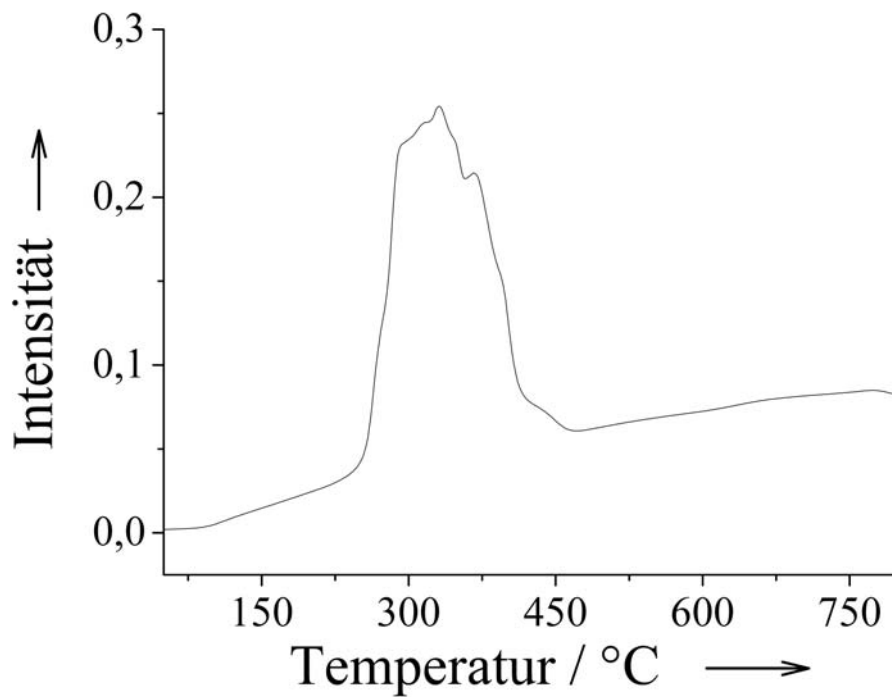


Abb. 165: Gram-Schmidt-Darstellung zur Thermolyse von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Stickstoff.

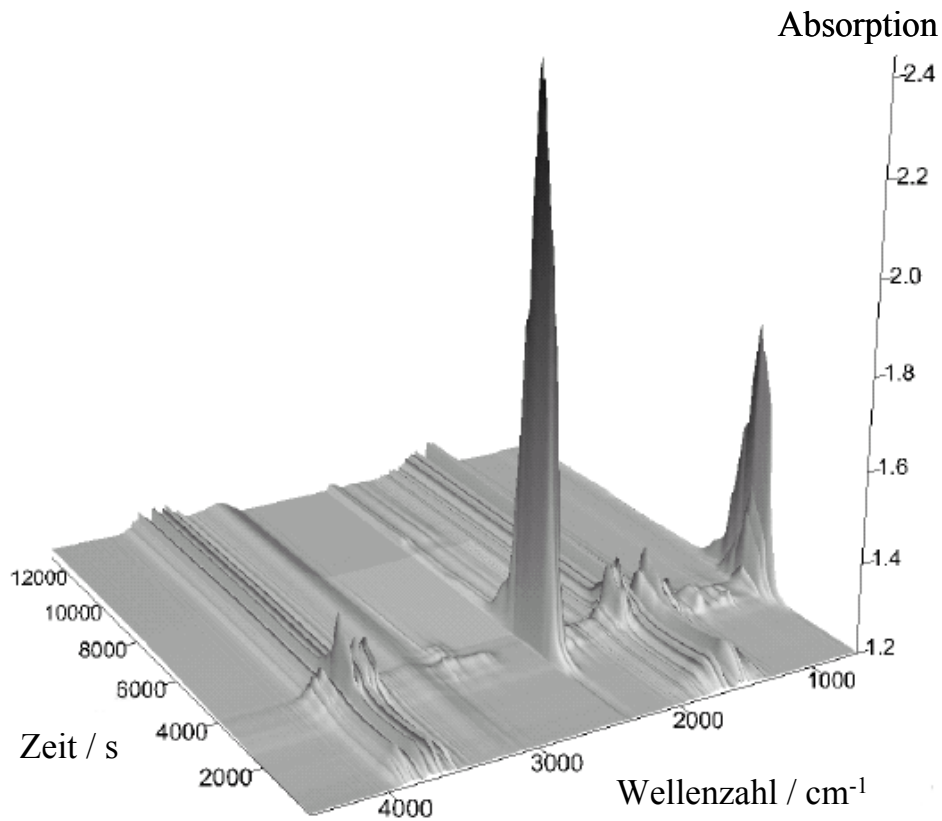


Abb. 166: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Gasphasen-IR-Spektren, die während der Thermolyse von Cu_{0,5}Zn_{0,5}TT unter Stickstoff aufgezeichnet wurden.

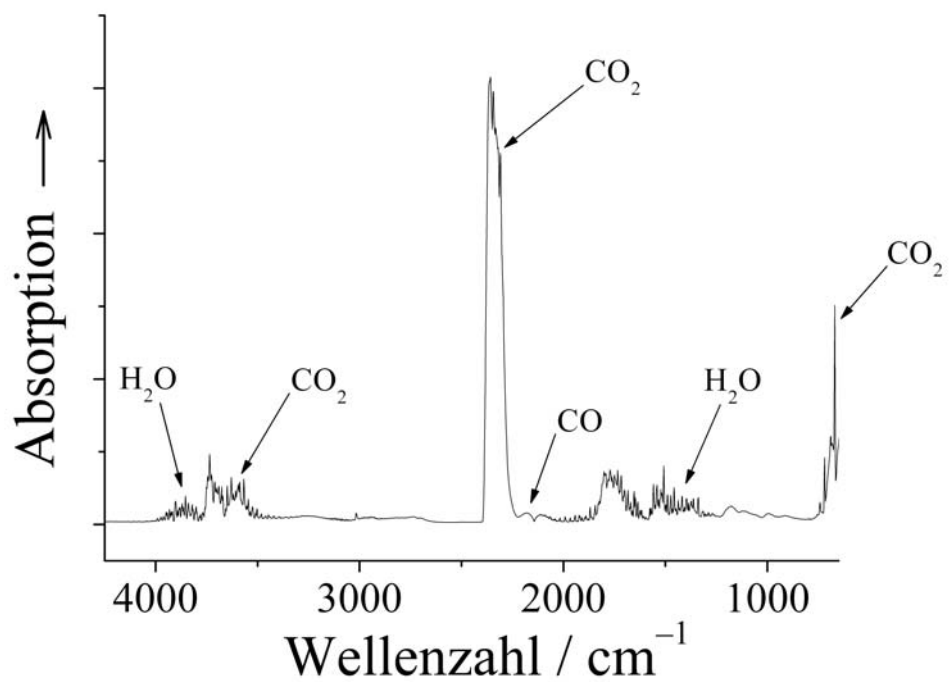


Abb. 167: Gasphasen-IR-Spektrum bei einer Temperatur von 330 °C.

3.4.3.6 DSC-Messung von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Stickstoff

Für die Messung wurde das Volumen des Aluminium-Tiegels voll ausgenutzt und eine Probemasse von 18,5 mg eingewogen. Die Probe wurde auf 100 °C aufgeheizt und diese Temperatur für zwei Stunden gehalten. Danach wurde ein dynamisches Temperatursegment bis zu einer Endtemperatur von 500 °C mit einer Heizrate von 1 K min⁻¹ vermessen.

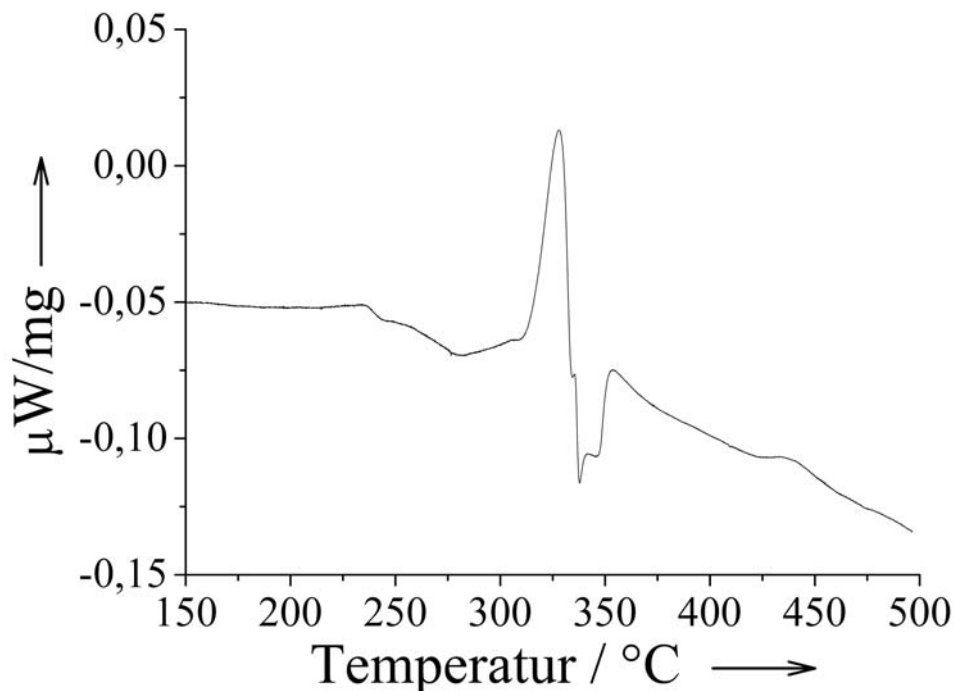


Abb. 168: DSC-Messung von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Stickstofffluss ($\beta= 1 \text{ K min}^{-1}$)

Die Messdaten zeigen ein endothermes Maximum bei 328 °C, nachfolgend sind zwei exotherme Maxima bei 338 und 346 °C zu beobachten. Es wurde eine Gesamtreaktionsenthalpie von 66,35 J g⁻¹ bestimmt. Unter Verwendung der Molmasse von 212,54 g mol⁻¹ errechnet sich eine molare Reaktionsenthalpie von 14,1 kJ mol⁻¹. Der Probenrückstand wurde einer Elementaranalyse unterzogen. Es wurden 13,12 % Kohlenstoff und 0,63 % Wasserstoff nachgewiesen.

3.4.4 Nachweis der Einzelreaktionen unter Stickstoffatmosphäre

Die bisherigen Thermolyseexperimente zeigten, dass bei der Zersetzung der wasserfreien zinkhaltigen Tartrate bei hohen Temperaturen Zink verdampfen sollte, während bei der ersten Thermolysestufe metallisches Kupfer, ZnO und Kohlenstoff entstehen sollte (vgl. Gleichungen (45) und (46)). Für den Nachweis beider Reaktionen wurden gezielte Thermolysen der Tartrate unter Stickstoff-Atmosphäre mittels Thermowaage durchgeführt.

Thermolyse von $\text{Cu}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{TT}$, $\text{Cu}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{TT}$, $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ und $\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{TT}$ unter Stickstoff

Mit Hilfe der nachfolgenden Messungen und der entstandenen Proben wurde der erste Thermolyseschritt der Tartrat-Precursoren genauer untersucht. Die Tartrate wurden mittels Thermowaage mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} jeweils auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde für eine Zeitdauer von 12 h Stunden gehalten.

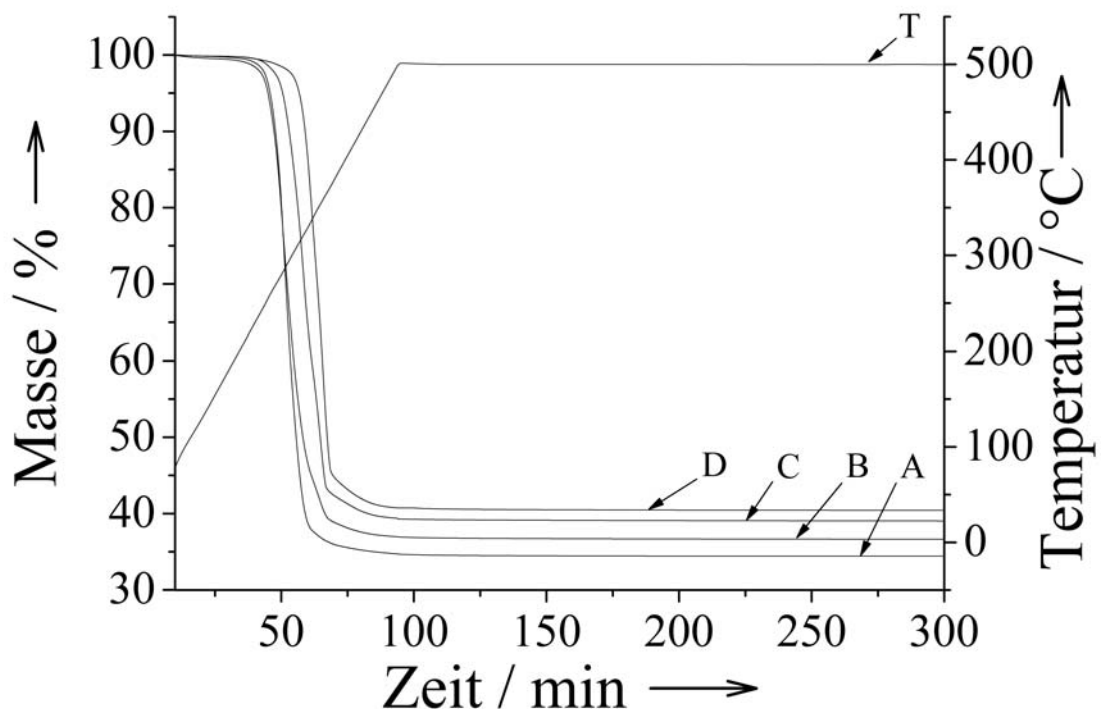


Abb. 169: Thermogravimetrische Messkurven von $\text{Cu}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{TT}$ (A), $\text{Cu}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{TT}$ (B), $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ (C) und $\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{TT}$ (D) unter Stickstoff ($\beta=5 \text{ K min}^{-1}$).

Aus den Messdaten (Abb. 169) lassen sich mehrere Informationen erhalten. Bei allen vier Precursorproben konnte das Erreichen einer Massenkonstanz nach einer Messzeit von etwa 240 Minuten beobachtet werden. Nach Erreichen der End-

temperatur von 500 °C sind lediglich geringe Massenverluste zu verzeichnen. Weiterhin lässt sich eine Tendenz hinsichtlich der Thermolysetemperatur der Proben ablesen. Mit steigendem Zinkgehalt beginnt die Thermolyse der Precursorprobe zeitlich später und damit mit steigender Temperatur. Anhand der Daten kann jedoch keine sichere Information darüber erhalten werden, ob der erste Zersetzungsschritt der Thermolyse allgemein auch bereits unter einer Temperatur von 500 °C abgeschlossen werden kann. Allerdings deutet die Tatsache, dass die Abnahme der Probenmasse bereits bei Temperaturen von unter 350 °C einsetzt, darauf hin, dass noch niedrigere Zersetzungstemperaturen, beispielsweise für die Darstellung von metallischen Kupferpartikeln auf Kohlenstoff (durch Thermolyse von CuTT), realisiert werden könnten.

Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse

Die erhaltenen Proben wurden zwecks Phasenanalyse mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Anhand der erhaltenen Messdaten und Vergleichen mit Diffraktogrammen aus der Datenbank konnte metallisches Kupfer neben Zinkoxid in den Proben röntgenographisch nachgewiesen werden. Weiterhin wurden mit Hilfe der Scherrer-Gleichung die mittleren Partikelgrößen aus den Halbwertsbreiten der Peaks berechnet. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung mittels Elementaranalyse bestimmt.

Tabelle 15: Bestimmte kristallographische Phasen und Partikelgrößen

Precursorprobe	Phasenanalyse			Berechnete Partikelgrößen / nm	
	C	Cu	Zn	Cu	ZnO
Cu _{0,9} Zn _{0,1} TT	keine	Cu-Metall	ZnO	41	37
Cu _{0,7} Zn _{0,3} TT	keine	Cu-Metall	ZnO	38,3	18,7
Cu _{0,5} Zn _{0,5} TT	keine	Cu-Metall	ZnO	28,5	12,6
Cu _{0,3} Zn _{0,7} TT	keine	Cu-Metall	ZnO	19,9	14,1

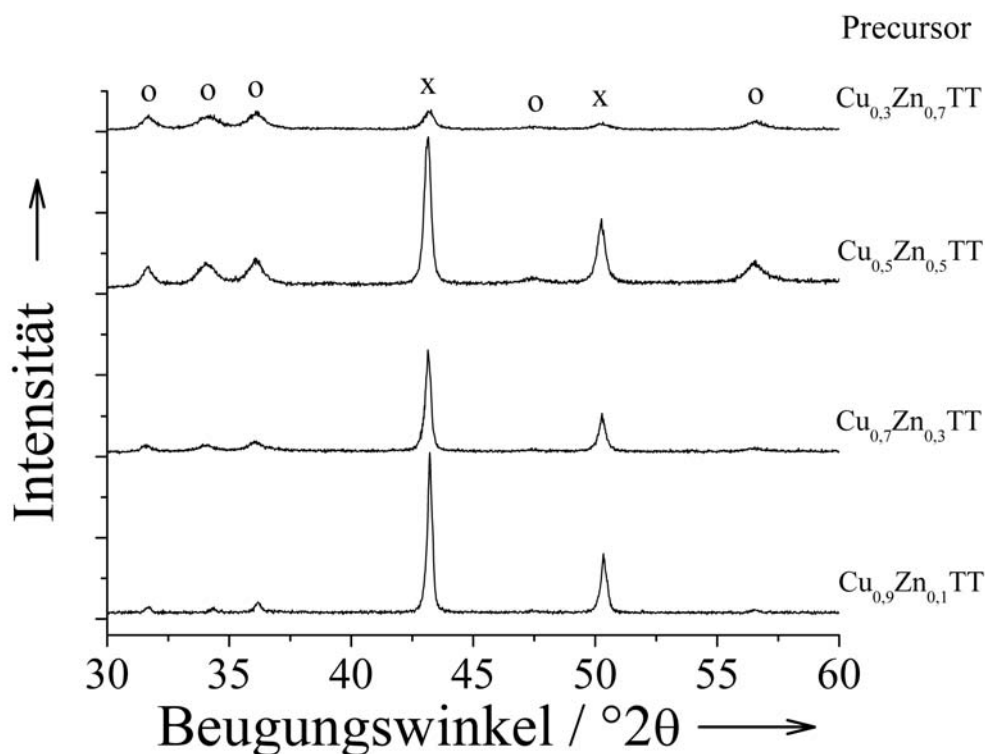


Abb. 170: Pulverdiffraktogramme der Proben, die durch Thermolyse der angegebenen Precursoren bei 500 °C unter Stickstoff erhalten wurden.

Tabelle 16: Analysenergebnisse und berechnete Zusammensetzungen

Probe	Analysen der Probenrückstände / %				berechnete Zusammensetzung
	C	H	Cu	Zn	
Cu _{0,9} Zn _{0,1} TT	11,66	0,14	72,52	6,79	Cu _{11,8} Zn _{1,1} C ₁₀ H _{1,4} O _{5,7}
Cu _{0,7} Zn _{0,3} TT	12,7	0,23	57,53	19,72	Cu _{8,6} Zn _{2,9} C ₁₀ H _{2,2} O _{5,8}
Cu _{0,5} Zn _{0,5} TT	13,58	0,46	36,27	35,87	Cu ₅ Zn _{4,9} C ₁₀ H ₄ O _{7,6}
Cu _{0,3} Zn _{0,7} TT	10,93	0,22	19,56	49,73	Cu _{3,4} Zn _{8,4} C ₁₀ H _{2,4} O ₁₃

Die Analysenwerte weisen nach, dass in allen vier untersuchten Proben Rückstände von Kohlenstoff vorhanden sind. Die Ermittlung der Zusammensetzung erfolgte über Iteration. Vergleicht man die Analysenwerte der Proben aus den thermogravimetrischen Experimenten mit den Analysen der Precursorproben, stellt man fest, dass der Wasserstoffgehalt auf ein Fünftel bis ein Zehntel abgefallen ist, während der Kohlenstoffgehalt durchgängig nur auf die Hälfte gefallen ist. Aus diesem Grund sollten die Proben keine Rückstände von Tartrat enthalten. Der Kohlenstoffanteil der Proben sollte vielmehr nichtkristallinem Kohlenstoff (Ruß) zugeordnet werden, der auch die gemessenen Anteile von Wasserstoff beinhaltet.

Morphologische Untersuchungen (REM)

REM-Aufnahmen der Proben zeigen verschiedene Morphologien auf. Durch Verwendung der Thermowaage lagen bei der Thermolyse exakt identische Bedingungen vor. Aus diesem Grund sollten Unterschiede in der Morphologie hauptsächlich auf die unterschiedlichen Cu/Zn-Verhältnisse zurückzuführen sein. Die Proben bestehen aus Agglomeraten, in denen neben porösem Material auch Kristallite in verschiedenen Formen zu beobachten sind. Mit zunehmendem Anteil von Zink im Tartrat-Precursor verändert sich die Morphologie der Thermolyseprodukte dahingehend, dass weniger große Kristallite vorhanden sind. In Abb. 173 ist gut erkennbar, dass neben nadelförmigen Kristalliten (diese Form ist von technischem ZnO bekannt) auch würfelförmige Kristallite vorhanden sind. Bei der letzten Probe mit dem größten Zinkanteil im Precursor ist die Agglomeration im Thermolyseprodukt so hoch, dass keine Kristallite zu beobachten sind.

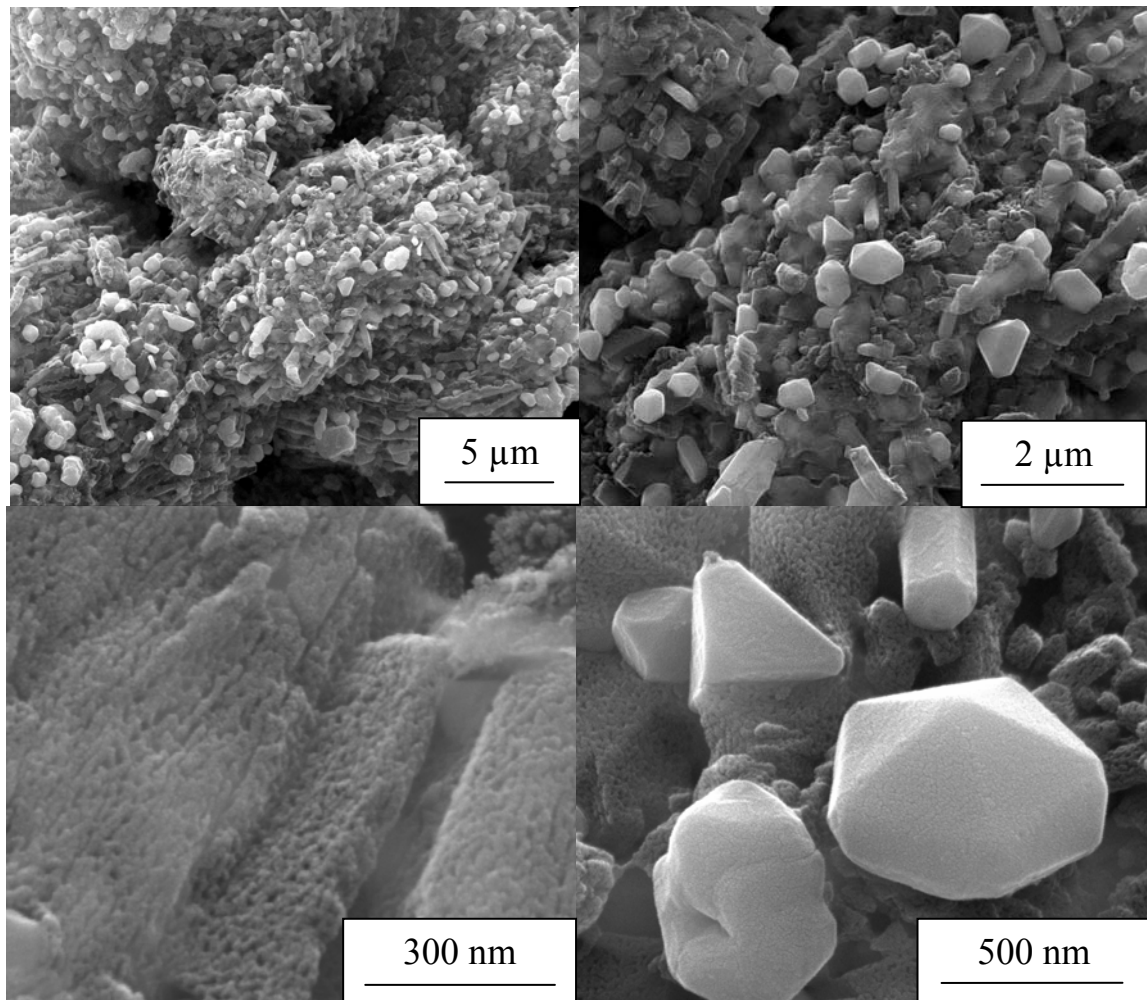


Abb. 171: REM-Aufnahmen der Probe, die durch Thermolyse von $\text{Cu}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{TT}$ bei $500\ \text{°C}$ unter Stickstoff erhalten wurden

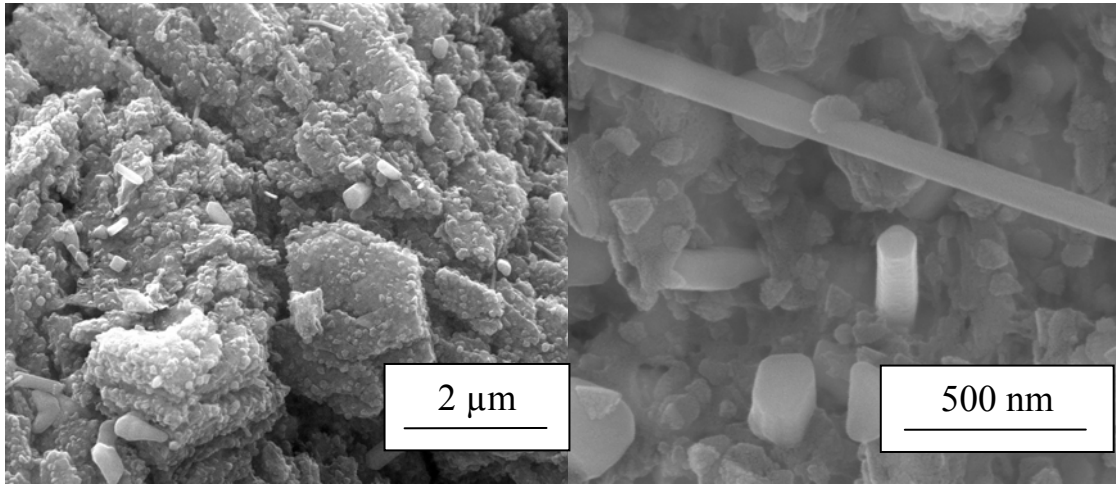


Abb. 172: REM-Aufnahmen der Probe, die durch Thermolyse von $\text{Cu}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{TT}$ bei 500 °C unter Stickstoff erhalten wurden

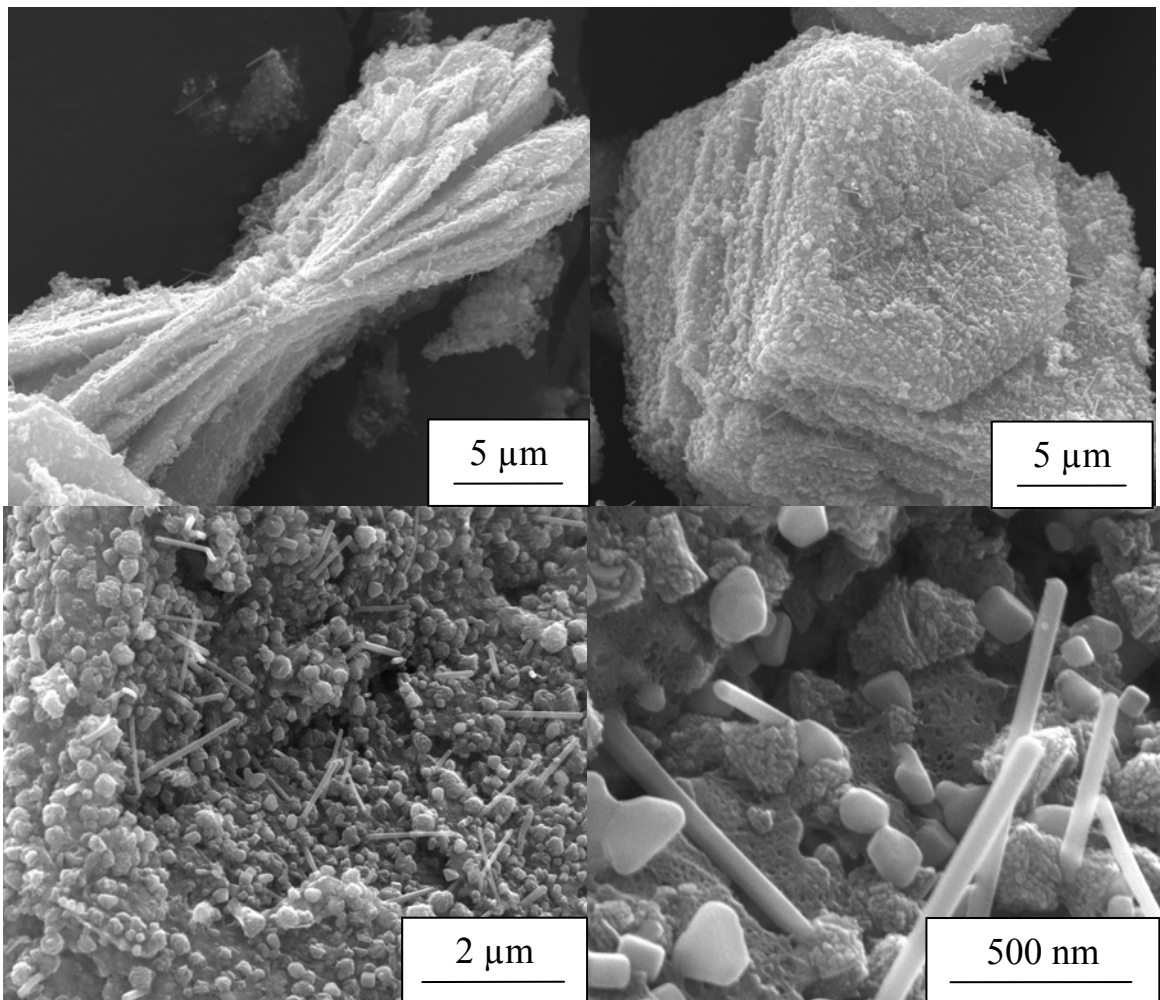


Abb. 173: REM-Aufnahmen der Probe, die durch Thermolyse von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ bei 500 °C unter Stickstoff erhalten wurden

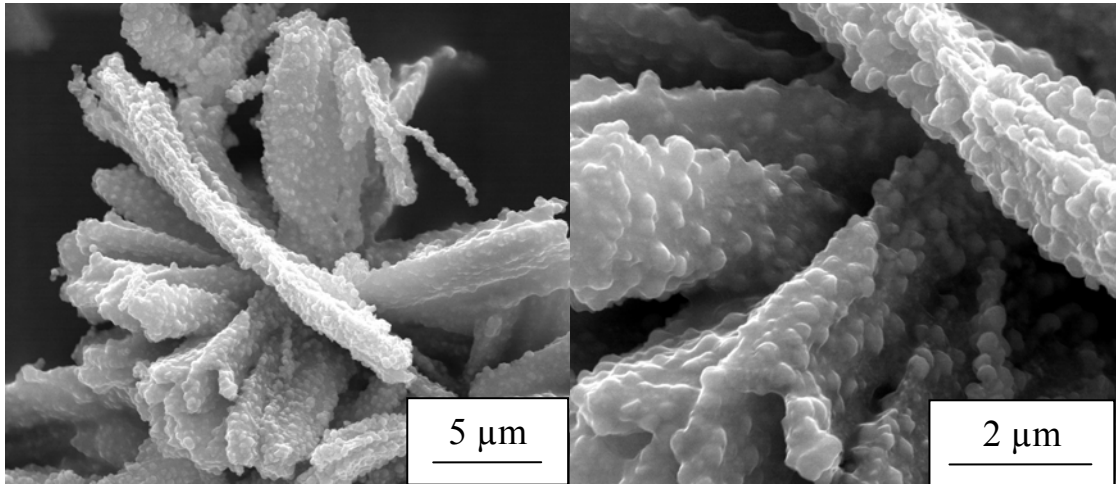


Abb. 174: REM-Aufnahmen der Probe, die durch Thermolyse von $\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{TT}$ bei 500 °C unter Stickstoff erhalten wurden

Thermolyse von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Stickstoff ($\beta=5\text{ K min}^{-1}$ / -1000 °C)

Mittels der nachfolgenden TG-Messung und der erhaltenen Probe sollte der zweite Thermolyseschritt bei der Zersetzung unter Stickstoff genauer untersucht werden. Eine kleine Probenmenge des Precursors wurde unter Stickstoff bis zu einer Temperatur von 1000 °C aufgeheizt und diese Temperatur anschließend für 12 Stunden gehalten. Nach ca. 350 Minuten Messzeit wurde bei einer Temperatur von 1000 °C keine weitere Veränderung der Masse detektiert.

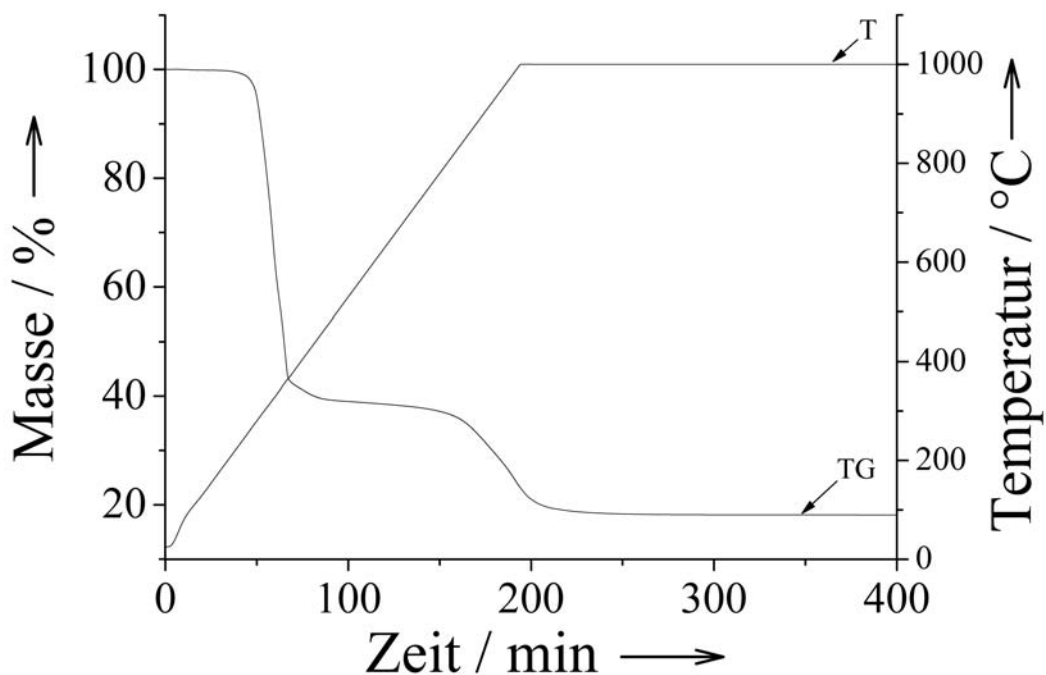


Abb. 175: Thermogravimetrische Messkurve (TG) und Temperaturkurve (T) zum Thermolyseexperiment mit $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Stickstoff ($\beta=5\text{ K min}^{-1}$).

Aus den erhaltenen Messdaten sind zwei Thermolysestufen ersichtlich. Im Probenrückstand wurde ein Gehalt von 86,05 % Kupfer und 13,37 % Kohlenstoff ermittelt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das entstandene metallische Kupfer oberflächlich oxidiert wurde, da die Probe beim Entfernen aus der Thermowaage mit Luft in Kontakt kam. Zink konnte in dieser Probe lediglich in Spuren nachgewiesen werden. Da die Precursorprobe ein Cu:Zn-Verhältnis von 50:50 aufwies, muss das enthaltene Zink im Verlauf der Thermolyse verdampft sein. Da der Rückstand immer noch Reste von Kohlenstoff aufweist, sollte Zink gemäß der Gleichungen (52)-(53) reduziert worden sein. Zudem Das im ersten Schritt entstandene ZnO kann aufgrund des Gasflusses verdampft worden sein (ausreichender Dampfdruck).

Pulverdiffraktometrie

Zwecks Phasenanalyse wurde ein Pulverdiffraktogramm des Probenrückstandes gemessen. Wie Abb. 176 zeigt, sind lediglich zwei Reflexe zu beobachten. Diese konnten eindeutig metallischem Kupfer zugeordnet werden.

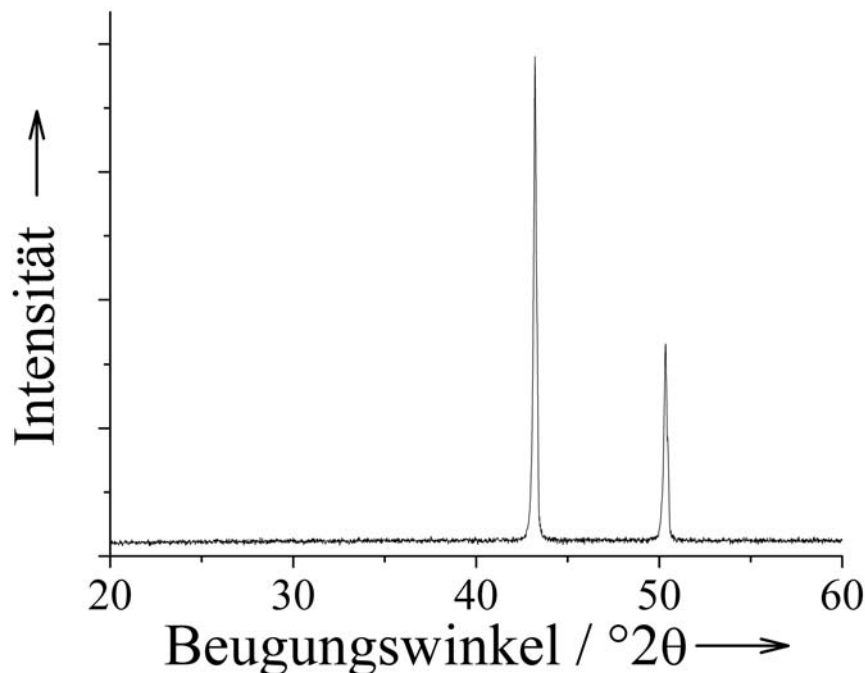


Abb. 176: Pulverdiffraktogramm des Probenrückstandes, der durch Thermolyse von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ unter Stickstoff (bis 1000 °C) erhalten wurde.

Morphologische Untersuchung des Rückstandes

Der Probenrückstand wurde weiterhin mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei konnte aufgrund des hohen Gehaltes an metallischem Kupfer auf die Bedampfung mit Gold verzichtet werden.

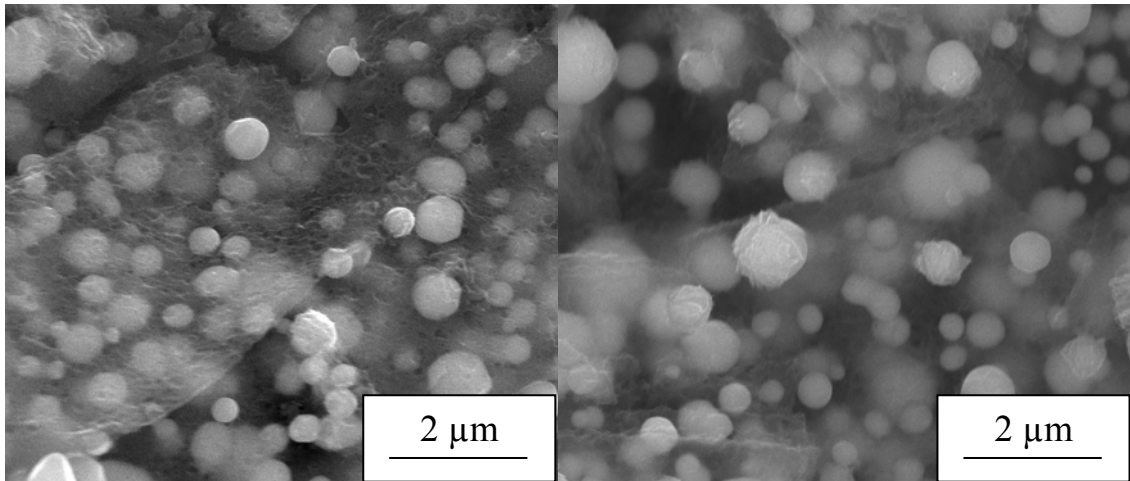


Abb. 177: REM-Aufnahmen des Probenrückstandes, der durch Thermolyse von $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{TT}$ bei 1000 °C (mit 12 stündigem Tempern) erhalten wurde.

Wie den REM-Aufnahmen entnommen werden kann, sind Partikel unterschiedlicher Größe vorhanden, die, wenn man die Analyse und das Pulverdiffraktogramm einbezieht, große Anteile von Kupfer enthalten sollten. Die Morphologie der Partikel ist durchgängig kugelförmig, die Oberfläche der Partikel ist teilweise mit watteartiger Struktur überzogen. Leider waren die Partikel aufgrund ihrer geringen Größe nicht für eine EDX-Analyse geeignet.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden bimetallische Precursoren auf der Basis von Cyanid und L-Tartrat hergestellt und charakterisiert. Den Schwerpunkt der Charakterisierung stellten hierbei die thermogravimetrischen Experimente dar. Diese dienten dabei zur Aufklärung der Thermolyseschritte und zur Bestimmung der Präparationsmöglichkeiten, die sich durch Verwendung der Precursoren erschlossen. Die erste Precursorverbindung, die untersucht wurde, war die polymere, bereits bekannte Koordinationsverbindung $[(\text{Me})_3\text{Sn}]_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass durch Thermolyse dieses Precursors in Luft nanoskalige Mischoxide hergestellt werden können. Durch nachfolgendes Tempern konnte weiterhin poröses SnO_2 erhalten werden. Durch Thermolyse unter Stickstoff konnte die intermetallische Verbindung Ru_3Sn_7 bei moderaten Temperaturen von $450\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Das zweite Precursorsystem basierte auf Cyanid und zielte auf die Synthese von Oxidkompositen. Diese werden als Präkatalysatoren zur Darstellung von Katalysatoren zur Methanolsynthese verwendet. Besonders das um Ethylendiamin erweiterte Precursorsystem wurde intensiv untersucht. Neben der Aufklärung der Struktur der bereits bekannten Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ wurden auch die Strukturen der Verbindungen $[\text{Me}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}(\text{CN})_5]$ (mit $\text{Me} = \text{Cu}/\text{Zn}$), $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}$ $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Zn}(\text{en})_2]_3[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ zum ersten Mal bestimmt. Weiterhin wurden verschiedene neue Synthesewege zur Darstellung der Verbindung $[\text{Zn}(\text{en})_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ gefunden. Aus katalytischer Sicht waren vorwiegend die Untersuchungen an den Precursoren $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ und $[\text{Zn}(\text{en})_3]_6[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_7]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ von Interesse. Trotz unterschiedlicher Strukturen wurden bei den resultierenden Katalysatoren ähnlich hohe Aktivitäten gemessen.

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis steht ein Umstand, der beim Precursor $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$ auftritt. Durch zwei unterschiedlichen Synthesewege kann die Verbindung in zwei unterschiedlichen Formen (A = grüne Kristalle, B = braunes Pulver) erhalten werden. Die Aktivität der resultierenden Katalysatoren hängt, bei gleichem Thermolyseverfahren, von der Synthesemethode des Precursors ab, obwohl diese strukturell identisch sind. Letzteres muss allerdings auf die Elementarzelle beschränkt werden, da Form B nur in Form eines Pulvers erhältlich ist, während Form A auch kristallin erhalten werden konnte. Somit konnte keine Einkristallstrukturanalyse von Form B erhalten werden.

Ein weiteres Precursorsystem, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, basiert auf L-Tartrat. Durch eine alkalifreie Synthese konnten Precursorproben mit einem frei einstellbarem Cu/Zn-Verhältnis synthetisiert werden. Der Precursor besitzt aufgrund der Tartrat-Ionen jedoch den Nachteil, dass Thermolysen unter Sauerstoff und Luft exotherm verlaufen, was sich nachteilig auf die Synthese der Oxidproben auswirkt. Durch Sintereffekte konnten nur Oxide mit relativ kleinen spezifischen Oberflächen erhalten werden. Die mittels TPR/RFC bestimmten spezifischen Kupfer-Oberflächen waren sehr gering. Dennoch wurden Aktivitäten bis zu 18 % bezogen auf einen ternären Referenzkatalysator erreicht. Bei der Zersetzung des Tartrat-Precursors unter Stickstoff wird die Reduktionskraft des Precursors jedoch auf andere Weise nutzbar. Neben der Reduktion von Kupfer wird bei der Thermolyse auch röntgenamorpher Kohlenstoff gebildet, der als Trägermaterial genutzt werden kann. Durch die Verwendung der entsprechenden Tartrat-Precursoren sind so durch Thermolyse unter Stickstoffatmosphäre die Synthesen von Materialien wie Cu@C, Cu/ZnO@C und ZnO@C möglich. Diese können ihrerseits als Ausgangsmaterialien für andere Komposite verwendet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte klar gezeigt werden, dass durch die gezielte Synthese und Thermolyse bimetallischer einphasiger Precursoren aktive Katalysatoren hergestellt werden können. Es ist durchaus lohnenswert, unkonventionelle Precursorsysteme zu erproben, insbesondere wenn man das chemische „Gedächtnis“ der resultierenden Katalysatoren betrachtet.

5 Präparative Arbeiten zur Synthese von Precursoren

Alle Arbeiten in wässriger Lösung wurden unter Verwendung von entionisiertem Wasser durchgeführt.

5.1 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]]$

Eine Lösung von 451 mg $\text{K}_4[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mmol) in 70 ml Wasser und eine Lösung von 797 mg Me_3SnCl in 70 ml Wasser wurden gleichzeitig in 25 ml stark gerührtes Wasser eingetropft. Es wurde ein Niederschlag erhalten, der anschließend abfiltriert wurde. Nach Waschen mit Wasser und Isopropanol wurde das erhaltene Produkt zuerst an der Luft und anschließend zur Trocknung in einem Kolben auf einem Wasserbad erhitzt. Die Zielverbindung wurde auf diesem Wege kristallwasserfrei erhalten.

5.2 Synthesen der Cyanidprecursoren

Bei nachfolgenden Synthesen kann das verwendete $\text{Cu}(\text{AcO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ durch andere lösliche Kupfersalze ersetzt werden. Bei $\text{Zn}(\text{AcO})_2\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist dies nicht möglich, da sich in Gegenwart von Ethylendiamin ein schwerlöslicher Niederschlag bildet (wahrscheinlich basisches Zinksulfat, da sich $\text{Zn}(\text{OH})_2$ im Überschuss von Ethylendiamin löst).

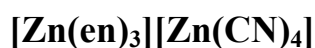
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$

a) 10 mmol CuCl (0,99 g) wurden in einer Lösung von 40 mmol NaCN (1,96 g) in 50 ml Wasser gelöst. Eine zweite Lösung von 15 mmol $\text{Zn}(\text{AcO})_2\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (3,292 g) in 30 ml Wasser wurde hergestellt und solange mit konzentrierter Ammoniak-Lösung versetzt, bis sich der zwischenzeitlich gebildete Niederschlag von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wieder komplett gelöst hatte. Durch Vereinigung beider Lösungen wurde ein mikrokristalliner Niederschlag von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ erhalten.

b) 10 mmol $\text{Cu}(\text{AcO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1,997 g) und 10 mmol $\text{Zn}(\text{AcO})_2\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2,195 g) wurden (unter intensiver Blaufärbung der Lösung) in ca. 20 ml konzentriertem wässrigem Ammoniak (25-33 %) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 40 mmol NaCN (1,96 g) in 30 ml Wasser zugegeben. Nach schneller Entfärbung der Lösung erhält man $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$ in Form eines mikrokristallinen Niederschlages.



20 mmol $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3,99 g) werden langsam zu einer Lösung von 40 mmol Ethylendiamin (2,2 ml) in 50 ml Wasser zugegeben. Nachdem das Kupfer(II)acetat vollständig in Lösung gegangen ist, wird eine Lösung von 40 mmol NaCN (1,96 g) in möglichst wenig Wasser zugegeben. Zur erhaltenen Lösung wird zusätzlich etwas Ethanol zugegeben, um die Kristallisation bei der anschließenden Lagerung im Kühlschrank auszulösen. Sollte anstatt der Zielverbindung eine andere, dunkelblaue Verbindung kristallisieren, so ist diese in einem Ethanol/Wasser Gemisch (1:1) zu lösen und mit der Stammlösung zu vereinigen. Die erhaltene Lösung wird anschließend am Rotationsverdampfer auf die Hälfte des Volumens eingengt und im Kühlschrank zur Kristallisation gelagert. Die Zielverbindung kann aus Wasser nach Zugabe von etwas Ethanol bei kühler Lagerung der Lösung (0 °C) umkristallisiert werden. Die theoretischen Betrachtungen bezüglich der Ausbeute erklären, wieso die präparative Reindarstellung aufwändig ist.



a) 10 mmol $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2,194 g) werden in eine Lösung von 40 mmol NaCN (1,96 g) in 25 ml Wasser zugegeben, nach einigen Minuten entsteht durch Komplexbildung eine klare Lösung. In einem zweiten Gefäß werden 10 mmol $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2,194 g) in eine Lösung von 30 mmol Ethylendiamin (1,65 ml) in 25 ml Wasser gegeben und anschließend gerührt. Es entsteht ebenfalls eine klare Lösung. Sollte dies nicht der Fall, muss gegebenenfalls noch etwas Ethylendiamin zugetropft werden. Durch Vereinigung beider Lösungen erhält man, sofern sich Kristallisationskeime bilden, einen mikrokristallinen Niederschlag der Zielverbindung. Gegebenenfalls muss die Kristallisation durch Kühlung oder durch Kratzen mit einem Glasstab (an der Gefäßwand) ausgelöst werden.

b) 20 mmol $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (4,389 g) werden in einer Lösung von 60 mmol Ethylendiamin (3,3 ml) in 50 ml Wasser gelöst. Zu der entstehenden klaren Lösung wird eine Lösung von 40 mmol NaCN (1,96 g) in 25 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wird mehrere Wochen im Kühlschrank zur Kristallisation gelagert. Auch bei dieser Synthese kann die Kristallisation wie oben beschrieben beschleunigt werden.

[Zn(en)]₂[Cu^I₂(CN)₆]

Bei nachfolgenden Synthesen ist die Einhaltung des pH-Wertes (Pufferwirkung von (NH₄)₂SO₄ besonders wichtig. Sollte der pH-Wert, beispielsweise durch einen Überschuss von Ethylendiamin zu basisch sein, so wird vor allem die Bildung der Verbindung [Zn(en)₃]₆[Cu^I₂(CN)₆] [Cu^I(CN)₃]₂·8,5 H₂O bevorzugt.

[Zn(en)]₂[Cu^I₂(CN)₆] (Form A, grün)

a) unter Verwendung von KCN

Eine Lösung von 40 mmol KCN (2,605 g) in 50 ml Wasser wird hergestellt. Anschließend werden 20 mmol (NH₄)₂SO₄ (2,64 g) zugegeben. In die erhaltene Lösung werden 10 mmol Zn(AcO)₂·2 H₂O (2,194 g) eingerührt. Das Salz löst sich unter Komplexbildung, es entsteht eine farblose Lösung. In einem zweiten Gefäß stellt man eine Lösung von 20 mmol Ethylendiamin (1,1 g) in 25 ml Wasser her, in die 10 mmol Cu(AcO)₂·H₂O (1,997 g) eingerührt werden. Letzteres löst sich unter Komplexbildung, wodurch die Lösung eine tiefblaue Farbe erhält. Bei Vereinigung der beiden klaren Lösungen tritt ein bläulich-weißer, voluminöser Niederschlag auf. Das Volumen der Mischung wird auf 100 ml aufgefüllt und die Mischung von Niederschlag und Lösung für drei Tage bei Raumtemperatur gelagert. Der Niederschlag verfärbt sich grünlich, vereinzelt können sich größere Kristallite bilden.

b) unter Verwendung von NaCN

Bei Ersatz von KCN durch NaCN ist es nötig, die Kaliumionen in Form von KCl in das System einzubringen. Zu diesem Zweck werden bei der Herstellung der ersten Lösung äquimolare Mengen von NaCN und KCl verwendet.

[Zn(en)]₂[Cu^I₂(CN)₆] (Form B, braunes Pulver)

a) unter Verwendung von KCN

Eine Lösung von 40 mmol KCN (2,605 g) in 50 ml Wasser wird hergestellt. Anschließend werden 20 mmol (NH₄)₂SO₄ (2,64 g) zugegeben. In die erhaltene Lösung werden 10 mmol Cu(AcO)₂·2 H₂O (1,99 g) eingerührt. Das Salz löst sich unter Komplexbildung, es entsteht eine bräunlich bis violett gefärbte Lösung. In einem zweiten Gefäß stellt man eine Lösung von 20 mmol Ethylendiamin (1,1 g) in 25 ml Wasser her, in die 10 mmol Zn(AcO)₂·H₂O (2,194 g) eingerührt werden. Letzteres löst sich unter Komplexbildung, die Lösung wird farblos klar. Bei Vereinigung der beiden klaren Lösungen tritt ein ockerbrauner Niederschlag auf. Das Volumen der Mischung wird auf 100 ml aufgefüllt und die Mischung von

Niederschlag und Lösung für drei Tage bei Raumtemperatur gelagert. Der Niederschlag verfärbt sich, im Gegensatz zur Synthese der Form A, bei der Lagerung nicht.

b) unter Verwendung von NaCN

Bei Ersatz von KCN durch NaCN ist es nötig, die Kaliumionen in Form von KCl in das System einzubringen. Zu diesem Zweck werden bei der Herstellung der ersten Lösung äquimolare Mengen von NaCN und KCl verwendet.

[Me^{II}(en)₂(NH₃)(H₂O)][ZnCu^I(CN)₅] mit Me = Cu/Zn oder Zn

Diese Verbindung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht unter Verwendung von KCN hergestellt werden, es ist NaCN zu verwenden. Eine Lösung von 40 mmol NaCN (1,96 g) in 50 ml Wasser wird hergestellt. Anschließend werden 20 mmol (NH₄)₂SO₄ (2,64 g) zugegeben. In die erhaltene Lösung werden 10 mmol Zn(AcO)₂·2 H₂O (2,194 g) eingerührt. Das Salz löst sich unter Komplexbildung, es entsteht eine farblose Lösung. In einem zweiten Gefäß stellt man eine Lösung von 20 mmol Ethylendiamin (1,1 g) in 25 ml Wasser her, in die 10 mmol Cu(AcO)₂·H₂O (1,997 g) eingerührt werden. Es entsteht eine Lösung mit tiefblauer Farbe. Bei Vereinigung der beiden klaren Lösungen tritt im Gegensatz zur Verwendung von KCN kein Niederschlag auf. Die Lösung wird für mehrere Tage im Kühlschrank gelagert. Die Zielverbindung wird in Form dunkelblauer Kristalle erhalten.

5.3 Synthesen der Tartratprecursoren

Darstellung von wasserhaltigen Precursoren

a) Darstellung von $\text{CuTT}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{CuZnTT}(\text{H}_2\text{O}_a)$ und $\text{ZnTT}(\text{H}_2\text{O})$

(Einwaagen siehe Tabelle 17)

Eine Lösung der Metallacetate in 50 ml Wasser wird hergestellt auf ca. 50 °C erwärmt. Die L-Weinsäure wird in 25 ml Wasser gelöst und anschließend rasch zur Lösung der Metallacetate zugegeben. Nach Eintreten der Fällung wird die Heizquelle entfernt. Nach Abkühlen des Gemisches wurde die überstehende Lösung abdekantiert und Wasser zum Auswaschen zugegeben. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wurde der Niederschlag wiederholt auf diese Weise gewaschen. Die Fällungsprodukte werden nicht abfiltriert, sondern bei Raumtemperatur getrocknet. Dadurch werden kristallwasserhaltige L-Tartrate erhalten.

b) Eine Lösung von 50 mmol $\text{Me}(\text{AcO})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wird hergestellt und auf 500 ml aufgefüllt. Eine zweite Lösung von 50 mmol Weinsäure in Wasser wird hergestellt und ebenfalls auf 500 ml Volumen gebracht. Beide Lösungen werden mit einem Eisbad auf ca. 0 bis 4 °C abgekühlt und in einem großen Rundkolben (2 Liter) vereinigt. Danach wird die gekühlte Lösung zwecks Kristallisation für 2 Tage im Kühlschrank gelagert. Die erhaltenen Kristalle (je nach Kupfergehalt grünlich, eventuell sehr kleine Kristalle) werden abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach weiterem Waschen mit Ethanol wird das Produkt an Luft über Nacht getrocknet.

Darstellung der wasserfreien Precursoren

Eine Lösung von 50 mmol $\text{Me}(\text{AcO})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Einwaagen siehe Tabelle 17) in 200 ml Wasser wird hergestellt und auf 50 Grad Celsius erhitzt. Eine zweite Lösung von ca. 50 mmol Weinsäure in 50 ml Wasser wird einer Stammlösung von 112,57 g L-Weinsäure in einem Liter Wasser entnommen und innerhalb kurzer Zeit zur ersten Lösung der Metallacetate zugetropft. Es entsteht ein Fällung, die Lösung wird weitere 15 Min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Dekantieren wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Waschen wird das Produkt (mitsamt dem Filterpapier) im Trockenschrank bei einer Temperatur von ca. 130 °C getrocknet

Tabelle 17: Stoffmengen, die bei der Synthese der Tartrate eingesetzt wurden (Proben, bei denen H₂O in Klammern steht, enthalten Kristallwasser).

Probe	Cu	Zn	Cu(AcO) ₂ · H ₂ O / g	Zn(AcO) ₂ · 2 H ₂ O / g	L-Weinsäure / g
CuTT(H ₂ O)	100	0	3,9	-	3,0
CuZnTT(H ₂ Oa)	50	50	2,0	2,0	3,0
ZnTT(H ₂ O)	0	100	-	4,0	3,0
CuZnTT(H ₂ Ob)	50	50	4,99	5,49	7,5
CuTT	100	0	10,05	-	50 ml aus Stammlösung
Cu _{0,9} Zn _{0,1} TT	90	10	9,08	1,10	50 ml aus Stammlösung
Cu _{0,8} Zn _{0,2} TT	80	20	8,02	2,20	50 ml aus Stammlösung
Cu _{0,7} Zn _{0,3} TT	70	30	7,00	3,29	50 ml aus Stammlösung
Cu _{0,6} Zn _{0,4} TT	60	40	6,02	4,39	50 ml aus Stammlösung
Cu _{0,5} Zn _{0,5} TT	50	50	5,05	5,49	50 ml aus Stammlösung
Cu _{0,4} Zn _{0,6} TT	40	60	4,01	6,59	50 ml aus Stammlösung
Cu _{0,3} Zn _{0,7} TT	30	70	2,99	7,68	50 ml aus Stammlösung
Cu _{0,2} Zn _{0,8} TT	20	80	2,01	8,78	50 ml aus Stammlösung
Cu _{0,1} Zn _{0,9} TT	10	90	1,01	9,87	50 ml aus Stammlösung
ZnTT	0	100	-	10,97	50 ml aus Stammlösung
CuTT/ZnO	20	100	4,0	8 g ZnO	3,0

L-Weinsäure Stammlösung : 112,57 g L-Weinsäure in einem Liter Wasser gelöst

6 Anhang

Sicherheit und Entsorgung von Chemikalien

Tabelle 18: Verwendete Chemikalien, Lösungsmittel und deren Entsorgung

Chemikalie	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Ammoniumsulfat	-	-	-	6
Ethanol	F	11	7-16	1
Ethylendiamin	C	10-21/22-34-42	23-26-36/37-45	1
Kaliumchlorid	-	-	-	6
Kaliumcyanid	T ⁺	26/27/28-32-50-53	7-28-29-45-60-61	2
Kaliumhexacyanoruthenat (II)	T ⁺	32	22-24/25	5
Kupfer(II)acetat Hydrat	X _n , N	22-41-50/53	26-39-61	3
Kupfer(I)Chlorid	X _n , N	22-41-50/53	22-39-61	3
L-Weinsäure	X _i	36	24/25	4
Natriumcyanid	T ⁺	26/27/28-32-50-53	7-28-29-45-60-61	2
Trimethylzinnchlorid	T ⁺	26/27/28	26-27-28-45	5
Zink(II)acetat	X _n	22	25	3

Entsorgung:

- 1: Organische Lösungsmittelabfälle, bei größeren Mengen ist gegebenenfalls eine Redestillation zwecks Weiterverwendung sinnvoll
- 2: Feststoff in Wasser gelöst, Entsorgung (siehe 5) zusammen mit toxischen basischen Schwermetalllösungen (aus der Synthese der Dimetalleyanide)
- 3: In Wasser aufgeschwemmt oder gelöst, Abfallbehälter Schwermetalllösungen
- 4: Eindampfen bis zur Trockene, auch bei Anwesenheit von Schwermetall möglich, danach in anorganischen Feststoffabfall
- 5: In Wasser aufgeschwemmt oder gelöst, Abfallbehälter für toxische Schwermetalllösungen
- 6: Da die Substanzen in cyanidhaltigen Abfalllösungen vorlagen, mussten diese gemäß 5 entsorgt werden.

Strukturdaten

Tabelle 19: Kristallographische Daten zur Struktur von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$

Summenformel	$\text{C}_3\text{H}_6\text{CuN}_5\text{Zn}$
Molmasse	$241,04 \text{ g mol}^{-1}$
Dichte (berechnet)	$2,133 \text{ g cm}^{-3}$
(000)	472
Temperatur	203(2) K
Kristallgröße	$0,34 \cdot 0,28 \cdot 0,21 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	farblos
Kristallhabitus	Prisma
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$ (MoK $_{\alpha}$)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	
$a = 6,4105(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 6,8237(8) \text{ \AA}$	$\beta = 98,533(2)^\circ$
$c = 17,3489(19) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$750,50(14) \text{ \AA}^3$
Z	4
Reflexe für Bestimmung der Elementarzelle	5188
Elementarzellen Bestimmung θ min/max	$3,59^\circ$ bis $28,25^\circ$
θ Bereich für Messung	$2,37^\circ$ bis $28,29^\circ$
Vollständigkeit bis $\theta = 28,51^\circ$	99,8 %
(hkl)-Messbereich	$-8 \leq h \leq 8,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-23 \leq l \leq 23$
Absorptionskoeffizient	$5,987 \text{ mm}^{-1}$
Max./min. Transmission	0,2950 / 0,3677
R(merged) vor/nach Absorptionskorrektur	0,0839 / 0,0230
Gemessene Reflexe	9495
Unabhängige Reflexe	1862 [$R(\text{int}) = 0,0244$]
Daten/Beschränkungen/Parameter	1658 / 0 / 92
GooF S	1,047
R Indizes [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0206, wR2 = 0,0528$
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0,0252, wR2 = 0,0550$
Maximale Restelektronendichte [e/\AA^3]	$0,545 / -0,367 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 20: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]$. (eq) ist 1/3 der Spur der orthogonalisierten Tensoren.

	X	y	z	(eq)
Cu(1)	1161(1)	7167(1)	1518(1)	23(1)
Zn(1)	4331(1)	7600(1)	-934(1)	21(1)
C(1)	2393(3)	6777(3)	567(1)	20(1)
C(2)	1378(3)	11200(3)	-1329(1)	21(1)
C(3)	3198(3)	8766(3)	2295(1)	21(1)
N(1)	3175(3)	6784(3)	14(1)	26(1)
N(2)	2666(3)	10026(3)	-1212(1)	27(1)
N(3)	3847(3)	9786(3)	2798(1)	31(1)
N(4)	7452(3)	8131(3)	-724(1)	26(1)
N(5)	3817(3)	5558(3)	-1764(1)	25(1)

Tabelle 21: Kristallographische Daten zur Struktur von
 $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{Cu}_4\text{N}_{14}\text{O}$
Molmasse	$668,71 \text{ g mol}^{-1}$
Dichte (berechnet)	$1,770 \text{ g cm}^{-3}$
(000)	680
Temperatur	203(2) K
Kristallgröße	$0,23 \cdot 0,17 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	Violett
Kristallhabitus	Platte
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$ (MoK $_{\alpha}$)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
Elementarzelle	
$a = 7,7059(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 88,035(2)^\circ$
$b = 8,6082(8) \text{ \AA}$	$\beta = 86,732(2)^\circ$
$c = 20,7908(19) \text{ \AA}$	$\gamma = 65,656(2)^\circ$
Zellvolumen	$1254,4(2) \text{ \AA}^3$
Z	2
Reflexe für Bestimmung der Elementarzelle	3890
Elementarzellen Bestimmung θ min/max	$2,60^\circ$ bis $28,33^\circ$
θ Bereich für Messung	$1,96^\circ$ bis $28,51^\circ$
Vollständigkeit bis $\theta = 28,51^\circ$	95,2 %
(hkl)-Meßbereich	$-8 \leq h \leq 10,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-27 \leq l \leq 25$
Absorptionskoeffizient	$3,382 \text{ mm}^{-1}$
Max./min. Transmission	1,00/ 0,70
R(merged) vor/nach Absorptionskorrektur	0,0661 / 0,0207
Gemessene Reflexe	9250
Unabhängige Reflexe	6066 [$R(\text{int}) = 0,0229$]
Daten/Beschränkungen/Parameter	4699 / 0 / 301
GooF S	0,97
R Indizes [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0321, wR2 = 0,0735$
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0,0500, wR2 = 0,0807$
Maximale Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	$0,501 / -0,426 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 22: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. (eq) ist 1/3 der Spur der orthogonalisierten Tensoren.

	X	Y	z	(eq)
Cu(1)	3419(1)	7357(1)	2538(1)	19(1)
C(1)	7239(4)	6603(4)	2864(2)	29(1)
N(1)	5309(3)	7978(3)	2988(1)	24(1)
Cu(2)	864(1)	4422(1)	4448(1)	20(1)
C(2)	7024(4)	4942(4)	2902(1)	28(1)
N(2)	5613(3)	5028(3)	2431(1)	26(1)
C(3)	-406(4)	9660(4)	2404(2)	30(1)
N(3)	1380(3)	9742(3)	2584(1)	25(1)
C(4)	50(4)	8638(4)	1795(2)	29(1)
N(4)	1722(3)	6998(3)	1890(1)	24(1)
C(5)	1770(4)	5701(3)	3814(1)	18(1)
N(5)	2229(3)	6403(3)	3409(1)	26(1)
N(6)	1765(4)	832(3)	3921(1)	34(1)
C(6)	1413(4)	2131(3)	4136(1)	22(1)
N(7)	-3527(4)	6606(3)	4399(1)	30(1)
C(7)	-2112(4)	5881(3)	4640(1)	22(1)
C(11)	6539(4)	1501(4)	875(1)	27(1)
Cu(11)	5000	0	0	21(1)
N(11)	7240(3)	371(3)	308(1)	24(1)
C(12)	4670(4)	2912(3)	703(1)	25(1)
N(12)	3431(3)	2122(3)	488(1)	23(1)
Cu(21)	0	0	5000	18(1)
C(21)	-3274(4)	2260(4)	4362(2)	30(1)
N(21)	-2373(3)	2191(3)	4974(1)	20(1)
C(22)	-3211(5)	534(4)	4248(2)	34(1)
N(22)	-1238(3)	-738(3)	4319(1)	22(1)
Cu(31)	8265(1)	5012(1)	887(1)	27(1)
N(31)	4771(4)	8383(3)	1157(2)	41(1)
C(31)	6067(4)	7127(4)	1057(1)	28(1)
N(32)	9020(4)	2962(3)	-369(1)	35(1)
C(32)	8730(4)	3774(3)	81(1)	23(1)
N(33)	11212(4)	3172(3)	1910(1)	35(1)
C(33)	10035(4)	3858(4)	1553(1)	27(1)
O(41)	4315(3)	2070(3)	2751(1)	38(1)

Tabelle 23: Kristallographische Daten zur Struktur von $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{CN})_4]$

Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_5\text{Zn}$
Molmasse	$207,57 \text{ g mol}^{-1}$
Dichte (berechnet)	$1,52 \text{ g cm}^{-3}$
(000)	856
Messtemperatur	203(2) K
Kristallgröße	$0,23 \cdot 0,18 \cdot 0,11 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	Farblos
Kristallhabitus	Quader
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$ (MoK_α)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Elementarzelle	
$a = 10,7073(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 15,2124(11) \text{ \AA}$	$\beta = 91,9670(10)^\circ$
$c = 11,1041(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1807,6(2) \text{ \AA}^3$
Z	8
Reflexe für Bestimmung der Elementarzelle	8070
Elementarzellen Bestimmung θ min/max	$2,27^\circ$ bis $28,35^\circ$
θ Bereich für Messung	$2,27^\circ$ bis $28,36^\circ$
Vollständigkeit bis $\theta = 28,36^\circ$	99,8 %
(hkl)-Messbereich	$-14 \leq h \leq 14,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-14 \leq l \leq 14$
Absorptionskoeffizient	$2,666 \text{ mm}^{-1}$
Max./min. Transmission	1,00 / 0,79
R(merged) vor/nach Absorptionskorrektur	0,0735 / 0,0181
Gemessene Reflexe	23546
Unabhängige Reflexe	4514 [$R(\text{int}) = 0,0187$]
Daten/Beschränkungen/Parameter	4118 / 0 / 199
GooF S	0,967
R Indizes [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0158, wR2 = 0,0426$
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0,0186, wR2 = 0,0444$
Maximale Restelektronendichte [e/\AA^3]	$0,336 / -0,292 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 24: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $[\text{Zn(en)}_3][\text{Zn(CN)}_4]$. (eq) ist 1/3 der Spur der orthogonalisierten Tensoren.

	X	Y	z	(eq)
Zn(1)	8027(1)	1704(1)	2671(1)	23(1)
N(1)	7277(1)	352(1)	2676(1)	29(1)
C(1)	6076(1)	360(1)	3283(1)	37(1)
N(2)	6160(1)	1955(1)	3308(1)	29(1)
C(2)	5370(1)	1195(1)	2978(1)	39(1)
N(3)	7488(1)	1918(1)	768(1)	29(1)
C(3)	8635(1)	1936(1)	66(1)	31(1)
N(4)	9770(1)	1368(1)	1838(1)	27(1)
C(4)	9542(1)	1242(1)	536(1)	31(1)
N(5)	8626(1)	3074(1)	2948(1)	34(1)
C(5)	9534(1)	3093(1)	3981(1)	39(1)
N(6)	8883(1)	1610(1)	4498(1)	31(1)
C(6)	9065(1)	2509(1)	4971(1)	41(1)
Zn(11)	2825(1)	4706(1)	2272(1)	27(1)
C(11)	2226(1)	5063(1)	3905(1)	36(1)
N(11)	1919(1)	5184(1)	4865(1)	56(1)
C(12)	2924(1)	5693(1)	1048(1)	33(1)
N(12)	3064(1)	6231(1)	357(1)	52(1)
N(13)	5578(1)	3909(1)	2519(1)	38(1)
C(13)	4595(1)	4201(1)	2434(1)	29(1)
N(14)	1096(1)	3179(1)	1221(1)	46(1)
C(14)	1702(1)	3735(1)	1601(1)	32(1)

Tabelle 25 : Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $[\text{Zn}(\text{en})]_2[\text{Cu}^1_2(\text{CN})_6]$

Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_8\text{CuN}_5\text{Zn}$
Molmasse	$267,07 \text{ g mol}^{-1}$
Dichte (berechnet)	$2,000 \text{ g cm}^{-1}$
(000)	528
Messtemperatur	203(2) K
Kristallgröße	$0,14 \cdot 0,11 \cdot 0,03 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	Cyan
Kristallhabitus	Plate
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$ (MoK $_{\alpha}$)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 $_1$ 2 $_1$ 2
Elementarzelle	
$a = 13,7514(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 7,6762(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 8,4007(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$886,77(5) \text{ \AA}^3$
Z	4
Reflexe für Bestimmung der Elementarzelle	7936
Elementarzellen Bestimmung θ min/max	$2,84^\circ$ bis $30,73^\circ$
θ Bereich für Messung	$2,84^\circ$ bis $39,90^\circ$
Vollständigkeit bis $\theta = 39,90^\circ$	99,7 %
(hkl)-Messbereich	$-24 \leq h \leq 24,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-14 \leq l \leq 15$
Absorptionskoeffizient	$5,052 \text{ mm}^{-1}$
Max./min. Transmission	1,00 / 0,72
R(merged) vor/nach Absorptionskorrektur	0,1003 / 0,0435
Gemessene Reflexe	82644
Unabhängige Reflexe	5459 [$R(\text{int}) = 0,0619$]
Daten / Beschränkungen / Parameter	4390 / 0 / 110
GooF S	1,043
R Indizes [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0320, wR2 = 0,0693$
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0,0477, wR2 = 0,0755$
Extinktionskoeffizient	$0,0032(6)$
Maximale Restelektronendichte [$e/\text{\AA}$]	$0,604 / -0,863 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 26: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $[\text{Zn(en)}]_2[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{CN})_6]$. (eq) ist 1/3 der Spur der orthogonalisierten Tensoren

	X	Y	z	(eq)
Zn(1)	-3338(1)	5234(1)	12376(1)	20(1)
Cu(1)	243(1)	6874(1)	12703(1)	25(1)
C(1)	-3817(2)	1502(3)	11828(3)	35(1)
C(2)	-3166(2)	1440(3)	13263(3)	33(1)
C(3)	-1100(1)	6111(2)	12540(2)	24(1)
C(4)	854(1)	7735(3)	10761(2)	24(1)
C(5)	706(1)	7709(3)	14757(2)	25(1)
N(1)	-3583(2)	3089(3)	10899(2)	32(1)
N(2)	-3239(2)	3125(3)	14110(2)	31(1)
N(3)	-1928(1)	5896(2)	12430(2)	24(1)
N(4)	1198(1)	8227(3)	9595(2)	29(1)
N(5)	980(1)	8297(3)	15935(2)	28(1)

Tabelle 27: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von



(für die Verfeinerung der Struktur wurde Me komplett mit Zn besetzt).

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{CuN}_{10}\text{Zn}_2$
Molmasse	$477,62 \text{ g mol}^{-1}$
Dichte (berechnet)	$1,731 \text{ g cm}^{-3}$
(000)	960
Messtemperatur	203(2) K
Kristallgröße	$0,32 \cdot 0,24 \cdot 0,12 \text{ mm}^3$
Kristallfarbe	farblos
Kristallhabitus	Plättchen
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$ (MoK α)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>
Elementarzelle	
$a = 13,9227(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 7,8480(10) \text{ \AA}$	$\beta = 97,547(9)^\circ$
$c = 16,923(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1833,1(4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Reflexe für Bestimmung der Elementarzelle	8979
Elementarzellen Bestimmung θ min/max	$2,428^\circ$ bis $29,554^\circ$
θ Bereich für Messung	$2,43^\circ$ bis $35,67^\circ$
Vollständigkeit bis $\theta = 39,90^\circ$	98,3 %
(hkl)-Messbereich	$-22 \leq h \leq 22,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-27 \leq l \leq 27$
Absorptionskoeffizient	$3,763 \text{ mm}^{-1}$
Max./min. Transmission	0,6609 / 0,4218
R(merged) vor/nach Absorptionskorrektur	0,2165 / 0,0735
Gemessene Reflexe	61706
Unabhängige Reflexe	8270 [$R(\text{int}) = 0,1064$]
Daten / Beschränkungen / Parameter	5713 / 2 / 209
GooF S	1,029
R Indizes [$2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0717, wR2 = 0,1845$
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0,1045, wR2 = 0,2152$
Extinktionskoeffizient	0,0024(6)
Maximale Restelektronendichte [$e/\text{\AA}^3$]	$3,147 / -2,114 e \text{ \AA}^{-3}$

Tabelle 28: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})][\text{ZnCu}^{\text{I}}(\text{CN})_5]$. (eq) ist 1/3 der Spur der orthogonalisierten Tensoren

	x	Y	z	(eq)
Zn(1)	1440(1)	8737(1)	1996(1)	30(1)
Cu(2)	2945(1)	3752(1)	768(1)	31(1)
Zn(2)	4948(1)	640(1)	-899(1)	45(1)
N(1)	5503(4)	-230(8)	-1887(4)	42(1)
N(2)	4362(4)	2623(9)	-1726(4)	48(1)
N(3)	3683(4)	138(10)	-438(5)	51(2)
N(4)	5428(6)	-1608(11)	-230(6)	65(2)
N(5)	1427(5)	9285(9)	3134(4)	45(1)
N(6)	2697(5)	4742(10)	-1039(4)	51(1)
N(7)	2152(4)	6697(8)	1736(4)	39(1)
N(8)	1935(5)	10578(8)	1382(4)	44(1)
N(9)	101(4)	8335(9)	1481(4)	43(1)
C(1)	1327(6)	9662(11)	3782(4)	50(2)
C(2)	2460(4)	5608(8)	1383(3)	33(1)
C(3)	4314(4)	3421(9)	1193(4)	37(1)
C(4)	2781(4)	4335(8)	-379(4)	35(1)
C(5)	2274(5)	1682(9)	1069(4)	38(1)
C(6)	5448(6)	1133(11)	-2512(5)	49(2)
C(7)	4473(6)	1980(12)	-2541(4)	54(2)
C(8)	3820(8)	-1155(12)	160(7)	64(3)
C(9)	4617(7)	-2368(13)	75(6)	61(2)
N(10)	5920(5)	2237(9)	-212(4)	47(1)
O(1)	3544(9)	7398(15)	-1972(5)	96(3)

7 Literaturverzeichnis

1. S. Eller, P. Schwarz, A. K. Brimah, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies und R. K. Harris, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3232-3240.
2. C. Iwakura und K. Sakamoto, *J. Electrochem.*, **1985**, *132*, 2420-2423.
3. S. Pushpavanam, K. C. Narasimham und K. I. Vasu, *Bull. Electrochem.*, **1988**, *4*, 979-982.
4. O. V. Safonova, G. Delabouglise, B. Chenevier, A. M. Gaskov und M. Labeau, *Mater. Sci. Eng., C*, **2002**, *21*, 105-111.
5. G. Ertl, *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 1258-1266.
6. B. L. Kniep, T. Ressler, A. Rabis, F. Girgsdies, M. Baenitz, F. Steglich und R. Schlögl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *116*, 114-117.
7. G. J. Hutchings und J. C. Vadrine, *Basic principles in applied catalysis*, **2004**, Springer
8. R. Schlögl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1993**, *32*, 381-383.
9. J. M. Thomas und W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. **1996**, Wiley-VCH.
10. J. M. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, *27*, 1673-1691.
11. M. M. Günter, T. Ressler, R. E. Jentoft und B. Bems, *J. Catal.*, **2001**, *203*, 133-149.
12. K. Breuer, J. H. Teles, D. Demuth, H. Hibst, A. Schäfer, S. Brode und H. Domgörgen, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 1497-1502.
13. H. J. Freund, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 444-468.
14. H. Wilmer, M. Kurtz, K. Klementiev, O. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll und M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 4736
15. B. S. Clausen, G. Steffensen, J. Hyldtoft, W. Niemann und H. Topsoe, *Structural and chemical properties of Cu-based methanol catalysts*. Proc. XAFS VI Conf. York, **1990**, CB-20.
16. M. C. Carroll, B. Skrotzki, M. Kurtz, M. Muhler und G. Eggeler, *Scr. Mater.*, **2003**, *49*, 527-532.
17. G. E. Parris und K. Klier, *J. Catal.*, **1986**, *97*, 374-384.
18. M. Saito und K. Murata, *Catalysis Surveys from Asia*, **2004**, *8*, 285-294.
19. M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Kassatkin, J. Urban, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler und R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3815-3817.
20. C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer, C. Hoffmann, H. W. Schmidt, J. D. Grunwaldt, M. Muhler und F. Schüth, *J. Catal.*, **2003**, *216*, 110-119.
21. C. R. A. Catlow und J. M. Thomas, *Trans. R. Soc. Lond. A*, **1992**, *341*, 255-268.
22. J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsoe, H. Topsoe und B. S. Clausen, *J. Catal.*, **2000**, *194*, 452-460.
23. Y. Amenomiya, *Appl. Catal.*, **1987**, *30*, 57.
24. K. M. McGrath, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, D. P. Loker und K. B. Loker, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2004**, *10*, 1063-1080.
25. H. Wendt und M. Götz, *Chem. unserer Zeit*, **1997**, *31*, 301-309.

26. B. Rajesh, K. R. Thampi, A. Scibioh, B. Viswanathan, S. Kaneco und K. Ohta, *Advances in direct methanol fuel cells in Photo/Electrochemistry & Photobiology in the Environment, Energy and Fuel*, **2004**, 91-137.
27. C. Pan, R. He, Q. Li, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, H. A. Hjulmand und A. B. Jensen, *J. Power Sources*, **2005**, *145*, 392-398.
28. I. Böttger, T. Schedel-Niedrig, O. Timpe, R. Gottschall, M. Hävecker, T. Ressler und R. Schlögl, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1870-1876.
29. A. Mastalir, B. Frank, A. Szizybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, M. Niederberger, R. Schomaecker, R. Schloegl und T. Ressler, *J. Catal.*, **2005**, *230*, 464-475.
30. H. Purnama, F. Girgsdies, T. Ressler, J. H. Schattka, R. A. Caruso, R. Schomaecker und R. Schloegl, *Catal. Lett.*, **2004**, *94*, 61-68.
31. H. Purnama, T. Ressler, R. E. Jentoft, H. Soerijanto, R. Schloegl und R. Schomaecker, *Appl. Catal., A*, **2004**, *259*, 83-94.
32. A. Karim, J. Bravo, D. Gorm, T. Conant und A. Datye, *Catal. Today*, **2005**, *110*, 86-91.
33. M. V. Twigg und M. S. Spencer, *Top. Catal.*, **2003**, *22*, 191-203.
34. C.-Z. Yao, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, G.-S. Wu, Y. Cao, W.-L. Dai, H.-Y. He und K.N Fan, *Appl. Catal., A*, **2006**, *297*, 151-158.
35. L. Ma und M. S. Wainwright, *Appl. Catal., A*, **1999**, *187*, 89-98.
36. J. Haid und U. Koss, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, *136*, 399-403.
37. S. Vukojevic, O. Trapp, J.-D. Grunwaldt, C. Kiener und F. Schueth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7978-7981.
38. J. M. Thomas, G. N. Greaves und C. R. A. Catlow, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **1995**, *97*, 1-10.
39. T. Ressler, B. Kniep, I. Kasatkin und R. Schlögl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4704-4707.
40. J. M. Thomas und G. N. Greaves, *Science*, **1994**, *265*, 1675-1676.
41. C. V. Ovesen, B. S. Clausen, H. Topsoe, N.-Y. Topsoe, P. E. H. Nielsen, E. Tornqvist und J. K. Norskov, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1997**, *109*, 121-139.
42. H. Topsoe, *J. Catal.*, **2003**, *216*, 155-164.
43. N.-Y. Topsoe, *Catal. Today*, **2006**, *113*, 58-64.
44. J. M. Thomas und K. I. Zamaraev, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 316-319.
45. W. S. Ning, H. Y. Shen und H. H. Liu, *Appl. Catal., A*, **2001**, *211*, 153-157.
46. R. X. Zhou, T. M. Yu, X. Y. Jiang, F. Chen und X. M. Zheng, *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, *148*, 263-270.
47. B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein und R. Schlögl, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2039-2052.
48. B. L. Kniep, F. Girgsdies und T. Ressler, *J. Catal.*, **2005**, *236*, 34-44.
49. J. L. Li. und T. Inui, *Appl. Catal., A*, **1996**, *137*, 105-117.
50. P. H. Matter und U. S. Ozkan, *J. Catal.*, **2005**, *234*, 463-475.
51. A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. **1995**, Walter de Gruyter.

52. G. Moretti, G. Ferraris, G. Fierro und M. Lo Jacono, *Surf. Interface Anal.*, **2006**, *38*, 224-228.
53. P. Porta, R. Dragone, M. Lo Jacono, G. Minelli und G. Moretti, *Solid State Ionics*, **1989**, *32-33*, 1019-24.
54. G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, P.; F. Cioci und R. Lavecchia, *Appl. Catal., A*, **1996**, *137*, 327-348.
55. M. S. W. Vong, P. A. Sermon und K. Grant, *Catal. Lett.*, **1990**, *4*, 15-24.
56. F. Schueth und D. Demuth, *Chem. Ing. Tech.*, **2006**, *78*, 851-861.
57. M. M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler und R. Schlögl, *Catal. Lett.*, **2001**, *71*, 37-44.
58. P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen und B. S. Clausen, *Science*, **2002**, *295*, 2053-2055.
59. T. M. Yurieva, L. M. Plyasova, V. I. Zaikovskii, T. P. Minyukova, A. Bliet, J. C. van den Heuvel, L. P. Davydova, I. Y. Molina, M. P. Demeshkina, A. A. Khassin und E. D. Batyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 4522-4526.
60. J. Greeley, A. A. Gokhale, J. Kreuser, J. A. Dumesic, H. Topsoe, N. Y. Topsoe und M. Mavrikakis, *J. Catal.*, **2003**, *213*, 63-72.
61. B. S. Clausen, L. Gråbaek und H. Topsøe, *HASYLAB Ann. Rep.*, **1993**, 289-290.
62. F. Schueth, *Chem. unserer Zeit*, **2006**, *40*, 92-103.
63. M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen und M. Muhler, *Catal. Lett.*, **2003**, *86*, 77-80.
64. G. Sankar, J. M. Thomas, D. Waller, J. W. Couves, C. R. A. Catlow und G. N. Greaves. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 7485-7489.
65. J. W. Couves, J. M. Thomas, D. Waller, R. H. Jones, A. J. Dent, G. E. Derbyshire und G. N. Greaves, *Nature*, **1991**, *354*, 465-468.
66. G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer und D. A. Whan, *Appl. Catal., A*, **1986**, *30*, 333.
67. J. R. Jensen, T. Johannessen, S. Wedel und H. Livbjerg, *J. Catal.*, **2003**, *218*, 67-77.
68. Y. L. Zhang, Q. Sun, J. F. Deng, D. Wu und S. Y. Chen, *Appl. Catal., A*, **1997**, *158*, 105.
69. M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K. Fink, B. Meyer und C. Woell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2790-2794.
70. M. Kunat, U. Burghaus und C. Woell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 4962-4967.
71. C. Woell, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**, *16*, 2981-2994.
72. S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow und P. Sherwood, *Top. Catal.*, **2003**, *24*, 161-172.
73. S. T. Bromley, S. A. French, A. A. Sokol, C. R. A. Catlow und P. Sherwood, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 7045-7057.
74. J. Wang, S. Funk und U. Burghaus, *Catal. Lett.*, **2005**, *103*, 219-223.
75. M. S. Spencer, *Catal. Lett.*, **1998**, *50*, 37-40.
76. I. A. Fisher und A. T. Bell, *J. Catal.*, **1997**, *172*, 222-237.
77. J. Yoshihara und C. T. Campbell, *J. Catal.*, **1996**, *161*, 776-782.

78. J. L. Li und T. Inui, *Appl. Catal., A*, **1996**, *139*, 87-96.
79. B. Denise, und R. P. A. Sneeden, *Appl. Catal.*, **1986**, *28*, 235.
80. X. Liu, G. Lu, Z. Yan und J. Beltramini, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, 6518-6530.
81. B.S. Clausen, L. Gråbæk, G. Steffensen, P. L. Hansen und H. Topsøe, *Catal. Lett.*, **1993**, *20*, 23-36.
82. B. S. Clausen, J. Schiotz, L. Grabaek, C. V. Ovesen, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov und H. Topsoe, *Top. Catal.*, **1994**, *1*, 367-376.
83. Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani und J. Nakamura, *Appl. Catal., A*, **2001**, *208*, 163-167.
84. J. Hambrock, M. K. Schroeter, A. Birkner, C. Woell und R. A. Fischer, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4217-4222.
85. M. Kurtz, N. Bauer, C. Büscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. A. Fischer und M. Muhler, *Catal. Lett.*, **2004**, *92*, 49-52.
86. G. Braca, A. M. R. Galletti, N. J. Laniyonu, G. Sbrana, E. Micheli, M. Di Girolamo und M. Marchionna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, *34*, 2358-63.
87. R. J. Gormley, V. U. S. Rao und Y. Soong, *Appl. Catal., A*, **1992**, *87*, 81-101.
88. D. M. Monti, N. W. Cant, D. L. Trimm und M. S. Wainwright, *J. Catal.*, **1986**, *100*, 28-38.
89. D. M. Monti, N. W. Cant, D. L. Trimm und M. S. Wainwright, *J. Catal.*, **1986**, *100*, 17-27.
90. G. J. Millar und C. H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Transaction*, **1991**, *87*, 2785-93.
91. G. J. Millar, C. H. Rochester und K. C. Waugh, *J. Catal.*, **1993**, *142*, 263-73.
92. C. P. Ballard, und A. J. Fanelli, *Sol-gel route for materials synthesis*, in *Chemistry of advanced materials*, **1993**, Blackwell, 1-17.
93. C. J. Brinker und G. W. Scherer, *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. **1990**, Academic Press
94. P. Scardi, M. Leoni und R. Delhez. *J. Appl. Cryst.*, **2004**, *37*, 381-390.
95. D. Louër, J. P. Auffrédic, J. I. Langford, D. Ciosmak und J. C. Niepce. *J. Appl. Cryst.*, **1983**, *16*, 183-191.
96. J. G. M. van Berkum, R. Delhez, T. H. de Keijser und E. J. Mittemeijer. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1996**, *52*, 730-747
97. M. Binnewies, *Chem. unserer Zeit*, **1998**, *32*, 15-21.
98. M. Binnewies und E. Milke, *Thermodynamic Data of Elements and Compounds*. **1999**, Wiley-VCH.
99. S. Locmelis und M. Binnewies. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1578.
100. E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage. **1994**, Walter de Gruyter.
101. R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn und J. B. Bulko. *J. Catal.*, **1979**, *56*, 407.
102. H. Wilmer und O. Hinrichsen. *Catal. Lett.*, **2002**, *82*, 117-122.
103. R. Naumann d'Alnoncourt, M. Kurtz, H. Wilmer, E. Loeffler, V. Hagen, J. Shen und M. Muhler. *J. Catal.*, **2003**, *220*, 249-253.
104. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura und H. Imai. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *272*, 391-398.
105. G. L. Mar, P. Y. Timbrell und R. N. Lamb, *Thin Solid Films*, **1993**, *223*, 341-347.

106. G. L. Mar, P.Y. Timbrell und R. N. Lamb, *Formation of zinc oxide thin films by the thermal decomposition of zinc acetate* in *Springer Proceedings in Physics*, **1993**, 73, 177-192.
107. G. Rahn-Koltermann, D. H. Buss, R. Fuchs und O. G. Glemser. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sc.*, **1991**, 46, 1020-1024.
108. C. Chen, Z. Lou und Q. Chen. *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 430-431.
109. C. Xu, Y. Liu, G. Xu und G. Wang. *Mater. Res. Bull.*, **2002**, 37, 2365-5372.
110. P. S. Bassi und P. C. Kalsi. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1978**, 13, 363-368.
111. B. P. Vesnovskii. *Koordinatsionnaya Khimiya*, **1976**, 2, 3-8.
112. N. J. Carr und A.K. Galwey, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1988**, 84, 1357-13
113. J. Cernak, F. Gerard, C. Kappenstein und J. Chomic. *Monatsh. Chem.*, **2004**, 135, 1081-1088.
114. H. K. Schmidt. *Chem. unserer Zeit*, **2001**, 35, 176-184.
115. H. Reuter. *Adv. Mater.*, **1991**, 3, 568-571.
116. B. Rohe, W.S. Veeman und M. Tausch. *Nanotechnology*, **2006**, 17, 277-282.
117. Y. Guo, W. Meyer-Zaika, M. Muhler, S. Vukojevic and M. Epple. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 23, 4774-4781.
118. B. M. Chadwick und A.G. Sharpe. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1966**, 8, 83-176.
119. S. J. Hibble, S. G. Eversfield, A. R. Cowley und A. M. Chippindale. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 628-630.
120. S. Krocker, R. E. Wasylishen und J. V. Hanna. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1582-1590.
121. O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon und F. J. Di Salvo. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **2003**, 58, 155-158.
122. J. Wang, M. F. Collins und G. P. Johari. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2002**, 65, 180103/1-180103/4.
123. J. Cernak, J. Chomic, C. Kappenstein und M. Dunaj-Jurco. *Z. Kristallogr.*, **1994**, 209, 430-436.
124. J. Cernak, J. Chomic, C. Kappenstein, R. Brahmi und D. Duprez. *Thermochim. Acta*, **1996**, 276, 209-220.
125. J. Cernak, C. Kappenstein, Z. Zak und J. Chomic. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Comm.*, **1996**, 52, 1067-1070.
126. C. Kappenstein, J. Cernak, R. Brahmi, D. Duprez und C. Kappenstein. *Thermochim. Acta*, **1996**, 279, 65-76.
127. J. Cernak, Z. Zak, J. Chomic und C. Kappenstein. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Comm.*, **1998**, 54, 1551-1553.
128. R. Brahmi, C. Kappenstein, J. Cernak und D. Duprez., *Copper-zinc catalysts. Use of new bimetallic precursors and comparison with co-precipitation method*, in *Preparation of Catalysts VII*, **1998**, 403-410.
129. M. Wicholas und T. Wolford. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1975**, 11, 157-159.
130. X.-P. Shen, J.-Z. Zou, B.-L. Li, H.-M. Hu, Z. Xu. *Chin. J. Chem.*, **2002**, 20, 1472-1476.

131. R. J. Williams, A. C. Larson und D. T. Cromer. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1972**, 28, 858-864.
132. A. G. Sharpe. *The chemistry of cyano complexes of the transition metals*. **1976**, Academic Press.
133. D. M. Adams, *Metal-Ligand und Related Vibrations*, **1967**, Edward Arnold Ltd.
134. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 5. ed. **1995**, Georg Thieme.
135. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1978**, John Wiley & Sons.
136. C. Janiak, T. M. Klapötke und H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*. **1999**, Walter de Gruyter.
137. J. O. Hill. *For better thermal analysis and calorimetry*. 3rd Ed. **1991**, International Confederation for Thermal Analysis (ICTA).
138. D. Krug. *Kalorimetrie and Thermische Analyse*, in *Untersuchungsmethoden in der Chemie-Einführung in die moderne Analytik*, **1990**, Thieme Verlag.
139. W. F. Hemminger und H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis*. Bd. 24. **1989**, Springer.
140. W. F. Hemminger und G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*. **1979**, VCH.
141. *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).
142. *NIST Chemistry WebBook*, National Institute of Standards and Technology (NIST).
143. D. L. Bish und J.E. Post. *Modern powder diffraction*. Vol. 20. **1989**, Mineralogical Society of America: Washington DC
144. D. L. Bish und R.C. Reynolds, *Sample preparation for X-ray diffraction*, in *Modern Powder Diffraction*, **1989**, Mineralogical Society of America: Washington DC, 73-100.
145. L. W. Finger, *Synchrotron powder diffraction*, in *Modern Powder Diffraction*, **1989**, Mineralogical Society of America: Washington DC, 309-332.
146. K. D. M. Harris, B. M. Kariuki und M. Tremayne, *Mater. Sci. Forum*, **1998**, 278-281
147. K. D. M. Harris, B. M. Kariuki und R.L. Johnston, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* , **2001**, 356, 469-481..
148. M. Knapp, C. Baetz, H. Ehrenberg und H. Fuess, *J. Synchr. Rad.*, **2004**, 11, 328-334.
149. M. Knapp, V. Joco, C. Baetz, H. H. Brecht, A. Berghaeuser, H. Ehrenberg, H. von Seggern und H. Fuess, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **2004**, 521, 565-570.
150. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, **1994**, Teubner.
151. R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1995**, 51, 33-38.
152. O. Hinrichsen, T. Genger und M. Muhler, *Chem. Ing. Tech.*, **2000**, 72, 94-98.
153. H. Hanika-Heidl, *Systematische Strukturaufklärung an neuen Wirt-Gast-Systemen vom super-Berlinerblau Typ unter Einsatz einer neuen Kristallisationsmethode*, Dissertation, **2002**, Universität Hamburg
154. O. Schwomma, H. Novotny und A. Wittmann, *Monatsh. Chemie*, **1964**, 95, 1538-1543.

155. A. Ciccioli, G. Balducci, G. Gigli, L. Perring, J. J. Kuntz und J. C. Gachon, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **1998**, *102*, 1275-1278.
156. S. V. Meschel und O. J. Kleppa, *Thermochim. Acta*, **1998**, *314*, 205.
157. M. Ito, Y. Murakami, H. Kaji, H. Ohkawauchi, K. Yahikozawa und Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, 1243-1245.
158. M. Rehbein, *Polymere Metallcyanide als Vorstufen für intermetallische Phasen and Mischoxide*, Dissertation, **2001**, Universität Hamburg .
159. Y. Guo, *Synthesis, Characterisation and Catalytic Application of Ru/Sn and Cu/Zn Based Nanocomposites*, Dissertation, **2006**, Universität Duisburg-Essen
160. K. Oelsner, D. Dornig and R. Uhlemann, *Abbauverhalten von komplexen Cyanidverbindungen*, **2001**, Sächsische Landesamt für Umwelt and Geologie.
161. G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, **1975**.
162. J. Cernak und K.A. Abboud, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Comm.*, **2002**, *58*, 167-170.
163. D. Li, D. X. Yang, S. A. Li und W. X. Tang, *Inorg. Chem. Comm.*, **2002**, *5*, 791-795.
164. D. F. Li, S. Gao, L.-M. Zheng, W.-Y. Sun, T.-A. Okamura, N. Ueyama und W.-X. Tang, *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 485-489.
165. R. Weiss, R. Boese, G. Jansen und M. Epple, *Dalton Trans.*, **2006**, 1831-1835.
166. D. Neill, M. J. Riley und C. H. L. Kennard, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Comm.*, **1997**, *53*, 701-703.
167. J. Pickardt und B. Staub, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1995**, *50*, 1517-1520.
168. J. Cernak, I. Potocnak und J. Chomic, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1993**, *39*, 849-861.
169. C. Kappenstein, A. Ouali, M. Guerin, J. Cernak und J. Chomic, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *147*, 189-197.
170. I. V. Kalinina, D. G. Samsonenko, V. A. Nadolinnyi, J. Lipkowski und V. P. Fedin *Izvestiya Akademii Nauk*, **2004**, *53*, 86-91.
171. A. Gotti und R. Prins, *J. Catal.*, **1998**, *178*, 511-519.
172. J. Toyir, P. R. de la Piscina, J. L. G. Fierro und N. Homs, *Appl. Catal., B*, **2001**, *34*, 255-266.
173. J. Toyir, P. R. de la Piscina, J. L. G. Fierro und N. Homs, *Appl. Catal., B*, **2001**, *29*, 207-215.
174. L. K. Templeton, D. H. Templeton, D. Zhang und A. Zalkin, *Acta Crystallogr., Sect. C: Crystl. Struct. Comm.*, **1985**, *41*, 363-365.
175. H. Shibahara, T. Sudo und K. Shimizu, *Bulletin of Kyoto University of Education, Series B: Mathematics and Natural Science*, **1993**, *83*, 85-92.
176. C. Bridle und T. R. Lomer, *Acta Cryst.*, **1965**, *19*, 483-484.
177. S. Kirschner und R. Kiesling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4174-4176.
178. H. Soylyu, *Hacettepe Bulletin of Natural Sciences and Engineering*, **1982**, *11*, 61-73).
179. F. Jian, P. Zhao und Q. Wang, *J. Coord. Chem.*, **2005**, *58*, 1133-1138.
180. A. N. Bryukhanov und B. P. Vesnovskii, *Uchenye Zapiski Gor'kovskogo Gosudarstvennogo Universiteta im. N. I. Lobachevskogo*, **1970**, *105*, 10-16.

181. R. L. Schmid und J. Felsche, *Thermochim. Acta*, **1982**, 59, 105-114.
182. K. P. Pribylov, R. I. Valiullina und R.A. Gorodnicheva, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **1987**, 32, 2198-2200.

Publikationsliste

Publikationen

1. R. Weiss, Y. Guo, and M. Epple, *A straightforward route to copper/zinc nanocomposites: the controlled thermolysis of Zn[Cu(CN)₃]*. Eur. J. Inorg. Chem., **2005**, 15, 3072-3079.
2. R. Weiss, Y. Guo, and M. Epple, *Thermolysis of tetrakis(trimethyltin)hexacyanoruthenate(II): Preparation and characterization of Ru₃Sn₇ and (Ru,Sn)O₂*. J. Mater. Chem., **2005**, 15, 424-429.
3. R. Weiss, Y. Guo, R. Boese and M. Epple, *Synthesis, structural characterization and thermochemical reactivity of tris(ethylenediamine)zinc tetracyanozincate, a precursor for ZnO*. Thermochem. Acta, **2006**, 446, 101-105.
4. R. Weiss, G. Jansen, R. Boese and M. Epple, *Crystal structure and thermochemical reactivity of an unusual copper complex that contains copper in four different coordination geometries*. Dalton Trans., **2006**, 15, 1831-1835.
5. R. Weiss, Y. Guo, S. Vukojevic, L. Khodeir, R. Boese, F. Schüth, M. Muhler and M. Epple, *Catalytic activity of copper oxide/zinc oxide composites prepared by thermolysis of crystallographically defined bimetallic coordination compounds*. Eur. J. Inorg. Chem., **2006**, 9, 1796-1802.
6. R. Weiss, S. Vukojevic, C. Baltes, R. Naumann d'Alnoncourt, M. Muhler and M. Epple, *Copper/zinc L-tartrates: Mixed crystals and thermolysis to a mixture of copper oxide and zinc oxide which is catalytically active in methanol synthesis*. Eur. J. Inorg. Chem., **2006**, 23, 4783-4786
7. B. Rohe, R. Weiss, S. Vukojevic, C. Baltes, M. Muhler, M. Tausch and M. Epple, *CuO/ZnO Nanoparticles in a Matrix of Amorphous Silica as High-Surface Precursors for Methanol Synthesis*, Eur. J. Inorg. Chem., **2007**, 12, 1723-1727

Kurzmitteilungen

1. R. Weiss, R. Boese, G. Jansen und M. Epple, *Ein Cyanokomplex mit Kupfer in vier unterschiedlichen Koordinationsgeometrien*, Z. Anorg. Allg. Chem., **2006**, 632, 2142

Lebenslauf

11.11.2007

von Rainer Weiß

Geburtsdatum 17.08.1975

Eltern Günther Weiß, Beamter, verst. 05.02.2002
Waltraud Weiß, Hausfrau / Floristin

Geschwister Norbert (Kaufmann), Michael (Diplom-Physiker)

Schulische Laufbahn 1982-1986 Grundschule Leihgestern
(heute Wiesengrundschule)
1986-1992 Gesamtschule Großen Linden
(heute „Anne-Frank-Schule“)
1992-1995 Abitur an der Herderschule / Gießen
Leistungskurse Chemie und Mathematik

Zivil/Wehrdienst Zivildienst am Klinikum der Justus-Liebig-Universität Gießen
im Institut für klinische Chemie und Pathobiochemie

Universitäre Laufbahn

Wintersemester 1996/1997 Beginn des Chemiestudiums
an der **Justus-Liebig-Universität-Gießen**

April 1999 Vordiplom im Fach Chemie

Juni 2002-Mai 2003 Diplomarbeit mit dem Thema
Synthese und Charakterisierung neuer Hexacyanocobaltate(III)

Mai 2003 Diplom im Fach Chemie (JLU Gießen)

Feb. 2004 Beginn der Doktorarbeit an der heutigen
Universität Duisburg Essen

13. März 2007 Promotionsprüfung

Danksagungen

Diese Dissertation und die erhaltenen Ergebnisse wären ohne die Unterstützung durch Mitarbeiter der Anorganischen Chemie und die Kooperation mit anderen Forschungsgruppen nicht in dieser Form möglich gewesen.

Mein herzlicher Dank gilt deswegen:

- Prof. Matthias Epple für die Möglichkeit der Promotion und die interessante Fragestellung, die ich im Rahmen des SFB558 bearbeiten durfte.
- Prof. Roland Boese für die Begutachtung von Strukturlösungen sowie seinem Mitarbeiterstab für die Anfertigung von Einkristallstrukturanalysen und Datenbankrecherchen.
- Prof. Ferdi Schüth, Dr. Sascha Vukojevic und Herrn Christian Baltes für katalytische Tests am Multikanalreaktor.
- Prof. Martin Muhler, Dr. Raoul Naumann d'Alnoncourt, Dr. Lamma Khodeir, Herrn Ralf Bergsträßer, Frau Susanne Buse und Dr. Maurits van den Berg vom Lehrstuhl für technische Chemie der RUB Bochum für BET-Messungen, Messungen von spezifischen Kupfer-Oberflächen, Thermolyseexperimente sowie interessante wissenschaftliche Diskussionen.
- Meinem Bruder Dipl. Physiker Michael Weiß für seine Unterstützung
- Prof. G. Jansen für theoretische Rechnungen zu Cyanocupratkomplexen
- Frau Dr. Yanzhi Guo für die gute Zusammenarbeit
- Herrn Dipl. Ing. Smail Boukercha für die Anfertigung von REM-Bildern
- Frau Kerstin Brauner und Veronika Hiltenkamp für die Anfertigung von CHN- und AAS-Analysen
- Herrn Mark Schumann für die Messung von Pulverdiffraktogrammen
- Allen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Mitarbeitern für die angenehme Arbeitsatmosphäre