

**Das Konzept der „nackten“ Ionen
am Beispiel der Reaktion von
Pseudohalogenidionen mit Schwefeldioxid**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

von

Dipl. Chem. Oliver Blecher

aus Wuppertal

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2001

Referent: Priv.-Doz. Dr. Andreas Kornath

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Minkwitz

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1997 bis Februar 2001 im Lehrbereich der Anorganischen Chemie, Fachbereich Chemie, an der Universität Dortmund angefertigt.

Mein besonderer Dank gebührt

- Herrn Priv.-Doz. Dr. Andreas Kornath für die interessante Themenstellung und konstruktive Unterstützung dieser Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Rolf Minkwitz für die Übernahme des Korreferats und für die Vermittlung von vielen wertvollen Tips und Arbeitstechniken,
- Herrn Priv.-Doz. Dr. Ralf Ludwig für die Anfertigung von quantenmechanischen Berechnungen und seine Diskussionsbereitschaft,
- den aktiven und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für die kollegiale Zusammenarbeit,
- Frau Wilga Buß für die Aufnahme zahlreicher Raman-Spektren, die Berechnung von Kristallstrukturen, sowie ihre stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung,
- Herrn Dr. Michael Berkei und Herrn Dr. Frank Neikes für die Durchführung und Berechnung von Röntgenstrukturanalysen,
- Frau Dr. Claudia Berkei geb. Hirsch für die Einarbeitung in die Arbeitstechniken der NMR-Spektroskopie,
- Herrn Dipl. Chem. Frank Neumann für das Überlassen von Proben der höheren Tetramethylpnikogenoniumsalze und seine Unterstützung beim Messen von NMR-Spektren,
- Herrn Dipl. Chem. Alexander Kaufmann für die Hilfe bei der Aufnahme von UV-VIS Spektren,
- Frau Dipl. Chem. Beate Cwynar, Herrn Priv.-Doz. Dr. Burkhard Costisella und Herrn Fari Ardjmandian für ihre Bemühungen in der NMR-Spektroskopie,
- meinem Wahlpraktikanten Herrn Lothar Gröschel, dessen Mitarbeit und Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat,
- Herrn Dr. Reiner Große für die Messung von Festkörper-MAS-NMR Spektren,
- Frau Charlotte Zweig für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen,
- Frau Alexandra Klauke für die Aufnahme von DTA-Messungen,
- Frau Annette Schlächter für die Durchführung von Tieftemperatur-DSC-Messungen,

- Herrn Dipl.-Math. Michael Maß für die Berechnung der Regressionsebene in der Kristallstruktur des $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$.
- den Mitarbeitern der Werkstätten für die Anfertigung der benötigten Geräte,
- meinen Freunden, Herrn Dipl.-Ing. Raimund Czech und Herrn Dipl.-Ing. Andreas Wolf für das entgegengebrachte Verständnis,
- meinen Eltern für ihre stete persönliche und finanzielle Unterstützung, die mir ein Studium und damit diese Arbeit ermöglicht hat.

Hiermit erkläre ich, daß ich alle für die Anfertigung dieser Arbeit benötigten Hilfsmittel und Literaturstellen angegeben habe.

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	5
3. Darstellung von Tetramethylammoniumcyanid	8
3.1 Einleitung	8
3.2 Bildung und Stabilität	10
3.3 Schwingungsspektren	10
3.4 NMR-Spektren	12
3.5 Kristallstruktur	13
3.6 Phasenumwandlung	17
4. Darstellung von Tetramethylammoniumcyansulfit	19
4.1 Bildung und Stabilität	19
4.2 Schwingungsspektren	19
4.3 NMR-Spektren	23
4.4 Ab initio Berechnungen	24
5. Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit	28
5.1 Charakterisierung der Zersetzungsprodukte	28
5.2 Reaktionsweg	28
5.3 Darstellung von Tetramethylammoniumhydrogensulfat SO ₂ -Addukt	29
5.3.1 <i>Bildung und Stabilität</i>	29
5.3.2 <i>Schwingungsspektren</i>	29
5.3.3 <i>Kristallstruktur</i>	32
5.4 Darstellung von Tetramethylammoniumdisulfat SO ₂ -Addukt	35
5.4.1 <i>Bildung und Stabilität</i>	35
5.4.2 <i>Schwingungsspektren</i>	35
5.4.3 <i>Kristallstruktur</i>	38
6. Darstellung von Tetramethylammoniumcyanat SO₂-Addukt	42
6.1 Bildung und Stabilität	42
6.2 Schwingungsspektren	42
6.3 NMR-Spektren	46
6.4 Ab initio Berechnungen	46

7. Kristallstruktur von Tetramethylammoniumthiocyanat	49
7.1 Darstellung und Charakterisierung	49
7.2 Kristallstruktur	50
8. Darstellung von Tetramethylammoniumthiocyanat SO₂-Addukt	54
8.1 Bildung und Stabilität	54
8.2 Schwingungsspektren	54
8.3 NMR-Spektren	58
8.4 Ab initio Berechnungen	58
8.5 Kristallstruktur	60
9. Darstellung von Tetramethylammoniumazidsulfit.....	64
9.1 Bildung und Stabilität	64
9.2 Schwingungsspektren	64
9.3 NMR-Spektren	67
9.4 Ab initio Berechnungen	68
9.5 Kristallstruktur	71
10. Darstellung von Tetramethylammoniumbromid-Brom-SO₂-Addukt	75
10.1 Bildung und Stabilität	75
10.2 Ramanspektrum	75
10.3 Kristallstruktur	77
11. Darstellungsversuche von Tetramethylammoniumhydrid	86
11.1 Einleitung	86
11.2 Darstellungsversuche	87
12. Schwingungsspektren der Tetramethylpnikogenoniumionen	90
12.1 Einleitung.....	90
12.2 Ab initio Berechnungen	90
12.3 Schwingungsspektren	92
12.3.1 Schwingungen der Rasse A ₁	97
12.3.2 Schwingungen der Rasse A ₂	98
12.3.3 Schwingungen der Rasse E.....	98
12.3.4 Schwingungen der Rasse F ₁	99
12.3.5 Schwingungen der Rasse F ₂	99
12.3.6 Obertöne und Kombinationstöne	100
12.4 UV-VIS-Spektren	101

13. Zusammenfassung.....	103
14. Experimentelles	106
14.1 Apparaturen und Meßmethoden	106
14.1.1 Vakuumapparaturen	106
14.1.2 Schwingungsspektren.....	106
14.1.3 NMR-Spektren.....	106
14.1.4 DSC und DTA Messungen	107
14.1.5 Ab initio Berechnungen.....	107
14.1.6 Einkristallröntgenstrukturanalysen	108
14.1.6.1 Tetramethylammoniumcyanid.....	108
14.1.6.2 Tetramethylammoniumhydrogensulfat SO ₂ -Addukt.....	110
14.1.6.3 Tetramethylammoniumdisulfat SO ₂ -Addukt.....	112
14.1.6.4 Tetramethylammoniumthiocyanat.....	114
14.1.6.5 Tetramethylammoniumthiocyanat SO ₂ -Addukt.....	115
14.1.6.6 Tetramethylammoniumazidsulfit.....	116
14.1.6.7 Tetramethylammoniumbromid-Brom-SO ₂ -Addukt	118
14.2 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	119
14.3 Arbeitsvorschriften	120
14.3.1 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanid.....	120
14.3.2 Darstellung von Tetramethylammoniumcyansulfit	120
14.3.3 Darstellung von Tetramethylammoniumhydrogensulfat SO ₂ -Addukt.....	121
14.3.4 Darstellung von Tetramethylammoniumdisulfat SO ₂ -Addukt.....	121
14.3.5 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanat SO ₂ -Addukt	121
14.3.6 Darstellung von Tetramethylammoniumthiocyanat und Tetramethylammoniumthiocyanat SO ₂ -Addukt.....	122
14.3.7 Darstellung von Tetramethylammoniumazid und Tetramethylammoniumazidsulfit.....	122
14.3.8 Darstellung von Tetramethylammoniumbromid-Brom- SO ₂ -Addukt.....	123
14.4 Verwendete Geräte.....	124
15. Literaturverzeichnis	125

Anhang	133
Verzeichnis der Abbildungen.....	133
Verzeichnis der Tabellen	136
Verzeichnis der eigenen Veröffentlichungen.....	139
Verzeichnis der CSD / CCDC Nummern der beschriebenen Kristallstrukturen	140
Berechnung der Regressionsebene im Tetramethylammoniumbromid- Brom-SO ₂ -Addukt	141
Lebenslauf.....	144

1. Einleitung

Mit großem Interesse wird in den letzten Jahren in der Literatur die Realisierung von sogenannten „nackten“ Ionen diskutiert. Damit sind vorwiegend Anionen gemeint, die keinerlei Wechselwirkungen eingehen. Dieses ist nur in der extrem verdünnten Gasphase, nicht aber in chemischer Umgebung möglich. Eine Übertragung dieses Begriffs auf kondensierte Phasen implementiert eine möglichst starke Annäherung an das nicht erreichbare Ideal [1]. Durch die Wahl eines besonders ungünstigen Größenverhältnisses zwischen Kation und Anion sollen deren Wechselwirkungen möglichst stark begrenzt werden. Das ist zum Beispiel beim Tetramethylammoniumfluorid der Fall, das als „nacktes Fluorid“ zum Namensgeber dieser Klassifizierung geworden ist [1-4]. Auch Cäsiumfluorid weist einen großen Unterschied in den Radien der beteiligten Ionen auf (Cs^+ 167 pm, F^- 133 pm [24]). Damit ist eine niedrige Gitterenergie verbunden [5], die letztendlich Ursache für die hohe Reaktivität ist („Cäsium-Effekt“) [2].

Wenn das Größenverhältnis zwischen Kation und Anion die Reaktivität bestimmt, sollte sie noch weiter steigen, wenn man ein größeres Kation wählt. Das konnte für das Tetramethylammoniumion mit einem Radius von ca. 274 pm [6] bestätigt werden. Mit Fluorid als Gegenion ist die Synthese neuer Salze möglich, die bisher auf keinem anderen Weg zugänglich sind [7-14]. Diese Forschungen gehen im wesentlichen auf K. O. Christe zurück, der 1990 erstmals eine Methode entwickelt hat, Tetramethylammoniumfluorid unzersetzt zu trocknen [1].

Versuche, zu noch größeren Kationen überzugehen führten zur Synthese von Hexakis(dimethylamino)diphosphazaniumfluorid [15], N,N,N-Trimethyl-1-adamantylammoniumfluorid [16], 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumfluorid (PIPF), 1-Methylurotropiniumfluorid [17,18] und Tetramethylphosphoniumfluorid [19]. Zum Teil sind diese Salze noch relativ wenig untersucht, doch für einige von ihnen ist eine hohe Reaktivität bereits erwiesen. In gewissen Fällen wird die Reaktivität aber durch die Bildung von H-F Brücken vermindert, die den „Cäsium-Effekt“ der großen Kationen wieder aufheben können.

Um die Reaktivität zu bestimmen, ist die Durchführung von aussagekräftigen Reaktionen erforderlich. Entscheidend ist dabei die Fluoridionenaffinität der Ausgangsverbindungen. In Abb. 1.1 sind die Fluoridionenaffinitäten einiger Lewissäuren beispielhaft aufgeführt [19]. In bislang bekannten Reaktionen hat sich gezeigt, daß von Molekülen mit einer Fluoridionenaffinität von mehr als ca. 40 kcal/mol die entsprechenden Anionen bekannt sind.

In einem Bereich von ca. 20 bis 40 kcal/mol können keine zuverlässigen Vorhersagen getroffen werden und für Moleküle mit einer Fluoridionenaffinität unterhalb von 20 kcal/mol sind keine isolierbaren Salze mit entsprechenden Anionen zu erwarten.

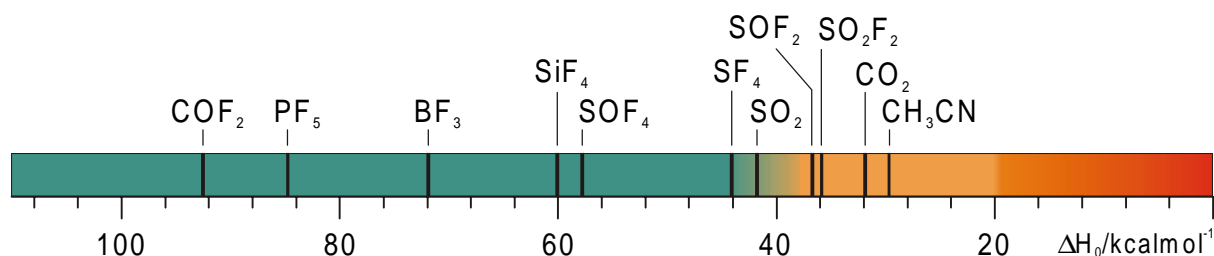


Abbildung 1.1: Fluoridionenaffinität in der Gasphase

Als Testsubstanz zur Bestimmung der Reaktivität hat sich das Schwefeldioxid bewährt. Mit Fluoriden reagiert es gemäß Gl. (1.1) zum Fluorsulfit.



Dabei sind die Reaktionen mit den Fluoriden von Rubidium, Cäsium und Tetramethylammonium quantitativ, während Kaliumfluorid nur zu einem 85%-igen Umsatz führt [20]. Erst nach Thermolyse des Salzes und erneuter Umsetzung ist die Reaktion auch hier quantitativ. Die Begründung dafür liegt in der Bildung eines stark aktivierten, feinverteilten Kaliumfluorids bei der Pyrolyse des entstandenen Fluorsulfits. Die Reaktion mit Natriumfluorid ergibt einen Umsatz von 50%. Bei Verwendung von Lithiumfluorid findet hingegen keine Reaktion statt. Die Bindung des Fluorids an SO₂ ist reversibel und die Umkehrung von Gl. (1.1) wird zur Herstellung von aktivierten Metallfluoriden genutzt [20,21]. Findet diese Pyrolyse bei Drücken von mehr als 200 hPa statt, kommt es zu Zersetzungsreaktionen anderer Art [21].

Der erfolgreiche Einsatz von „nacktem“ Fluorid in der Synthese neuer Verbindungen wirft die Frage auf, ob der beschriebene Effekt auf Fluoride beschränkt ist. Einige Autoren berichten über Salze mit als „nackt“ bezeichneten Ionen, wobei selbst so große Ionen wie SF₅⁻ genannt werden [22,23]. In diesem Fall muß das Kation (Cs⁺ · (18-krone-6)₂) entsprechend voluminös sein, um Auswirkungen durch den „Cäsium-Effekt“ beobachten zu können. Allgemein sind

Salze mit großen Kationen für die Synthese besonders geeignet, auch wenn der Grund häufig nicht in einer gesteigerten Reaktivität liegt, sondern auf besseren Kristallisationseigenschaften beruht. Bisher gibt es keine Studien, die eine erhöhte Reaktivität von anderen „nackten“ Ionen als Fluorid belegen.

Es ist zu erwarten, daß die Folgen des „Cäsium-Effekts“ am besten bei kleinen Anionen zu beobachten sind. Zu den kleinsten einfach geladenen Anionen zählen die Halogenide und das Cyanid.

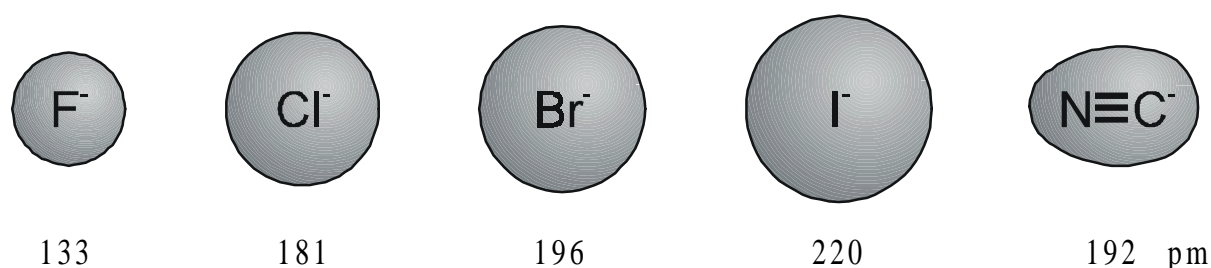
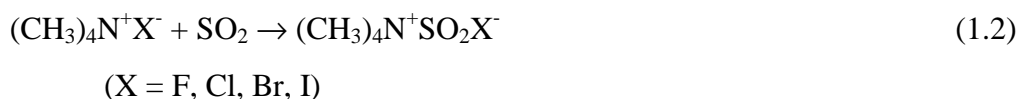


Abbildung 1.2: Größenvergleich zwischen den Halogenidionen und dem Cyanidion. Die Ionenradien sind in pm angegeben [19,24,25].

Die Alkalimetallsalze der höheren Halogenide lösen sich in Schwefeldioxid auf [26,27]. Aus der starken Farbigkeit der Lösungen wurde schon im Jahre 1899 durch Walden auf die Bildung von Charge-Transfer-Verbindungen geschlossen [28,29]. Tetramethylammoniumhalogenide sind besonders gut in SO_2 löslich und daher geeignete Edukte für Untersuchungen der sich bildenden Komplexe. Die hohe Löslichkeit wird den geringen Gitterenergien der Tetramethylammoniumhalogenide zugeschrieben [30]. Neben der Bildung von Solvaten mit mehr als einem Schwefeldioxid pro Anion [31] entstehen vor allem Addukte mit einem SO_2 -Molekül (Gl. 1.2):



In der Reihe der Halogensulfite wird mit abnehmendem Radius des Halogenidions die Bindung zwischen Halogenid und SO_2 stärker. Im SO_2F^- war die Länge der S-F Bindung lange Zeit Gegenstand von Diskussionen. In verschiedenen Kristallstrukturen wurden Bindungslängen von 151.6 bis 159.8 pm gemessen [32,33]. Theoretische Berechnungen

wiesen aber darauf hin, daß ein Wert von 170 pm besser der Wirklichkeit entspricht [34]. Eine darauf hin vorgenommene erneute Untersuchung an verschiedenen Fluorsulfiten ergab, daß in den Anionen in allen Fällen die Fluor- und Sauerstofflagen fehlgeordnet sind, was zu der Messung von zu kleinen S-F Bindungslängen führt [35]. Eine Extrapolation der Bindungslängen ergab, daß die S-F Bindung in Fluorsulfiten eine Länge von 170 pm erreichen kann. Damit ist diese Bindung nur wenig länger als eine reguläre S-F Einfachbindung [36]. Dagegen ist die S-I Bindung im SO_2I^- mit einer Länge von 325.1 pm [37], d. h. 19% unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien, so lang, daß man nur von einer sekundären Bindung sprechen kann [38].

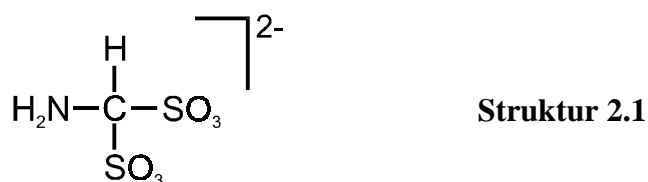
Auf der Grundlage bisheriger Untersuchungen ist festzustellen, daß das Konzept der „nackten“ Ionen nur für das Fluorid gesichert zutrifft. Bereits für die etwas größeren Anionen Chlorid und Cyanid fehlen vergleichende Untersuchungen, welche im Rahmen dieser Arbeit an einer Reihe von Pseudohalogeniden durchgeführt werden sollen.

2. Problemstellung

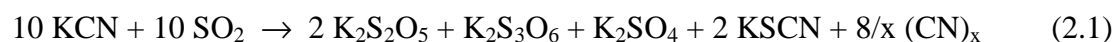
Wenn die Halogenidionen mit SO_2 Verbindungen eingehen, deren Stabilität sich im wesentlichen nach der Größe des Anions richtet, sollten auch andere kleine Ionen vergleichbar reagieren. Die Pseudohalogenidionen bieten sich aufgrund ihres ähnlichen Reaktionsverhaltens zur Untersuchung an. Das Cyanid als ihr kleinstes Mitglied besitzt eine Größe, die zwischen der des Chlorid- und Bromidions liegt.

Vor mehr als einem halben Jahrhundert postulierten Jander und Grüttner auf der Basis von elektrochemischen Messungen die Existenz von Cyansulfinsäure in SO_2/HCN Gemischen [39]. Später wurde $\text{NC}\text{SO}_2\text{H}$ als kurzlebiges Intermediat in der Lactoperoxidase-katalysierten Oxidation von Thiocyanat vermutet [40,41]. Seitdem ist die Existenz von freier Cyansulfinsäure durch keine anderen Methoden belegt worden.

Salze der Cyansulfinsäure sind erstmals 1879 von Etard erwähnt worden [42]. Er erhielt ein kristallines Produkt beim Durchleiten von Schwefeldioxid durch eine wäßrige Lösung von Kaliumcyanid. Später wurde vermutet, daß es sich dabei um ein Aminomethanbissulfatsalz gehandelt hat (Struktur 2.1) [43].



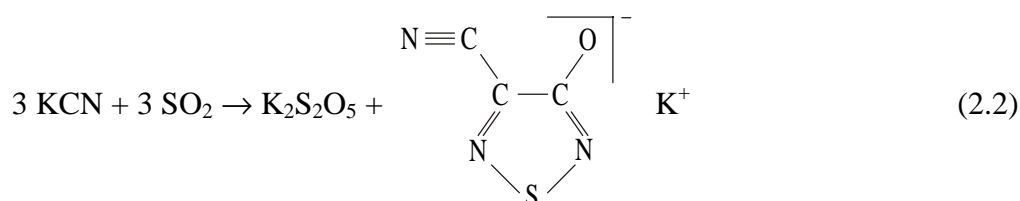
Seel und Müller untersuchten 1955 die Reaktion zwischen KCN und SO_2 erneut und zeigten, daß der Niederschlag in HCN Lösung bei 0°C aus $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ besteht [44]. Außerdem ließen sie KCN/SO_2 Gemische bei niedrigen Temperaturen reagieren und fanden ein farbloses 1:1 Addukt, das sich oberhalb von -25°C zersetzt und das sie als Cyansulfit bezeichneten. Aus den Zersetzungsprodukten schlossen sie auf eine Gesamtreaktion nach Gl. (2.1).



Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen berichteten Ross und Smith 1964, daß KCN und SO_2 in Abwesenheit von Hydroxylgruppen-haltigen Lösungsmitteln nach Gl. (2.2) zu Kalium 3-cyan-hydroxy-1,2,5-thiadiazolat reagieren [45]. Der Heterozyklus konnte durch Infrarot-Spektroskopie und Abbaureaktionen charakterisiert werden. Darüber hinaus lieferte eine

2 Problemstellung

unabhängige Synthese aus Isonitrosocyanacetamid und Schwefeldichlorid das gleiche Produkt.

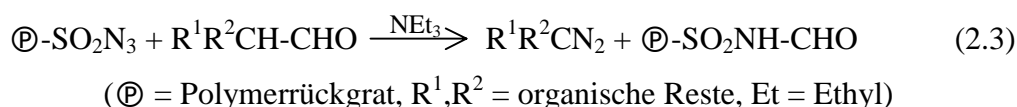


Eller und Kubas entdeckten, daß SO_2I^- Salze durch große organische Kationen wie $[\text{PPh}_3\text{Bz}]^+$ (Ph = Phenyl, Bz = Benzyl) und $[\text{K}(18\text{-krone-6})]^+$ stabilisiert werden, doch es gelang nicht, auf gleiche Weise definierte und isolierbare SO_2CN^- Salze zu erhalten [37]. Weitere Versuche zur Isolierung von Cyansulfitsalzen sind in der Literatur nicht bekannt.

Im Vergleich zum Cyanid sind die Reaktionen von anderen Pseudohalogeniden mit SO_2 wenig untersucht. Zum Cyanatsulfit $\text{O}_2\text{S-OCN}^-$ sind keine Untersuchungen bekannt. Das dazu isomere Cyansulfat $\text{O}_3\text{S-CN}^-$ wurde als kurzlebiges Zwischenprodukt in der Lactoperoxidase-katalysierten Oxidation von Thiocyanat angenommen [41]. Es existiert lediglich eine semiempirische Berechnung der Bildungsenthalpie des Ions und der Deprotonierungsenthalpie der zugehörigen Säure [46].

Nach Untersuchungen zur Stabilität von Thiocyanaten in SO_2 zeigen deren Lösungen auch bei Raumtemperatur keine Zersetzung [31,47-49]. Bisher wurden Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmessungen von Thiocyanaten in SO_2 durchgeführt [28,50], sowie thermodynamische und schwingungsspektroskopische Daten erhalten [51-53]. Dabei wurde schon 1902 von Fox die Existenz eines $\text{K}[\text{CNS} \cdot \text{SO}_2]$ postuliert [50]. Santos et al. bestimmten 1987 die Verschiebung der Schwingungsfrequenzen im Ramanspektrum bei der Bildung dieses Komplexes [53].

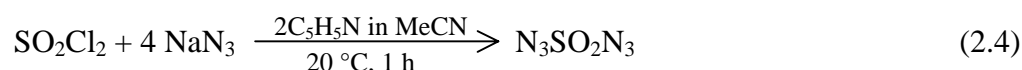
Eine polymer gebundene Form des SO_2N_3^- wurde als Reagenz in der entformylierenden Diazogruppen-Übertragung und der Diazo-cyclopolyen-Synthese beschrieben [54] (Gl. 2.3).



Es wird durch Behandlung des Ionenaustauschers Amberlite mit heißer Chlorsulfonsäure und anschließendem Chlor-Azid-Austausch mit einer Natriumazidlösung hergestellt und besitzt eine beachtliche thermische Stabilität [55].

2 Problemstellung

Einige Pseudohalogenide der Schwefelsäure sind in der Literatur erwähnt. Das stabilste ist Sulfuryldiisocyanat $\text{SO}_2(\text{NCO})_2$, das aus Chlorsulfonylisocyanat und Silbercyanat zugänglich ist und bis oberhalb des Siedepunktes bei $139\text{ }^\circ\text{C}$ beständig ist [56]. Deutlich instabiler ist das Sulfurylazid $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$, das sich nicht mehr lösungsmittelfrei darstellen läßt. Es wird aus Sulfurylchlorid und Natriumazid mit Pyridinkatalyse nach Gl. (2.4) hergestellt [57].



Sulfurylthiocyanat ist noch instabiler und zerfällt in etherischer Lösung bereits bei Raumtemperatur in SO_2 und Dirhodan, das im weiteren Reaktionsverlauf polymerisiert. Dargestellt wird es ähnlich wie Sulfurylazid aus Sulfurylchlorid und Silberthiocyanat [58].

Diese Substanzen sind verhältnismäßig wenig charakterisiert, nur vom $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$ wurde ein IR-Spektrum gemessen [57]. Die Identität der Verbindungen wurde nur durch ihre Reaktionen festgestellt. Ein Sulfurylcyanid ist nicht bekannt.

Zur Reaktion von Trihalogenidionen mit Schwefeldioxid ist nur eine Messung der elektrochemischen Potentiale an der Iodid/Triiodid-Elektrode in SO_2 bekannt, die belegt, daß Triiodidionen mit Schwefeldioxid keine Komplexe bilden [59].

3. Darstellung von Tetramethylammoniumcyanid [60]

3.1 Einleitung

Von vielen ionisch aufgebauten Cyaniden, insbesondere von den Alkalimetallcyaniden MCN ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$), ist bekannt, daß die Cyanidionen in den Hochtemperaturmodifikationen fehlgeordnet sind [61,62]. Zur Erklärung wurden sowohl eine Orientierungsfehlordnung in allen drei Raumrichtungen, als auch eine Rotation der Cyanidionen auf ihren Gitterplätzen herangezogen [63]. Eine Abkühlung der Kristalle gibt näheren Aufschluß über dieses Phänomen. Beim Unterschreiten einer Grenztemperatur reduziert sich die Fehlordnung. Die Cyanidionen liegen parallel zueinander vor, aber die Richtung der Anordnung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen bleibt statistisch ungeordnet [61,63]. Natrium- und Kaliumcyanid zeigen bei weiterer Abkühlung einen zusätzlichen Phasenübergang. Die Cyanidionen liegen unterhalb der Umwandlungstemperatur im antiferroelektrischen Sinn angeordnet vor [63]. Für Rubidiumcyanid wurde ein analoges Verhalten diskutiert, konnte aber bisher noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden [64].

Dieses Verhalten der Alkalimetallcyanide wurde neben anderen Nachweismethoden durch röntgenographische Untersuchungen an Kristallen belegt, die in Tab. 3.1 kurz zusammengefaßt sind.

Zur Darstellung des Tetramethylammoniumcyansulfits $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$ [65] war eine genaue Charakterisierung der Ausgangsverbindung Tetramethylammoniumcyanid erforderlich. Da nur die Darstellungsweise in der Literatur bekannt ist [66,67], war es interessant, durch Bestimmung der Kristallstruktur und kalorimetrische Messungen einen Vergleich zu den Alkalimetallcyaniden ziehen zu können.

Tabelle 3.1: Kristallstrukturen und Phasenübergänge der Alkalimetalcyanide.

Substanz	Temperatur	Ordnung der Cyanidionen	Kristallsystem
LiCN	293 K	asymmetrisch geordnet ^{a)}	orthorhombisch, Pmcn
NaCN	>288 K	3-dimensional fehlgeordnet ^{b)} ^{c)}	pseudokubisch
	172-288 K	1-dimensional fehlgeordnet	orthorhombisch, Immm
	<172 K	geordnet	orthorhombisch, Pmmn
KCN	>168 K	3-dimensional fehlgeordnet ^{b)} ^{c)} ^{d)}	pseudokubisch, Fm3m
	83-168 K	1-dimensional fehlgeordnet	orthorhombisch, Immm
	<83 K	geordnet	orthorhombisch, Pmmn
RbCN	>132 K	3-dimensional fehlgeordnet ^{b)} ^{c)} ^{e)}	orthorhombisch, Pmmn
	<132 K	“antiferroelektrisch” geordnet	pseudomonoklin, Aa
CsCN	>193 K	3-dimensional fehlgeordnet ^{b)} ^{c)}	pseudokubisch
	<193 K	geordnet	rhomboedrisch, R-3m
NH₄CN	193-308 K	Libration der CN ⁻ , wird unter 228 K eingefroren ^{f)}	tetragonal, P4/mcm

^{a)} aus Ref. [68]^{b)} aus Ref. [61]^{c)} aus Ref. [62]^{d)} aus Ref. [69]^{e)} aus Ref. [64]^{f)} aus Ref. [70]

3.2 Bildung und Stabilität

Tetramethylammoniumcyanid wird durch Einleiten von gasförmigem Cyanwasserstoff in wässrige Tetramethylammoniumhydroxidlösung (25 %ig) nach Gl. (3.1) dargestellt [66,67].



Tetramethylammoniumcyanid bildet nach Umkristallisieren aus wasserfreiem Isopropanol farblose, hygroskopische Kristalle, die im Vakuum von Resten des Lösungsmittels befreit werden können. Die Kristalle sind bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar und zersetzen sich laut DTA bei 191 °C. Von Weller und Dehnicke wird der Schmelzpunkt unter Zersetzung mit 236 °C angegeben [67].

3.3 Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanspektren von Tetramethylammoniumcyanid sind in Abb. 3.1 und Tab. 3.2 aufgeführt. Die Schwingungsfrequenzen des Tetramethylammoniumkations lassen sich zwanglos durch Vergleich mit anderen Tetramethylammoniumsalzen zuordnen [1,6,71].

Als einzige Anionenschwingung tritt $\nu \text{C}\equiv\text{N}$ bei 2054 cm^{-1} im IR- bzw. bei 2056 cm^{-1} im Ramanspektrum auf. Dies ist ein für Cyanide typischer Wert, dessen niedrige Frequenzlage zeigt, daß es sich um eine ionische Verbindung handelt. Dabei ist ein Absinken der Schwingungsfrequenz mit steigendem Kationenradius zu beobachten: NaCN: 2085 cm^{-1} [25], KCN: 2076 cm^{-1} [25], RbCN: 2071 cm^{-1} [61], CsCN: 2066 cm^{-1} [61]. In kovalenten Cyaniden werden signifikant höhere Schwingungsfrequenzen beobachtet: HCN: 2097 cm^{-1} [72], ClCN: 2206 cm^{-1} [72].

Im Ramanspektrum lassen sich zusätzlich zu der sehr intensiven $\text{C}\equiv\text{N}$ Schwingung Isotopomere beobachten. Neben $\nu \text{}^{12}\text{C}\equiv\text{N}$ bei 2056 cm^{-1} tritt $\nu \text{}^{13}\text{C}\equiv\text{N}$ bei 2014 cm^{-1} auf. Das beobachtete Intensitätsverhältnis entspricht näherungsweise dem natürlichen Vorkommen der beiden Isotope. Das Verhältnis $\nu \text{}^{12}\text{C}\equiv\text{N}/\nu \text{}^{13}\text{C}\equiv\text{N}$ beträgt 1.0209. Zum Vergleich betragen die Schwingungsfrequenzen im CsCN $\nu \text{}^{12}\text{C}\equiv\text{N} = 2066 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu \text{}^{13}\text{C}\equiv\text{N} = 2021 \text{ cm}^{-1}$ [61]. Das Verhältnis $\nu \text{}^{12}\text{C}\equiv\text{N}/\nu \text{}^{13}\text{C}\equiv\text{N}$ beträgt dort in exakter Übereinstimmung 1.0209. Eine $\nu \text{C}\equiv\text{}^{15}\text{N}$ Schwingung wird nur extrem schwach bei 2025 cm^{-1} beobachtet. Dies spiegelt das natürliche

3 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanid

Isotopenverhältnis wieder. Das Verhältnis $\nu \text{C}\equiv^{14}\text{N}/\nu \text{C}\equiv^{15}\text{N}$ beträgt 1.0153 im Vergleich zu 1.0157 bei Cäsiumcyanid [61].

Tabelle 3.2: Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.

IR	Raman	Zuordnungsvorschlag		
		Kation	Anion	
3029 (w)	3031 (75)	νCH_3		
	2955 (43)	$2 \cdot \delta_{\text{as}} \text{CH}_3$		
	2881 (9)	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3 + \delta_{\text{s}} \text{CH}_3$		
	2794 (5)	$2 \cdot \delta_{\text{s}} \text{CH}_3$		
2054 (vw)	2056 (100)		$\nu \text{ }^{12}\text{C}\equiv^{14}\text{N}$	
	2025 (0)		$\nu \text{ }^{12}\text{C}\equiv^{15}\text{N}$	
	2014 (1)		$\nu \text{ }^{13}\text{C}\equiv^{14}\text{N}$	
1651 (w)	} 483 (22)	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$		
1492 (vs)			} 480 (22)	
			} 459 (7)	
1408 (w)	} 407 (6)	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$		
1401 (w)				
1279 (vw)	} 285 (5)	$\text{CH}_3 \text{ rock}$		
	} 192 (1)			
	} 184 (2)			
1003 (w)	} 951 (22)	$\nu_{\text{as}} \text{C}_4\text{N}$		
960 (m)		761 (19)	$\nu_{\text{s}} \text{C}_4\text{N}$	
953 (s)	} 389 (3)	$\delta_{\text{as}} \text{C}_4\text{N}$		
460 (w)		} 376 (2)	$\delta_{\text{s}} \text{C}_4\text{N}$	

s = stark, m = mittel, w = schwach, vs = sehr stark, vw = sehr schwach

3 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanid

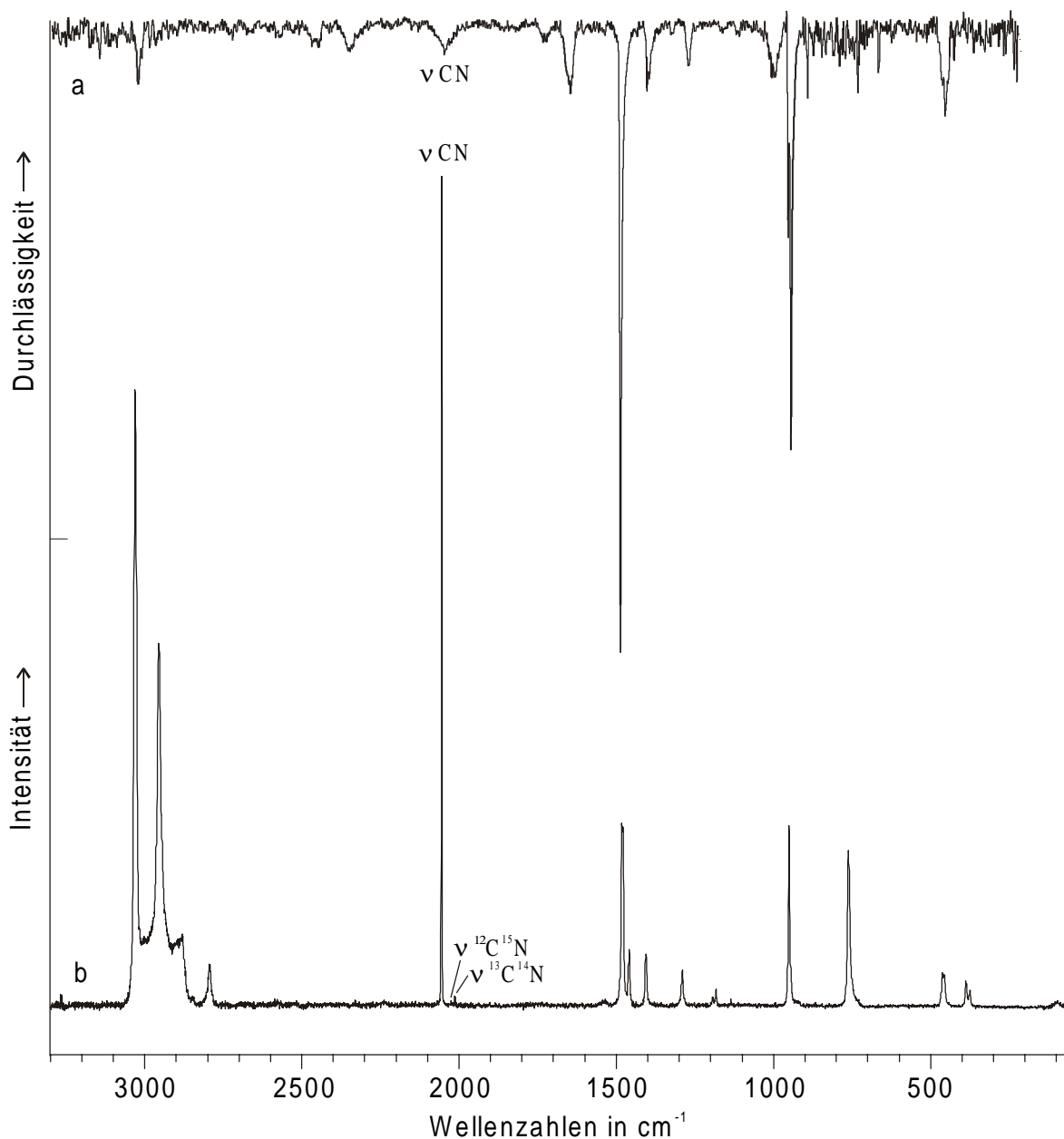


Abbildung 3.1: IR- (a) und Raman- (b) Spektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.

3.4 NMR-Spektren

Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde Methanol als Lösungsmittel gewählt. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. Beim ^1H - und ^{13}C -NMR wurde TMS, beim ^{14}N -NMR wurde CH_3NO_2 als externer Standard benutzt.

Folgende Werte wurden gemessen:

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.9$ ppm (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 54.20$ ppm (t, $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{14}\text{N})$ 3.87 Hz), $(\text{CH}_3)_4\text{N}$, 161.19 ppm (s, $\text{C}\equiv\text{N}$)

$^{14}\text{N-NMR}$: $\delta = 112$ ppm (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 338.7 ppm (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)

Die dem Tetramethylammoniumkation zugeordneten Werte stimmen gut mit Literaturdaten überein. So wird die chemische Verschiebung von Tetramethylammoniumbromid in Wasser im $^1\text{H-NMR}$ mit 3.23 ppm [73] und im $^{13}\text{C-NMR}$ mit 57.7 ppm [74] angegeben. Im letzteren Fall wird eine ^1J -Kopplung mit dem ^{14}N -Atom von 3.9 Hz beobachtet [74]. Für das Tetramethylammoniumchlorid wird in wässriger Lösung von einer Verschiebung im $^{14}\text{N-NMR}$ von 337.67 ppm berichtet [75].

Im ^{13}C -Spektrum wird das Signal bei 161.19 ppm dem Kohlenstoff der Cyanidgruppe zugeordnet (CN^- 168.6 ppm [76]). Gegenüber kovalenten Cyaniden, wie Cyanwasserstoff mit einer Verschiebung von 110.40 ppm [60] und Acetonitril mit 117.2 ppm [77], liegt beim Tetramethylammoniumcyanid eine starke Verschiebung zu tiefem Feld vor, was auf eine geringe Abschirmung des Cyanids schließen läßt.

Im $^{14}\text{N-NMR}$ ist das Signal des Cyanidions nur sehr schwach bei 112 ppm zu beobachten. Die chemische Verschiebung von Kaliumcyanid in Wasser wurde zu 106.11 ppm bestimmt [75].

3.5 Kristallstruktur

Tetramethylammoniumcyanid kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4/nmm$ mit $a = 773.6(1)$ pm, $c = 546.8(1)$ pm und $Z = 2$. Die kristallographischen Daten sind in den Tab. 3.3 und 3.4 zusammengestellt. Die Struktur konnte mit direkten Methoden gelöst, und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Fourier-Techniken verfeinert werden. Alle Atome außer Wasserstoff sind anisotrop verfeinert. Die R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0.0549$ und $wR2 = 0.1262$.

3 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanid

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in ° von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.

C(2)-N(2d)	93.3(9)	C(1b)-N(1)-C(1)	109.81(7)
N(1)-C(1)	148.9(2)	C(1a)-N(1)-C(1)	108.8(1)
C(1)-H(1)	100(2)	N(1)-C(1)-H(1)	106.6(7)
C(1)-H(2)	95(2)	N(1)-C(1)-H(2)	106(1)
		H(1)-C(1)-H(2)	111.5(9)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

(a) $3/2-x, 1/2-y, z$ (b) $1/2+y, 1-x, 1-z$ (d) $3/2-x, 3/2-y, z$

Tabelle 3.4: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq}

in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$. $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j$

	x	y	z	U_{eq}
C(2)	0.75	0.6897(6)	0.1306(5)	1.10(2)
N(2)	0.75	0.6897(6)	0.1306(5)	1.10(2)
N(1)	0.75	0.25	0.5	0.48(1)
C(1)	0.75	0.0935(2)	0.6585(3)	0.65(1)
H(1)	0.642(2)	0.099(2)	0.758(2)	0.84(4)
H(2)	0.75	-0.004(3)	0.551(3)	0.78(5)

3 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanid

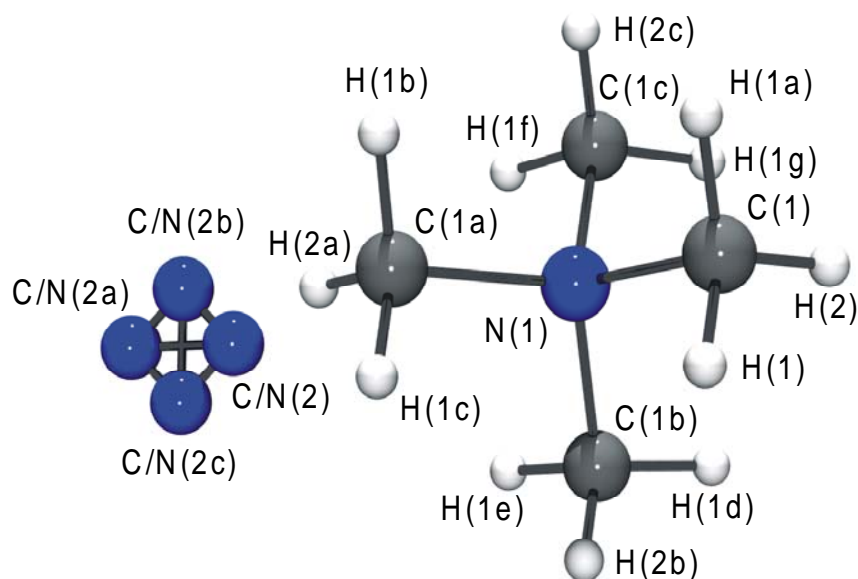


Abbildung 3.2: Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$. Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

- | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| (a) $3/2-x, 1/2-y, z$ | (b) $1/2+y, 1-x, 1-z$ | (c) $1-y, -1/2+x, 1-z$ |
| (d) $3/2-x, 3/2-y, z$ | (e) $3/2-y, x, z$ | (f) $y, 3/2-x, z$ |
| (g) $3/2-x, y, z$ | (h) $x, 1/2-y, z$ | (i) $1/2+y, -1/2+x, 1-z$ |
| (j) $1-y, 1-x, 1-z$ | | |

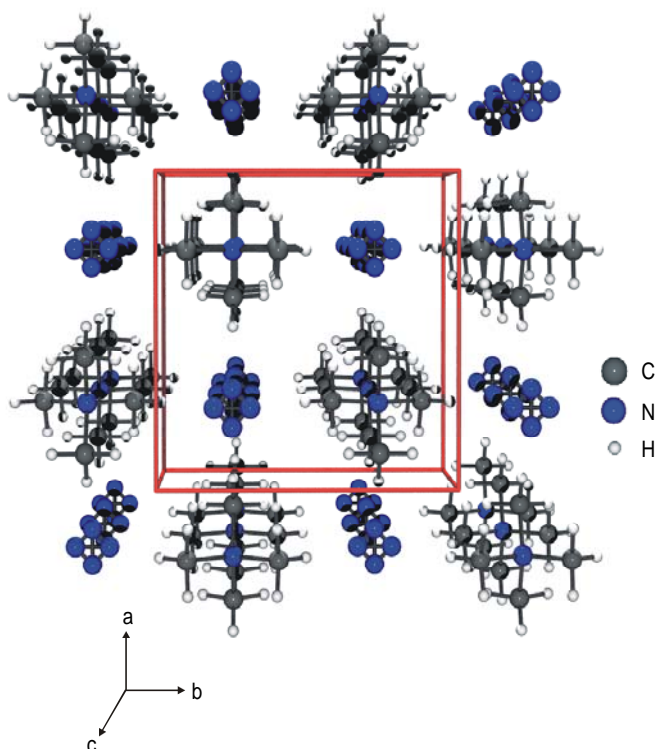


Abbildung 3.3: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$. Blickrichtung entlang der c-Achse.

3 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanid

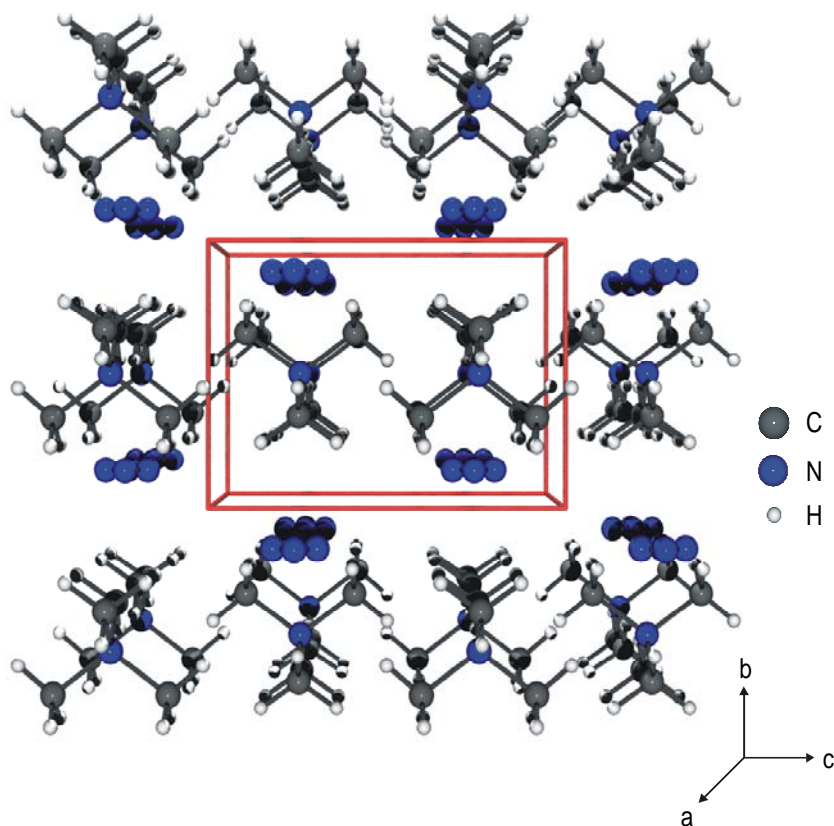


Abbildung 3.4: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$. Blickrichtung entlang der a-Achse.

Wie in den Abb. 3.3 und 3.4 gezeigt, liegt Tetramethylammoniumcyanid in einer Kristallpackung vor, die Schichten parallel zu der durch die a- und c-Achse aufgespannten Ebene enthält. Die Cyanidionen besetzen im Kristall die Oktaederlücken zwischen den Kationen. Dabei stehen die Tetramethylammoniumionen in einer Schicht jeweils um 180° gedreht zueinander. Die Cyanidionen liegen in ihren Schichten auf zwei verschiedenen Ebenen, so daß immer der maximale Abstand zu den Kationen eingenommen wird.

Im Tetramethylammoniumcyanid liegt das Grundgerüst der Tetramethylammoniumkationen in fast ungestörter Tetraedersymmetrie vor. Die Bindungslängen entsprechen mit 148.9 pm für die N-C-Bindungen und 100 bzw. 95 pm für die C-H-Bindungen ebenfalls den Erwartungen [78-80]. Beim Cyanidion tritt eine Fehlordnung auf, die als Rotation um den Schwerpunkt interpretiert werden kann. In den Abb. 3.2 bis 3.4 wird sie als Ring aus vier Atomen dargestellt, die in den Abbildungen als Stickstoffatome gezeichnet sind. Die

Kohlenstoffatome besetzen die gleichen Atomlagen. Im Gegensatz zu den Alkalimetallcyaniden umfaßt die Rotation hier nicht alle drei Raumrichtungen, sondern ist auf zwei Dimensionen beschränkt. Die mit 93.3 pm im Vergleich zur Gasphase (115 pm [62]) sehr kurze C≡N Bindungslänge wird wie bei den Alkalimetallcyaniden durch die Unbestimmtheit der Kohlenstoff- und Stickstoffpositionen in der Röntgenstrukturanalyse und die Mittelung der thermischen Bewegungen erklärt [62]. Alle Versuche, durch Absenkung der Temperatur ausreichend große Kristalle der Tieftemperaturphase zu erhalten, blieben erfolglos, da die Kristalle beim Unterschreiten von -60 °C in einen mikrokristallinen Zustand übergehen. Rubidiumcyanid zeigt ein ähnliches Verhalten, die Kristalle wandeln sich unterhalb von -141 °C in eine feinkristalline, opaleszierende Phase um [64].

3.6 Phasenumwandlung

Von den durchgeführten DSC-Messungen ist in Abb. 3.5 ein Beispiel mit einer Temperaturänderung von 5 °C/min gezeigt. Daran läßt sich erkennen, daß innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs nur eine Phasenumwandlung bei -59.9 °C stattfindet. Zwischen Abkühl- und Aufheizkurve zeigt sich keine erkennbare Hysterese. Im Vergleich zu den Alkalimetallcyaniden zeigt eine Auftragung der Umwandlungstemperatur gegen die Größe des Kations ein Minimum beim Rubidiumcyanid, wie aus folgenden Werten zu erkennen ist: NaCN: 288 K, KCN: 168 K, RbCN: 132 K, CsCN: 193 K [81], $(\text{CH}_3)_4\text{NCN}$: 213 K. Die ermittelte Umwandlungsentropie des Tetramethylammoniumcyanids beträgt $12.3\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ und fällt damit größer aus als die entsprechenden Werte für Kaliumcyanid ($8.4\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bei 168 K, $5.5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bei 83 K [82]), Rubidiumcyanid ($5.77\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bei 132 K [83]) und Cäsiumcyanid ($10.88\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bei 193 K [83]). Der große Wert spricht dafür, daß der gesamte Übergang von ungeordneten zu geordneten Cyanidionen in einem Schritt stattfindet, wie es beim Cäsiumcyanid der Fall ist.

Neben der beschriebenen Phasenumwandlung konnten durch die DSC-Messung bis zu einer Temperatur von -170 °C keine weiteren Übergänge beobachtet werden. Die DTA-Messung läßt bis zur beginnenden Zersetzung bei 191 °C ebenfalls keine Phasenumwandlungen erkennen.

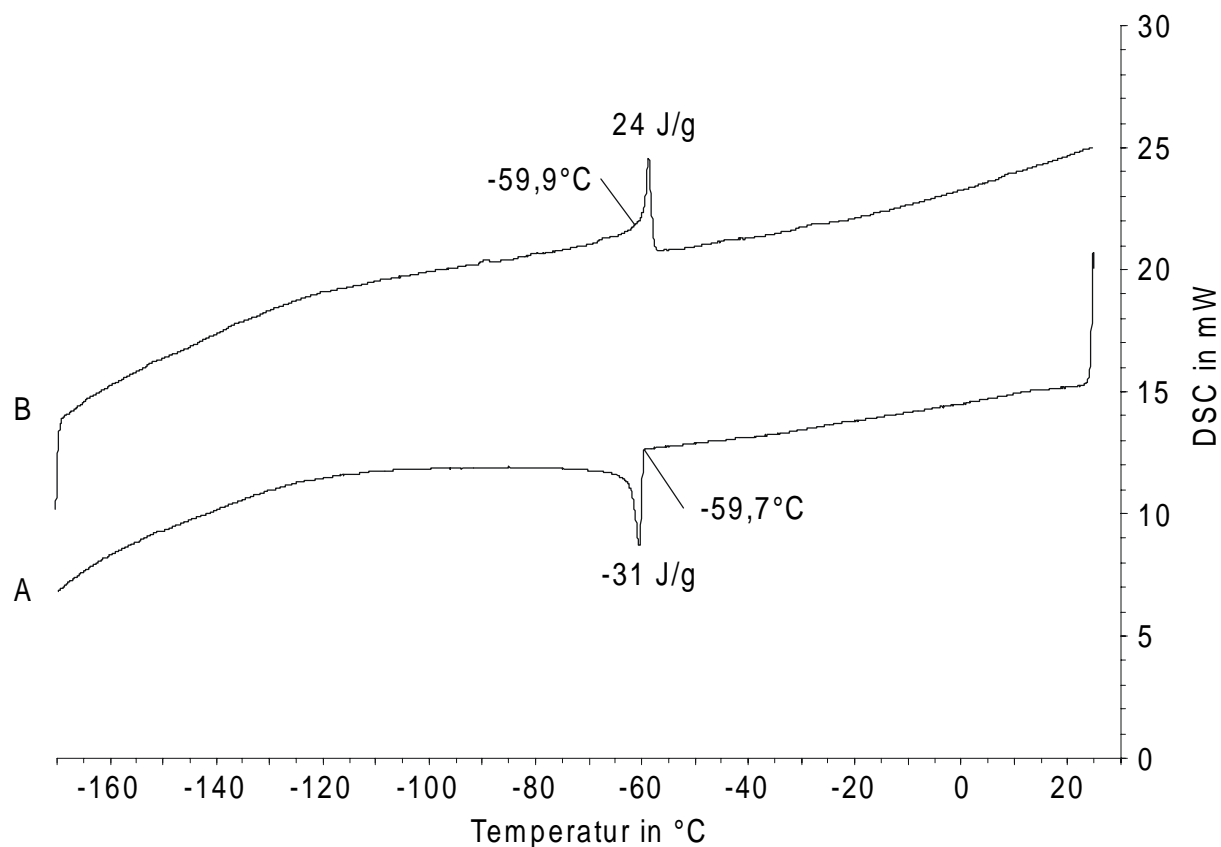


Abbildung 3.5: DSC-Messung von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$. (A) Abkühl- und (B) Aufheizkurve

Zusätzlich zu den DSC- und DTA-Messungen wurde die Phasenumwandlung anhand der Raman-Spektren beobachtet, die in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen wurden. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die intensive Raman-Linie der $\text{C}\equiv\text{N}$ Valenzschwingung gerichtet, neben der die $\nu^{13}\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung gut zu erkennen ist. Die Messungen von $+10^{\circ}\text{C}$ bis -150°C zeigen bei hohen Temperaturen keinerlei Veränderungen und im Bereich der mit DSC gemessenen Umwandlungstemperatur einen Sprung um 1.1 Wellenzahlen von 2054.1 nach 2053.0 cm^{-1} bei einem Fehler von 0.2 cm^{-1} . Diese geringe aber signifikante Verlagerung leitet bei weiterer Abkühlung eine weitgehend lineare Verschiebung ($0.011\text{ cm}^{-1}/\text{K}$) zu kleineren Wellenzahlen ein.

4. Darstellung von Tetramethylammoniumcyansulfit [60]

4.1 Bildung und Stabilität

Tetramethylammoniumcyansulfit, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$, wird in quantitativer Ausbeute durch Reaktion von einem Überschuß an SO_2 mit $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$ bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ nach Gl. (4.1) dargestellt.



$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$ ist ein schwach gelbes Salz, das unterhalb von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ beständig ist. Bei Raumtemperatur zersetzt es sich unter Bildung eines braunen Produkts, welches Tetramethylammoniumkationen und verschiedene nicht identifizierte Spezies enthält. Tetramethylammoniumcyansulfit ist in SO_2 sehr gut löslich. Bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ sind diese Lösungen für einige Stunden stabil und zersetzen sich dann unter Farbänderung von gelb über rot nach braun. Es entsteht ein Gemisch, das dem Zersetzungsprodukt des Festkörpers gleicht. Eine genauere Untersuchung der Zersetzungsreaktionen folgt im 5. Kapitel.

4.2 Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanspektren von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$ sind in Abb. 4.1 und Tab. 4.1 aufgeführt. Die Zuordnung für SO_2CN^- wurde durch Vergleich mit dem isoelektronischen F_2PCN getroffen [84]. Eine ab initio Berechnung ergibt, in Übereinstimmung mit F_2PCN , eine Struktur mit C_s Symmetrie. Daher werden 9 Grundschnwingungen ($6\text{ A}' + 3\text{ A}''$), die alle IR- und Ramanaktiv sind, erwartet.

Die Zuordnung des $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ Kations erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten [1,6,71].

Tabelle 4.1: Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von Tetramethylammoniumcyansulfid.

IR	Raman	berechnet ^{a)}	Zuordnungsvorschlag	
			$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (T_d)	SO_2CN^- (C_s)
3029 (w)	3041 (73)		v CH_3	
	3034 (92)			
	2961 (67)			
	2914 (13)			
	2806 (15)			
2133 (w)	2136 (100)	2196		v $\text{C}\equiv\text{N}$
1493 (s)	1507 (6)		δ_{as} CH_3	
	1472 (37)			
	1465 (17)			
1415 (w)	1412 (13)		δ_s CH_3	
1409 (w)				
1313 (vw)	1298 (6)		ρ CH_3	
	1186 (10)			
	1160 (16)			
1152 (s)	1145 (13)	1120		ν_{as} SO_2
1065 (m)	1069 (72)	1017		ν_s SO_2
970 (m)	957 (32)		ν_{as} C_4N	
952 (s)				
918 (w)			$2 \cdot \delta_{\text{as}}$ C_4N	
	759 (33)		ν_s C_4N	
579 (vs)	581 (3)	581		v SC
479 (vs)	481 (9)	472		δ SO_2
462 (s)	459 (14)		δ_{as} C_4N	
432 (m)		440		δ SO_2
411 (w)	415 (2)			δ $\text{CSO} + \tau$
	380 (3)		δ_s C_4N	
261 (vs)	252 (49)	269		δ CSO
	158 (33)	158		τ
	142 (12)		Gitterschw.	
	85 (17)			
	57 (17)			

s = stark, m = mittel, w = schwach, vs = sehr stark, vw = sehr schwach

^{a)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G*, skaliert mit einem empirischen Faktor von 0.88.

4 Darstellung von Tetramethylammoniumcyansulfid

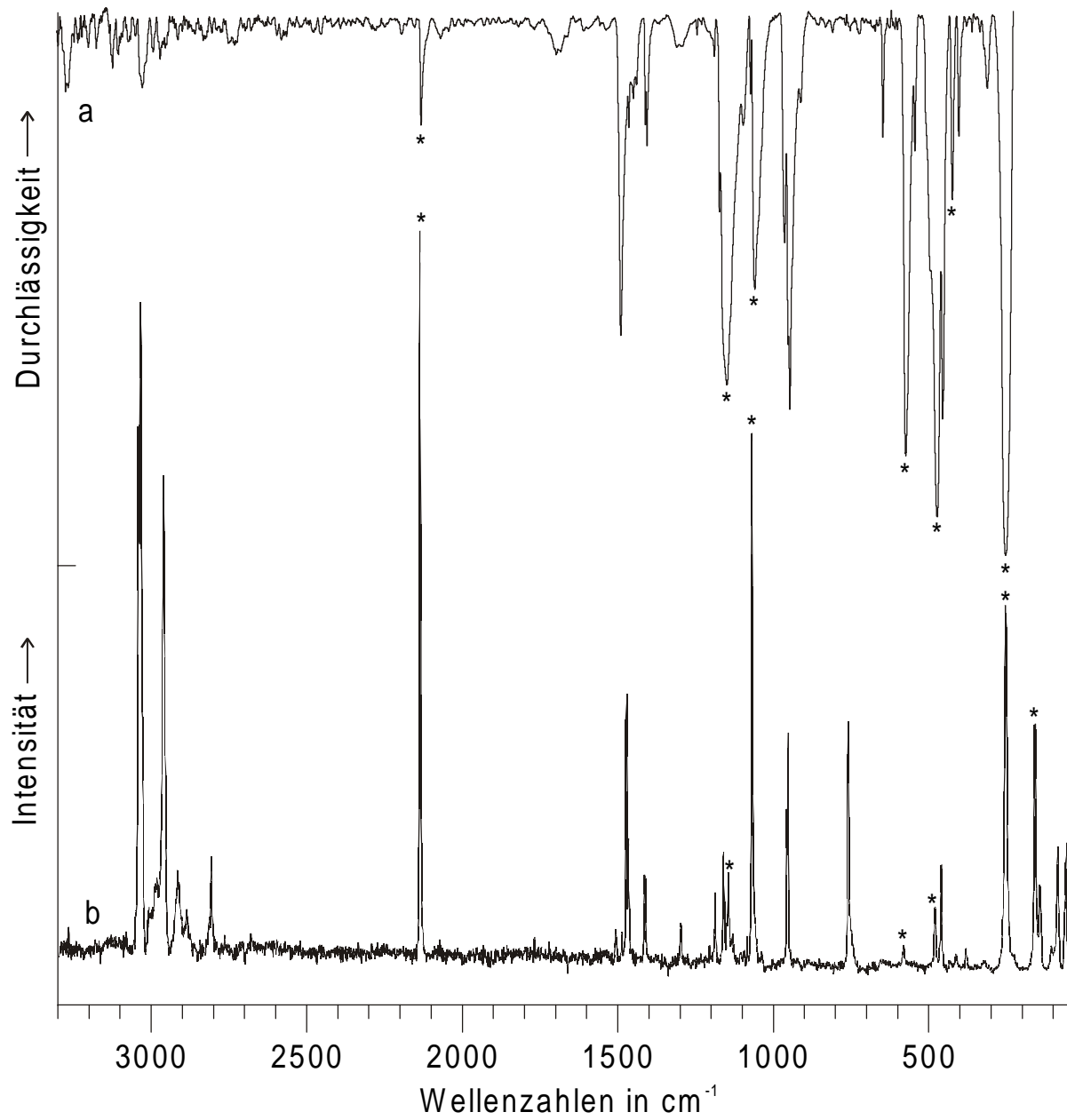


Abbildung 4.1: IR- (a) und Raman- (b) Spektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$. Schwingungen des Anions sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

4 Darstellung von Tetramethylammoniumcyansulfit

Die C-N Valenzschwingung des SO_2CN^- Anions wird bei 2133 cm^{-1} beobachtet. Im Vergleich zu der entsprechenden $\text{C}\equiv\text{N}$ Streckschwingung in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$ ist sie zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies ist der normale Trend beim Übergang vom ionischen CN^- zu kovalent gebundenen CN Liganden ($\nu\text{ C}\equiv\text{N}$: KCN = 2076 cm^{-1} ; HCN = 2097 cm^{-1} ; ClCN = 2206 cm^{-1} [72]).

Die asymmetrische bzw. symmetrische S-O Streckschwingung von SO_2CN^- tritt bei 1152 bzw. 1065 cm^{-1} auf. Diese Werte sind etwas niedriger als die für Fluorsulfite beobachteten (1180 und 1105 cm^{-1}), liegen aber immer noch im typischen Bereich für Sulfitderivate [34]. Die Unterscheidung zwischen symmetrischer und antisymmetrischer S-O Streckschwingung beruht auf ihren Infrarot- und Ramanintensitäten. Im Vergleich zum F_2PCN , dessen entsprechende Frequenzen bei niedrigeren Wellenzahlen auftreten, ist die Lage der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungsmoden vertauscht.

Tabelle 4.2: Vergleich der beobachteten und berechneten Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} von SO_2CN^- , SO_2NC^- , und dem isoelektronischen F_2PCN .

beobachtete Frequenzen		berechnete Frequenzen ^{a)}		F_2PCN ^{b)}	Zuordnungsvorschlag	
IR	Raman	SO_2CN^-	SO_2NC^-			
2133	2136	2196	2054	2195	$\nu_1(\text{A}')$	$\nu\text{ C}\equiv\text{N}$
1152	1145	1120	1268	861	$\nu_7(\text{A}''')$	$\nu_{\text{as}}\text{ SO}_2/\nu_{\text{as}}\text{ PF}_2$
1065	1069	1017	1142	869	$\nu_2(\text{A}')$	$\nu_{\text{s}}\text{ SO}_2/\nu_{\text{s}}\text{ PF}_2$
579	581	581	536	628	$\nu_3(\text{A}')$	$\nu\text{ SC}/\nu\text{ PC}$
479	481	472	339	460	$\nu_4(\text{A}')$	$\delta\text{ SO}_2/\delta\text{ PF}_2$
432	-	440	218	412	$\nu_8(\text{A}''')$	$\delta\text{ SO}_2/\delta\text{ PF}_2$
261	252	269	91	344	$\nu_5(\text{A}')$	$\delta\text{ CSO}/\delta\text{ PF}_2$
-	-	205	75	185	$\nu_6(\text{A}')$	$\delta\text{ SCN}/\delta\text{ PCN}$
-	158	158	72	145	$\nu_9(\text{A}''')$	τ

^{a)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G*, skaliert mit einem empirischen Faktor von 0.88.

^{b)} Experimentelle Daten aus [84].

4 Darstellung von Tetramethylammoniumcyansulfit

Die S-C Valenzschwingung liegt bei 580 cm^{-1} und damit bei einer niedrigeren Wellenzahl als beim F_2PCN (628 cm^{-1}). Dies entspricht den Erwartungen beim Vergleich von isoelektronischen Spezies mit verschiedenen Ladungen und Atommassen [72].

Die fünf Deformationsschwingungen, von denen vier beobachtet werden, liegen unterhalb von 500 cm^{-1} . Ein Vergleich der beobachteten Frequenzen mit den ab initio berechneten (Tab. 5.2) zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Abweichung von den für das Isomer SO_2NC^- berechneten Frequenzen schließt eine Bildung des alternativ möglichen Isocyanats aus.

4.3 NMR-Spektren

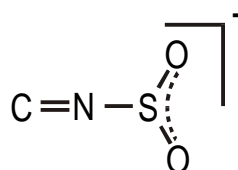
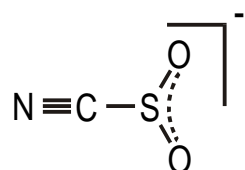
Die Messungen der NMR-Spektren erfolgten bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ohne vorherige Isolierung des Salzes direkt in der Reaktionslösung von SO_2 . Beim ^1H - und ^{13}C -NMR wurde TMS, beim ^{14}N -NMR wurde CH_3NO_2 als externer Standard benutzt. Folgende Werte wurden gemessen:

^1H -NMR: $\delta = 3.5\text{ ppm}$ (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)

^{13}C -NMR: $\delta = 55.8\text{ ppm}$ (t, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$), 127.4 ppm (s, CN)

^{14}N -NMR: $\delta = 337\text{ ppm}$ (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)

Das ^{13}C NMR Spektrum einer Lösung von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$ in SO_2 zeigt ein Triplett bei 55.8 ppm mit einer für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ Kationen typischen Kopplungskonstanten ($^1J(\text{C},\text{N})$ von 4.1 Hz [74]. Das Singulett bei 127.4 ppm ist im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$ (161.2 ppm in D_2O) zu hohem Feld verschoben. Die chemische Verschiebung dieses Singuletts liegt in der Region von kovalent am Kohlenstoff gebundenen Cyanidgruppen ($118\text{-}135\text{ ppm}$) [85] und ist in guter Übereinstimmung mit dem ab initio berechneten Wert von 130.7 ppm . Die alternative Bildung von Isocyanulfit kann auf der Basis dieser Ergebnisse ausgeschlossen werden, da die chemischen Verschiebungen für Isocyanverbindungen im Bereich zwischen 157 und 169 ppm liegen [85]. Ab initio Berechnungen für Isocyanulfit ergaben einen Wert von 156.8 ppm .



Struktur 4.1

4 Darstellung von Tetramethylammoniumcyansulfit

Die gemessenen chemischen Verschiebungen im ^1H - und ^{14}N -NMR werden dem Tetramethylammoniumkation zugeordnet [73,75,86]. Das ^{14}N Signal von SO_2CN^- konnte nicht beobachtet werden, da die verwendeten Lösungen aufgrund der verringerten Löslichkeit bei tiefen Temperaturen nicht konzentriert genug waren. Im ^{14}N -NMR von konzentrierten Lösungen von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$ in Wasser ist ein sehr schwaches Signal bei 112 ppm für das Cyanidion zu erkennen.

4.4 Ab initio Berechnungen

Die ab initio RHF/6-31+G* berechneten Geometrien für SO_2CN^- und SO_2NC^- sind zusammen mit Literaturdaten über Sulfitderivate und F_2PCN in Tab. 4.3 wiedergegeben. Eine Darstellung der Struktur der Cyansulfit- und Isocyansulfitanionen findet sich in Abb. 4.2. Das Energieminimum wurde für eine pyramidale Struktur mit C_s Symmetrie gefunden.

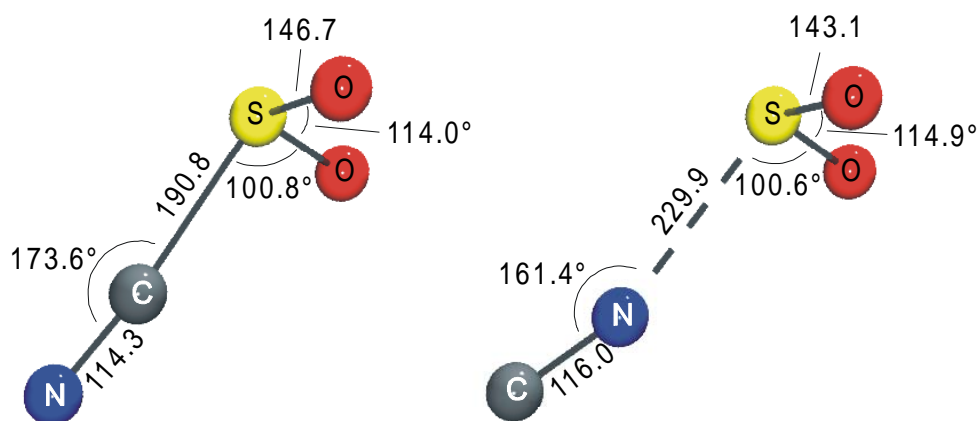


Abbildung 4.2: Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in $^\circ$ für die Cyansulfit- und Isocyansulfitanionen.

Tabelle 4.3: Berechnete Geometrie von SO_2CN^- und SO_2NC^- verglichen mit der von Halogensulfitionen SO_2X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und dem zu SO_2CN^- isoelektronischem F_2PCN .

	SO_2CN^- b)	SO_2CN^- c)	SO_2NC^- b) d)	SO_2NC^- c)	F_2PCN g)
$r(\text{SO}) / \text{pm}$	146.7	146	143.1	145	156.7
$r(\text{SX})^a) / \text{pm}$	190.8	192.3	229.9	194.8	181.1
$r(\text{CN}) / \text{pm}$	114.2	115	116.0	117	115.8
$\angle(\text{OSO}) / ^\circ$	114.0	114	114.9	114	99.1
$\angle(\text{OSX})^a) / ^\circ$	100.8	111	100.6	109	97.1
$\angle(\text{SCN}) / ^\circ$	173.6	174	161.4	174	171.5

	SO_2I^- e)	SO_2Br^- e)	SO_2Cl^- e)	SO_2F^- f)	SO_2F^- e)
$r(\text{SO}) / \text{pm}$	142.4	142.8	143.3	145.8	143.7
$r(\text{SX})^a) / \text{pm}$	336.6	294.9	260.0	169.8	166.4
$\angle(\text{OSO}) / ^\circ$	116.0	115.4	114.8	113.2	112.9
$\angle(\text{OSX})^a) / ^\circ$	104.9	103.4	102.4	100.6	100.5

a) $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}^-$.

b) ab initio Berechnung, RHF/6-31+G*.

c) SCF-MO (6-31G(d)) Berechnungen aus [87].

d) Die großen Abweichungen von $r(\text{SX})$ und $\angle(\text{SCN})$ verglichen mit den berechneten Werten von Sakaki et al. [87] sind in der Benutzung des besseren 6-31+G* Basissatzes begründet, der die standard-doppel-zeta-plus Polarisierung (6-31G*) mit einem diffusen Satz von s,p Funktionen (+) an jedem Schweratom verknüpft.

e) HF/6-31G(d) berechnete Daten aus [88].

f) HF/6-31+G* berechnete Daten aus [34].

g) Experimentelle Daten aus [89].

Die berechneten S-O und C-N Bindungslängen der beiden Cyansulfitisomeren liegen jeweils im Bereich regulärer Doppel- und Dreifachbindungen [36]. Die O-S-O Bindungswinkel entsprechen denen anderer Sulfitderivate (Tab. 4.3). Die S-C Bindung von SO_2CN^- (190.8 pm) ist etwas länger als normale S-C Bindungen (178 - 186 pm [36]). Demgegenüber zeigt das SO_2NC^- Isomere eine S-N Bindungslänge von 229.9 pm, die weit jenseits regulärer S-N Einfachbindungen (165 - 171 pm [36]) liegt. Sogar die Berechnungen von Sakaki et al. [87], die eine deutlich kürzere S-N Bindungslänge von 194.8 pm ergeben, liegen außerhalb der Region, die für normale S-N Einfachbindungen erwartet wird. Gleichwohl zeigen beide Berechnungen, daß das Isocyansulfit besser als ein schwacher Komplex zwischen SO_2 und CN^- beschrieben wird.

Die besondere Eigenschaft des Cyansulfitisomers liegt im Winkel zwischen den Schwefel-, Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, da eine nichtlineare Anordnung ($\angle\text{SCN} = 173.6^\circ$) eines formal sp -hybridisierten Kohlenstoffatoms eine fundamentale Regel elementarer Bindungstheorien verletzt.

Eine nichtlineare Bindungsanordnung an formal sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die nicht durch offensichtlich sterische Effekte hervorgerufen wird, kann bei einigen kumulierten Doppelbindungen in Molekülen wie Propadienon und Allenderivaten beobachtet werden [90-92]. Seppelt et al. fanden eine entsprechende C-C \equiv S Anordnung in $\text{F}_3\text{C-C}\equiv\text{SF}_3$, und Emerson et al. und Lee et al. maßen solche P-C \equiv N Bindungswinkel in $\text{P}(\text{CN})_3$ und F_2PCN [89,93-95]. In vorangegangenen Röntgenstrukturanalysen wurde vermutet, daß diese Nichtlinearität aufgrund von Packungseffekten im Kristallgitter entsteht [95]. Später ergaben Gasphasenuntersuchungen, daß die Bindungsanordnung nicht auf Kristalleffekten beruht, sondern eine Eigenschaft der Moleküle ist [89,96].

Eine NBO Analyse des SO_2CN^- Ions zeigt, daß die nichtlineare Anordnung des S-C \equiv N Fragments durch negative Hyperkonjugation erklärt werden kann. Die Ladungsdelokalisation aus einem gefüllten freien Elektronenpaar n_{S} des Donors S in ein angrenzendes leeres antibindendes Orbital σ^*_{CN} des Akzeptors C-N führt zu einer Energiestabilisierung, die durch einfache störungstheoretische Betrachtungen abgeschätzt werden kann. Das Konturdiagramm der $n_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{CN}}$ Wechselwirkung ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Stabilisierungsenergie $\Delta E^{(2)}(n_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{CN}})$ beträgt ca. 10.8 kcal/mol.

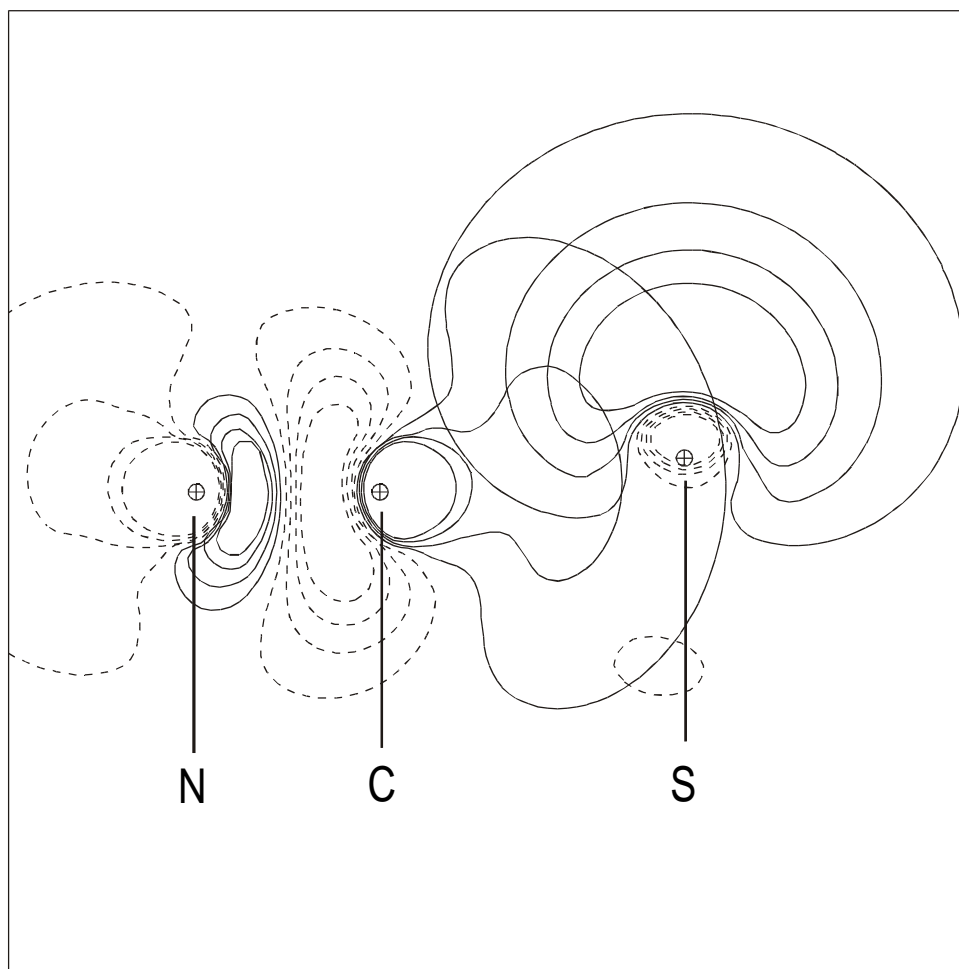


Abbildung 4.3: Konturdiagramm der kanonischen NBOs für das freie antibindende Orbital σ_{CN}^* des Akzeptors C-N und das gefüllte Orbital n_s des freien Elektronenpaars des Donors S.

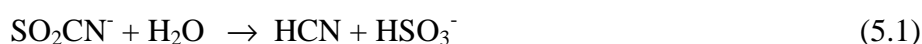
5. Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit

5.1 Charakterisierung der Zersetzungsprodukte

Das Cyansulfit zersetzt sich unter Farbänderung von gelb über rot nach braun wenn die Temperatur der Lösung in SO₂ über -50 °C steigt. Bei -70 °C kann kein Wechsel der Farbe beobachtet werden, aber eine Charakterisierung der sich abscheidenden Kristalle zeigt, daß selbst bei dieser Temperatur nach einigen Tagen eine Zersetzung stattfindet. Mittels ¹H und ¹³C-NMR-Spektroskopie der Lösung kann das zwischenzeitliche Auftreten von HCN nachgewiesen werden. Die Zersetzungsprodukte, (CH₃)₄N⁺HSO₄⁻ · SO₂ und ((CH₃)₄N⁺)₂S₂O₇²⁻ · 2 SO₂, wurden durch IR- und Ramanspektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert.

5.2 Reaktionsweg

Aus den erhaltenen Daten der Schwingungs- und NMR-Spektren sowie der Röntgenstrukturanalysen von (CH₃)₄N⁺HSO₄⁻ · SO₂ und ((CH₃)₄N⁺)₂S₂O₇²⁻ · 2 SO₂ kann man auf die bei der Zersetzung von (CH₃)₄N⁺SO₂CN⁻ ablaufenden Reaktionen schließen. Folgender Reaktionsablauf wird vorgeschlagen (Gl. 5.1 - 5.3).



Gl. (5.1) beschreibt die Hydrolyse von Cyansulfit. Der entstehende Cyanwasserstoff wurde durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Der für Gl. (5.2) benötigte Sauerstoff ist wahrscheinlich zusammen mit Feuchtigkeit durch ein undichtetes Teflonventil in das evakuierte Gefäß eingedrungen. Wenn reiner Sauerstoff zugeführt wird, verläuft die Reaktion schneller, wird das Reaktionsgefäß aber von Anfang an mit einem Überdruck an Stickstoff gefüllt, findet keine Reaktion statt. Bei Befüllung und Lagerung unter striktem Feuchtigkeitsausschluß, das heißt wenn für die Hydrolyse des SO₂CN⁻ kein Wasser zur Verfügung steht, findet auch keine Reaktion mit Sauerstoff statt. Cyansulfit ist also durch reinen Sauerstoff nicht oxidierbar. Da Gl. (5.3) nur bei hohen Temperaturen schnell abläuft [97], akkumuliert sich das Hydrogensulfat und kann Kristalle bilden. Erst nach mehreren

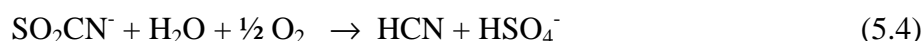
5 Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit

Monaten Reaktionszeit hat sich genügend Disulfat gebildet, um ebenfalls kristallin auszufallen. Eine ähnliche Reaktion, die Bildung von Disulfaten aus Schwefeldioxid, Wasser, Hydroxiden und Sauerstoff, ist in der Literatur bekannt, doch konnten keine Zwischenstufen nachgewiesen werden [98,99].

5.3 Darstellung von Tetramethylammoniumhydrogensulfat SO_2 -Addukt

5.3.1 Bildung und Stabilität

Das Schwefeldioxid-Addukt von Tetramethylammoniumhydrogensulfat, $(CH_3)_4N^+HSO_4^- \cdot SO_2$, kann bei der kontrollierten Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit als stabiles Zwischenprodukt erhalten werden. Dazu läßt man in SO_2 gelöstes $(CH_3)_4N^+SO_2CN^-$ nach Gl. (5.4) bei -70 °C reagieren.



$(CH_3)_4N^+HSO_4^- \cdot SO_2$ ist ein schwach gelbes Salz, das unter SO_2 -Atmosphäre bei Raumtemperatur stabil ist. Im Vakuum wird das gebundene Schwefeldioxid langsam abgegeben.

5.3.2 Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanspektren von $(CH_3)_4N^+HSO_4^- \cdot SO_2$ sind in Tab. 5.1 und Abb. 5.1 aufgeführt. Die Zuordnung wurde durch Vergleich mit Literaturdaten für HSO_4^- , $(CH_3)_4N^+$ und SO_2 getroffen [1,6,71,100,101].

5 Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit

Tabelle 5.1: Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.

IR	Raman	Zuordnungsvorschlag		
		$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$\text{HSO}_4^-^{\text{a})} / \text{SO}_2$	
3050 (vw)	} 3043 (20)	v CH_3		
3011 (vw)				
2987 (w)				2991 (15)
2966 (w)				2963 (15)
				2930 (10)
	2820 (7)			
2462 (w)			$\nu_s \text{SO}_2 + \nu_{\text{as}} \text{SO}_2$	
} 2088 (s)	2098 (1)	v $\text{C}\equiv\text{N}^{\text{b)}$		
	2090 (1)			
	2072 (s)			
1754 (vw)				
1710 (w)				
1489 (vs)		$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$		
1452 (sh)	1461 (10)			
1421 (m)	1420 (2)	$\delta_s \text{CH}_3$		
1323 (vs)	1328 (12)		$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$	
1240 (s)	1239 (2)		δOH	
1207 (s)	} 1181 (1)		$\nu_s \text{SO}_2$	
		1155 (sh)		
1147 (vs)	1148 (100)		$\nu_s \text{SO}_2$	
	1143 (sh)			
	1085 (1)		$\nu_s \text{SO}_3^{\text{c)}$	
1057 (m)			νSO	
1034 (m)			νSO	
1004 (m)	1007 (25)		νSO	
983 (w)				
952 (s)	953 (10)	$\nu_{\text{as}} \text{C}_4\text{N}$		
863 (m)	862 (5)		$\nu \text{S-OH}$	
} 764 (m)	756 (20)	$\nu_s \text{C}_4\text{N}$		
	735 (4)			
664 (w)	}		γOH	
638 (vw)				
590 (sh)	589 (5)		δSO_3	
575 (s)	570 (2)		$\delta_s \text{SO}_3$	
528 (vs)	528 (5)		δSO_2	
457 (w)	460 (4)	$\delta_{\text{as}} \text{C}_4\text{N}$	δSOH	
439 (m)	431 (7)		δSOH	
	421 (6)		δSOH	
	373 (3)	$\delta_s \text{C}_4\text{N}$		
229 (m)	} 212 (4)		$\nu \text{OH}\cdots\text{O}$	
		118 (3)	Gitterschwingung	

s = stark, m = mittel, w = schwach, vs = sehr stark, vw = sehr schwach, sh = Schulter

^{a)} aus [100].

^{b)} von unumgesetztem $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.

^{c)} Spuren von $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$.

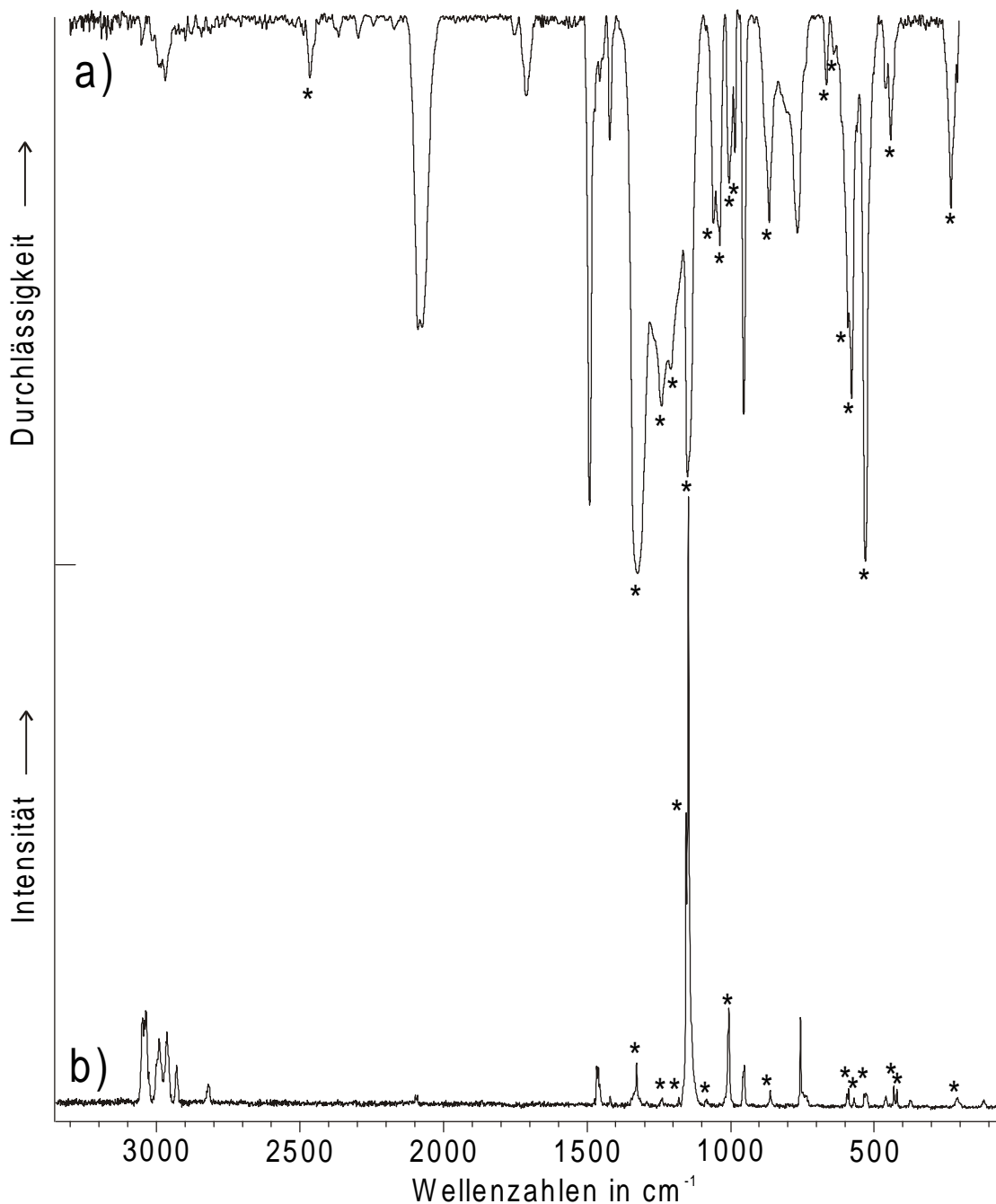


Abbildung 5.1: IR- (a) und Raman- (b) Spektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$. Schwingungen des Anions sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

Die Schwingungsfrequenzen des Schwefeldioxids werden bei 1323, 1147 und 528 cm^{-1} beobachtet. Diese Werte weichen kaum von denen des reinen SO_2 ab [101], was für eine nur schwache Wechselwirkung mit den Hydrogensulfatanionen spricht.

Die für das Hydrogensulfat bei 2926 cm^{-1} erwartete $\nu \text{ OH}$ Schwingung konnte nicht beobachtet werden. Möglicherweise wird sie von den CH-Schwingungen verdeckt. Die Deformationsschwingungen $\delta \text{ OH}$ und $\gamma \text{ OH}$, die im KHSO_4 bei $1228/1255 \text{ cm}^{-1}$ bzw.

5 Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit

633/660 cm^{-1} liegen [100], werden auch im vorliegenden Addukt an den entsprechenden Positionen gefunden. Die antisymmetrischen SO_2 Streckschwingungen von HSO_4^- und SO_2 überlagern sich erwartungsgemäß. Die symmetrische SO_2 Streckschwingung liegt im Hydrogensulfat bei höheren Wellenzahlen als im Schwefeldioxid, was im geringeren Umfang auch bei der Schwefelsäure zu beobachten ist [102]. Die verbleibenden Schwingungen lassen sich zwanglos durch Vergleich mit Kaliumhydrogensulfat zuordnen [100].

5.3.3 Kristallstruktur

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit $a = 709.2(1)$ pm, $b = 1479.7(1)$ pm, $c = 989.6(1)$ pm, $\beta = 90.86(1)^\circ$ und $Z = 4$. Die kristallographischen Daten sind in den Tab. 5.2 und 5.3 zusammengestellt. Die Struktur konnte mit direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Fourier-Techniken verfeinert werden. Alle Atome außer Wasserstoff sind anisotrop verfeinert. Die R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0.0293$ und $wR2 = 0.0766$.

Tabelle 5.2: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq}

in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$. $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j$

	x	y	z	U_{eq}
S(1)	1.0223(1)	0.5248(1)	0.2085(1)	0.31(1)
S(2)	0.5082(1)	0.6006(1)	0.1427(1)	0.30(1)
O(1)	0.9802(2)	0.5525(1)	0.3413(2)	0.54(1)
O(2)	1.0283(2)	0.4309(1)	0.1857(2)	0.56(1)
O(3)	0.3742(2)	0.6110(1)	0.0178(2)	0.39(1)
O(4)	0.5602(3)	0.6916(1)	0.1766(2)	0.55(1)
O(5)	0.4045(2)	0.5552(1)	0.2464(2)	0.46(1)
O(6)	0.6677(2)	0.5471(1)	0.0969(2)	0.48(1)
N(1)	0.0055(2)	0.8172(1)	0.0881(2)	0.26(1)
C(1)	-0.0313(4)	0.7377(2)	-0.0019(2)	0.32(1)
C(2)	0.0400(5)	0.7853(2)	0.2293(2)	0.46(1)
C(3)	-0.1624(4)	0.8782(2)	0.0838(3)	0.45(1)
C(4)	0.1749(4)	0.8666(2)	0.0398(3)	0.41(1)

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in ° von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.

S(1)-O(2)	140.9(2)	O(2)-S(1)-O(1)	116.3(1)
S(1)-O(1)	141.3(2)	O(4)-S(2)-O(5)	113.8(1)
S(2)-O(4)	143.5(2)	O(4)-S(2)-O(6)	112.6(1)
S(2)-O(5)	143.7(2)	O(5)-S(2)-O(6)	112.1(1)
S(2)-O(6)	145.9(2)	O(4)-S(2)-O(3)	104.1(1)
S(2)-O(3)	155.5(2)	O(5)-S(2)-O(3)	107.5(1)
O(3)-H(1)	74(3)	O(6)-S(2)-O(3)	105.9(1)
		S(2)-O(3)-H(1)	107(3)

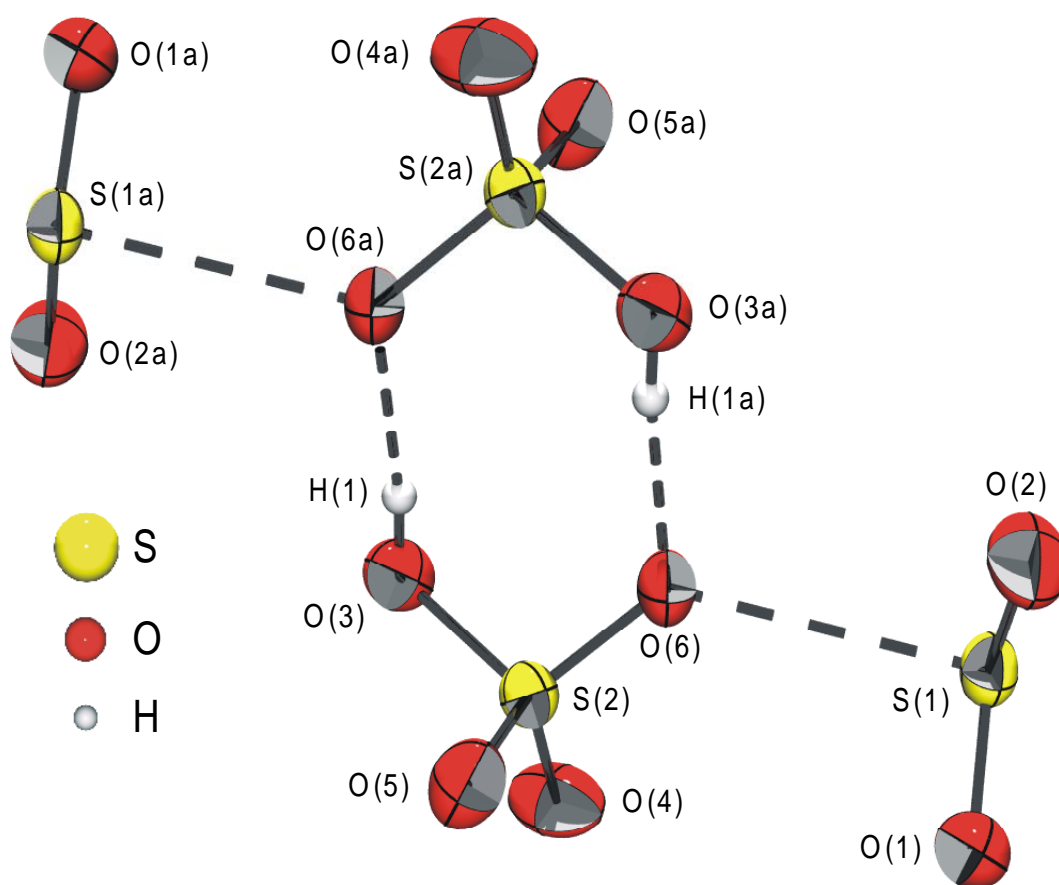


Abbildung 5.2: Koordination von HSO_4^- und SO_2 in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Länge der Kontakte beträgt H(1)-O(6a): 188(3) pm, S(1)-O(6): 275.2(2) pm. Der Winkel an der Wasserstoffbrückenbindung ist O(3)-H(1)-O(6a): 173(4)°. Symmetrieeoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: (a) = 1-x, 1-y, -z.

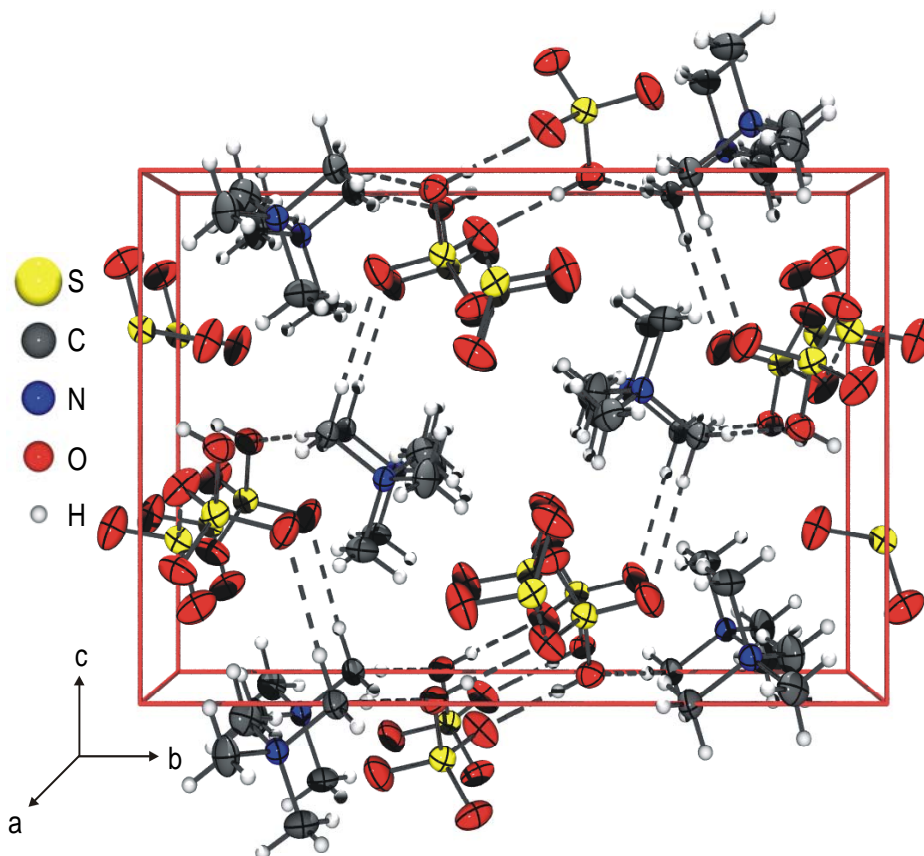


Abbildung 5.3: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Blickrichtung entlang der a-Achse.

Die Tetramethylammoniumkationen sind annähernd tetraedrisch mit Bindungslängen und -winkeln, die im erwarteten Bereich liegen [78-80]. Die Strukturparameter der SO_2 -Moleküle im Kristall unterscheiden sich nur wenig von denen in reinem Schwefeldioxid [103].

Das Hydrogensulfation hat eine verzerrt tetraedrische Struktur mit einer erwartungsgemäß längeren S-O Bindung an der Hydroxygruppe. Die O-S-O Winkel, die den Sauerstoff der Hydroxygruppe enthalten, sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel kontrahiert. Die Bindungslängen zum zentralen Schwefel stehen sowohl bei dem mit Wasserstoff gebundenen (155.5 pm) als auch bei den nicht mit Wasserstoff gebundenen (143.5 - 145.9 pm) Sauerstoffen in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Hydrogensulfaten. Diese zeigen durchschnittliche Bindungslängen von 143 pm bis 147 pm für d (S-O) und 154 pm bis 158 pm für d (S-OH) [104,105]. Die Kontraktion der O-S-O Winkel um die Position der OH-Gruppe kann ebenfalls in Verbindungen wie $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ oder KHSO_4 beobachtet werden [106,107].

Die Hydrogensulfationen bilden ein Dimer, das über zwei Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft ist (Abb. 5.2 und 5.3). Im Kristall von KHSO_4 wird ein ähnlich aufgebautes Dimer

5 Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit

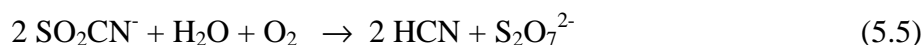
gefunden [108]. Die beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht linear sondern schließen einen O(3)-H(1)-O(6a) Winkel von $173(4)^\circ$ ein. Vergleichbare Winkel von 174° und 169° wurden im Rubidiumsulfat gefunden [109]. Die Bindungslängen in den Wasserstoffbrückenbindungen erscheinen an der O-H Bindung ($74(3)$ pm) verkürzt und am O...H Kontakt ($188(3)$ pm) verlängert, jeweils verglichen mit den entsprechenden Werten von $99/104$ pm bzw. $154/159$ pm in RbHSO_4 [109]. Der O-O Abstand der Wasserstoffbrücke bleibt mit $261.5(3)$ pm gegenüber $253/262$ pm in Rubidiumhydrogensulfat nahezu unverändert.

Die Schwefeldioxidmoleküle im Kristall sind über Kontakte von $275.2(2)$ pm (Summe der van-der-Waals-Radien: 332 pm) mit dem Sauerstoffatom verbunden, welches die Wasserstoffbrückenbindung zum nächstgelegenen Hydrogensulfat ausbildet. Das Sauerstoffatom der OH-Gruppe bildet einen Kontakt von $245(2)$ pm (Summe der van-der-Waals-Radien: 272 pm) zum Tetramethylammoniumkation aus, und verknüpft die Ionen im Kristall zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

5.4 Darstellung von Tetramethylammoniumdisulfat SO_2 -Addukt

5.4.1 Bildung und Stabilität

Das Schwefeldioxid-Addukt von Tetramethylammoniumdisulfat, $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$, entsteht bei der kontrollierten Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit als stabiles Produkt. Dazu läßt man in SO_2 gelöstes $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$ nach Gl. (5.5) für mehrere Monate bei -70°C reagieren.



$((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ ist ein schwach gelbes Salz, das bei Raumtemperatur stabil ist. Im Vakuum wird ein Teil des gebundenen Schwefeldioxids bei Raumtemperatur langsam abgegeben.

5.4.2 Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanspektren von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ sind in Tab. 5.4 und Abb. 5.4 aufgeführt. Die Zuordnung wurde durch Vergleich mit Literaturdaten für $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ und SO_2 getroffen [1,6,71,101,110].

5 Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit

Tabelle 5.4: Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.

IR	Raman	Zuordnungsvorschlag	
		$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$\text{S}_2\text{O}_7^{2- \text{ a)}}$ / SO_2
3030 (m)	3035 (100)		
	2994 (23)		
	2973 (40)	$\nu \text{ CH}_3$	
	2935 (37)		
2880 (vw)	2897 (10)		
1498 (s)	1475 (53)	$\delta_{\text{as}} \text{ CH}_3$	
1424 (w)			1428 (4)
1407 (w)			
	1337 (1)		$\nu_{\text{as}} \text{ SO}_2$
1300 (w)	1296 (2)		$\nu_{\text{as}} \parallel \text{ SO}_3$
1266 (m)	1277 (2)		$\nu_{\text{as}}' \parallel \text{ SO}_3$
	1248 (5)		
	1184 (3)		$\nu_{\text{as}} \perp \text{ SO}_3$
1173 (vs)			
	1155 (37)		$\nu_{\text{s}} \text{ SO}_2$
1101 (s)			
	1089 (57)		$\nu_{\text{s}} \text{ SO}_3$
1085 (w)	1085 (60)		
1051 (m)	1051 (1)		$\nu_{\text{s}}' \text{ SO}_3$
1038 (m)	1037 (1)		
966 (vs)			
	954 (30)	$\nu_{\text{as}} \text{ C}_4\text{N}$	
782 (m)			$\nu_{\text{as}} \text{ SOS}$
	761 (25)	$\nu_{\text{s}} \text{ C}_4\text{N}$	
732 (vw)	735 (21)		$\nu_{\text{s}} \text{ SOS}$
	706 (2)		δ
651 (s)	649 (2)		δ
	592 (1)		$\delta_{\text{as}} \parallel \text{ SO}_3$
577 (s)			
550 (s)	557 (3)		δ
	530 (1)		$\delta_{\text{s}} \text{ SO}_3 / \delta \text{ SO}_2$
515 (m)			
503 (s)	508 (3)		
460 (m)	460 (8)	$\delta_{\text{as}} \text{ C}_4\text{N}$	δ
430 (vs)	430 (1)		$\gamma \parallel \text{ SO}_3$
	377 (3)	$\delta_{\text{s}} \text{ C}_4\text{N}$	
301 (vw)	319 (37)		$\gamma \parallel \text{ SO}_3$
	274 (3)		
237 (w)	233 (3)		
	72 (5)		Gitterschwingung

s = stark, m = mittel, w = schwach, vs = sehr stark, vw = sehr schwach

ν' = Gegentaktschwingung, \parallel und \perp = Schwingung symmetrisch bzw. antisymmetrisch zu einer ausgezeichneten Ebene

^{a)} aus [110].

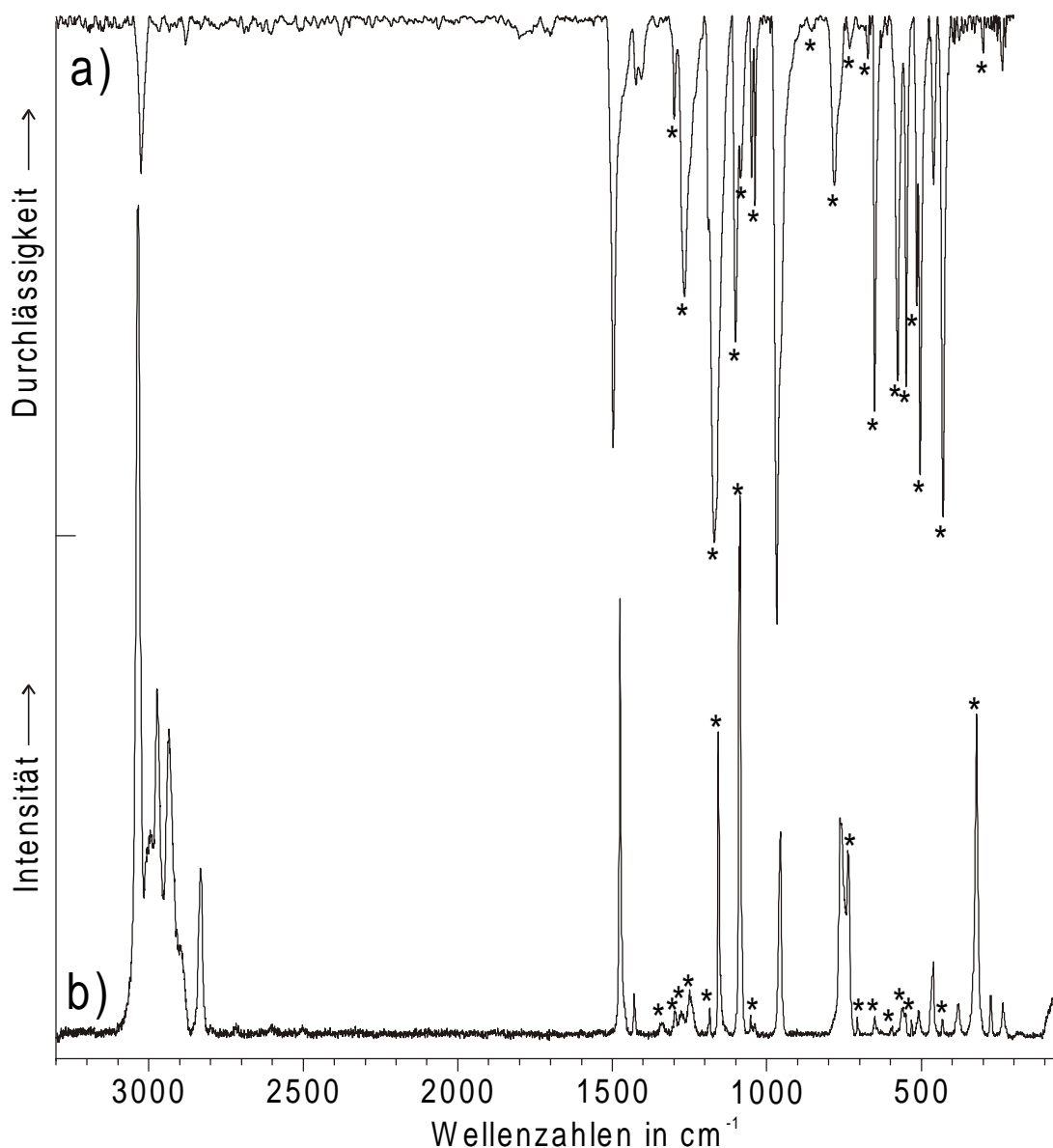


Abbildung 5.4: IR- (a) und Raman- (b) Spektrum von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.

Schwingungen des Anions sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

Wie im $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ erscheinen die Schwingungsfrequenzen des im Kristall gebundenen Schwefeldioxids gegenüber denen des reinen SO_2 kaum verschoben [101]. Sie werden bei 1337, 1155 und 530 cm^{-1} beobachtet, wobei letztere mit einer Schwingung des Disulfatanions überlagert ist.

Die Zuordnung der Schwingungen des Disulfatanions erfolgen durch Vergleich mit dem Natrium- und Kaliumdisulfat [110]. Die Valenzschwingungen werden zwischen 1300 und 732 cm^{-1} detektiert. Die Deformationsschwingungen werden den Linien bzw. Banden unterhalb von 706 cm^{-1} zugeordnet.

5.4.3 Kristallstruktur

$((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 1212.9(1)$ pm, $b = 1970.1(1)$ pm, $c = 1773.8(1)$ pm, $\beta = 109.42(1)^\circ$ und $Z = 8$. Die kristallographischen Daten sind in den Tab. 5.5 und 5.6 zusammengestellt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Fourier-Techniken verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoff sind anisotrop verfeinert. Die Lage der Protonen wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden, ließ sich jedoch nicht verfeinern. Die Temperaturfaktoren der Sauerstoffe O(71) und O(73) sind groß, aber die Annahme einer Fehlordnung führte zu keiner Verbesserung des R-Wertes. Die R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ betragen $R1 = 0.0506$ und $wR2 = 0.1106$.

Tabelle 5.5: Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in $^\circ$ von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.

S(1)-O(11)	141.6(3)	O(11)-S(1)-O(12)	116.4(2)
S(1)-O(12)	141.6(3)	O(21)-S(2)-O(22)	116.8(2)
S(2)-O(21)	141.4(3)	O(32)-S(3)-O(31)	117.0(2)
S(2)-O(22)	141.4(3)	O(42)-S(4)-O(41)	117.0(2)
S(3)-O(32)	141.5(3)	O(52)-S(5)-O(53)	114.6(2)
S(3)-O(31)	142.1(3)	O(52)-S(5)-O(51)	114.1(2)
S(4)-O(42)	140.9(3)	O(53)-S(5)-O(51)	112.7(2)
S(4)-O(41)	141.5(3)	O(52)-S(5)-O(69)	108.5(2)
S(5)-O(52)	141.8(3)	O(53)-S(5)-O(69)	99.9(2)
S(5)-O(53)	142.3(4)	O(51)-S(5)-O(69)	105.6(2)
S(5)-O(51)	145.1(3)	O(63)-S(6)-O(61)	115.0(2)
S(5)-O(69)	161.6(3)	O(63)-S(6)-O(62)	113.1(2)
S(6)-O(63)	141.7(3)	O(61)-S(6)-O(62)	114.3(2)
S(6)-O(61)	143.3(3)	O(63)-S(6)-O(69)	106.5(2)
S(6)-O(62)	144.4(3)	O(61)-S(6)-O(69)	107.8(2)
S(6)-O(69)	164.1(3)	O(62)-S(6)-O(69)	98.2(2)
S(7)-O(73)	136.9(4)	S(5)-O(69)-S(6)	124.0(2)
S(7)-O(71)	139.7(4)	O(73)-S(7)-O(71)	115.1(3)
S(7)-O(72)	142.8(3)	O(73)-S(7)-O(72)	114.6(2)
S(7)-O(89)	158.6(4)	O(71)-S(7)-O(72)	113.8(3)
S(8)-O(83)	141.9(3)	O(73)-S(7)-O(89)	105.6(3)
S(8)-O(81)	142.7(3)	O(71)-S(7)-O(89)	106.0(3)
S(8)-O(82)	142.5(3)	O(72)-S(7)-O(89)	99.8(2)
S(8)-O(89)	163.1(3)	O(83)-S(8)-O(81)	114.4(2)
		O(83)-S(8)-O(82)	114.3(2)
		O(81)-S(8)-O(82)	114.3(2)
		O(83)-S(8)-O(89)	97.5(2)
		O(81)-S(8)-O(89)	106.5(2)
		O(82)-S(8)-O(89)	107.9(2)
		S(7)-O(89)-S(8)	126.9(2)

5 Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit

Tabelle 5.6: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq}

in 10^{-3} pm^2 für $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$. $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j$

	x	y	z	U_{eq}
S(1)	0.9357(1)	0.0759(1)	0.8391(1)	0.32(1)
O(11)	1.0057(2)	0.0912(2)	0.9186(2)	0.53(1)
O(12)	0.8721(2)	0.0143(2)	0.8274(2)	0.58(1)
S(2)	0.4323(1)	0.1782(1)	0.8409(1)	0.33(1)
O(21)	0.5051(2)	0.1475(2)	0.9121(2)	0.49(1)
O(22)	0.3848(2)	0.2424(2)	0.8486(2)	0.57(1)
S(3)	0.5625(1)	0.0800(1)	0.6607(1)	0.32(1)
O(31)	0.4929(2)	0.1148(2)	0.5910(2)	0.48(1)
O(32)	0.6199(2)	0.0203(2)	0.6493(2)	0.57(1)
S(4)	1.0549(1)	0.1683(1)	0.6599(1)	0.31(1)
O(41)	0.9860(2)	0.1479(2)	0.5820(2)	0.54(1)
O(42)	1.1310(2)	0.2236(2)	0.6661(2)	0.56(1)
S(5)	0.7258(1)	0.2193(1)	0.8292(1)	0.33(1)
S(6)	0.7748(1)	0.2263(1)	0.6816(1)	0.32(1)
O(51)	0.7466(3)	0.1470(2)	0.8422(2)	0.51(1)
O(52)	0.6078(2)	0.2363(2)	0.7867(2)	0.50(1)
O(53)	0.7780(3)	0.2582(2)	0.8997(2)	0.69(1)
O(61)	0.7574(3)	0.1546(2)	0.6710(2)	0.47(1)
O(62)	0.8822(2)	0.2507(2)	0.6727(2)	0.45(1)
O(63)	0.6765(2)	0.2666(2)	0.6404(2)	0.60(1)
O(69)	0.8056(2)	0.2431(2)	0.7770(2)	0.41(1)
S(7)	0.2703(1)	0.0121(1)	0.6818(1)	0.39(1)
S(8)	0.2249(1)	0.0396(1)	0.8281(1)	0.30(1)
O(71)	0.2208(4)	0.0749(3)	0.6523(3)	1.44(2)
O(72)	0.3821(2)	0.0009(2)	0.6736(2)	0.51(1)
O(73)	0.1956(3)	-0.0420(3)	0.6607(3)	1.35(2)
O(81)	0.2356(2)	0.1115(1)	0.8376(2)	0.47(1)
O(82)	0.1091(2)	0.0167(2)	0.7866(2)	0.47(1)
O(83)	0.2837(3)	0.0022(2)	0.8983(2)	0.76(1)
O(89)	0.3076(3)	0.0173(2)	0.7763(2)	0.68(1)
N(1)	0.8541(3)	0.1758(2)	0.1081(2)	0.28(1)
C(11)	0.7336(3)	0.1617(2)	0.0525(3)	0.42(1)
C(12)	0.8841(4)	0.2487(2)	0.0998(3)	0.39(1)
C(13)	0.8607(4)	0.1627(2)	0.1926(3)	0.38(1)
C(14)	0.9380(4)	0.1316(2)	0.0868(3)	0.55(1)
N(2)	0.6300(3)	-0.0661(2)	0.8899(2)	0.30(1)
C(21)	0.5394(4)	-0.1068(2)	0.9085(3)	0.53(1)
C(22)	0.6213(4)	-0.0773(2)	0.8051(3)	0.47(1)
C(23)	0.6113(4)	0.0076(2)	0.9036(3)	0.54(1)
C(24)	0.7498(3)	-0.0869(2)	0.9424(3)	0.47(1)
N(3)	0.1413(3)	0.0688(2)	0.4085(2)	0.34(1)
C(31)	0.2628(3)	0.0827(2)	0.4631(2)	0.43(1)
C(32)	0.1381(4)	0.0762(3)	0.3245(3)	0.56(2)
C(33)	0.1067(4)	-0.0008(3)	0.4229(4)	0.76(2)
C(34)	0.0597(4)	0.1192(2)	0.4229(3)	0.55(2)
N(4)	0.6239(3)	0.1882(2)	0.4078(2)	0.32(1)
C(41)	0.7430(3)	0.1673(2)	0.4600(3)	0.49(2)
C(42)	0.6210(4)	0.1919(3)	0.3232(3)	0.58(2)
C(43)	0.5362(4)	0.1379(2)	0.4130(3)	0.55(2)
C(44)	0.5943(4)	0.2554(2)	0.4330(3)	0.72(2)

5 Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfit

In der Elementarzelle von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ befinden sich jeweils vier symmetrieunabhängige Tetramethylammoniumkationen mit nahezu idealer Tetraedersymmetrie. Die beiden ebenfalls symmetrieunabhängigen $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ Einheiten unterscheiden sich nur wenig in den Bindungslängen und -winkeln und sind an den Schwefelatomen verzerrt tetraedrisch aufgebaut. Die Bindungen zum verbrückenden Sauerstoff mit 158.6(4) bzw. 164.1(3) pm sind gegenüber denen der anderen Sauerstoffatome mit 136.9(4) bis 145.1(3) pm verlängert. In den Disulfationen sind die S-O Bindungen der Sauerstoffe, die Kontakte zum Schwefeldioxid bilden, im Durchschnitt länger als die der anderen Sauerstoffatome. Die O-S-O Winkel zwischen verbrückenden und nicht verbrückenden Sauerstoffatomen sind mit 97.5(2) bis 108.5(2)° kleiner als für einen idealen Tetraeder erwartet, wohingegen die entsprechenden Winkel zwischen nicht verbrückenden Sauerstoffen untereinander mit 112.7(2) bis 115.1(2)° größer sind. Andere Disulfationen wie im $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ zeigen ähnliche Bindungslängen und -winkel [111].

Im $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ sind die Disulfationen über SO_2 zu unendlichen Ketten verbunden (Abb. 5.5 und 5.6). Jedes Disulfation bildet vier Kontakte zu den nächstliegenden SO_2 -Molekülen. Die Länge der S-O Kontakte variiert zwischen 270.4(4) pm und 285.1(3) pm und ist vergleichbar mit den Kontakten zwischen Hydrogensulfat und SO_2 im $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.

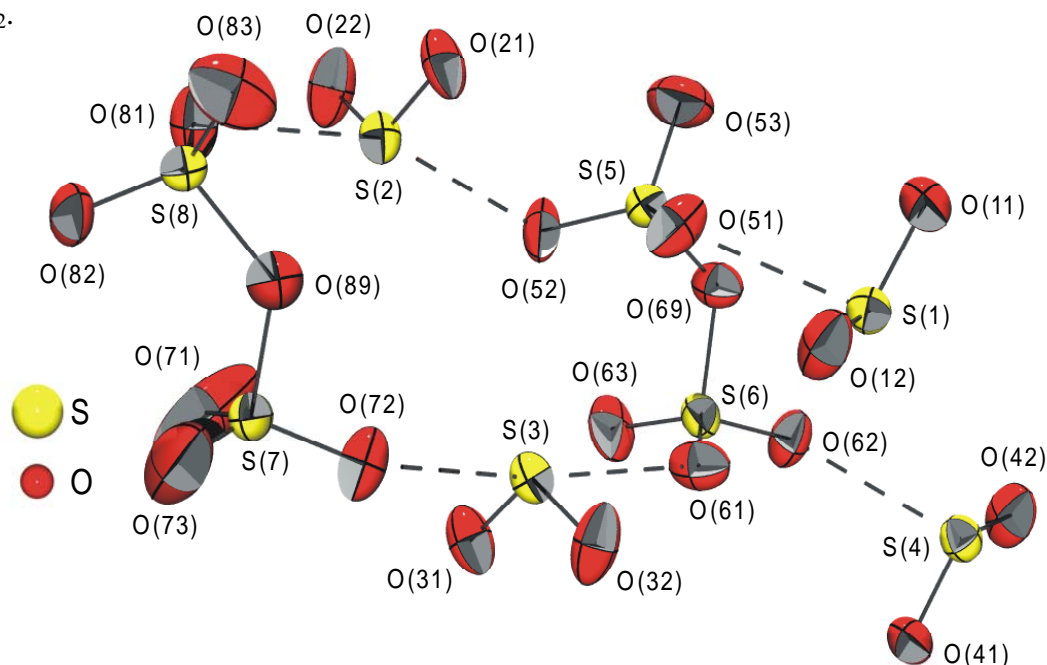


Abbildung 5.5: Koordination von $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ und SO_2 in $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Länge der Kontakte beträgt S(1)-O(51) 270.4(4) pm, S(2)-O(52) 285.1(3) pm, S(2)-O(81) 270.7(3) pm, S(3)-O(61) 273.8(4) pm, S(3)-O(72) 275.6(3) pm, S(4)-O(62) 271.8(3) pm.

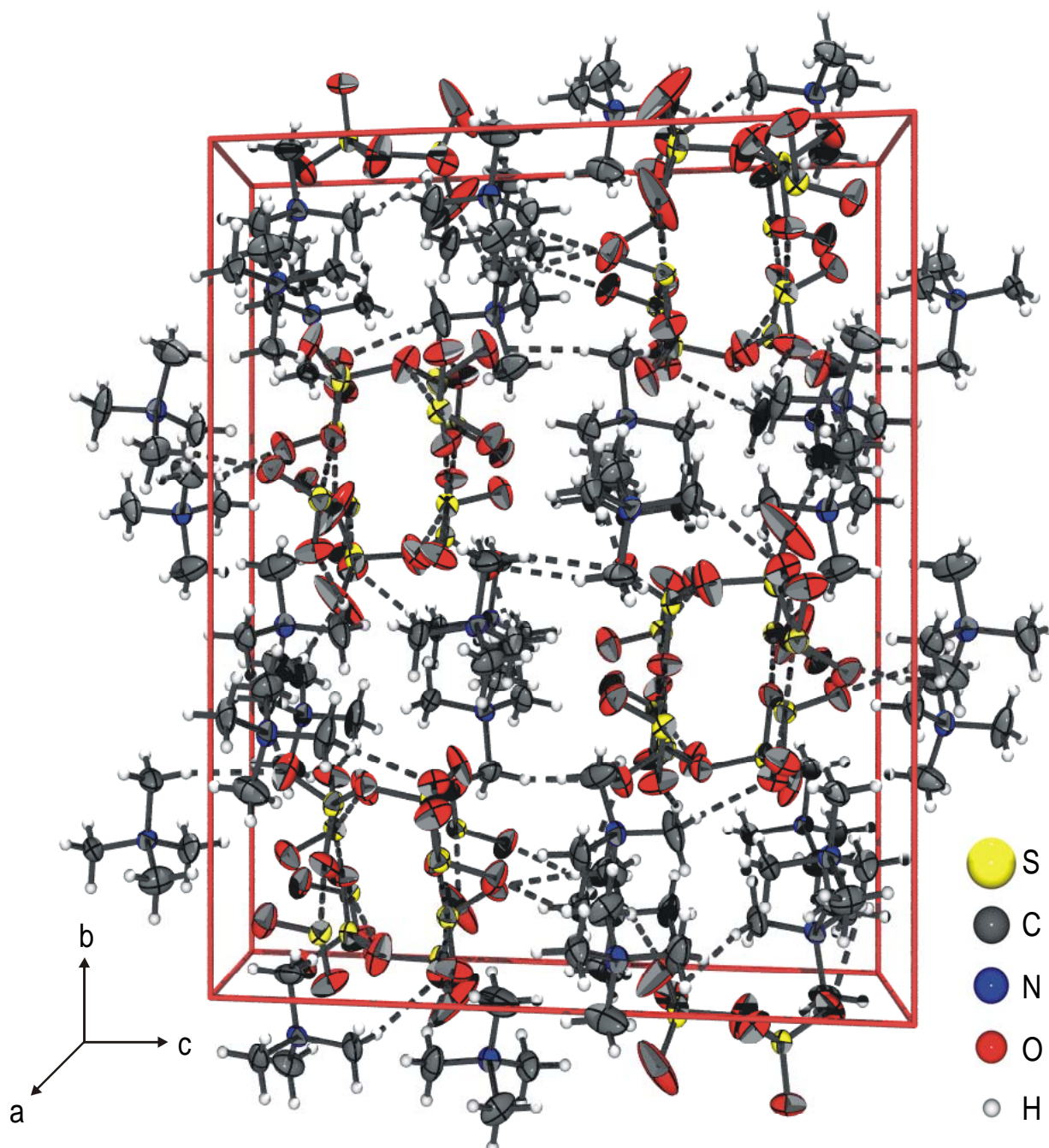


Abbildung 5.6: Darstellung der Elementarzelle von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Blickrichtung entlang der a-Achse.

6. Darstellung von Tetramethylammoniumcyanat-SO₂-Addukt

6.1 Bildung und Stabilität

Tetramethylammoniumcyanat-SO₂-Addukt wird durch Lösen von Tetramethylammoniumcyanat in einem Überschuß an SO₂ bei -60°C nach Gl. (6.1) dargestellt.



Das Tetramethylammoniumcyanat-SO₂-Addukt ist ein schwach gelbliches Salz, das sich in Schwefeldioxid bei Raumtemperatur gelöst nach einigen Minuten unter Rotbraunfärbung zersetzt. Im Vakuum bei tiefen Temperaturen wird das im Kristall gebundene SO₂ nur unvollständig abgegeben, bei höheren Temperaturen bleibt ein gelbliches, uneinheitliches Zersetzungsprodukt zurück.

Mit diesem Verhalten ähnelt das (CH₃)₄N⁺OCN⁻ · SO₂ dem (CH₃)₄N⁺SO₂CN⁻, dessen Zersetzung in Lösung auch bei tiefen Temperaturen noch stattfindet, und unterscheidet sich deutlich von (CH₃)₄N⁺SCN⁻ · SO₂ und (CH₃)₄N⁺SO₂N₃⁻, für die keine Anzeichen von Zersetzungsprodukten gefunden werden konnten.

6.2 Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanspektren von (CH₃)₄N⁺OCN⁻ · SO₂ sind in Abb. 6.1 und Tab. 6.1 aufgeführt. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit (CH₃)₄N⁺OCN⁻ [78] sowie unter Zuhilfenahme der ab initio Berechnung. Ausgehend von C₁-Symmetrie sind 12 Grundschnwingungen zu erwarten, von denen alle IR- und Ramanaktiv sind. Für die beiden isomeren Strukturen [OCN...SO₂]⁻ und [NCO...SO₂]⁻ sind die Unterschiede zwischen den ab initio berechneten Schwingungsspektren relativ gering. Die gemessenen Spektren zeigen eine besonders im Bereich der Deformationsschnwingungen bessere Übereinstimmung mit den für die Cyanatstruktur [NCO...SO₂]⁻ berechneten Werten. Für eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Isomeren wäre eine Kristallstruktur erforderlich.

6 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanat-SO₂-Addukt**Tabelle 6.1:** Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹ und Zuordnungsvorschlag von (CH₃)₄N⁺OCN⁻ · SO₂.

IR	Raman	berechnet ^{a)}	Zuordnungsvorschlag	
			Kation	Anion
3230 (m)				
3147 (m)				
3046 (w)	3050 (25)			
	3036 (23)			
	2992 (20)		v CH ₃	
	2961 (25)			
	2931 (10)		2 · δ _{as} CH ₃	
2901 (w)				
2496 (w)				
2457 (w)				v _{as} SO ₂ + v _s SO ₂
2356 (w)				
2257 (w)				2 · v _s SO ₂
	2150 (50)			v C≡N ^{b)}
	2133 (20)			
2121 (w)	2120 (20)	2185		v C≡N
1486 (w)	1473 (15)			
	1471 (10)			
	1465 (5)		δ _{as} CH ₃	
	1454 (8)			
1418 (w)	1420 (2)			
	1413 (2)		δ _s CH ₃	
	1340 (7)			
1331 (vs)	1331 (5)	1320		v _{as} SO ₂
1312 (vs)				
1304 (vs)	1291 (4)			
	1280 (10)			Fermi-Res. v CO / 2 δ ^{b)}
	1226 (11)			
1212 (vw)	1216 (4)	1194		v CO
	1197 (3)			
	1180 (3)			Fermi-Res. v CO / 2 δ ^{b)}
	1154 (100)	1173		
1147 (vs)	1148 (80)			v _s SO ₂
	1115 (95)			
	1097 (25)			
	957 (20)			
	954 (20)		v _{as} C ₄ N	
949 (w)	951 (20)			
	761 (20)		v _s C ₄ N	
665 (vw)	650 (5)			
635 (vw)				
628 (vw)	617 (4)	629		δ OCN
603 (vw)		606		δ OCN
553 (vw)	552 (2)			
536 (s)	531 (5)	543		δ SO ₂
528 (s)				
455 (vw)	460 (3)		δ _{as} C ₄ N	
431 (vw)	433 (1)			
	384 (7)		δ _s C ₄ N	
	300 (3)	315		v SO
	257 (1)			2 · δ COSO
261 (vw)				
234 (w)				
209 (w)	200 (12)			
	178 (12)	175		δ NCO-SO ₂
	133 (10)	125		δ COSO
	102 (9)			
	63 (15)	68		δ SOCN
		23		twist

^{a)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G*, skaliert mit einem empirischen Faktor von 0.9.^{b)} Edukt (CH₃)₄N⁺OCN⁻.

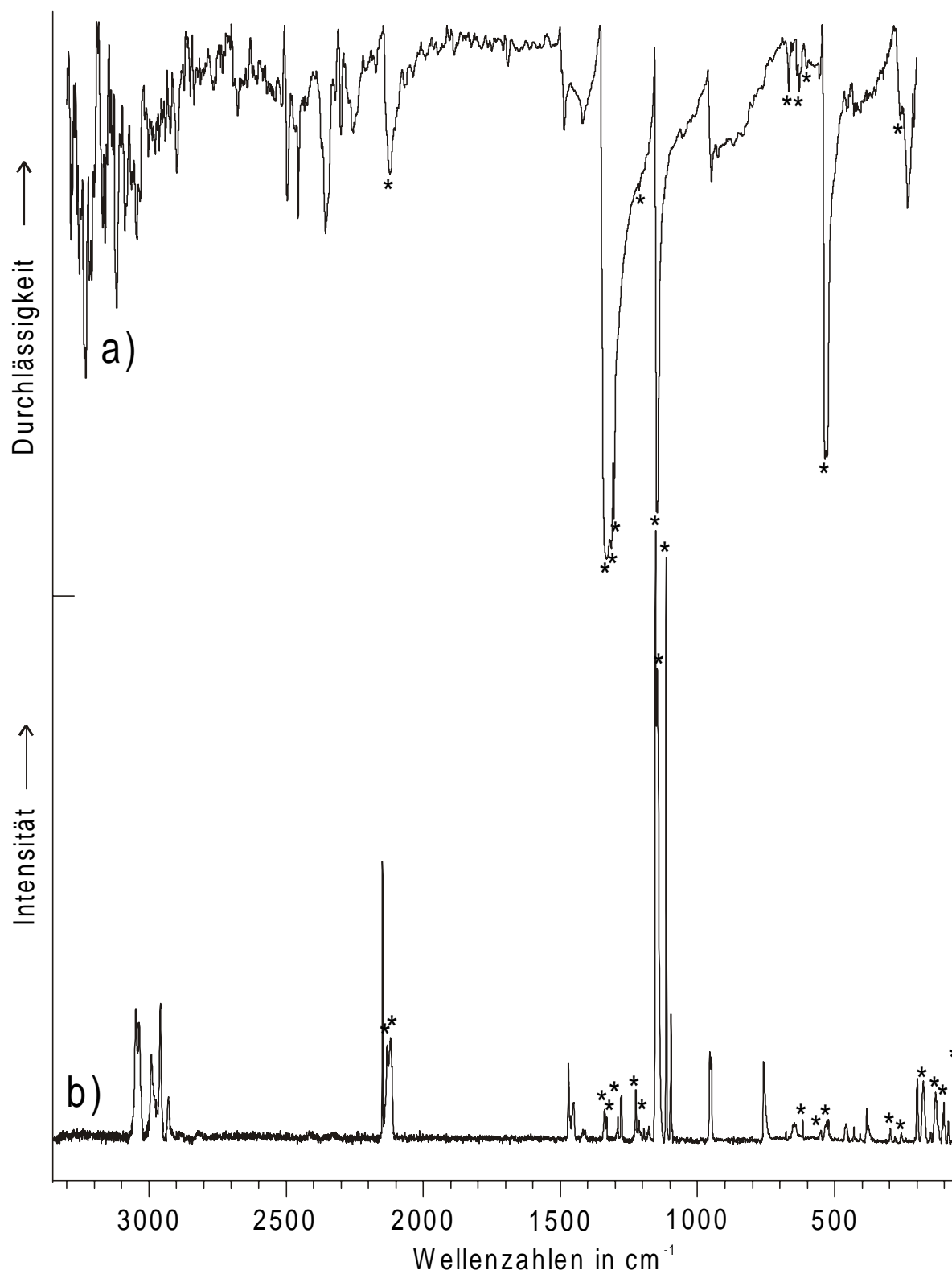


Abbildung 6.1: IR- (a) und Raman- (b) Spektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OCN}^- \cdot \text{SO}_2$. Schwingungen des Anions sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

6 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanat-SO₂-Addukt

Die C≡N Valenzschwingung wird bei ca. 2130 cm⁻¹ beobachtet und ist damit gegenüber Tetramethylammoniumcyanat um über 100 Wellenzahlen zu tieferen Frequenzen verschoben. Im Tetramethylammoniumcyanat tritt Fermi-Resonanz zwischen der CO Valenzschwingung und dem ersten Oberton der OCN Deformationsschwingung auf. Diese Resonanz ist im (CH₃)₄N⁺OCN⁻ · SO₂ aufgehoben. Die ν CO Schwingung wird bei 1212 - 1226 cm⁻¹, die δ OCN Schwingung im Bereich von 620 cm⁻¹ zugeordnet. Der beobachtete Wert von 300 cm⁻¹ für die Schwingungsfrequenz der S-O Valenzschwingung liegt deutlich niedriger, als für eine entsprechende Einfachbindung zu erwarten wäre.

Tabelle 6.2: Vergleich der gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹ und Zuordnungsvorschlag von [NCO...SO₂]⁻ und [OCN...SO₂]⁻.

IR	gemessen		berechnet		Zuordnungsvorschlag	
	Raman		[NCO...SO ₂] ⁻	[OCN...SO ₂] ⁻	[NCO...SO ₂] ⁻	[OCN...SO ₂] ⁻
2121	2120		2185	2131	ν C≡N	ν C≡N
1331	1331		1320	1303	ν _{as} SO ₂	ν CO
1212	1216		1194	1247	ν CO	ν _{as} SO ₂
-	1154		1173	1126	ν _s SO ₂	ν _s SO ₂
628	617		629	671	δ OCN	δ OCN
603	-		606	638	δ OCN	δ OCN
536	531		543	548	δ SO ₂	δ SO ₂
-	300		315	394	ν SO	δ NSO
-	178		175	261	δ NCO-SO ₂	δ OCN-SO ₂
-	133		125	89	δ COSO	δ OSNC
-	63		68	64	δ SOCN	ν SN
-	-		23	23	twist	twist

6.3 NMR-Spektren

Die Messungen der NMR-Spektren erfolgten bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne vorherige Isolierung des Salzes aus der Reaktionslösung von SO₂. Für die Aufnahme von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurde TMS, für das ¹⁴N-NMR wurde CH₃NO₂ als externer Standard benutzt. Folgende Werte wurden gemessen:

¹H-NMR: $\delta = 3.45\text{ ppm}$ (s, (CH₃)₄N)

¹³C-NMR: $\delta = 55.78\text{ ppm}$ (s, (CH₃)₄N), 133.62 ppm (s, OCN)

¹⁴N-NMR: $\delta = 249.0\text{ ppm}$ (s, OCN), 337.1 ppm (s, (CH₃)₄N)

In den NMR-Spektren zeigt sich die Adduktbildung beim Cyanat in einer deutlichen Verschiebung der ¹⁴N-Werte von 303 ppm für Cyanationen [112] zu 249.0 ppm für (CH₃)₄N⁺OCN⁻ · SO₂. Das spricht dafür, daß in Lösung eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff des Cyanats und SO₂ herrscht. Ein Schluß auf die Bindungssituation im Festkörper ist jedoch nicht möglich. Da im ¹⁷O-NMR keine Resonanz gefunden wurde, bleibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen Cyanat-Sauerstoff und SO₂ unbestimmt.

Im ¹³C-NMR ist die Differenz zwischen den gemessenen 133.62 ppm in (CH₃)₄N⁺OCN⁻ · SO₂ und dem Literaturwert für ungebundene Cyanationen von 127.6 ppm [85] relativ gering. Die für das Kation gemessenen chemischen Verschiebungen im ¹H-, ¹³C- und ¹⁴N-NMR zeigen nahezu keine Veränderung gegenüber den für Tetramethylammoniumsalze bekannten Werten [73,74,85].

6.4 Ab initio Berechnungen

Für das Cyanation ist es denkbar, daß es entweder mit dem Sauerstoff oder dem Stickstoff eine Bindung zum Schwefeldioxid ausbildet. Die Strukturen dieser Anionen wurden mit ab initio Berechnungen auf dem RHF/6-31+G* Niveau berechnet. Das Energieminimum wurde für nur schwach gebundene Strukturen gefunden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.2 dargestellt und in Tab. 6.3 zusammengefaßt.

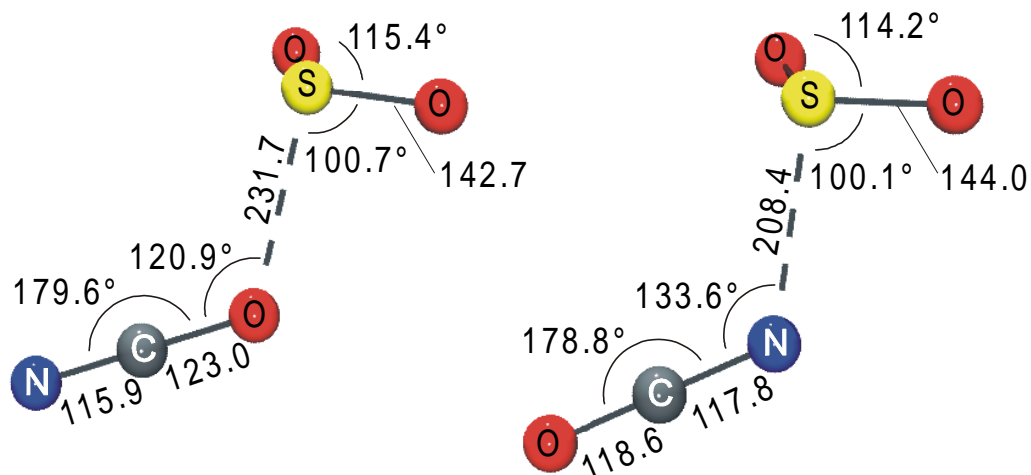


Abbildung 6.2: Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in ° für die Cyanat- bzw. Isocyanat-SO₂-Addukte.

Tabelle 6.3: Berechnete Geometrie für NCO⁻·SO₂ und OCN⁻·SO₂ im Vergleich mit den Halogen- und Pseudohalogenulfitionen SO₂X⁻ (X = CN, I, Br).

	NCO ⁻ ·SO ₂ ^{b)}	OCN ⁻ ·SO ₂ ^{b)}	SO ₂ CN ^{-c)}	SO ₂ I ^{-d)}	SO ₂ Br ^{-d)}
r(SO) / pm	142.7	144.0	146.7	142.4	142.8
r(SX ¹) / pm ^{a)}	231.7	208.4	190.8	336.6	294.9
r(X ¹ X ²) / pm ^{a)}	123.0	117.8	114.2		
r(X ² X ³) / pm ^{a)}	115.9	118.6			
∠(OSO) / °	115.5	114.2	114.0	116.0	115.4
∠(OSX ¹) / ° ^{a)}	100.7	100.9	100.8	104.9	103.4
	97.6	100.1			
∠(SX ¹ X ²) / ° ^{a)}	120.9	133.6	173.6		
∠(X ¹ X ² X ³) / ° ^{a)}	179.6	178.8			

^{a)} X = OCN, CNO, CN, I, Br; die Atome der Pseudohalogenidionen sind, beginnend mit dem an SO₂ gebundenen, mit X¹, X² und X³ bezeichnet.

^{b)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G*.

^{c)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G* aus [60].

^{d)} ab initio Berechnung, HF/6-31 G(d) aus [88].

Die SO₂-Gruppe ist in beiden Fällen gegenüber der symmetrischen Anordnung mit C_s-Symmetrie deutlich verdrillt. Beim [OCN...SO₂]⁻ ist diese Verdrillung mit 57° am größten.

Die Bindungslängen des OCN-Fragments der Cyanat- und der Isocyanatstruktur unterscheiden sich zum Teil deutlich von denen solvensfreier Cyanate. In Tetramethylammoniumcyanat werden C-O Abstände von 112.8(5) pm und C-N Abstände von 121.9(5) pm gefunden [78]. Dagegen sind in den berechneten Strukturen die C-O Abstände aufgeweitet (123.0 pm in [NCO...SO₂]⁻ und 118.6 pm in [OCN...SO₂]⁻) und die C-N Abstände kontrahiert (115.9 pm in [NCO...SO₂]⁻ und 117.8 pm in [OCN...SO₂]⁻). Zusätzlich ist die dem SO₂ benachbarte Bindung geschwächt, da Elektronendichte für den Kontakt zum Schwefeldioxid abgezogen wird.

Die NCO⁻ bzw. OCN⁻ Gruppe ist mit 179.6° bzw. 178.8° annähernd linear. Die O-S-O Bindungswinkel von 115.4° und 114.2° sowie die S-O Bindungslängen von 142.7 pm und 144.0 pm sind vergleichbar mit denen der Halogensulfite [30,32,33,113-115].

Die Bindungen zwischen dem S-Atom des Schwefeldioxids und dem terminalen Atom des Pseudohalogenids sind mit 208.4 pm im [OCN...SO₂]⁻ um 44 pm und mit 231.7 pm im [NCO...SO₂]⁻ um 74 pm länger als reguläre Einfachbindungen. Gemäß Alcock [38] werden sie daher als sekundäre Bindungen bezeichnet.

7. Kristallstruktur von Tetramethylammoniumthiocyanat

7.1 Darstellung und Charakterisierung

Tetramethylammoniumthiocyanat wird durch Neutralisation einer frisch hergestellten wässrigen Lösung von HSCN mit Tetramethylammoniumhydroxid nach Gl. (3.1) erhalten [116].



Eine alternative Darstellung ist die Reaktion von Ammoniumthiocyanat und Tetramethylammoniumhydroxid nach Gl. (3.2) [117].



Tetramethylammoniumthiocyanat ist ein farbloses Salz, das durch IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Die IR- und Ramanspektren stimmen mit den Literaturangaben überein und werden deshalb nicht weiter diskutiert [118]. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte in wässriger Lösung bei Raumtemperatur. Beim ^1H - und ^{13}C -NMR wurde TMS, beim ^{14}N -NMR wurde CH_3NO_2 als externer Standard benutzt. Folgende Werte wurden gemessen:

^1H -NMR: $\delta = 3.94$ ppm (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)

^{13}C -NMR: $\delta = 54.31$ ppm (m, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$), 132.49 ppm (s, SCN)

^{14}N -NMR: $\delta = 175.9$ ppm (s, SCN), 339.5 ppm (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)

Das Singulett bei 132.49 ppm im ^{13}C -NMR ist im Vergleich zu einer gesättigten Lösung von KSCN, deren chemische Verschiebung 134.4 ppm beträgt [85], zu hohem Feld verschoben. Das Signal des Thiocyanations im ^{14}N -NMR unterscheidet sich nur wenig vom gemessenen Wert von 174.07 ppm für eine 0.3 molare Lösung von KSCN in Wasser [112].

7.2 Kristallstruktur

Tetramethylammoniumthiocyanat kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pmn2_1$ mit $a = 726.2(1)$ pm, $b = 575.6(1)$ pm, $c = 942.6(1)$ pm und $Z = 2$. Die kristallographischen Daten sind in den Tab. 7.1 und 7.2 zusammengestellt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Fourier-Techniken verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoff sind anisotrop verfeinert. Die R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0.0617$ und $wR2 = 0.1797$.

Tabelle 7.1: Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in ° von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$.

S(1)-C(4)	181(1)	S(1)-C(4)-N(2)	166(1)
N(2)-C(4)	64(1)	C(2)-N(1)-C(3)	110.6(4)
N(1)-C(1)	149(1)	C(2)-N(1)-C(1)	108.4(4)
N(1)-C(2)	148.8(4)	C(3)-N(1)-C(1)	109.5(4)
N(1)-C(3)	149.8(9)	C(2)-N(1)-C(2a)	109.4(3)
		C(3)-N(1)-C(2a)	110.6(4)
		C(1)-N(1)-C(2a)	108.4(4)

Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: (a) -x, y, z

Tabelle 7.2: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq}

in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$. $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j$

	x	y	z	U_{eq}
S(1)	0	0.6065(5)	0.6678(3)	1.42(1)
N(1)	0	0.0010(5)	0.0407(8)	0.52(1)
N(2)	0	0.5905(8)	0.4098(3)	0.50(1)
C(1)	0	0.147(1)	0.1708(8)	0.82(2)
C(2)	0.1673(5)	-0.1483(5)	0.0428(8)	0.73(1)
C(3)	0	0.154(1)	-0.0877(7)	0.71(2)
C(4)	0	0.615(1)	0.476(1)	1.05(4)

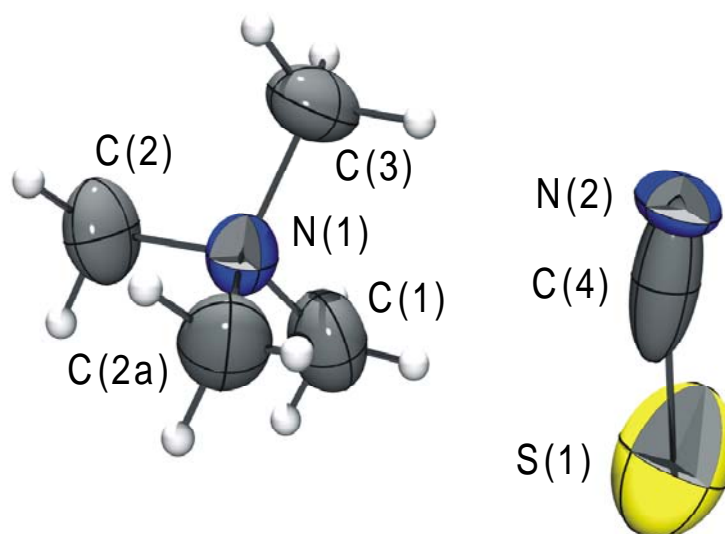


Abbildung 7.1: Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: (a) $-x, y, z$

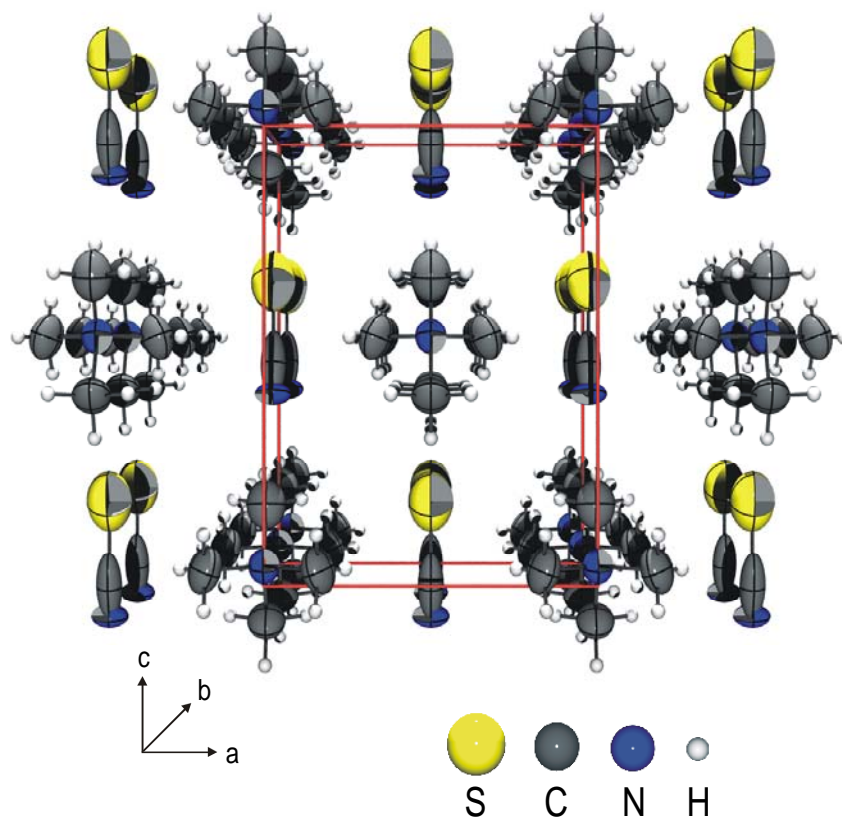


Abbildung 7.2: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Blickrichtung entlang der b-Achse.

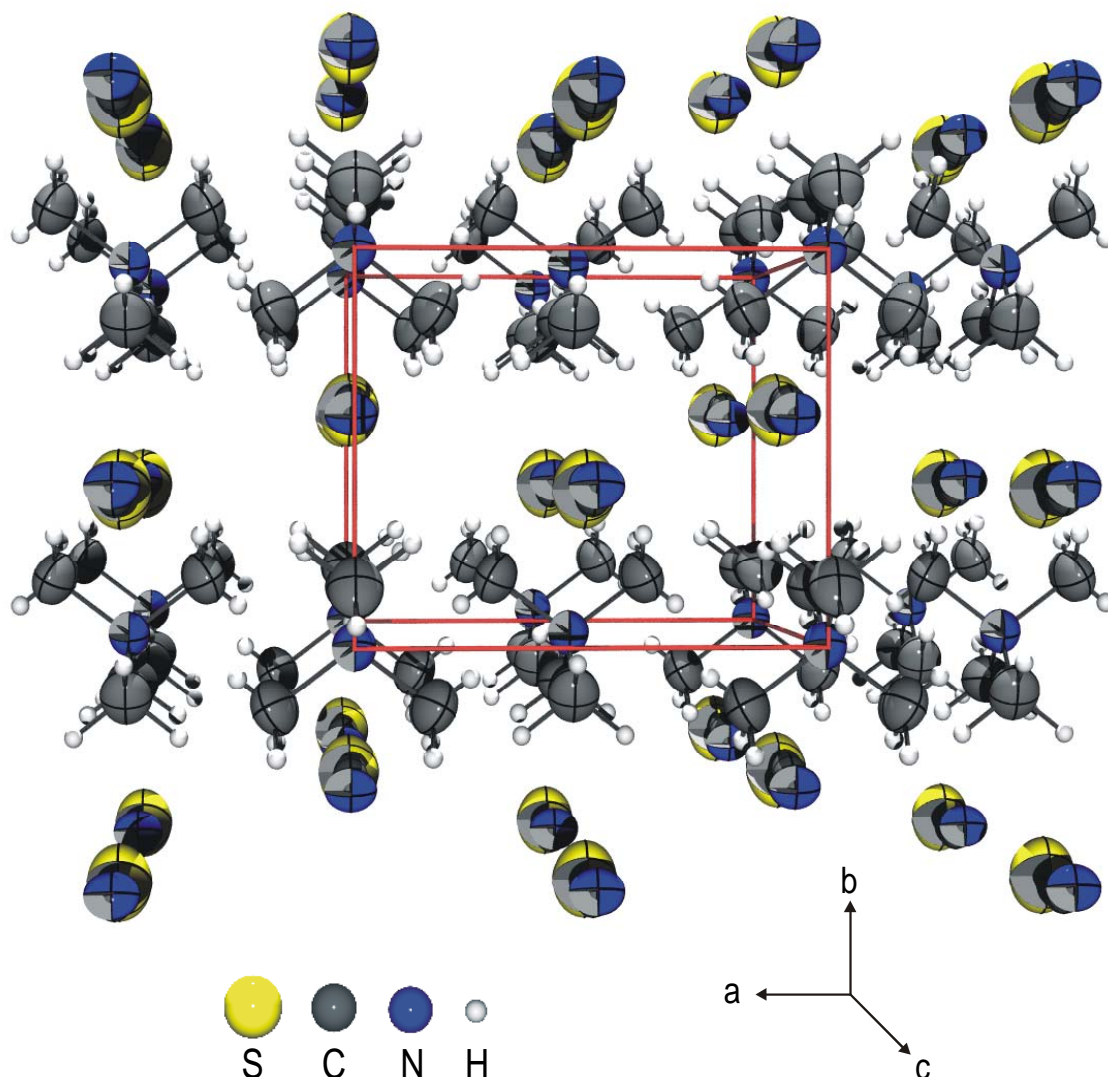


Abbildung 7.3: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Blickrichtung entlang der c-Achse.

Wie aus den Abb. 7.1 bis 7.3 zu sehen ist, sind die Temperaturfaktoren von S(1) und C(4) extrem groß. Dieser Effekt ist möglicherweise auf eine Fehlordnung zurückzuführen. Um auszuschließen, daß ein ungeeigneter Kristall die Ursache ist, wurden drei verschiedene Kristalle aus unterschiedlichen Produktionschargen bei Raumtemperatur und $-100\text{ }^\circ\text{C}$ sowohl auf dem Kappa CCD als auch auf dem Mach 3 Diffraktometer untersucht. Diese

Untersuchungen führten alle zum gleichen Ergebnis, so daß man davon ausgehen muß, daß es sich um eine Eigenschaft der Kristalle handelt.

Das große Schwingungsellipsoid der Schwefelatome ist möglicherweise auf eine kreiselähnliche Rotation dieser Atome zurückzuführen. Die Elektronendichten von Kohlenstoff und Stickstoff überlappen sich, so daß diese Atome nicht eindeutig voneinander abgegrenzt werden können. Das langgezogene Schwingungsellipsoid des Kohlenstoffs spricht für eine gewisse Beweglichkeit entlang der Molekülachse.

Die Unsicherheit in den Positionen der S(1) und C(4) Atome bewirkt eine stark unterschätzte C-N Bindungslänge und eine zu lange S-C Bindung im Vergleich mit anderen Thiocyanaten (C-N 117.0(1) pm, S-C 164.3(1) pm in NaSCN [119]). Auch der SCN-Bindungswinkel ist aus den genannten Gründen nicht aussagekräftig.

Die Ursache dieser großen Unsicherheiten gerade für das Thiocyanation liegt möglicherweise in den geringen Wechselwirkungen, die mit dem voluminösen Tetramethylammoniumkationen bestehen. Beim Tetramethylammoniumcyanid haben die Anionen genügend Freiheit, um auf ihren Gitterplätzen rotieren zu können. Beim Thiocyanat, das mehr Raum beansprucht, reicht der Bewegungsspielraum nur noch für einen Vorgang, den man als Libration deuten könnte.

Die Tetramethylammoniumkationen zeigen geringe Abweichungen von der erwarteten Tetraedersymmetrie. Auch die Bindungslängen sind mit anderen Tetramethylammoniumsalzen vergleichbar [79,80].

Wie das Tetramethylammoniumcyanid liegt Tetramethylammoniumthiocyanat in einer aus Schichten aufgebauten Kristallpackung vor. Dabei stehen die Tetramethylammoniumionen in einer Schicht jeweils um 180° gedreht zueinander. Die Thiocyanationen liegen in ihren Schichten auf zwei verschiedenen Ebenen, was den Abstand zu den Kationen maximiert.

8. Darstellung von Tetramethylammoniumthiocyanat-SO₂-Addukt

8.1 Bildung und Stabilität

(CH₃)₄N⁺SCN⁻ · SO₂ wird durch Lösen von Tetramethylammoniumthiocyanat in einem Überschuß an SO₂ bei -60 °C nach Gl. (8.1) dargestellt.



Das Tetramethylammoniumthiocyanat-SO₂-Addukt ist ein gelbliches Salz, das unter überschüssigem Schwefeldioxid als Lösung oder Feststoff bei Raumtemperatur beständig ist. Im Vakuum wird das im Kristall gebundene SO₂ auch bei -70 °C langsam abgegeben und es bleibt reines Tetramethylammoniumthiocyanat zurück. Im Gegensatz zum Tetramethylammoniumcyansulfit, (CH₃)₄N⁺SO₂CN⁻, dessen Zersetzung in Lösung auch bei tiefen Temperaturen noch stattfindet, konnten beim (CH₃)₄N⁺SCN⁻ · SO₂ keine Anzeichen für Zersetzungsprodukte gefunden werden. Daraus kann auf Unterschiede zwischen den jeweiligen Bindungsverhältnissen geschlossen werden.

8.2 Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanspektren von (CH₃)₄N⁺SCN⁻ · SO₂ sind in Tab. 8.1 und Abb. 8.1 aufgeführt. Die Zuordnung erfolgt über Vergleich mit den Edukten, sowie den ab initio Berechnungen. Ausgehend von C₁-Symmetrie sind 12 Grundschnwingungen zu erwarten, von denen alle IR- und Ramanaktiv sind.

Tabelle 8.1: Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹ und Zuordnungsvorschlag von (CH₃)₄N⁺SCN⁻ · SO₂.

IR	Raman	berechnet ^{a)}	Zuordnungsvorschlag	
			Kation	Anion
3022 (w)	3022 (70)			
	2970 (15)			
2946 (w)	2949 (50)		ν CH ₃	
2922 (vw)	2909 (8)			
	2873 (4)			
	2803 (12)			
2063 (s)	2063 (100)	2183		ν C≡N
2015 (w)	2016 (1)			ν ¹³ C≡N
	1864 (6)			
1487 (m)	1481 (4)		δ _{as} CH ₃	
1446 (w)	1468 (20)			
1406 (m)	1409 (15)		δ _s CH ₃	
		1335		ν _{as} SO ₂
1287 (w)	1287 (10)		CH ₃ rock	
	1176 (5)	1184		ν _s SO ₂
	1134 (25)			
980 (w)				
943 (vs)	947 (30)		ν _{as} C ₄ N	
914 (vs)				
	754 (35)		ν _s C ₄ N	
743 (s)	745 (20)	658		ν CS
		539		δ _s SO ₂
455 (s)	458 (30)	448	δ _{as} C ₄ N	δ SCN
		437		
327 (w)				
230 (m)		233		δ NCS-SO ₂
	109 (4)	106		δ SSO
	86 (15)	72		ν SS
	62 (4)	45		δ SSCN
		4		twist

s = stark, m = mittel, w = schwach, vs = sehr stark, vw = sehr schwach

^{a)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G*, skaliert mit einem empirischen Faktor von 0.9.

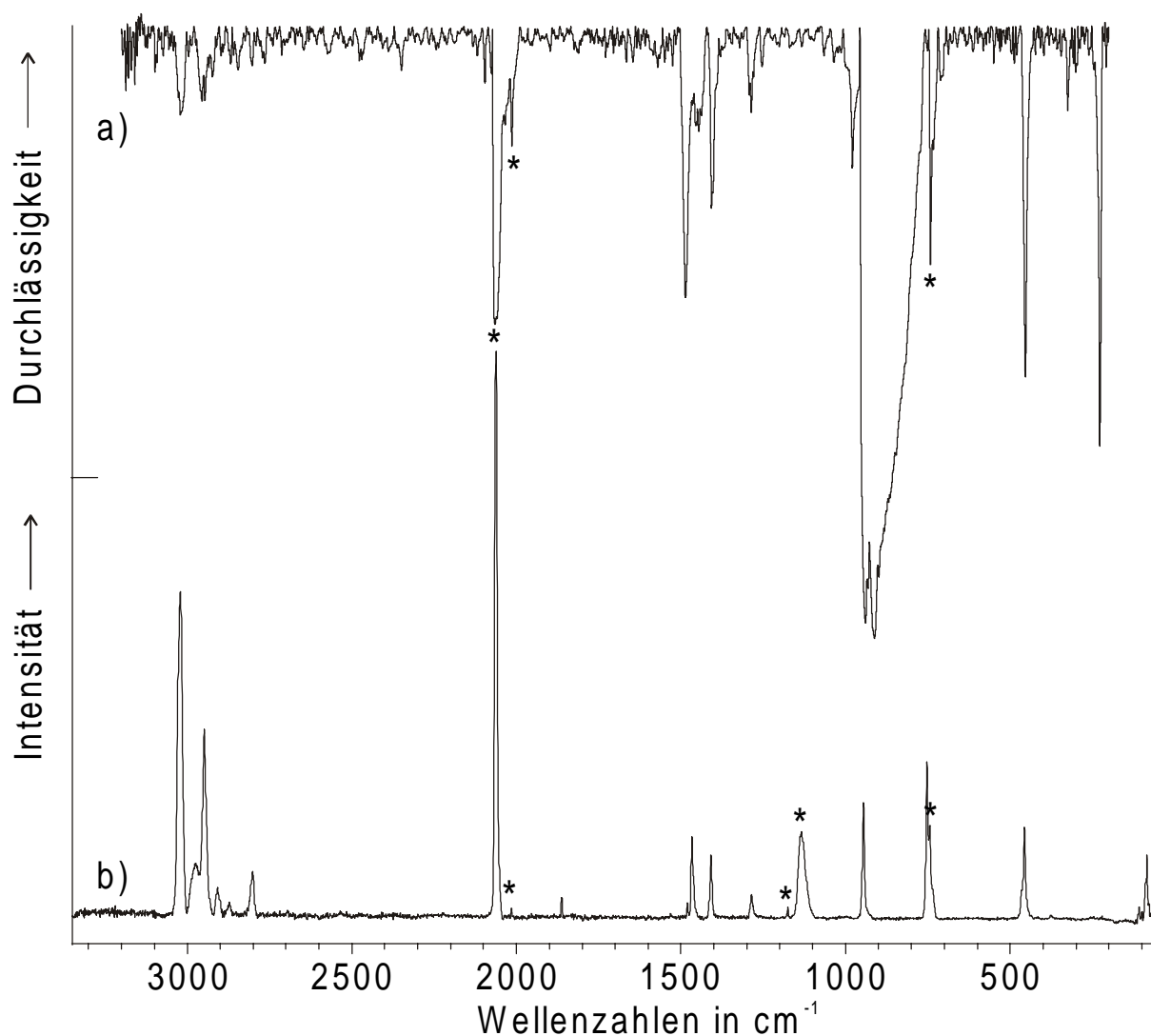


Abbildung 8.1: IR- (a) und Raman- (b) Spektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$. Schwingungen des Anions sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

Die C≡N Valenzschwingung wird bei 2063 cm^{-1} beobachtet und erscheint damit wie die C-S Valenzschwingung gegenüber dem reinen Thiocyanat praktisch unverändert. Auf Grund der Überlagerung durch die intensive Gerüstdeformation des Kations bei 458 cm^{-1} wird die SCN Deformationsschwingung nicht beobachtet. Die bei 72 cm^{-1} berechnete und bei 86 cm^{-1} gemessene S-S Valenzschwingung ist mit ihrer Lage bei sehr niedrigen Frequenzen ein Beleg für die Schwäche der entsprechenden Bindung. Als einzige Schwingung zeigt die symmetrische Valenzschwingung des Schwefeldioxids einen nennenswerten Einfluß der Adduktbildung. Sie wird im $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$ bei 1134 cm^{-1} beobachtet, gegenüber

1151 cm⁻¹ im reinen Schwefeldioxid [101]. Die Schwingungsspektren sind damit in guter Übereinstimmung mit den schon zuvor von Santos et al. [53] an KSCN · SO₂ gemessenen Ramanfrequenzen (Tab. 8.2).

Tabelle 8.2: Vergleich der gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹ und Zuordnungsvorschlag von [NCS...SO₂]⁻ und [SCN...SO₂]⁻.

IR	gemessen		berechnet	berechnet	Zuordnungsvorschlag		
	Raman	Raman ^{a)}			[NCS...SO ₂] ⁻	[SCN...SO ₂] ⁻	
2063	2063	2055	2183	2149	ν C≡N	ν C≡N	
				1335	1347	ν _{as} SO ₂	ν _{as} SO ₂
			1176	1112	1184	1200	ν _s SO ₂
743	745	741/750	658	680	ν CS	ν CS	
				540	539	541	δ SO ₂
455	458	475	448	462	δ SCN	δ SCN	
				437	453	δ SCN	δ SCN
230			233	246	δ NCS-SO ₂	δ SCN-SO ₂	
	109		106	124	δ SSO	δ NSO	
	86		72	79	ν SS	ν SN	
	62		45	26	δ SSCN	δ SNCS	
			4	17	twist	twist	

^{a)} Ramanspektrum von festem KSCN · SO₂ aus [53].

Die Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Schwingungen ist mit Ausnahme der C-S Valenzschwingung gut. Da mehrere Schwingungen weder im IR- noch im Raman-Spektrum beobachtet werden konnten, bleibt die Charakterisierung durch die Schwingungsspektren unvollständig. Die geringen Unterschiede zwischen den ab initio berechneten Werten für das Thiocyanat- bzw. Isothiocyanat-Addukt lassen eine Unterscheidung allein aufgrund der Schwingungsspektren nicht zu.

8.3 NMR-Spektren

Die Messungen der NMR-Spektren erfolgten bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne vorherige Isolierung des Salzes direkt in SO₂. Beim ¹H- und ¹³C-NMR wurde TMS, beim ¹⁴N-NMR wurde CH₃NO₂ als externer Standard benutzt. Folgende Werte wurden gemessen:

¹H-NMR: $\delta = 3.34\text{ ppm}$ (s, (CH₃)₄N)

¹³C-NMR: $\delta = 55.89\text{ ppm}$ (m, (CH₃)₄N), 129.35 ppm (s, SCN)

¹⁴N-NMR: $\delta = 135.9\text{ ppm}$ (s, SCN), 337.6 ppm (s, (CH₃)₄N)

In den NMR-Spektren zeigt sich die Adduktbildung in einer leichten Verschiebung der ¹³C-Werte von 132.49 ppm für Tetramethylammoniumthiocyanat in wässriger Lösung zu 129.35 ppm für (CH₃)₄N⁺SCN⁻ · SO₂ in SO₂. Deutlich größer fällt der Unterschied in den ¹⁴N-Spektren aus, in denen das Singulett von 174.1 ppm [75] auf 135.9 ppm tieffeld verschoben wird. Dies spricht wie im Fall des (CH₃)₄N⁺OCN⁻ · SO₂ für eine starke Wechselwirkung des Stickstoffatoms mit den Lösungsmittelmolekülen. Vermutlich sind beide terminalen Atome in Lösung an der Koordination beteiligt.

8.4 Ab initio Berechnungen

Bei der Reaktion von Thiocyanat mit Schwefeldioxid besteht die Möglichkeit, daß das Thiocyanatanion entweder über den Schwefel oder über den Stickstoff eine Bindung mit dem Schwefel des SO₂ eingeht. Die Strukturen der Anionen wurden mit ab initio Berechnungen auf dem RHF/6-31+G* Niveau beschrieben. Das Energieminimum wurde jeweils für nur schwach gebundene Anordnungen gefunden. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.2 dargestellt und in Tab. 8.3 zusammengefaßt.

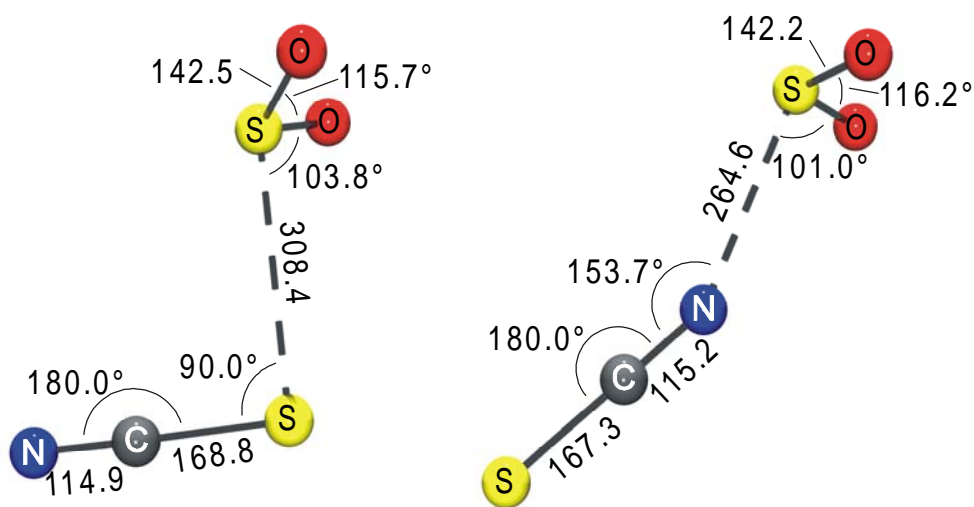


Abbildung 8.2: Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in ° für die Thiocyanat- bzw. Isothiocyanat-SO₂-Addukte.

Tabelle 8.3: Gemessene und berechnete Geometrie für NCS⁻·SO₂ im Vergleich mit den Halogen- und Pseudohalogen-sulfitionen SO₂X⁻ (X = Br, I, CN, SCN).

	NCS ⁻ ·SO ₂	NCS ⁻ ·SO ₂ ^{b)}	SCN ⁻ ·SO ₂ ^{b)}	SO ₂ CN ^{-c)}	SO ₂ I ^{-d)}	SO ₂ Br ^{-d)}
r(SO) / pm	143.4(2)	142.5	142.2	146.7	142.4	142.8
r(SX ¹) / pm ^{a)}	143.3(2)	308.4	264.6	190.8	336.6	294.9
r(X ¹ X ²) / pm ^{a)}	301.02(9)	168.8	167.3			
r(X ² X ³) / pm ^{a)}	165.4(3)	114.9	115.2	114.2		
∠(OSO) / °	115.4(3)	115.7	116.2	114.0	116.0	115.4
∠(OSX ¹) / ° ^{a)}	102.83(6)	103.8	101.0	100.8	104.9	103.4
	95.29(6)					
∠(SX ¹ X ²) / ° ^{a)}	89.77(7)	90.0	153.7	173.6		
∠(X ¹ X ² X ³) / ° ^{a)}	179.0(2)	180.0	180.0			

^{a)} X = Br, I, CN, SCN, NCS; Die Atome der Pseudohalogenidionen sind, beginnend mit dem an SO₂ gebundenen, mit X¹, X² und X³ bezeichnet.

^{b)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G*.

^{c)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G* aus [60].

^{d)} ab initio Berechnung, HF/6-31G(d) aus [88].

Die Bindungslängen und der Bindungswinkel des SCN-Fragments der Thiocyanat- und der Isothiocyanatstruktur unterscheiden sich nur wenig von solvensfreien Thiocyanaten. In Natriumthiocyanat werden beispielsweise C-S Abstände von 164.3(1) pm und C-N Abstände von 117.0(1) pm gefunden [119]. Der S-C-N Winkel beträgt hier 179.09(9)°. Die O-S-O Bindungswinkel und S-O Bindungslängen sind vergleichbar mit denen der Halogensulfite, wie aus Tab. 8.3 hervorgeht. Bemerkenswert ist der sehr lange Abstand, über den die beiden Komponenten miteinander verknüpft sind. Er liegt sowohl beim Thiocyanat als auch beim Isothiocyanat weit jenseits der Länge von jeweiligen Einfachbindungen, nur ca. 20% unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Eine sehr schwache Bindung ist auch aufgrund der nur kleinen Verschiebungen in den Schwingungs- und NMR-Spektren zu erwarten.

8.5 Kristallstruktur

(CH₃)₄N⁺SCN⁻ · SO₂ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit a = 578.4(1) pm, b = 1634.3(1) pm, c = 1054.6(1) pm, β = 105.17(1)° und Z = 4. Die kristallographischen Daten sind in den Tab. 8.4 und 8.5 zusammengestellt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Fourier-Techniken verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoff sind anisotrop verfeinert. Die R-Werte [I > 2σ(I)] betragen R1 = 0.0295 und wR2 = 0.0595.

Tabelle 8.4: Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in ° von (CH₃)₄N⁺SCN⁻ · SO₂.

S(1)-C(5)	165.4(3)	O(2)-S(2)-O(1)	115.25(9)
S(2)-O(2)	143.4(2)	N(2)-C(5)-S(1)	179.0(2)
S(2)-O(1)	143.3(2)	C(2)-N(1)-C(1)	109.4(2)
S(1)···S(2)	301.02(9)	C(2)-N(1)-C(4)	110.0(2)
S(1)···S(2a)	307.02(9)	C(1)-N(1)-C(4)	108.8(2)
N(1)-C(2)	149.3(3)	C(2)-N(1)-C(3)	109.6(2)
N(1)-C(1)	149.3(3)	C(1)-N(1)-C(3)	109.3(2)
N(1)-C(4)	149.7(3)	C(4)-N(1)-C(3)	109.7(2)
N(1)-C(3)	149.6(3)	C(5)-S(1)···S(2)	89.77(7)
N(2)-C(5)	115.4(3)	C(5)-S(1)···S(2a)	91.76(7)
O(1)···H(32)	247(2)	S(2)···S(1)···S(2a)	144.07(2)
N(2)···H(11b)	248(2)	O(2)-S(2)···S(1)	102.83(6)
		O(1)-S(2)···S(1)	95.29(6)

Symmetrieoperationen: (a) = -1+x, y, z; (b) = -1+x, 1/2-y, 1/2+z

Tabelle 8.5: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq}

in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$. $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j$

	x	y	z	U_{eq}
S(1)	0.2032(1)	0.4438(1)	0.1174(1)	0.30(1)
S(2)	0.6858(1)	0.3886(1)	0.0923(1)	0.27(1)
O(1)	0.7473(2)	0.3443(1)	0.2137(1)	0.37(1)
O(2)	0.6258(2)	0.3391(1)	-0.0240(2)	0.41(1)
N(1)	1.0996(3)	0.1419(1)	0.1690(2)	0.24(1)
N(2)	0.3371(3)	0.4047(2)	0.3860(2)	0.53(1)
C(1)	1.2375(5)	0.0637(2)	0.1862(3)	0.34(1)
C(2)	1.2582(5)	0.2105(2)	0.1504(3)	0.38(1)
C(3)	1.0127(5)	0.1576(2)	0.2886(3)	0.37(1)
C(4)	0.8900(4)	0.1346(2)	0.0511(3)	0.39(1)
C(5)	0.2839(3)	0.4205(1)	0.2755(3)	0.29(1)

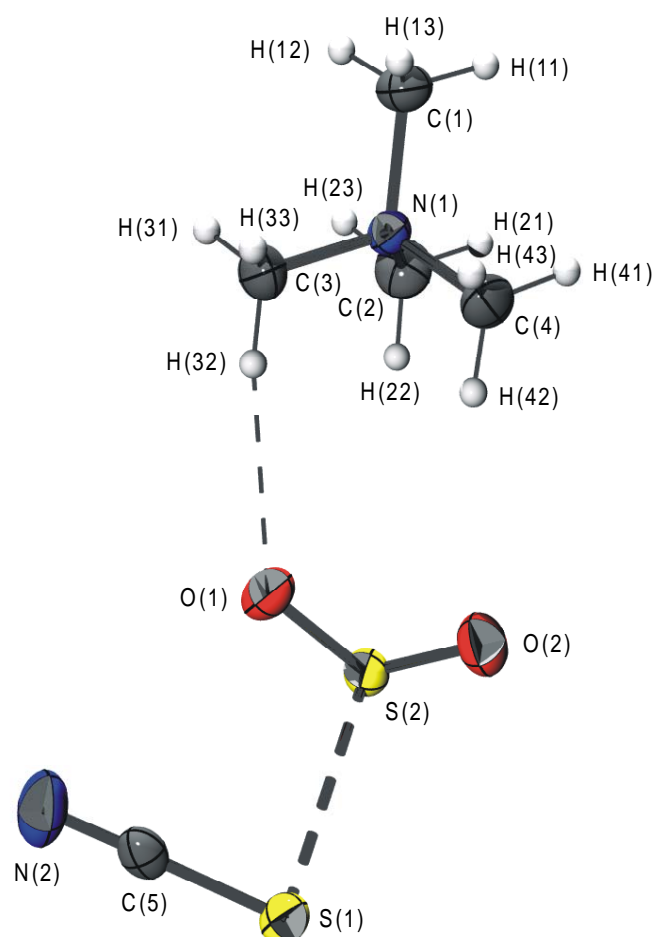


Abbildung 8.3: Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$ mit bindenden Kontakten vom SO_2 zum Thiocyanatanion und Tetramethylammoniumkation. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Länge der Kontakte: S(1)-S(2) 301.02(9) pm, O(1)-H(32) 247(2) pm.

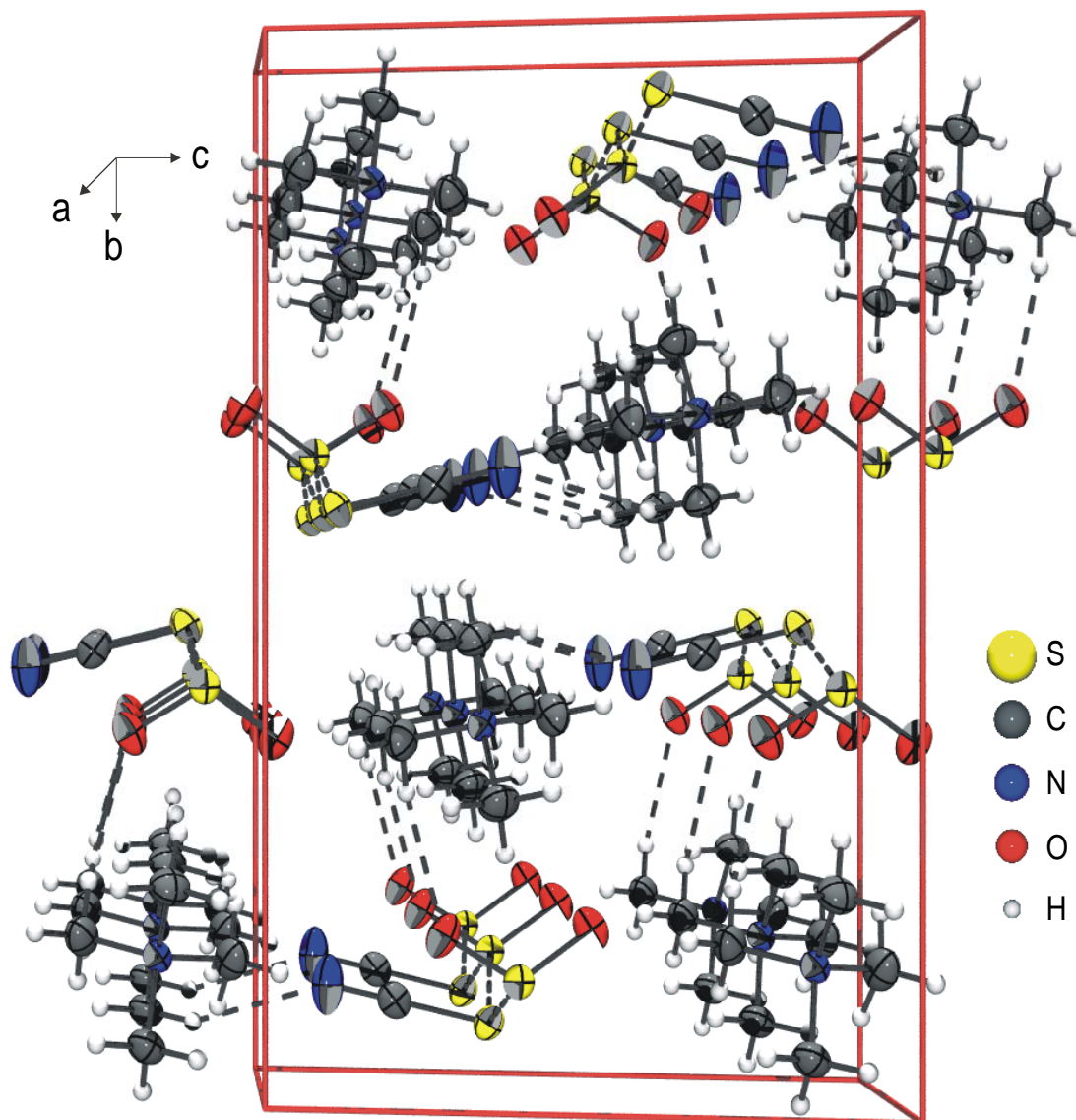


Abbildung 8.4: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Blickrichtung entlang der a-Achse.

Die Tetramethylammoniumkationen sind annähernd ideal tetraedrisch aufgebaut und zeigen Bindungslängen und -winkel, die wie bei den bisher beschriebenen Strukturen im erwarteten Bereich liegen [78-80]. Die praktisch linearen Thiocyanat-Anionen entsprechen in ihrer Struktur anderen Thiocyanaten [119]. Die Strukturparameter der SO₂-Moleküle im Kristallverband unterscheiden sich nur wenig von den Daten des Schwefeldioxids [103].

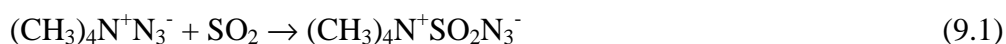
Die Thiocyanatanionen und SO₂ Moleküle sind in der Kristallstruktur durch eine Bindung zwischen den Schwefelatomen verknüpft (Abb. 8.3 und 8.4). Sie ist mit 301.02(9) pm deutlich länger als reguläre S-S Einfachbindungen mit einer durchschnittlichen Länge von 204.8 pm [36]. Das NCS⁻...SO₂-Fragment bildet zusätzlich zum langen S-S Abstand weitere Kontakte aus, welche zu einer zickzackförmigen Verkettung des Thiocyanatanions mit dem nächst benachbarten SO₂ führen. Dabei erscheinen die beiden SO₂ Moleküle mit Abständen von 301.02(9) und 307.02(9) pm zum verbrückenden NCS⁻ nahezu gleichberechtigt. Ungewöhnlich sind Kontakte von 247(2) bzw. 248(2) pm Länge, die ein Sauerstoffatom des Schwefeldioxids sowie das Stickstoffatom des Thiocyanats mit Tetramethylammoniumkationen verbinden. Bei Tetramethylammoniumionen, die ein Beispiel für nahezu kugelförmige und chemisch inerte, große Kationen sind, ist die Bildung solcher Kontakte selten. Durch diese Verbrückungen bildet sich im Kristall eine wellenförmige Schichtstruktur mit Schichten in der a-c Ebene heraus.

Trotz des Auftretens zusätzlicher Kontakte im Festkörper spiegeln die ab initio Berechnungen gut die Realität wieder. Dies konnte auch schon bei einem entsprechenden Vergleich an den chemisch verwandten Halogensulfiten beobachtet werden [88].

9. Darstellung von Tetramethylammoniumazidsulfit

9.1 Bildung und Stabilität

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$ wird durch Lösen von Tetramethylammoniumazid in einem Überschuß an SO_2 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ nach Gl. (9.1) dargestellt.



Das Tetramethylammoniumazidsulfit ist ein schwach gelbes Salz, das unter SO_2 Atmosphäre bei Raumtemperatur beständig ist. Im Vakuum wird das im Kristall gebundene SO_2 langsam abgegeben und es bleibt reines Tetramethylammoniumazid zurück.

9.2 Schwingungsspektren

Die IR- und Ramanspektren von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$ sind in Tab. 9.1 und Abb. 9.1 aufgeführt. Die Zuordnung erfolgte einerseits durch direkten Vergleich mit $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{N}_3^-$ [6] bzw. dem zu O_2SN_3^- isoelektronischem F_2PN_3 [120], andererseits mit Hilfe der ab initio berechneten Schwingungsfrequenzen. Ausgehend von C_1 -Symmetrie sind 12 Grundschnwingungen zu erwarten, von denen alle IR- und Ramanaktiv sind.

9 Darstellung von Tetramethylammoniumazidsulfit

Tabelle 9.1: Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$.

IR	Raman	berechnet ^{a)}	Zuordnungsvorschlag	
			Kation	Anion
3140 (vw)	3041 (25)		v CH ₃	
3037 (vw)	3033 (23)			
2950 (vw)	2959 (20)			
	2924 (3)		2 · δ _{as} CH ₃	
	2917 (3)			
2048 (s)	2043 (2)	2137		v _{as} N ₃ ⁻
	2025 (10)			
	2020 (35)			
1736 (w)	1473 (12)		δ _{as} CH ₃	
1484 (w)	1468 (10)			
1468 (w)	1463 (12)			
	1421 (2)		δ _s CH ₃	
	1416 (2)			
1404 (vw)	1406 (2)			v _s N ₃ ^{-b)}
	1337 (3)			
1322 (vw)	1327 (3)		CH ₃ rock	
1304 (vw)	1299 (1)			
1272 (w)	1272 (7)	1270		v _s N ₃ ⁻
1237 (m)				
1193 (vs)	1198 (5)		v _{as} SO ₂	
	1188 (10)			
1171 (s)	1180 (3)	1160		
	1083 (40)		v _s SO ₂	
	1079 (20)			
1070 (s)	1074 (20)			
	1053 (1)	1048		
968 (w)	956 (8)		v _{as} C ₄ N	
948 (m)	951 (8)			
919 (w)			2 · δ _{as} C ₄ N	
900 (w)				
822 (w)				
	760 (17)		v _s C ₄ N	
728 (w)		714		δ _{as} N ₃ ⁻
	667 (1)			δ _s N ₃ ⁻
	658 (2)			
652 (m)	654 (2)	630		
601 (w)				
543 (m)	546 (4)	547		δ _s SO ₂
476 (vw)			δ _{as} C ₄ N	
458 (w)	462 (5)			
424 (vs)	432 (1)	449		δ _{as} SO ₂
414 (vs)	407 (28)			
384 (m)	379 (2)		δ _s C ₄ N	
	376 (2)			
318 (m)		317		δ NSO
296 (s)	299 (15)			
252 (vs)	242 (30)	279		v SN
	226 (100)			
	157 (22)			
	103 (18)	134		δ O ₂ S-N ₃
	80 (30)			} Gitterschw.
	53 (20)			
		11		twist

s = stark, m = mittel, w = schwach, vs = sehr stark, vw = sehr schwach

^{a)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G*, skaliert mit einem empirischen Faktor von 0.9.

^{b)} Edukt $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{N}_3^-$.

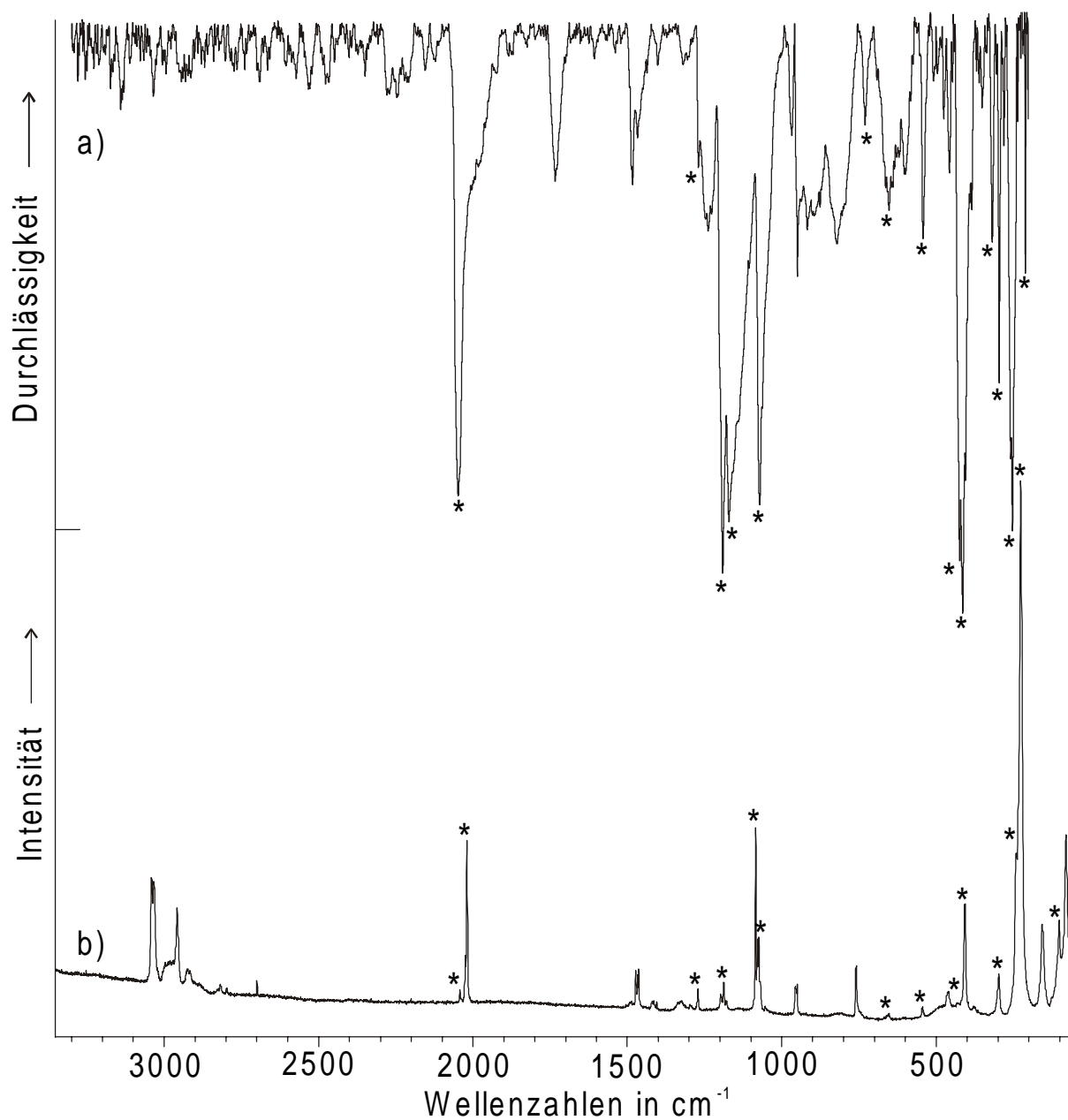


Abbildung 9.1: IR- (a) und Raman- (b) Spektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$. Schwingungen des Anions sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

Die asymmetrische Valenzschwingung im Azidion liegt im Bereich von 2020 cm^{-1} bis 2048 cm^{-1} und damit etwas höher als im ungebundenen Azid. Dagegen ist die symmetrische Valenzschwingung bei 1272 cm^{-1} in ihrer Frequenz leicht reduziert. Bei den Deformationsschwingungen wird durch die Adduktbildung sowohl beim Azid als auch beim

Schwefeldioxid die Entartung aufgehoben, was in beiden Fällen zur Aufspaltung der Schwingungen führt. Die S-N Valenzschwingung wird im Bereich von 240 cm^{-1} zugeordnet, was die geringe Stärke dieser Bindung belegt.

Die Übereinstimmung der gemessenen Schwingungen mit den ab initio berechneten Werten ist überzeugend, die größte Abweichung zeigt sich bei der asymmetrischen N_3 -Valenzschwingung als frequenzhöchster Schwingung. Für die niederfrequenten Deformationsschwingungen ist es zum Teil schwer, eine eindeutige Zuordnung zu treffen, da sie eine Mischung verschiedener Bewegungen zeigen.

9.3 NMR-Spektren

Die Messungen der NMR-Spektren erfolgten bei -60 °C ohne vorherige Isolierung des Salzes direkt in der Reaktionslösung von SO_2 . Für die Aufnahme von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde TMS, für das ^{14}N -NMR wurde CH_3NO_2 als externer Standard benutzt. Als Lock-Substanz diente $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. Folgende Werte wurden gemessen:

^1H -NMR: $\delta = 3.31\text{ ppm}$ (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)

^{13}C -NMR: $\delta = 55.71\text{ ppm}$ (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)

^{14}N -NMR: $\delta = 134.6\text{ ppm}$ (s, N_3 zentral), 203.7 ppm (s, N_3 terminal), 337.3 ppm (s, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$)

In den NMR-Spektren zeigt sich die Bildung von SO_2N_3^- in einer deutlichen Verschiebung der ^{14}N -Resonanz für die terminalen Stickstoffatome von 281 ppm in ungebundenen Azidionen [112,121] zu 203.7 ppm für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$. In kovalent gebundenen Aziden werden in der Regel Signale bei unterschiedlicher chemischer Verschiebung für das terminale und das an den Rest des Moleküls gebundene Stickstoffatom gefunden. In Methylazid sind beispielsweise Werte von 170.5 ppm (terminal) und 320 ppm (R-N) gemessen worden [31,32], in $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ 165.4 (terminal) und 256.2 (R-N) [122]. Vermutlich aufgrund schneller Austauschprozesse in Lösung ist im Falle des Azidsulfits eine Unterscheidung dieser beiden Atome nicht möglich.

Die gemessenen chemischen Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR zeigen nahezu keine Veränderung gegenüber den für Tetramethylammoniumsalze bekannten Werten [73,74].

9.4 ab initio Berechnungen

Für die Bindung von Azidionen an Schwefeldioxid besteht im Gegensatz zu den anderen Pseudohalogenen keine Unterscheidung nach dem Atom des Anions, das die Bindung eingeht. Die ab initio Berechnung wurde auf dem RHF/6-31+G* Niveau durchgeführt, das dabei gefundene Energieminimum zeigt eine schwach gebundene Struktur an. Die Ergebnisse sind in Abb. 9.2 dargestellt und in Tab. 9.2 zusammengefaßt.

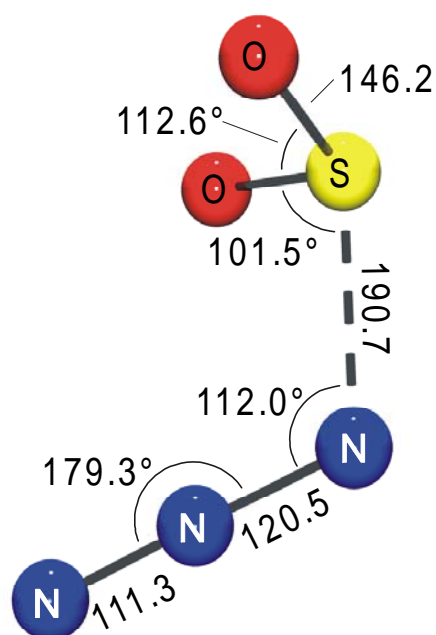


Abbildung 9.2: Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in ° für das Azidsulfit.

Die N-N Bindungslängen in der hier berechneten Struktur unterscheiden sich deutlich von denen solvensfreier Azide. Im Tetramethylammoniumazid sind die beiden N-N Bindungen mit 117.6(5) bzw. 115.5(5) pm fast gleich lang [6]. Dagegen betragen die berechneten Bindungslängen im $[\text{NNN}\cdots\text{SO}_2]^-$ aufgrund der bindenden Wechselwirkung zum Schwefeldioxid 120.5 pm in Nachbarschaft zum SO_2 bzw. 111.3 pm in der terminalen Bindung. Ein ähnlicher Effekt wird auch für die Cyanat- und Isocyanatstrukturen gefunden.

Wie zu erwarten war, sind die berechneten Pseudohalogenidionen nahezu linear. Der O-S-O Bindungswinkel und die S-O Bindungslängen sind vergleichbar mit denen der Halogensulfite [32,33,37,113-115].

Tabelle 9.2: Gemessene und berechnete Geometrie für SO_2N_3^- im Vergleich mit den Pseudohalogensulfitionen SO_2X^- ($\text{X} = \text{OCN}, \text{NCO}, \text{SCN}, \text{CN}$).

	$\text{NNN}\cdot\text{SO}_2$	$\text{NNN}\cdot\text{SO}_2^{\text{b)}$	$\text{NCO}\cdot\text{SO}_2^{\text{b)}$	$\text{OCN}\cdot\text{SO}_2^{\text{b)}$	$\text{NCS}\cdot\text{SO}_2^{\text{c)}$	$\text{SO}_2\text{CN}^{\text{d)}$
$r(\text{SO}) / \text{pm}$	145.3(2)	146.2	142.7	144.0	143.4(2)	146.7
	145.7(2)	146.4		144.3	143.3(2)	
$r(\text{SX}^1) / \text{pm}^{\text{a)}$	200.5(2)	190.7	231.7	208.4	301.02(9)	190.8
$r(\text{X}^1\text{X}^2) / \text{pm}^{\text{a)}$	121.4(2)	120.5	123.0	117.8	165.4(3)	114.2
$r(\text{X}^2\text{X}^3) / \text{pm}^{\text{a)}$	114.4(2)	111.3	115.9	118.6	115.4(3)	
$\angle(\text{OSO}) / ^\circ$	112.7(1)	112.6	115.5	114.2	115.25(9)	114.0
$\angle(\text{OSX}^1) / ^\circ^{\text{a)}$	100.87(9)	102.1	100.7	100.9	102.83(6)	100.8
	96.82(8)	101.5	97.6	100.1	95.29(6)	
$\angle(\text{SX}^1\text{X}^2) / ^\circ^{\text{a)}$	110.2(1)	112.0	120.9	133.6	89.77(7)	173.6
$\angle(\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3) / ^\circ^{\text{a)}$	178.6(2)	179.3	179.6	178.8	179.0(2)	

^{a)} $\text{X} = \text{N}_3, \text{OCN}, \text{CNO}, \text{SCN}, \text{NCS}, \text{CN}$; die Atome der Pseudohalogenidionen sind, beginnend mit dem an SO_2 gebundenen, mit X^1, X^2 und X^3 bezeichnet.

^{b)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G*.

^{c)} Kristallstruktur $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$.

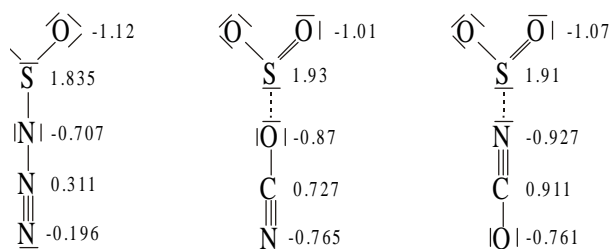
^{d)} ab initio Berechnung, RHF/6-31+G* aus [60].

Die Länge der Bindung zwischen Schwefeldioxid und Azid ist mit berechneten 190.7 pm gegenüber einer Einfachbindung deutlich aufgeweitet. $[\text{NNN}\cdots\text{SO}_2]^-$ bildet nach SO_2CN^- die stärkste Bindung unter den Pseudohalogensulfiten, ca. 26 pm länger als eine durchschnittliche S-N Einfachbindung [36], aber immer noch über 40 % unter der Summe der van-der-Waals-Radien. Zum Vergleich liegt die Bindungslänge im Falle des Thiocyanats nur ca. 20 % unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien [24]. Die Strukturen des Cyanats und Isocyanats liegen mit ihrer Bindungsstärke dazwischen. Die Bindungssituation der Addukte aus Pseudohalogenid und SO_2 läßt sich mit der von Halogensulfiten vergleichen. In Bezug auf das Verhältnis der Bindungslänge zur Summe der van-der-Waals-Radien entspricht das $[\text{NNN}\cdots\text{SO}_2]^-$ in etwa dem Chlorsulfit. $[\text{NCS}\cdots\text{SO}_2]^-$ ist dagegen besser mit Iodsulfit vergleichbar.

Die SO_2 -Gruppe ist gegenüber der symmetrischen Anordnung mit C_s -Symmetrie deutlich verdreht. Dieser Effekt ist beim $[\text{NNN}\cdots\text{SO}_2]^-$, dessen Sauerstoffatome nur rund 16° von der symmetrischen Lage abweichen, deutlich geringer als beim Cyanat- oder Isocyanat-Addukt. Auffällig ist, daß die SO_2 -Gruppe in die gleiche Richtung wie das Pseudohalogen zeigt, und nicht wie in allen anderen Strukturen von ihr abgewandt ist. Die ab initio Berechnung ergibt,

9 Darstellung von Tetramethylammoniumazidsulfit

daß die Struktur mit einem vom Azidion abgewandten SO_2 kein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche darstellt. Eine NBO-Analyse ergab eine Bindungsanordnung, die durch folgende Valenzstrichdarstellung beschrieben werden kann, wobei das $[\text{NNN}\cdots\text{SO}_2]^-$ mit $[\text{OCN}\cdots\text{SO}_2]^-$ und $[\text{NCO}\cdots\text{SO}_2]^-$ verglichen wird. Die angegebenen Zahlen geben die berechneten Partialladungen wieder.



Struktur 9.1

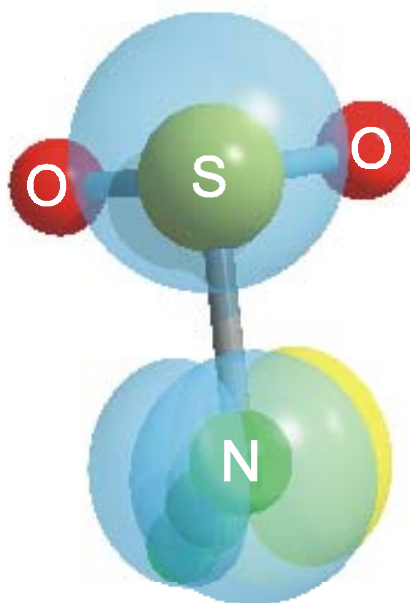


Abbildung 9.3: Darstellung der freien Elektronenpaare (blau und gelb) an der S-N Bindung des SO_2N_3^- Ions.

Im Falle des Azids würden die beiden freien Elektronenpaare des an den Schwefel gebundenen Stickstoffs genau unter den beiden Sauerstoffatomen liegen. Die dadurch verursachte Abstoßung führt dazu, daß diese Struktur energetisch ungünstig ist. Durch das Umklappen des Schwefeldioxids zur anderen Seite liegt das freie Elektronenpaar des Schwefels in der Lücke zwischen den Elektronenpaaren des Stickstoffs. Die Abstoßung wird

dadurch minimiert. Im Falle des $[\text{NCO}\cdots\text{SO}_2]^-$ ist die Bindung zwischen SO_2 und Pseudohalogen ausreichend lang, was die Abstoßung stark reduziert, so daß ein Ausweichen der Sauerstoffatome nicht erforderlich ist. Beim Isocyanat treten am Stickstoff keine freien Elektronenpaare auf, so daß hier keine Abstoßung wirksam wird. Dies macht sich auch am $\text{S-X}^1\text{-X}^2$ Winkel (Tab. 9.2) bemerkbar, der beim $[\text{OCN}\cdots\text{SO}_2]^-$ am größten ist. In der Kristallstruktur des $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$ ist die N-S-Bindung mit 200.5(2) pm ca. 10 pm länger als berechnet. Dies reduziert die Abstoßung der Orbitale und ist neben Packungseffekten im Kristall ein Grund für die Ausbildung der gleichen Ausrichtung des Schwefeldioxids wie in anderen Pseudohalogensulfiten.

9.5 Kristallstruktur

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit $a = 551.3(1)$ pm, $b = 1095.2(1)$ pm, $c = 1465.0(1)$ pm, $\beta = 100.63(1)^\circ$ und $Z = 4$. Die kristallographischen Daten sind in den Tab. 9.3 und 9.4 zusammengestellt. Die Kristallstruktur wurde mit direkten Methoden aufgeklärt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Fourier-Techniken verfeinert. Alle Atome außer Wasserstoff sind anisotrop verfeinert. Die R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ betragen $R1 = 0.0316$ und $wR2 = 0.0724$.

Tabelle 9.3: Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in $^\circ$ von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$.

S(1)-O(2)	145.3(2)	O(2)-S(1)-O(1)	112.7(1)
S(1)-O(1)	145.7(2)	O(2)-S(1)-N(1)	100.87(9)
S(1)-N(1)	200.5(2)	O(1)-S(1)-N(1)	96.82(8)
N(1)-N(2)	121.4(2)	N(2)-N(1)-S(1)	110.2(1)
N(2)-N(3)	114.4(2)	N(3)-N(2)-N(1)	178.6(2)
N(4)-C(2)	149.5(3)	C(2)-N(4)-C(3)	109.6(2)
N(4)-C(3)	149.7(3)	C(2)-N(4)-C(1)	109.1(2)
N(4)-C(1)	149.8(3)	C(3)-N(4)-C(1)	109.3(2)
N(4)-C(4)	150.0(3)	C(2)-N(4)-C(4)	109.3(2)
		C(3)-N(4)-C(4)	109.7(2)
		C(1)-N(4)-C(4)	109.8(2)

Tabelle 9.4: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq}

in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$. $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j$

	x	y	z	U_{eq}
S(1)	0.1015(1)	0.7975(1)	0.4564(1)	0.27(1)
O(1)	0.0625(3)	0.7659(1)	0.3581(1)	0.35(1)
O(2)	0.1421(3)	0.6911(2)	0.5164(1)	0.48(1)
N(1)	-0.2514(3)	0.8360(2)	0.4614(1)	0.40(1)
N(2)	-0.2702(3)	0.8674(2)	0.5393(1)	0.29(1)
N(3)	-0.2903(3)	0.8949(2)	0.6129(1)	0.43(1)
N(4)	0.4130(3)	0.4723(1)	0.3070(1)	0.21(1)
C(1)	0.2776(4)	0.4274(2)	0.3801(2)	0.31(1)
C(2)	0.2357(4)	0.5366(2)	0.2330(2)	0.28(1)
C(3)	0.6117(4)	0.5590(2)	0.3498(2)	0.29(1)
C(4)	0.5255(5)	0.3664(2)	0.2649(2)	0.30(1)

Die Tetramethylammoniumkationen sind annähernd ideal tetraedrisch aufgebaut und zeigen Bindungslängen und -winkel, die im erwarteten Bereich liegen [78-80]. Die mit einem Winkel von $178.6(2)^\circ$ nahezu linearen Azidanionen weisen eine gegenüber dem reinen Tetramethylammoniumazid [6] aufgeweitete Bindung auf. Dies bezieht sich ausschließlich auf die zur Azid-Schwefeldioxid-Verbrückung benachbarte Bindung, die von $117.6(5)$ auf $121.4(2)$ pm verlängert ist. Die davon abgewandte N-N-Bindung ist dagegen von $115.5(5)$ auf $114.4(2)$ pm etwas verkürzt. Die Strukturparameter der SO_2 -Moleküle im Kristallverband unterscheiden sich nur wenig von den Daten des Schwefeldioxids [103].

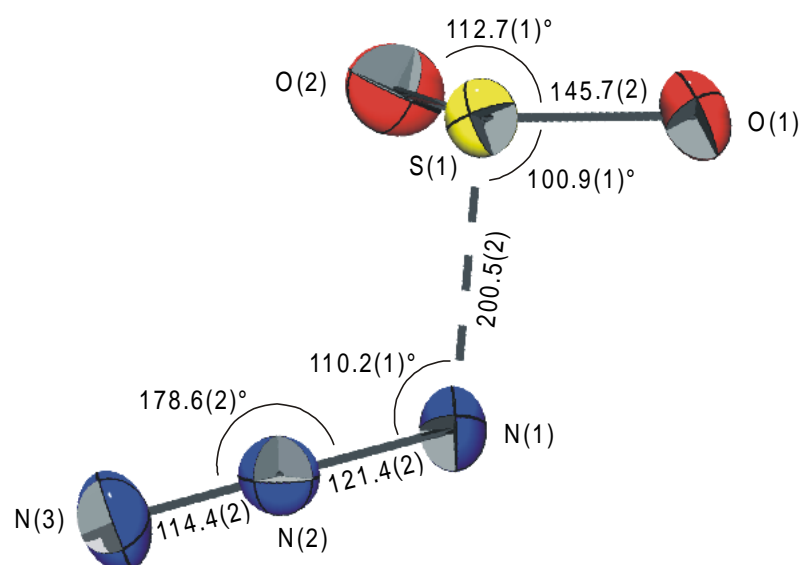


Abbildung 9.4: Darstellung des Anions von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$. Schwingungsellipsoide für alle Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

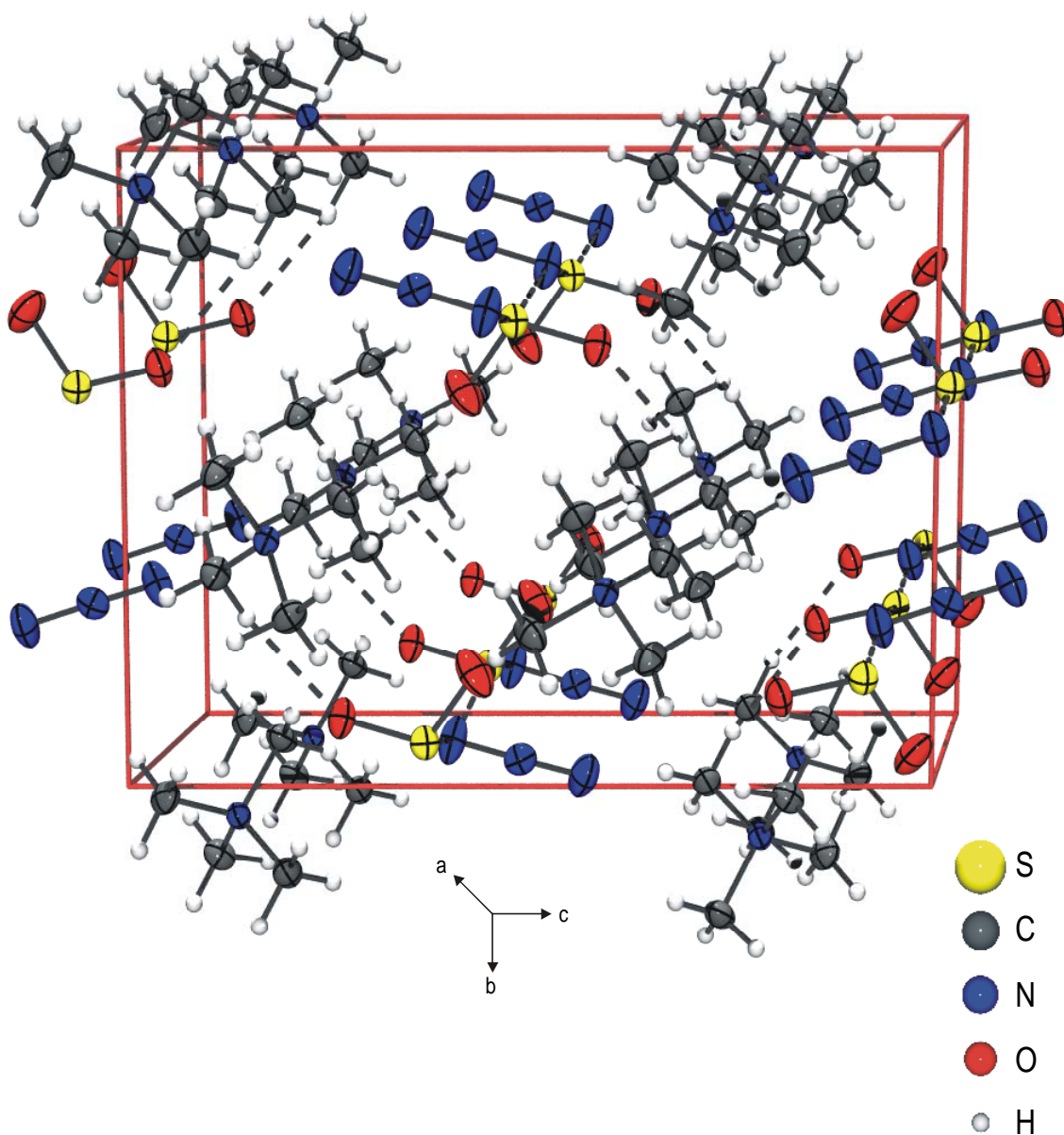


Abbildung 9.5: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$. Blickrichtung entlang der a-Achse. Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Länge des Kontakts zwischen SO_2 und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$: O(1)-H(22) 238(2) pm.

Auch hier stimmt das berechnete $\text{NNN}\cdots\text{SO}_2$ -Fragment gut mit der Kristallstruktur überein (Abb. 9.4 und 9.5). Außer dem abweichenden N-N-S-O-Diederwinkel unterscheidet es sich hauptsächlich durch einen Kontakt zum Tetramethylammoniumkation von der für den kräftefreien Raum vorgenommenen Berechnung. Im Unterschied zum $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$ bestehen keine verbrückenden Kontakte zwischen den einzelnen Anionen. Im Thiocyanat-Schwefeldioxid-Addukt sind die SCN^- -Anionen über das SO_2 mit Kontakten von S(1)-S(2) 301.02(9) und S(1)-S(2a) 307.02(9) pm nahezu gleichstark gebunden. Im vorliegenden Azidsulfit zerfällt diese symmetrische Anordnung zu einem starken Kontakt, der mit 200.5(2) pm ca. 40% unter der Summe der van-der-Waals-Radien von 335 pm [24] liegt.

Wie schon bei den chemisch verwandten Halogensulfiten [88] kommt es auch beim hier vorliegenden $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$ durch die zusätzlichen Kontakte im Festkörper nicht zu wesentlichen Abweichungen der berechneten von den gemessenen Bindungslängen. Die Ionen stapeln sich im Kristall längs der a-Achse (Abb. 9.5). Die Ausbildung einer Schichtstruktur wie in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$ kann hierbei nicht festgestellt werden.

10. Darstellung von Tetramethylammoniumbromid-Brom-SO₂-Addukt

10.1 Bildung und Stabilität

Das Addukt von Tetramethylammoniumbromid mit Brom und Schwefeldioxid, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$, wird durch Reaktion von einem Überschuß an SO₂ mit Tetramethylammoniumtribromid bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ nach Gl. (10.1) dargestellt.



$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ ist ein orangefarbenes Salz, das bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ in überschüssigem SO₂ über mehrere Monate beständig ist. Bei Raumtemperatur schmilzt es und zersetzt sich zu einem rotbraunen, nicht identifiziertem Produktgemisch.

10.2 Ramanspektrum

Das Ramanspektrum des in der Röntgenstrukturanalyse vermessenen Kristalls ist in Abb. 10.1 und Tab. 10.1 aufgeführt. Die Zuordnung der Schwingungen des Tetramethylammoniumkations und des Schwefeldioxids erfolgte nach bekannten Literaturdaten [1,6,71,101].

Aus dem Ramanspektrum ist deutlich zu erkennen, daß sich das Tribromidion bei der Reaktion verändert hat. Im Tetramethylammoniumtribromid werden zwei Schwingungen bei 161 und 184 cm⁻¹ beobachtet [123]. Die Schwingung bei 161 cm⁻¹ ist intensitätsstärker und ihre Frequenzlage spricht für das Vorhandensein von relativ symmetrischen Tribromidionen, wie aus dem Vergleich mit anderen Trihalogeniden hervorgeht [124].

Nach der Reaktion mit SO₂ wird eine sehr intensive Linie bei 256 cm⁻¹ beobachtet, 72 cm⁻¹ höher als im Ausgangsstoff. Daraus kann man schließen, daß die Bindung zwischen zwei Bromatomen kürzer geworden ist. Die Schwingungsfrequenz in elementarem Brom liegt mit 298 cm⁻¹ (Gasphase) [125] bzw. 303 cm⁻¹ (Feststoff) [126] nur wenig höher. Die Stärkung einer Br-Br-Bindung muß zur Folge haben, daß die zweite Br-Br-Bindung des ursprünglichen Br₃⁻ schwächer geworden ist. Weil die Elektronendichte in dieser Bindung sehr gering ist, wird die entsprechende Schwingung nur mit geringer Intensität, in einigen Fällen auch gar nicht beobachtet [124]. In bekannten asymmetrischen Tribromiden liegt ihre Wellenzahl zwischen 136 und 186 cm⁻¹ [123,124]. Der hier beobachtete Wert von 172 cm⁻¹ stimmt gut

10 Darstellung von Tetramethylammoniumbromid-Brom-SO₂-Addukt

mit diesen Daten überein. Sehr unwahrscheinlich ist die Möglichkeit, daß Spuren von unumgesetztem Tetramethylammoniumtribromid in der Probe vorhanden sind, dessen intensivste Schwingung eine nahezu gleiche Frequenzlage hat.

Tabelle 10.1: Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹ und Zuordnungsvorschlag von (CH₃)₄N⁺Br⁻ · Br₂ · 2 SO₂.

Raman	Zuordnungsvorschlag	
	(CH ₃) ₄ N ⁺	Br ⁻ · Br ₂ / SO ₂
3025 (4)	} v CH ₃	
2975 (1)		
2945 (1)		
2918 (1)		
1489 (0)	} δ _s CH ₃	
1449 (0)		
1420 (0)		
1409 (0)		
1330 (0)		v _{as} SO ₂
1295 (0)	ρ CH ₃	
1175 (0)	ρ CH ₃	
1142 (20)		v _s SO ₂
1071 (0)		
953 (1)	v _{as} C ₄ N	
888 (0)		
756 (0)	v _s C ₄ N	
530 (2)		δ SO ₂
511 (1)		2 · v Br-Br
460 (1)	δ _{as} C ₄ N	
374 (0)	δ _s C ₄ N	
345 (0)		2 · v Br··Br
266 (sh)	}	v Br-Br
256 (100)		
172 (0)		v Br··Br ^{a)}

^{a)} möglicherweise auch Spuren von unumgesetztem (CH₃)₄N⁺Br₃⁻.

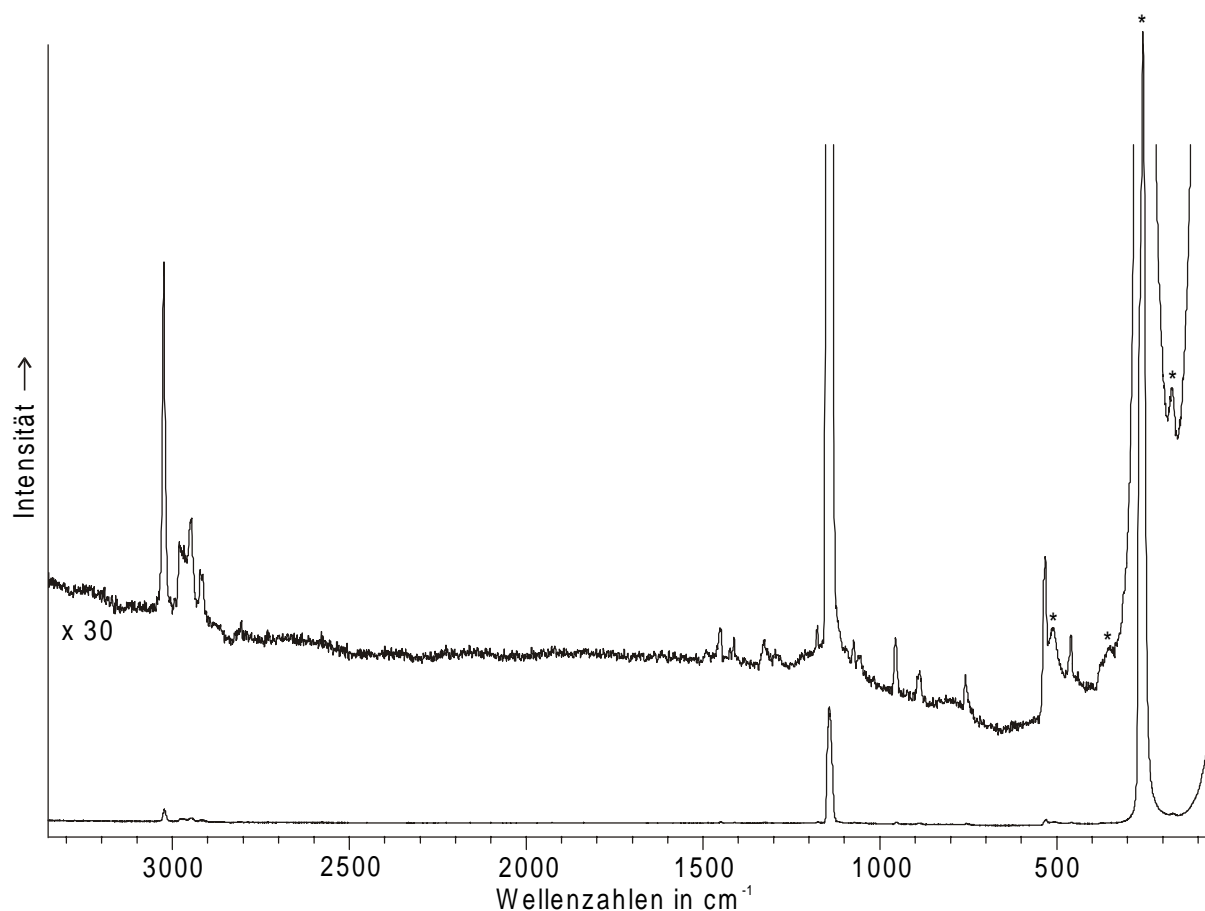


Abbildung 10.1: Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. Schwingungen der $\text{Br}_2 \cdots \text{Br}^-$ Einheit sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

10.3 Kristallstruktur

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit $a = 657.4(5)$ pm, $b = 2933.0(5)$ pm, $c = 1462.2(5)$ pm, $\beta = 91.241(5)^\circ$ und $Z = 4$. Die kristallographischen Daten sind in den Tab. 10.2 und 10.3 zusammengestellt. Die Kristallstruktur wurde nach der Patterson-Methode mit nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, gegen F^2) verfeinert. Alle Atome sind anisotrop verfeinert. Aufgrund der hohen Elektronendichte der Bromatome konnten keine Wasserstoffatome gefunden werden. Die R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] betragen $R1 = 0.0424$ und $wR2 = 0.0869$.

Tabelle 10.2: Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in ° von (CH₃)₄N⁺Br⁻ · Br₂ · 2 SO₂.

Br(2)-Br(6)	235.8(1)	O(1)-S(1)-O(2b)	99.5(9)
Br(3)-Br(3a)	237.3(2)	O(4)-S(2)-O(6)	113.6(6)
Br(4)-Br(4c)	236.0(2)	O(8)-S(3)-O(10)	104(1)
Br(1)···Br(2)	310.7(3)	O(3)-S(4)-O(5)	114.8(5)
Br(1)···Br(4)	315.0(3)	O(7)-S(5)-O(9)	113(1)
Br(3)···Br(5)	301.3(3)	Br(4)···Br(1)···Br(2)	78.32(3)
Br(5)···Br(6)	310.7(3)	Br(6)-Br(2)···Br(1)	179.02(5)
S(1)-O(1)	152(1)	Br(5)···Br(3)-Br(3a)	177.63(4)
S(1)-O(2)	152(2)	Br(4c)-Br(4)···Br(1)	176.91(4)
S(2)-O(4)	137.0(9)	Br(3)···Br(5)···Br(6)	78.52(3)
S(2)-O(6)	145.3(9)	Br(2)-Br(6)···Br(5)	175.09(5)
S(3)-O(8)	122(1)	Br(2)···Br(1)···S(2e)	79.03(6)
S(3)-O(10)	134(1)	Br(2)···Br(1)···S(4i)	158.60(5)
S(4)-O(3)	139.0(7)	Br(2)···Br(1)···S(5)	85.74(6)
S(4)-O(5)	141.9(6)	Br(4)···Br(1)···S(2e)	156.87(6)
S(5)-O(7)	131.9(8)	Br(4)···Br(1)···S(4i)	80.32(4)
S(5)-O(9)	137(1)	Br(4)···Br(1)···S(5)	80.65(5)
S(1)···Br(5)	327.3(3)	Br(3)···Br(5)···S(1)	161.85(3)
S(2)···Br(1d)	317.1(3)	Br(3)···Br(5)···S(3)	86.80(5)
S(3)···Br(5)	327.7(3)	Br(3)···Br(5)···S(4)	84.17(5)
S(3)···Br(5e)	339.5(3)	Br(6)···Br(5)···S(1)	87.36(3)
S(4)···Br(1f)	324.6(3)	Br(6)···Br(5)···S(3)	83.03(6)
S(4)···Br(5)	314.9(3)	Br(6)···Br(5)···S(4)	155.89(5)
S(5)···Br(1)	331.4(3)	Br(5)···S(1)···Br(5e)	180.00(1)
S(5)···Br(1d)	334.8(3)	Br(1e)···S(2)···Br(1i)	144.9(1)
O(2)···O(10g)	268(2)	Br(5)···S(3)···Br(5e)	160.3(1)
C(6)···O(9h)	275(3)	Br(5)···S(4)···Br(1e)	158.58(7)
		Br(1)···S(5)···Br(1e)	161.33(9)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

- (a) $x, 1/2-y, z$ (b) $-x, -y, 1-z$ (c) $-x, -y, 2-z$ (d) $1+x, y, z$
(e) $-1+x, y, z$ (f) $x, y, -1+z$ (g) $-1-x, -y, 1-z$ (h) $1-x, -y, 2-z$
(i) $x, y, 1+z$

Tabelle 10.3: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i a_j$

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	-0.500(1)	0.25	0.2239(6)	0.54(2)
N(2)	0.450(1)	0.25	0.7064(6)	0.49(2)
N(3)	0.4694(8)	0.0103(2)	0.7614(4)	0.44(2)
C(1)	0.250(2)	0.25	0.6516(9)	0.72(4)
C(2)	-0.664(2)	0.25	0.1465(8)	0.67(3)
C(3)	-0.373(1)	0.2080(3)	0.2144(6)	0.67(2)
C(4)	0.626(2)	0.25	0.6443(9)	0.75(4)
C(5)	-0.604(2)	0.25	0.3157(8)	0.71(4)
C(6)	0.492(3)	-0.0118(8)	0.852(1)	2.08(9)
C(7)	0.456(1)	0.2081(3)	0.7672(7)	0.77(3)
C(8)	0.460(2)	-0.0253(4)	0.6920(9)	1.14(4)
C(9)	0.281(2)	0.0363(6)	0.766(1)	1.64(7)
C(10)	0.653(2)	0.0321(7)	0.766(2)	2.5(1)
S(1)	0	0	0.5	0.75(1)
S(2)	0.9310(5)	0.25	0.9672(2)	0.51(1)
S(3)	-0.5748(3)	0.1177(1)	0.4803(2)	0.66(1)
S(4)	0.0299(3)	0.1168(1)	0.2410(1)	0.55(1)
S(5)	0.4850(3)	0.1318(1)	1.0067(2)	0.64(1)
O(1)	-0.038(2)	0.0089(4)	0.6003(8)	0.84(4)
O(2)	-0.229(2)	-0.0075(5)	0.501(1)	1.37(7)
O(3)	0.212(1)	0.1399(3)	0.2553(5)	1.44(4)
O(4)	0.988(2)	0.25	0.8776(7)	0.96(3)
O(5)	0.050(1)	0.0689(2)	0.2297(4)	0.97(2)
O(6)	0.712(1)	0.25	0.9784(6)	0.85(3)
O(7)	0.478(1)	0.1165(4)	0.9219(7)	1.76(5)
O(8)	-0.572(1)	0.1528(5)	0.524(1)	2.6(1)
O(9)	0.498(1)	0.0974(5)	1.070(1)	2.77(9)
O(10)	-0.574(1)	0.0848(7)	0.544(1)	3.1(1)
Br(1)	-0.0114(1)	0.1469(1)	1.0278(1)	0.51(1)
Br(2)	-0.0365(1)	0.1368(1)	0.8163(1)	0.53(1)
Br(3)	-0.0666(1)	0.2096(1)	0.4481(1)	0.53(1)
Br(4)	-0.0031(1)	0.0402(1)	1.0044(1)	0.58(1)
Br(5)	-0.0855(1)	0.1069(1)	0.4479(1)	0.57(1)
Br(6)	-0.0566(1)	0.1278(1)	0.6561(1)	0.57(1)

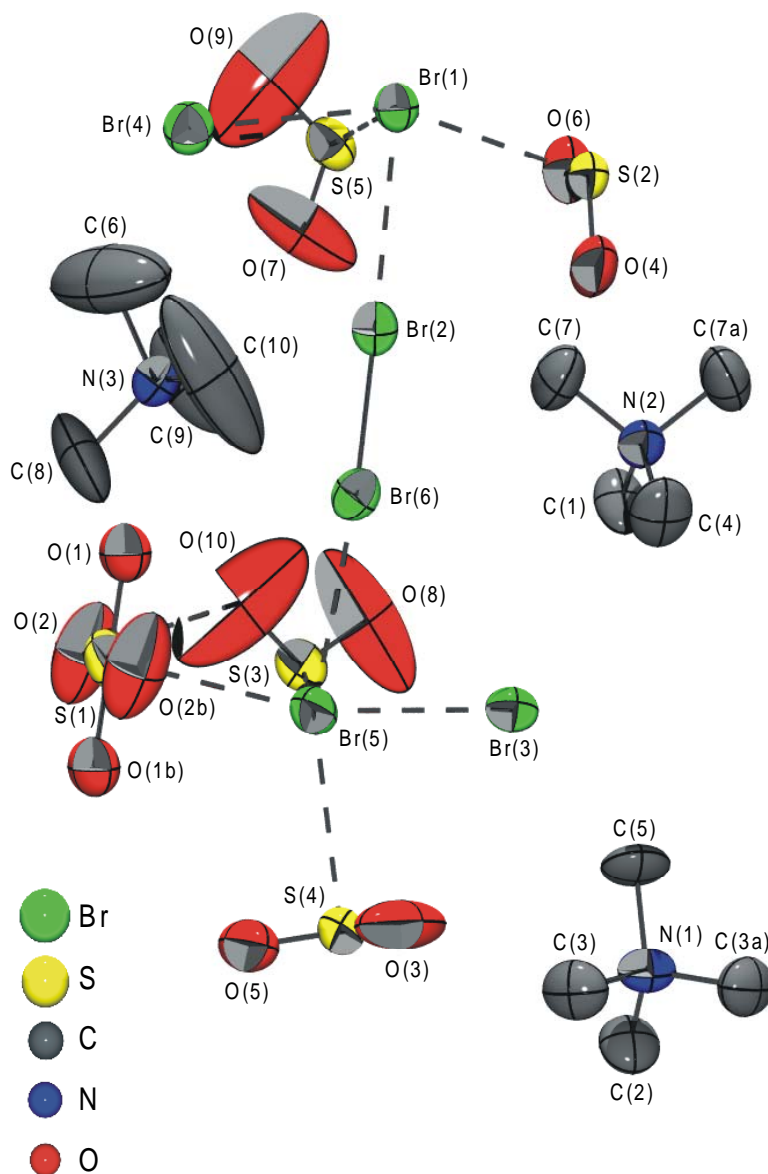


Abbildung 10.2: Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Länge der Kontakte: Br(1)⋯Br(2) 310.7(3) pm, Br(1)⋯Br(4) 315.0(3) pm, Br(3)⋯Br(5) 301.3(3) pm, Br(5)⋯Br(6) 310.7(3) pm. Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (a) $x, 1/2-y, z$ (b) $-x, -y, 1-z$.

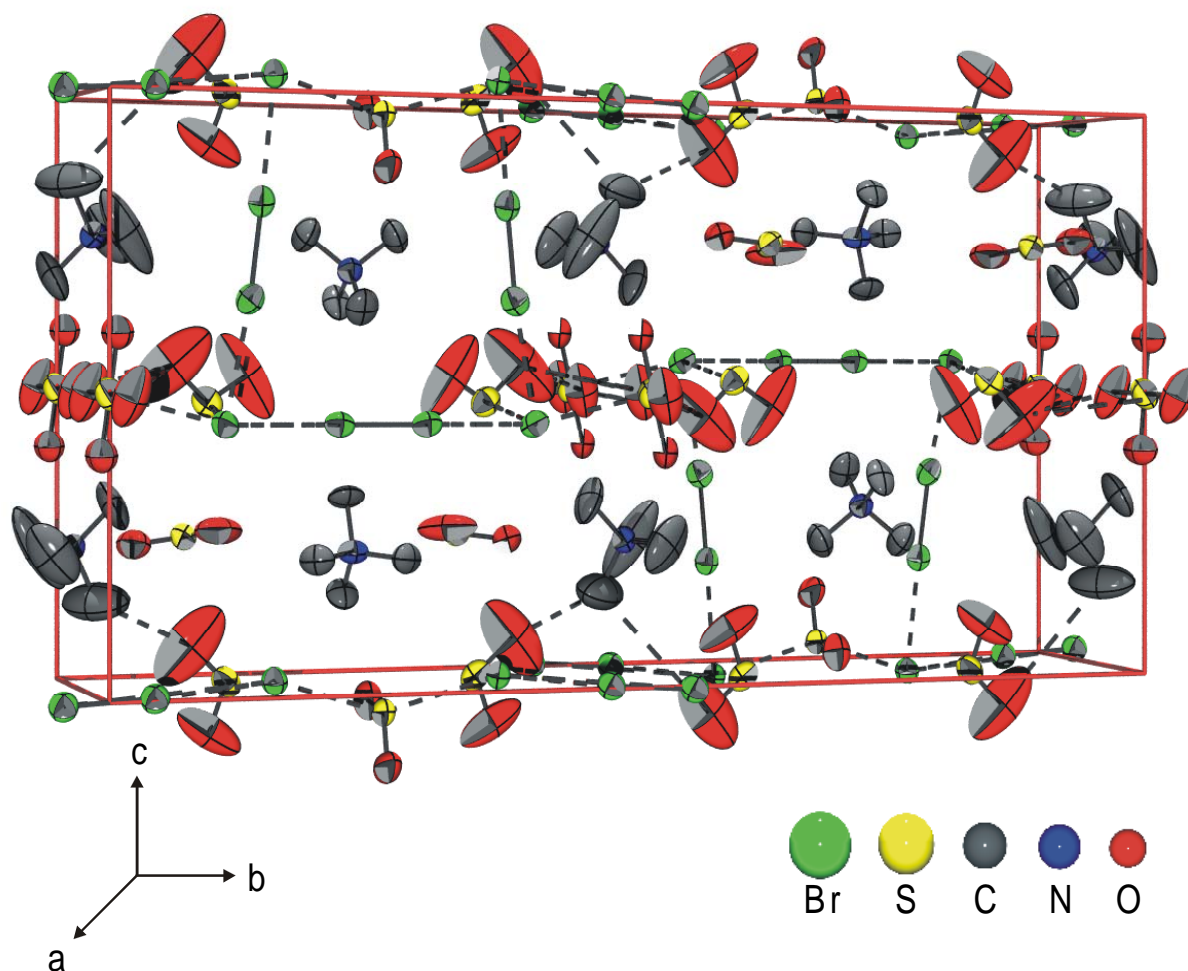


Abbildung 10.3: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Blickrichtung entlang der a-Achse.

Die Temperaturfaktoren einiger Atome sind relativ groß, wie aus Abb. 10.2 und 10.3 zu sehen ist. Dies ist möglicherweise auf eine Fehlordnung zurückzuführen. Der Versuch einer Aufspaltung auf zwei verschiedene Atomlagen brachte jedoch keine Verbesserung des R-Werts. Um auszuschließen, daß es sich um Auswirkungen eines Kristallisationsfehlers handelt, wurde die Substanz neu dargestellt und ein weiterer Kristall vermessen. Diese Messung brachte die gleichen Ergebnisse.

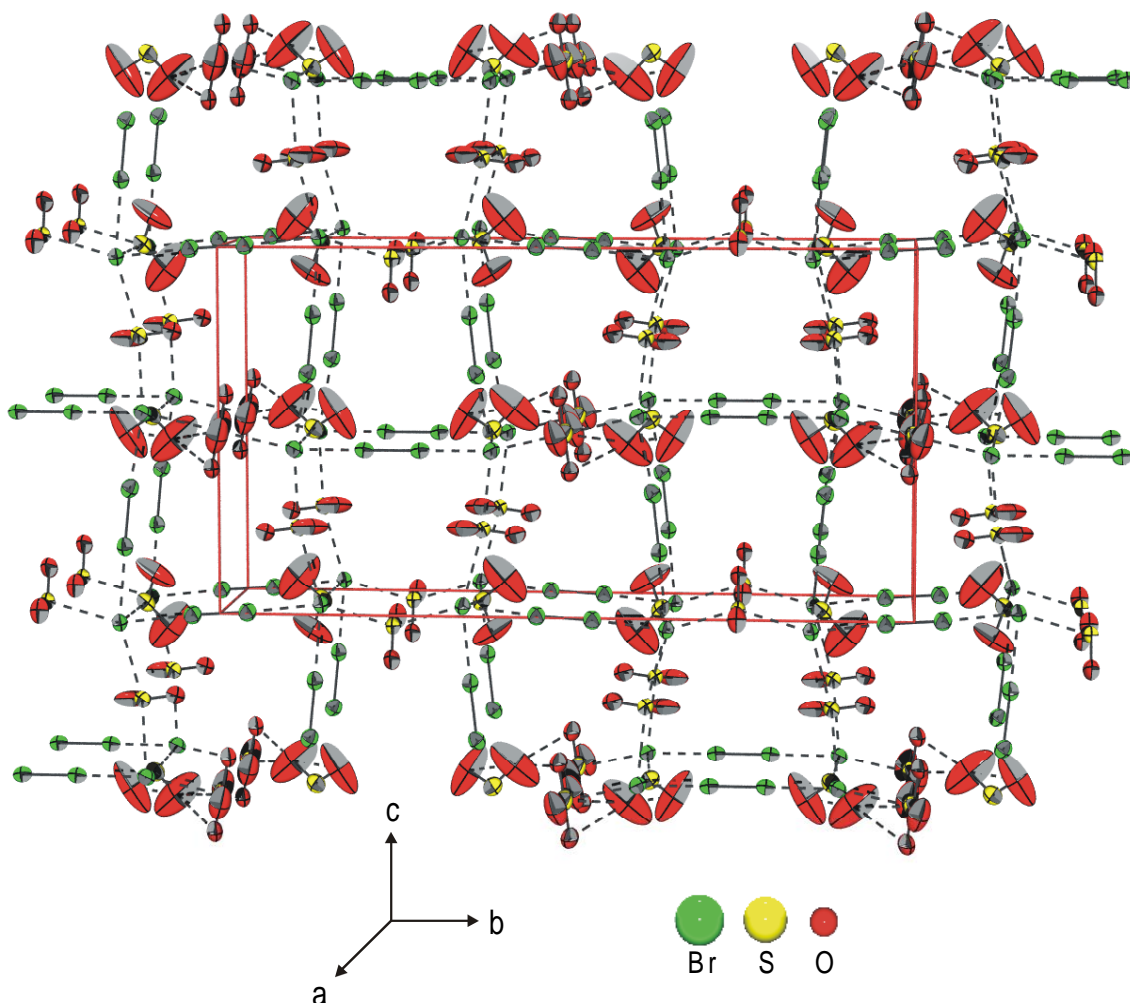


Abbildung 10.4: Darstellung der verbrückenden Kontakte in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Blickrichtung entlang der a-Achse.

Die Tetramethylammoniumkationen sind gegenüber der idealen Tetraedersymmetrie leicht verzerrt aufgebaut. Die Bindungslängen und -winkel entsprechen den Erwartungen [78-80]. Bei den SO_2 -Molekülen weichen die Bindungslängen und -winkel dagegen zum Teil deutlich von den Daten des Schwefeldioxids ab [103]. Die am Schwefelatom S(1) gebundenen Sauerstoffatome sind fehlgeordnet, was in den Abbildungen als eine kreuzförmige Struktur dargestellt ist.

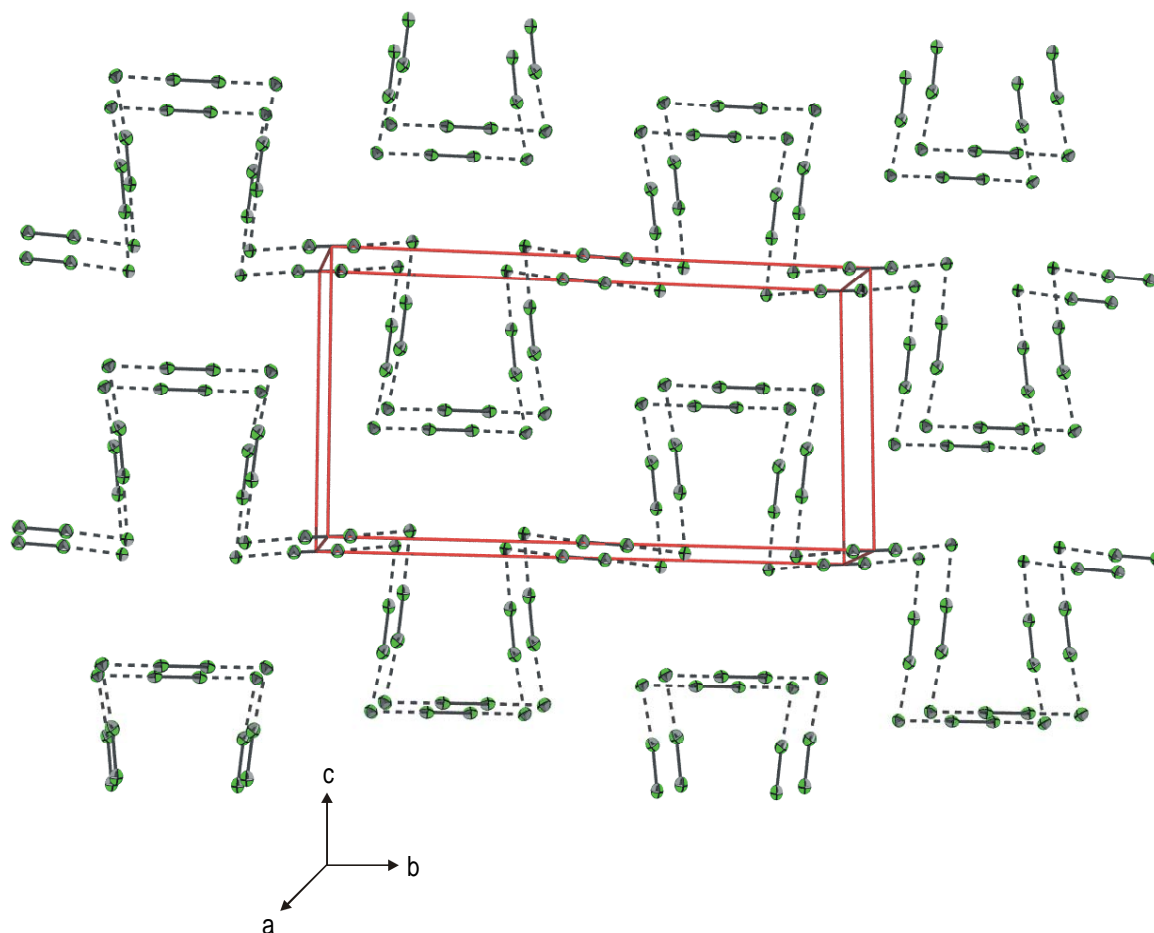


Abbildung 10.5: Darstellung der Verkettung der Bromatome in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. Schwingungsellipsoide für alle Atome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Blickrichtung entlang der a-Achse.

Im Kristall von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ finden sich deutlich voneinander getrennte Schichten (Abb. 10.3 bis 10.5). Die Bromatome besetzen dabei zur a-Achse senkrechte Ebenen. Zwischen diesen Ebenen liegt eine Schicht, die mit den Tetramethylammoniumionen besetzt ist. Die Schwefeldioxidmoleküle befinden sich in beiden Schichten.

Die Kette der Bromatome ist nahezu planar. Dies wird auch in den Verbindungen Br_8^{2-} und I_{16}^{4-} beobachtet, die strukturell gewisse Ähnlichkeiten aufweisen [127,128]. Legt man eine Ebene zwischen die Bromatome, so daß die Summe ihrer Abstandsquadrate zur Ebene minimal wird, ergeben sich folgende Abweichungen von der Planarität: Br(1) -5.2 pm ,

Br(2) –3.0 pm, Br(3) 6.9 pm, Br(4) 5.6 pm, Br(5) –2.3 pm, Br(6) –2.0 pm (Rechenmethode siehe Anhang). Diese Abstände sind vergleichbar mit den im I₁₆⁴⁻ gefundenen [128].

Tribromide weisen je nach Stärke der Wechselwirkung mit der Umgebung verschiedene Anordnungen auf. In Salzen mit großen Kationen sind sie in der Regel linear und symmetrisch aufgebaut, mit einem typischen Br-Br Abstand von 254 pm [129,130]. Kleine Kationen und starke Koordination bewirken eine asymmetrische Struktur, in der die kurze Bindung nahezu einen Wert wie in elementarem Brom erreichen kann, d. h. 228.11 pm (Gasphase) [131]. Im (CH₃)₄N⁺Br⁻ · Br₂ · 2 SO₂ wird durch die starken Wechselwirkungen mit den SO₂ Molekülen eine Asymmetrie erzeugt. Dabei sind jedoch nicht mehr einzelne Tribromidionen vorhanden, sondern es haben sich gewinkelte unendliche Ketten gebildet, in denen zwei fest untereinander gebundene Bromatome jeweils durch ein Bromidion voneinander getrennt werden. Die kurzen Abstände sind mit 235.8(1) bis 237.3(2) pm nur wenig länger als für elementares Brom erwartet. Dieses Ergebnis wird auch durch das Ramanspektrum „wiedergegeben“. Die Kontakte zu den Bromidionen sind mit 301.3(3) bis 315.0(3) pm wesentlich länger. In isolierten Tribromidionen werden solche Abstände in der Regel nicht gefunden [129,130]. Üblich sind solche oder sogar längere Kontakte dagegen zwischen einzelnen Tribromidionen, wie z. B. in C₂₄H₅₄Br₁₄N₈ (322.7(3) bis 366.3(3) pm) [132]. Im Br₈²⁻ Ion, dessen Z-förmige Struktur man sich aus einem Brommolekül und zwei Tribromidionen zusammengesetzt denken kann, ist die Verbindung zwischen diesen beiden Untereinheiten 317.2(1) pm lang [127]. In ähnlicher Weise ist das Br₁₀²⁻ Ion ringförmig aus zwei Brommolekülen und zwei Tribromidionen aufgebaut. Die Längen der Kontakte betragen hier 347 und 350 pm [133]. Diese Werte liegen alle deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien von 370 pm [134].

Die unendlichen Ketten aus Bromatomen sind untereinander über SO₂ Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Abb. 10.4 zeigt die entsprechenden Kontakte. Die Tetramethylammoniumkationen liegen in dieser Darstellung in den annähernd quadratischen Lücken der Struktur, jeweils um die halbe Kantenlänge der Elementarzelle nach hinten versetzt.

Die starke Verzerrung der eingesetzten Tribromidionen zu einer aus Brom und Bromid aufgebauten Struktur zeigt, daß die Schwefeldioxidmoleküle einen großen Einfluß auf die Bromatome ausüben. Jedes Bromidion ist dabei verzerrt oktaedrisch von vier SO₂ und zwei Brommolekülen umgeben. Die Brommoleküle haben dagegen an beiden Enden nur jeweils einen Kontakt zum nächsten Bromidion. Eine mögliche Erklärung wäre, daß SO₂ eine höhere Bromidionenaffinität als Brom hat. Aufgrund der Bindungssituation läßt sich die Verbindung

besser als ein Halogenid-SO₂-Addukt anstatt als ein Trihalogenid-SO₂-Addukt beschreiben. Die berechneten und gemessenen Geometrieparameter der Halogensulfite sind in Tab. 10.4 angegeben. Das Bromsulfit SO₂Br⁻ ist als TAS [Tris(dimethylamino)sulfonium]-Salz [135] bekannt, und hat einen S-Br Abstand von 290.3 pm [136]. Dagegen ist der S-Br Abstand im (CH₃)₄N⁺Br⁻ · Br₂ · 2 SO₂ mit 314.9(3) bis 339.5(3) pm deutlich größer, was damit zu erklären ist, daß sich vier SO₂-Moleküle in der Koordinationssphäre des Bromidions befinden. Beim SO₂Br⁻ wird ein bindender interionischer S-Br Kontakt mit einer Länge von 353.8 pm gefunden [136], was kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 365 pm ist [134]. Wie schon für das Triiodidion festgestellt [59], bildet auch das Tribromidion mit Schwefeldioxid keine Komplexe. Im Kristallverband spaltet es sich in ein Brommolekül und ein Bromidion auf, das wie alle Halogenidionen eine wenn auch schwache Bindung zum SO₂ eingeht.

Tabelle 10.4: Geometrieparameter von (CH₃)₄N⁺Br⁻ · Br₂ · 2 SO₂ verglichen mit den Halogensulfitionen SO₂X⁻ (X = F, Cl, Br, I).

	Br ⁻ · Br ₂ · 2 SO ₂	SO ₂ I ⁻ b)	SO ₂ I ⁻ c)	SO ₂ Br ⁻ d)	SO ₂ Cl ⁻ e)	SO ₂ F ⁻ f)
r(SO) / pm	122(1)- 152(2)	140.6(8) 140.0(8)	134.2(8) 135.1(9)	143.9	143(1) 132.1(9)	148.3(3) 146.8(3)
r(SX) ^{a)} / pm	314.9(3)- 339.5(3)	339.1(3)	325.1(3)	290.3	249.2(5)	164.2(2)
∠(OSO) / °	99.5(9)- 114.8(5)	116.1(5)	113.7(8)	n. a.	114.2(5)	108.8(2)
∠(OSX) ^{a)} / °	88.3(4)- 103.5(1)	104.7(4) 96.9(3)	105.7(4) 102.1(5)	n. a.	103.6(4) 99.7(5)	102.6(2) 102.4(2)

n. a. : nicht angegeben

^{a)} X = F, Cl, Br, I.

^{b)} Kristallstruktur Pt(CH₃)(PPh₃)₂ SO₂I aus [113].

^{c)} Kristallstruktur [PPh₃Bz] SO₂I aus [37].

^{d)} Kristallstruktur ((CH₃)₂N)₃S⁺SO₂Br⁻ aus [136].

^{e)} Kristallstruktur C₁₁H₂₀ClN₂ SO₂Cl aus [114].

^{f)} Kristallstruktur ((CH₃)₂N)₃SO⁺SO₂F⁻ aus [35]. Abweichende Werte durch größere Fehlordnung in [32,33,115].

11. Versuche zur Darstellung von Tetramethylammoniumhydrid

11.1 Einleitung

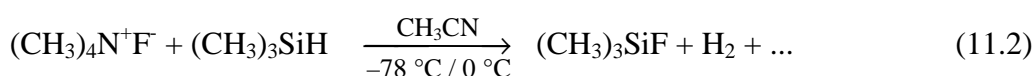
Tetramethylammoniumionen bieten aufgrund ihrer nahezu kugelförmigen Gestalt kaum Angriffspunkte für chemische Reaktionen. Diese Reaktionsträgheit führt dazu, daß mit ihnen auch Reaktionen in hochreaktiven Medien möglich sind [2]. Unter anderem ist Tetramethylammoniumfluorid unter sehr sauberen Bedingungen sogar gegen elementares Fluor beständig.

Diese Inertheit legt die Vermutung nahe, daß die Tetramethylammoniumionen auch mit anderen Substanzen nicht reagieren, die Kohlenwasserstoffverbindungen unter normalen Umständen angreifen. Zu dieser Klasse gehört das Hydridion, das bisher nur in anorganischen Verbindungen vorkommt.

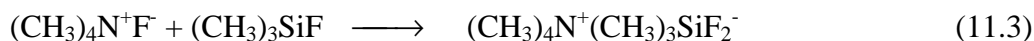
Wenn es gelingt, ein Hydridion mit Tetramethylammonium als Gegenion zu einem Salz zu verbinden, erhält man das erste ionisch aufgebaute organische Hydrid. Es sollte einige Nachteile der metallischen Hydride, wie z. B. deren geringe Löslichkeit, nicht aufweisen. Bislang wird dieses Problem durch Benutzung der teuren komplexen Hydride wie Lithiumaluminiumhydrid gelöst. Diese hinterlassen jedoch bei der Reaktion Rückstände, die nicht von allen Reaktionsprodukten leicht abgetrennt werden können.

Ein weiterer Vorteil, den ein Tetramethylammoniumhydrid bieten würde, liegt in der schon vorher diskutierten Steigerung der Reaktivität durch die sehr großen Tetramethylammoniumionen nach dem Konzept der „nackten Ionen“.

Erste Versuche zur Darstellung wurden 1991 von Christe unternommen [137], der Tetramethylammoniumfluorid im Stahl- oder Monel-Autoklav mit Trimethylsilan umgesetzt hat. Dabei wurde als Lösungsmittel Acetonitril bei -78 °C oder 0 °C benutzt. Statt der erwarteten Reaktion nach Gl. (11.1) wurde nur eine Zersetzung nach Gl. (11.2) beobachtet.



Zusätzlich konnten die in Gl. (11.3) und (11.4) aufgeführten Nebenreaktionen identifiziert werden.



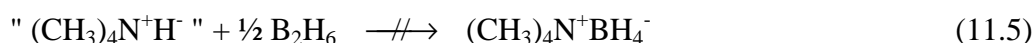
Auch andere Lösungsmittel wie CHF_3 , $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ wurden mit ähnlichem Ergebnis versucht.

11.2 Darstellungsversuche

Die Versuche mit Lösungsmitteln wurden um einige weitere Substanzen wie CS_2 , Fluorinert (perfluorierte Amine, Fa. 3M) erweitert und die Reaktionen mit schon von zuvor versuchten Lösungsmitteln wurden nochmals in Glasampullen als Gefäßmaterial überprüft. In allen Fällen trat aber entweder keine Reaktion ein, oder es erfolgte Zersetzung.

Um unerwünschte Reaktionen mit dem Lösungsmittel zu verhindern wurde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen (-78 °C bis 20 °C) ohne Lösungsmittel durchgeführt. In den Glasampullen bildete sich dabei immer eine kleine Menge Wasserstoff und Fluortrimethylsilan. Der nach Abpumpen aller flüchtigen Bestandteile zurückbleibende weiße Feststoff wurde auf die Anwesenheit von Hydriden untersucht. Dazu wurde er mit Wasser, Ethanol, Salzsäure oder Iodwasserstoff umgesetzt, was zur Bildung von Wasserstoff führte. Dieser wurde mittels Gas-Ramanspektroskopie in einer ca. 10 cm langen und 0.5 cm dicken Glasküvette nachgewiesen. Eine volumetrische Bestimmung ergab Umsätze von unter 20% der Erwartung für quantitative Bildung von Tetramethylammoniumhydrid.

Zum direkten Nachweis von Hydrid wurde das Reaktionsprodukt mit Diboran umgesetzt, das mit Hydriden zum Boranat reagiert [24]. Dessen Bildung nach Gl. (11.5) konnte allerdings nicht beobachtet werden.



Auch eine Reaktion mit Chloroform zum Erhalt von CCl_3^- brachte keinen Erfolg.

Nach dem Scheitern eines chemischen Nachweises wurde der Versuch unternommen, die Hydridionen mittels Festkörper-MAS-NMR nachzuweisen. Beispielhaft ist eins der erhaltenen Spektren in Abb. 11.1 dargestellt.

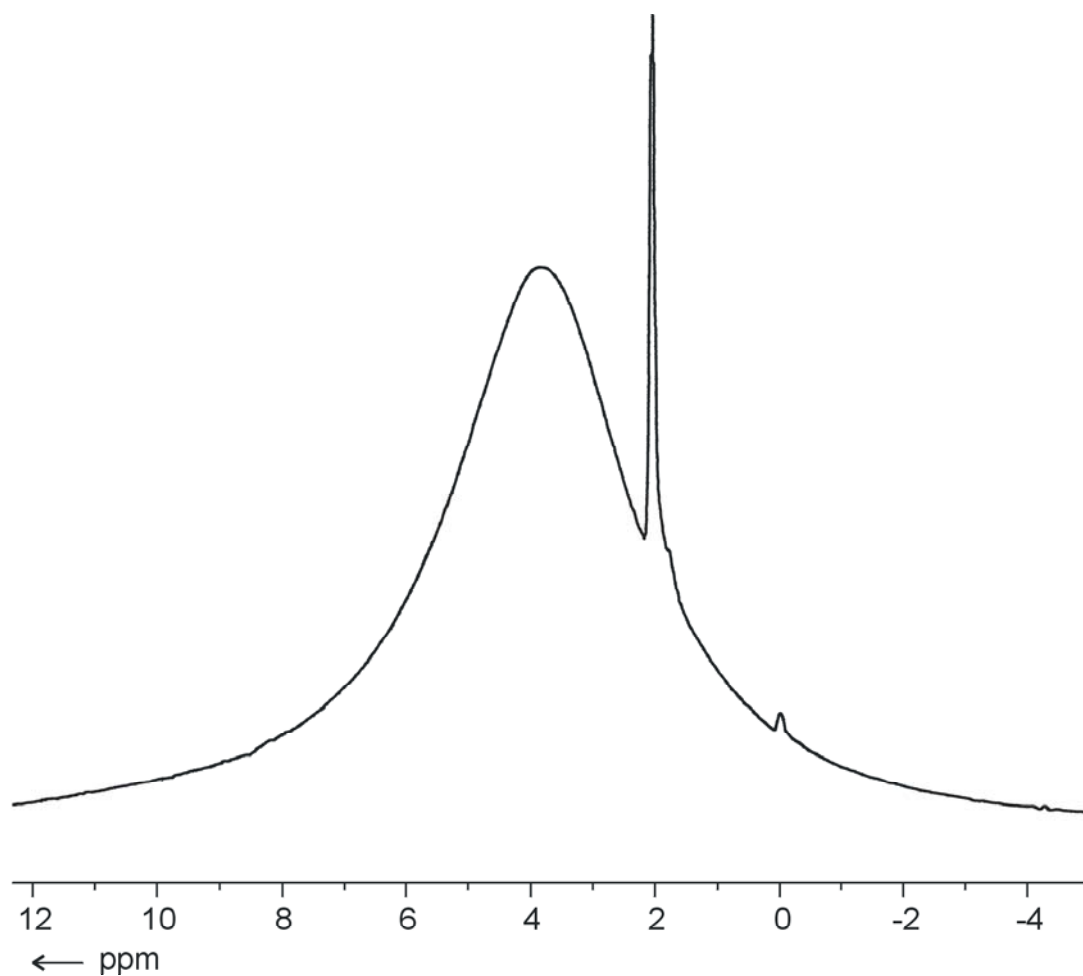


Abbildung 11.1: Festkörper-MAS-NMR des Reaktionsprodukts von Tetramethylammoniumfluorid mit Trimethylsilan.

Das breite Hauptsignal bei 3.82 ppm stammt von den Tetramethylammoniumionen (3.23 ppm in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ [73]). Bei 2.00 ppm wird ein Signal mit geringer Halbwertsbreite beobachtet, das durch an die Tetramethylammoniumionen adsorbiertes Trimethylamin (2.11 ppm [138]) verursacht wird. Es entsteht beim Trocknen des Tetramethylammoniumfluorids als Zersetzungsprodukt [1]. Das kleine Signal bei -0.05 ppm stammt möglicherweise von einem geringen Gehalt an Hydridionen. Angaben zu deren chemischer Verschiebung sind nur selten in der Literatur zu finden. So gibt Calciumhydrid ein Signal bei -4.5 ± 3.0 ppm, Strontiumhydrid bei -6.7 ± 1.0 ppm und Bariumhydrid bei -8.7 ± 1.0 ppm [139]. Da keiner dieser Werte mit MAS-Technik aufgenommen wurde, sind die Signale sehr breit und die Fehler groß. Um einen besseren Vergleich zu haben wurde ein Festkörper-MAS-NMR von

11 Versuche zur Darstellung von Tetramethylammoniumhydrid

Calciumhydrid aufgenommen. Es ergab ein Signal bei 0.01 ppm, nahe beim Wert für das Reaktionsprodukt von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$.

Leider ließen sich die positiven Hinweise auf ein Tetramethylammoniumhydrid nicht durch weitere Untersuchungen untermauern. So wurde versucht, die Auswirkungen des „Cäsium-Effektes“ durch die Wahl eines voluminöseren Kations wie Tetramethylphosphonium zu steigern (Gl. 11.6).



Bei diesen Versuchen war kein Umsatz feststellbar. Die Zugabe von Wasser zum entstandenen Rückstand führte auch zu keiner Gasentwicklung.

Bislang liegen keine gesicherten Erkenntnisse vor, die die Existenz von Tetramethylammoniumhydrid beweisen.

12. Schwingungsspektren der Tetramethylpnikogenoniumionen

12.1 Einleitung

Tetramethylpnikogenoniumionen werden aufgrund ihrer Größe, der nahezu kugelförmigen Gestalt und der gleichzeitigen Reaktionsträgheit gegenüber dem Angriff von stark oxidierenden Substanzen gerne als eine Art „vergrößerte Alkalimetallkationen“ angesehen [140]. Besonders bei der Kristallisation von Verbindungen, in denen ein voluminöses Gegenion gewünscht wird, kommen sie häufig zum Einsatz [141]. Aufgrund ihrer hohen Symmetrie sind diese Kationen auch für die Schwingungsspektroskopie interessant. Entsprechend gibt es zahlreiche Veröffentlichungen zu diesem Thema. Die Messung von Ramanspektren der Tetramethylammoniumsalze reicht bis ins Jahr 1937 zurück [142]. In der Folge wurde die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen nicht immer einheitlich getroffen [1,6,78,143-147], so daß bei einigen Schwingungen immer noch Unsicherheiten geblieben sind. Für die höheren Homologen ist die Zahl der durchgeführten Untersuchungen deutlich geringer ($(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ [148-153], $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ [140,147,149,154], $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+$ [147,149,154]). Tetramethylbismutoniumsalze waren bis vor einigen Jahren unbekannt, obwohl sie relativ leicht zugänglich sind und das Trifluormethylsulfat bis 150 °C beständig ist [155,156]. Mit Ausnahme einer SCFMO-Berechnung [157], die sich im wesentlichen mit den Eigenschaften der Molekülorbitale beschäftigt, sind zu den Tetramethylpnikogenoniumionen keine weiteren ab initio Berechnungen durchgeführt worden. Mit Hilfe der Berechnungen ist es möglich, die Zuordnung aller Schwingungen zu überprüfen.

12.2 Ab initio Berechnungen

Die Geometrien der Tetramethylammonium-, Tetramethylphosphonium- und Tetramethylarsoniumionen sind mit dem RHF/6-31+G* Basissatz berechnet. Da ein Antimonatom zu schwer ist, um mit diesem Basissatz beschrieben zu werden, konnte das Tetramethylstiboniumion nur mit dem RHF/3-21G Basissatz berechnet werden. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, wurde auch für die anderen Ionen eine Rechnung mit dem RHF/3-21G Basissatz durchgeführt. Die erhaltenen Geometrieparameter sind in Tab. 12.1 aufgeführt und in Abb. 12.1 exemplarisch am Beispiel des Tetramethylammoniums

dargestellt. Das Energieminimum wurde in allen Fällen für tetraedrische Strukturen mit T_d Symmetrie gefunden.

Ein Vergleich mit den ebenfalls in Tab. 12.1 angegebenen Daten aus Röntgenstrukturanalysen zeigt gute Übereinstimmung mit den auf dem RHF/6-31+G* Niveau berechneten Strukturen. Allerdings werden in den Kristallstrukturen der Tetramethylammoniumsalze kürzere C-H Abstände gefunden als berechnet. Bei einigen in dieser Arbeit vermessenen Verbindungen sind dies z. B. 95-100 pm in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$, 95-103 pm in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{N}_3^- \cdot \text{SO}_2$ und 91-99 pm in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$. Die berechneten Abstände entsprechen in etwa den für CH_3 -Gruppen in ungeladenen Molekülen gemessenen Werten [36]. In vielen Kristallstrukturen von Tetramethylphosphoniumverbindungen sind die Koordinaten der Wasserstoffatome nicht angegeben [127,158-160]. Vermutlich sind die verkürzten C-H Bindungen aber auch hier die Regel. In den Strukturen der Tetramethylarsonium- und -stiboniumsalze sind aufgrund der hohen Elektronendichte der Zentralatome bisher noch keine Wasserstofflagen bestimmt worden.

Die gemessenen Bindungswinkel entsprechen wie die berechneten näherungsweise den erwarteten Tetraederwinkeln. Die Abweichungen sind von gleicher Größe wie in anderen Strukturen [78-80].

Die auf dem RHF/3-21G Niveau durchgeführten Berechnungen führen zu leicht verlängerten Bindungen. Die Bindungswinkel werden davon wenig beeinflusst.

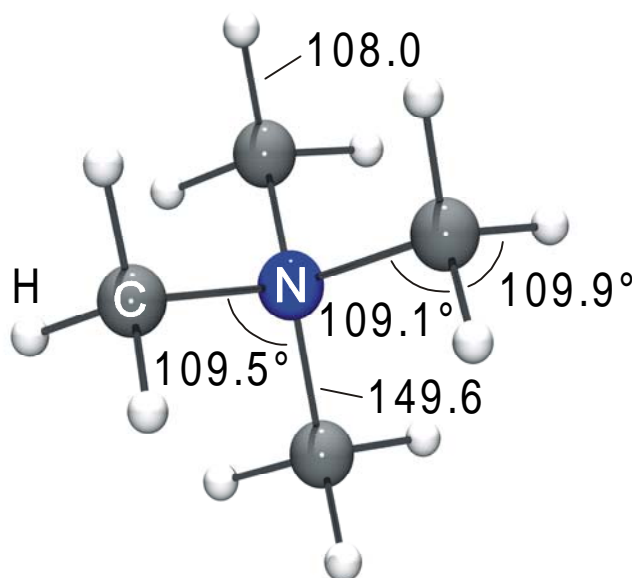


Abbildung 12.1: Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in $^\circ$ am Beispiel des Tetramethylammoniumions.

Tabelle 12.1: Berechnete und gemessene Geometrieparameter der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^{+\text{a}}$		$(\text{CH}_3)_4\text{P}^{+\text{a}}$		$(\text{CH}_3)_4\text{As}^{+\text{a}}$		$(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^{+\text{a}}$
	6-31+G*	3-21G	6-31+G*	3-21G	6-31+G*	3-21G	3-21G
$r(\text{XC}) / \text{pm}^{\text{b}}$	149.58	151.65	181.01	185.59	191.71	193.69	214.06
$r(\text{CH}) / \text{pm}$	107.95	107.90	108.37	108.20	108.23	108.24	108.27
$\angle(\text{CXC}) / ^\circ^{\text{b}}$	109.47	109.47	109.47	109.47	109.47	109.47	109.47
$\angle(\text{XCH}) / ^\circ^{\text{b}}$	109.05	108.71	110.13	109.60	109.61	109.94	109.98
$\angle(\text{HCH}) / ^\circ$	109.88	110.22	108.81	109.34	109.33	108.99	108.96

	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^{+\text{c}}$	$(\text{CH}_3)_4\text{P}^{+\text{d}}$	$(\text{CH}_3)_4\text{As}^{+\text{e}}$	$(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^{+\text{f}}$
$r(\text{XC}) / \text{pm}^{\text{b}}$	149.4(3)	177.2(1)-178.3(1)	190.5(4)-191.8(7)	204.3(2)
$r(\text{CH}) / \text{pm}$	91-95	91(2)-102(2)	n. a.	n.a.
$\angle(\text{CXC}) / ^\circ^{\text{b}}$	109.8(2)	106.93(7)- 111.51(7)	109.2(1)-109.7(1)	108.1(2)
$\angle(\text{XCH}) / ^\circ^{\text{b}}$	n. a.	102(1)- 110(1)	n. a.	n. a.
$\angle(\text{HCH}) / ^\circ$	110-112	112(1)- 115(1)	n. a.	n. a.

n. a. : nicht angegeben

^{a)} ab initio Berechnungen RHF/6-31+G* und RHF/3-21G

^{b)} $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$

^{c)} Kristallstruktur $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$ aus Lit. [80]

^{d)} Kristallstruktur $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ aus Lit. [158]

^{e)} Kristallstruktur $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{I}^-$ aus Lit. [140]

^{f)} Kristallstruktur $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+\text{I}^-$ aus Lit. [161]

12.3 Schwingungsspektren

Die Ramanspektren der Tetramethylpnikogenoniumionen sind in Abb. 12.2 und Tab. 12.2 aufgeführt. Es werden 19 Grundschnwingungen (3 A_1 , 1 A_2 , 4 E, 4 F_1 , 7 F_2) erwartet, von denen nur die F_2 Schwingungen sowohl Raman- als auch IR-aktiv sind. Die A_1 und E Schwingungen sind nur Ramanaktiv, während die A_2 und F_1 Schwingungen weder Raman- noch IR-aktiv sind.

12 Schwingungsspektren der Tetramethylpnikogenoniumionen

Tabelle 12.2: Raman-Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnung der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$		$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$		$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$		$(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+$		Rasse (Aktivität) ^{b)}	Zuordnung ^{e)}	
Raman ^{a)}	Ber. ^{c)}	Raman ^{a)}	Ber. ^{c)}	Raman ^{a)}	Ber. ^{c)}	Raman ^{a)}	Ber. ^{d)}			
3044 (55)	3031 (14/308)	3004 (25)	2983 (2/460)	3009 (25)	2997 (2/486)	3025 (9)	2971 (18/567)	F ₂ (IR/RE:dp)	ν_{13}	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
	3025 (0/17)		2981 (0/49)		2996 (0/61)		2970 (0/87)	E (-/RE:dp)	ν_5	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
	3024 (0/0)		2981 (0/0)		2996 (0/0)		2970 (0/1)	F ₁ (-/-)	ν_9	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2987 (100) p	2945 (0/364)	2926 (100) p	2902 (0/496)	2927 (100) p	2909 (0/491)	2936 (60) p	2888 (0/415)	A ₁ (-/RE:tp)	ν_1	$\nu_s \text{CH}_3$
	2934 (18/0)		2900 (2/1)		2909 (1/1)		2889 (0/2)	F ₂ (IR/RE:dp)	ν_{14}	$\nu_s \text{CH}_3$
2963 (45) p		2852 (5) p		2852 (2) p				A ₁ (-/RE:tp)	2 ν_{15}	
2930 (65) p										
2904 (7) p		2817 (2) p		2807 (5) p		2802 (3) p		A ₁ (-/RE:tp)	2 ν_6	
2877 (3) p		2803 (5) p				2451 (1)				
2824 (30) p		2666 (1) p		2547 (1) p				A ₁ (-/RE:tp)	2 ν_{16}	
				2351 (0)				E (-/RE:dp)	$\nu_6 + \nu_7$	
		2606 (2) p		2226 (0)						
	1493 (176/0)		1442 (80/0)		1442 (74/0)		1460 (90/0)	F ₂ (IR/RE:dp)	ν_{15}	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1453 (35)	1466 (0/61)	1412 (12)	1426 (0/62)	1416 (9)	1430 (0/57)	1415 (2)	1451 (0/116)	E (-/RE:dp)	ν_6	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
	1453 (0/0)		1419 (0/0)		1425 (0/0)		1446 (0/0)	F ₁ (-/-)	ν_{10}	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
	1488 (0/0)		1373 (0/1)	1308 (4) p	1343 (0/6)	1253 (8) p	1339 (0/11)	A ₁ (-/RE:tp)	ν_2	$\delta_s \text{CH}_3$
				1296 (3) p				A ₁ (-/RE:tp)	2 ν_{18}	
1423 (6)	1430 (5/7)	1333 (0)	1348 (53/0)	1277 (2)	1316 (10/1)	1232 (5)	1324 (31/2)	F ₂ (IR/RE:dp)	ν_{16}	$\delta_s \text{CH}_3$
		1308 (0)		1238 (0)						
1291 (3)	1296 (39/0)	987 (1)	991 (204/0)		921 (153/2)	869 (1)	891 (332/8)	F ₂ (IR/RE:dp)	ν_{17}	ρCH_3
1171 (4)	1164 (0/7)	946 (1)	950 (0/7)	936 (3)	926 (0/8)		887 (0/15)	E (-/RE:dp)	ν_7	ρCH_3
				816 (0)				F ₂ (IR/RE:dp)	$\nu_3 + \nu_{19}$	
	1061 (0/0)		806 (0/0)		787 (0/0)		786 (0/0)	F ₁ (-/-)	ν_{11}	ρCH_3
951 (30)	926 (106/27)	779 (10)	730 (10/27)	654 (30)	599 (4/35)	576 (25)	541 (3/57)	F ₂ (IR/RE:dp)	ν_{18}	$\nu_{\text{as}} \text{C}_4\text{X}$
753 (80) p	713 (0/20)	648 (65) p	589 (0/30)	591 (95) p	534 (0/43)	536 (100) p	498 (0/75)	A ₁ (-/RE:tp)	ν_3	$\nu_s \text{C}_4\text{X}$
734 (12) p								A ₁ (-/RE:tp)	2 ν_8	
457 (5)	438 (2/1)	286 (14)	256 (11/3)	220 (27)	193 (5/4)	180 (23)	150 (11/9)	F ₂ (IR/RE:dp)	ν_{19}	$\delta_{\text{as}} \text{C}_4\text{X}$
370 (7)	349 (0/1)	243 (13)	210 (0/5)		179 (0/6)		140 (0/13)	E (-/RE:dp)	ν_8	$\delta_s \text{C}_4\text{X}$
	283 (0/0)		182 (0/0)		149 (0/0)		80 (0/0)	F ₁ (-/-)	ν_{12}	$\tau_{\text{as}} \text{CH}_3$
	178 (0/0)		149 (0/0)		126 (0/0)		64 (0/0)	A ₂ (-/-)	ν_4	$\tau_s \text{CH}_3$

^{a)} p: polarisiert ^{b)} RE: Raman-Effekt; tp: totalpolarisiert; dp: depolarisiert ^{c)} ^{d)} ab initio Berechnungen, RHF/6-31+G* (^{c)}, RHF/3-21G (^{d)}, skaliert mit einem empirischen Faktor von 0.9; in Klammern sind die berechneten IR-Intensitäten in km/mol und Raman-Aktivitäten in $\text{\AA}^4/\text{u}$ angegeben. ^{e)} X=N, P, As, Sb.

12 Schwingungsspektren der Tetramethylpnikogenoniumionen

Tabelle 12.3: Infrarot-Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnung der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$		$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$		$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$		$(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+$		Rasse (Aktivität) ^{c)}	Zuordnung ^{d)}	
IR	Ber. ^{a)}	IR	Ber. ^{a)}	IR	Ber. ^{a)}	IR	Ber. ^{b)}			
3011 (m)	3031 (14/308)	2964 (m)	2983 (2/460)	2990 (w)	2997 (2/486)	3011 (m)	2971 (18/567)	F ₂ (IR/RE:dp)	v ₁₃	v _{as} CH ₃
	3025 (0/17)		2981 (0/49)		2996 (0/61)		2970 (0/87)	E (-/RE:dp)	v ₅	v _{as} CH ₃
	3024 (0/0)		2981 (0/0)		2996 (0/0)		2970 (0/1)	F ₁ (-/-)	v ₉	v _{as} CH ₃
	2945 (0/364)		2902 (0/496)		2909 (0/491)		2888 (0/415)	A ₁ (-/RE:tp)	v ₁	v _s CH ₃
2954 (vw)	2934 (18/0)	2873 (vw)	2900 (2/1)	2930 (w)	2909 (1/1)	2920 (vw)	2889 (0/2)	F ₂ (IR/RE:dp)	v ₁₄	v _s CH ₃
		2854 (vw)		2674 (vw)		2835 (w)		F ₂ (IR/RE:dp)	2 v ₁₅	
2918 (vw)						2602 (vw)		F ₂ (IR/RE:dp)	v ₁₅ + v ₁₆	
2781 (vw)								F ₂ (IR/RE:dp)	2 v ₁₆	
2729 (vw)				2380 (vw)						
		1661 (w)						F ₂ (IR/RE:dp)	v ₁₅ + v ₁₉	
1483 (s)	1493 (176/0)	1414 (w)	1442 (80/0)	1427 (w)	1442 (74/0)	1402 (w)	1460 (90/0)	F ₂ (IR/RE:dp)	v ₁₅	δ _{as} CH ₃
	1466 (0/61)		1426 (0/62)		1430 (0/57)		1451 (0/116)	E (-/RE:dp)	v ₆	δ _{as} CH ₃
	1453 (0/0)		1419 (0/0)		1425 (0/0)		1446 (0/0)	F ₁ (-/-)	v ₁₀	δ _{as} CH ₃
	1488 (0/0)		1373 (0/1)		1343 (0/6)		1339 (0/11)	A ₁ (-/RE:tp)	v ₂	δ _s CH ₃
						1303 (w)				
1402 (m)	1430 (5/7)	1288 (m)	1348 (53/0)	1299 (w)	1316 (10/1)	1244 (w)	1324 (31/2)	F ₂ (IR/RE:dp)	v ₁₆	δ _s CH ₃
1395 (m)		1195 (vw)		1260 (m)		1208 (w)				
				958 (sh)						
1293 (w)	1296 (39/0)	991 (vs)	991 (204/0)	939 (vs)	921 (153/2)	868 (vs)	891 (332/8)	F ₂ (IR/RE:dp)	v ₁₇	ρ CH ₃
	1164 (0/7)		950 (0/7)		926 (0/8)		887 (0/15)	E (-/RE:dp)	v ₇	ρ CH ₃
				674 (vw)						
	1061 (0/0)		806 (0/0)		787 (0/0)		786 (0/0)	F ₁ (-/-)	v ₁₁	ρ CH ₃
945 (vs)	926 (106/27)	774 (m)	730 (10/27)	650 (vs)	599 (4/35)	576 (s)	541 (3/57)	F ₂ (IR/RE:dp)	v ₁₈	v _{as} C ₄ X
918 (sh)		730 (w)								
	713 (0/20)		589 (0/30)	589 (w)	534 (0/43)		498 (0/75)	A ₁ (-/RE:tp)	v ₃	v _s C ₄ X
456 (m)	438 (2/1)	276 (m)	256 (11/3)	216 (m)	193 (5/4)		150 (11/9)	F ₂ (IR/RE:dp)	v ₁₉	δ _{as} C ₄ X
	349 (0/1)		210 (0/5)		179 (0/6)		140 (0/13)	E (-/RE:dp)	v ₈	δ _s C ₄ X
338 (vw)										
	283 (0/0)		182 (0/0)		149 (0/0)		80 (0/0)	F ₁ (-/-)	v ₁₂	τ _{as} CH ₃
	178 (0/0)		149 (0/0)		126 (0/0)		64 (0/0)	A ₂ (-/-)	v ₄	τ _s CH ₃

^{a)} ^{b)} ab initio Berechnungen, RHF/6-31+G* (^{a)}), RHF/3-21G (^{b)}), skaliert mit einem empirischen Faktor von 0.9; in Klammern sind die berechneten IR-Intensitäten in km/mol und Raman-Aktivitäten in $\text{Å}^4/\text{u}$ angegeben. ^{c)} RE: Raman-Effekt; tp: totalpolarisiert; dp: depolarisiert ^{d)} X=N, P, As, Sb.

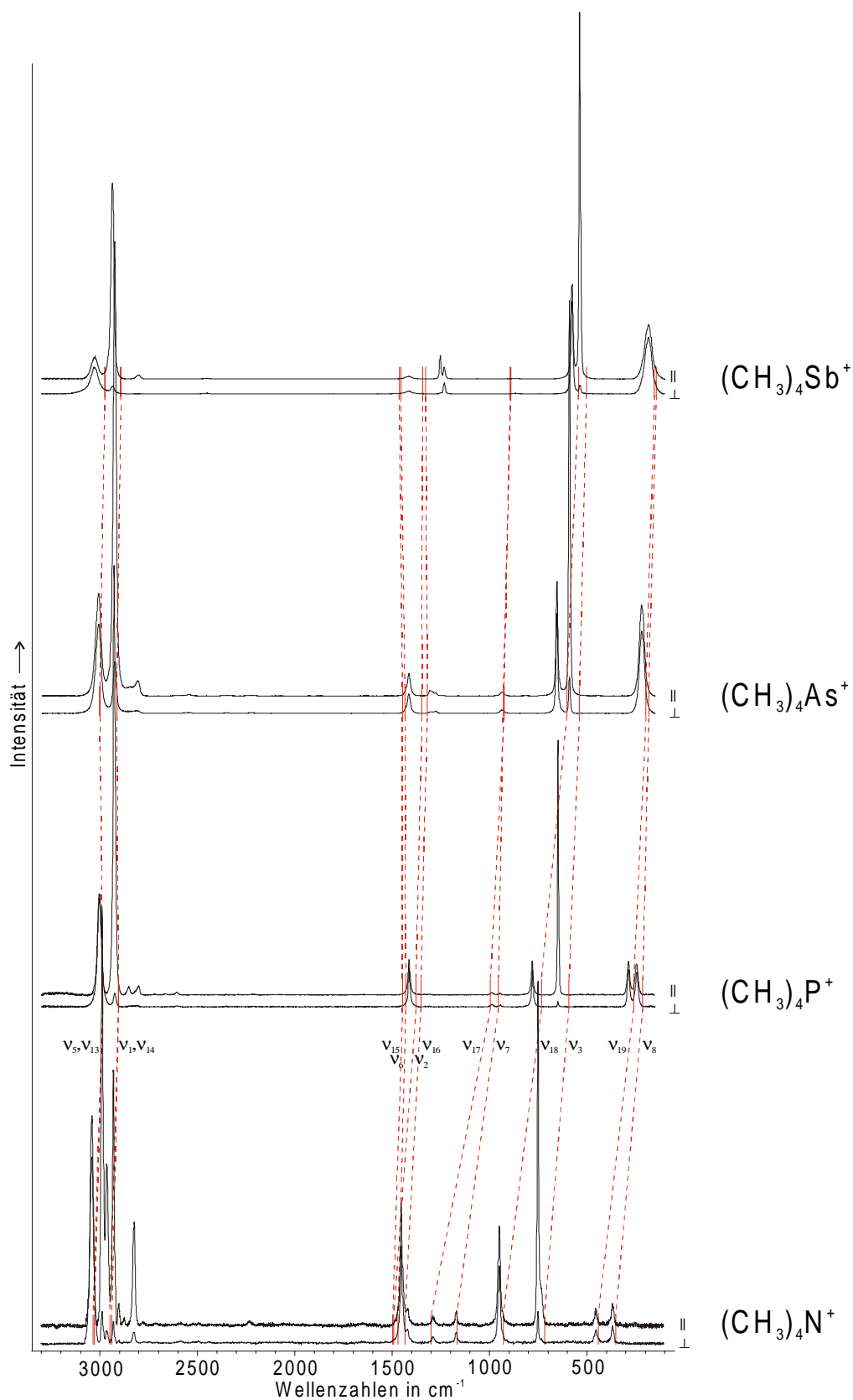


Abbildung 12.2: Raman- und Polarisationsramanspektren der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Die berechneten Frequenzen Ramanaktiver Schwingungen sind als rote Linien eingezeichnet.

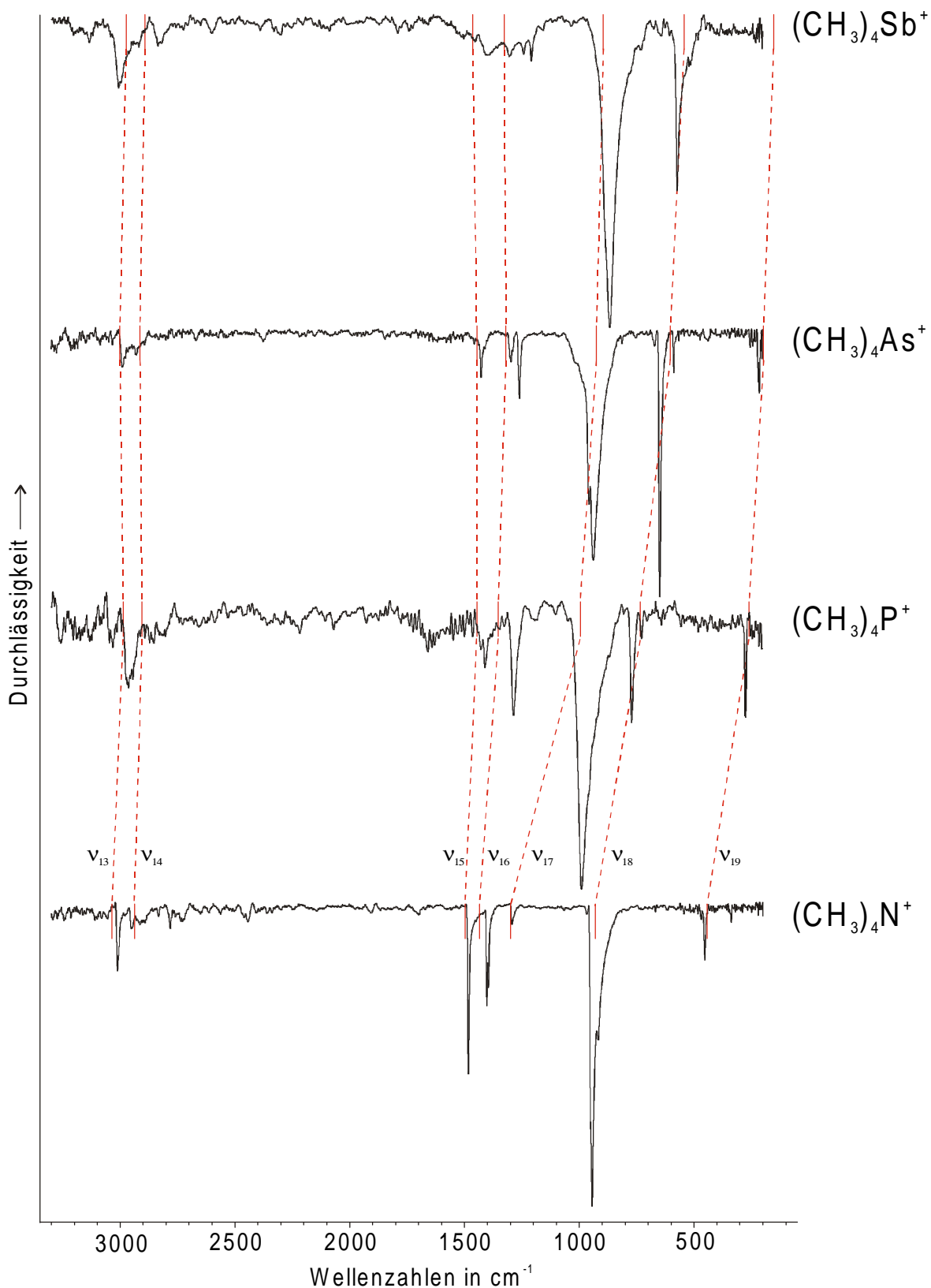


Abbildung 12.3: Infrarotspektren der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Die berechneten Frequenzen Infrarotaktiver Schwingungen sind als rote Linien eingezeichnet.

In Tab. 12.2 und 12.3 sind die gemessenen Frequenzen den Ergebnissen aus den ab initio Berechnungen gegenübergestellt. Vermessen wurden ca. 0.5 molare Lösungen der Salze $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$, $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$, $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+\text{Br}^-$ in Wasser. Für das IR-Spektrum wurden die kristallinen Salze auf einer Caesiumbromidscheibe verrieben. Die gemessenen Raman- und Polarisationsramanspektren sind in Abb. 12.2, die Infrarotspektren in Abb. 12.3 dargestellt. Zusätzlich sind jeweils die berechneten Raman- bzw. IR-aktiven Schwingungsfrequenzen eingezeichnet. Gestrichelte Linien verbinden sie mit den entsprechenden Schwingungen der anderen Tetramethylpnikogenoniumionen.

Die berechneten Schwingungsfrequenzen zeigen bei Wellenzahlen zwischen 800 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} die beste Übereinstimmung mit den Meßwerten, bei hohen und tiefen Frequenzen sind die Abweichungen etwas größer. Mit schwerer werdendem Zentralatom sinken die Wellenzahlen der am Kohlenstoffgerüst beteiligten Schwingungen wie erwartet deutlich ab. Dies gilt auch für die CH_3 Rocking-Schwingungen. Die Gerüstdeformationen ν_8 und ν_{19} rücken zusammen und bilden schließlich eine gemeinsame intensivere Bande. Die im Spektrum von Tetramethylammonium noch sehr ausgeprägten Obertöne verschwinden bis zum Tetramethylstibonium fast vollständig. Die teilweise beobachteten kleineren Abweichungen zwischen den Schwingungsfrequenzen im IR- und Ramanspektrum wird auf Kristallfeldeffekte im Festkörper zurückgeführt [162].

12.3.1 Schwingungen der Rasse A_1

Die Auswahlregeln sagen die Existenz von drei Schwingungen der Rasse A_1 voraus. Diese sind nur im Ramanspektrum aktiv und als totalpolarisierte Bande leicht zu identifizieren. Die symmetrische CH_3 Valenz ν_1 ist nach den ab initio Berechnungen bei allen vier Ionen jeweils die intensivste Schwingung. Dadurch kann sie auch beim Tetramethylammonium, das im Bereich der CH Valenzen ein kompliziertes Spektrum bildet, identifiziert werden. Sie wird der polarisierten Schwingung bei 2987 cm^{-1} zugeordnet. Diese Zuordnung wird durch Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit unterstützt [144]. Bei den schwereren Homologen ist das Spektrum im oberen Bereich einfacher aufgebaut und die Zuordnung zu den Schwingungen bei 2926 cm^{-1} ($(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$), 2927 cm^{-1} ($(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$) und 2936 cm^{-1} ($(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+$) leichter.

Die symmetrische CH_3 Deformation ν_2 ist zwar Ramanaktiv, doch ihre berechnete Polarisierbarkeit ist so gering, daß sie nicht beobachtet wird. Im Tetramethylammonium wird

sie bei so hohen Frequenzen berechnet, daß sie sich mit den antisymmetrischen CH Deformationsschwingungen überlappt. Erst beim Tetramethylarsonium wird eine Aktivität erreicht, die ihre Beobachtung bei 1308 cm^{-1} erlaubt. Im Spektrum vom Tetramethylstibonium ist sie als eine mittelstarke Bande bei 1253 cm^{-1} zu sehen.

Als zweitaktivste Schwingung tritt die symmetrische Deformation der Gerüst-Kohlenstoffe ν_3 auf. Ihre Zuordnung zu den Signalen bei 753 cm^{-1} ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$), 648 cm^{-1} ($(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$), 591 cm^{-1} ($(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$) und 536 cm^{-1} ($(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+$) kann problemlos erfolgen.

12.3.2 Schwingungen der Rasse A_2

Es wird nur eine Schwingung der Rasse A_2 erwartet, die weder IR- noch Ramanaktiv ist. Nach den ab initio Berechnungen ist sie die frequenzniedrigste Schwingung und wird unterhalb von 200 Wellenzahlen vorhergesagt. Sie wird als die symmetrische CH_3 Torsionsschwingung ν_4 zugeordnet. Ratcliffe und Waddington haben an Tetramethylammoniumhalogeniden inelastische Neutronenstreuung durchgeführt, und damit die Frequenzen der Torsionsschwingungen bestimmt [163]. Sie ordnen ν_4 einer Bande zu, die sie je nach untersuchtem Halogenid zwischen 301 (Chlorid) und 265 cm^{-1} (Iodid) beobachten. Damit fällt dann aber die Torsionsschwingung ν_{12} (Chlorid: 371 , Iodid: 344 cm^{-1}) praktisch mit der symmetrischen Gerüstdeformation ν_8 zusammen. Beide Beobachtungen stimmen nicht mit den Ergebnissen der ab initio Berechnungen überein, die für diese Schwingungen deutlich niedrigere Frequenzen von 178 bzw. 283 cm^{-1} ergeben. Möglicherweise wird die zwischen 301 und 265 cm^{-1} liegende Schwingung besser als ν_{12} zugeordnet. Das würde bedeuten, daß die bei 371 bis 344 cm^{-1} beobachtete Schwingung mit ν_8 identisch ist und die niederfrequente ν_4 Torsion nicht beobachtet wurde. Für eine Entscheidung ist ein Resonanz-Ramanspektrum erforderlich, mit dem die Schwingungen der Rasse F_1 , und damit auch ν_{12} , meßbar sind.

12.3.3 Schwingungen der Rasse E

Nach den Auswahlregeln kommen vier Schwingungen der Rasse E vor, die nur Ramanaktiv sind, und depolarisiert erscheinen. Die frequenzhöchste davon ist die antisymmetrische CH_3 Valenzschwingung ν_5 , die aufgrund ihrer Nähe zur sehr viel stärkeren ν_{13} nicht getrennt beobachtet wird. Im Gegensatz zu einigen Literaturstellen [148,164] wird die höchstfrequente

Ramanlinie nicht der Rasse E (ν_5), sondern der Rasse F₂ (ν_{13}) zugeordnet, weil diese eine bei weitem höhere berechnete Aktivität aufweist.

Die antisymmetrische CH₃ Deformationsschwingung ν_6 besitzt nach den Berechnungen eine hohe Ramanaktivität. Sie wird den intensiven Schwingungen bei 1453 cm⁻¹ ((CH₃)₄N⁺), 1412 cm⁻¹ ((CH₃)₄P⁺), 1416 cm⁻¹ ((CH₃)₄As⁺) und 1415 cm⁻¹ ((CH₃)₄Sb⁺) zugeordnet.

Im Gegensatz dazu ist die CH₃ Rocking-Schwingung ν_7 intensitätsschwach. Mit schwerer werdendem Zentralatom rückt sie mit der ebenso schwachen ν_{17} Schwingung zusammen, bis diese ab dem Tetramethylarsoniumion praktisch bei gleicher Frequenz beobachtet werden. Ebenso nähert sich die symmetrische C₄X Deformationsschwingung ν_8 der antisymmetrischen ν_{19} an. Die Aktivitäten nehmen dabei nicht ab, so daß eine breite gemeinsame Bande entsteht.

12.3.4 Schwingungen der Rasse F₁

Die vier Schwingungen der Rasse F₁ sind weder IR- noch Ramanaktiv. Die höchstgelegene ν_9 -Schwingung wird praktisch frequenzgleich mit ν_5 berechnet. Auch die Schwingung bei der nächst niedrigeren Frequenz, die antisymmetrische CH₃ Deformationsschwingung ν_{10} , liegt nur um weniger als 10 Wellenzahlen unterhalb von ν_6 . Deutlich von anderen Schwingungen getrennt erscheint die Rocking-Schwingung ν_{11} , die bei 1061 cm⁻¹ ((CH₃)₄N⁺), 806 cm⁻¹ ((CH₃)₄P⁺), 787 cm⁻¹ ((CH₃)₄As⁺) und 786 cm⁻¹ ((CH₃)₄Sb⁺) berechnet wird. Die antisymmetrische Torsionsschwingung ν_{12} liegt nach der ebenfalls inaktiven ν_4 Schwingung bei der zweitniedrigsten Frequenz. Bezüglich ihrer Zuordnung gilt das schon oben gesagte.

12.3.5 Schwingungen der Rasse F₂

Als einzige Rasse enthält F₂ Schwingungen, die sowohl IR- als auch Ramanaktiv sind. Die höchstfrequente Schwingung des Spektrums ist die antisymmetrische CH₃ Valenzschwingung ν_{13} , die praktisch frequenzgleich mit den E und F₁ Schwingungen ν_5 und ν_9 ist.

Die symmetrische CH₃ Valenzschwingung ν_{14} ist so wenig Ramanaktiv, daß sie nur im IR beobachtet werden kann. Ebenso verhält es sich mit der antisymmetrischen Deformationsschwingung ν_{15} . Die symmetrische Deformationsschwingung ν_{16} wird zwar im Ramanspektrum als sehr intensitätsschwach berechnet, kann aber in den Spektren aller vier

Ionen zugeordnet werden. Im Infrarotspektrum erscheint sie in allen vier Salzen in zwei Banden aufgespalten. Die wenig intensive Rocking-Schwingung ν_{17} ist beim $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ so schwach, daß sie nur noch im IR zu beobachten ist. Mit schwerer werdendem Zentralatom verringert sich der Abstand zwischen den auffällig intensiven Schwingungen ν_{18} und ν_3 , die aber aufgrund des Polarisationsgrades von ν_3 leicht zu unterscheiden sind. Bei den Gerüstdeformationen ν_{19} und ν_8 trifft dies nicht zu. Sie verschmelzen von Tetramethylarsonium an zu einer intensiven Bande.

12.3.6 Obertöne und Kombinationstöne

Die Spektren der Tetramethylpnikogenoniumionen zeichnen sich im Bereich der CH-Valenzschwingungen durch eine große Zahl an Ober- und Kombinationstönen aus. Ihre Zuordnung wird durch die Ausbildung von Fermi-Resonanzen erschwert, durch die einige dieser Schwingungen eine hohe Aktivität erlangen [143]. Sie erscheinen im Ramanspektrum fast alle polarisiert und gehören deshalb der Rasse A_1 an.

Tabelle 12.4: Schwingungen der Punktgruppe T_d für die Ionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ ($X = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) [72].

Rasse	Aktivität		Zahl der Grundschwingungen	Obertöne
	IR	Raman		
A_1	-	tp	3	A_iA_i ; EE; F_iF_i
A_2	-	-	1	A_1A_2 ; EE*; F_1F_2
E	-	dp	4	A_iE ; EE; F_iF_i ; F_1F_2
F_1	-	-	4	A_1F_1 ; A_2F_2 ; EF_1 ; EF_2 ; $F_1F_1^*$; F_1F_2 ; $F_2F_2^*$
F_2	a	dp	7	A_1F_2 ; A_2F_1 ; EF_1 ; EF_2 ; F_1F_1 ; F_1F_2 ; F_2F_2

a: aktiv; tp: totalpolarisiert; dp: depolarisiert; $i = 1, 2$; *: nur bei Kombinationstönen von zwei verschiedenen Schwingungen.

Wie aus Tab. 12.4 zu entnehmen ist, kommen Obertöne der Rasse A_1 durch Kombination von zwei Schwingungen der gleichen Rasse zustande. Diese Voraussetzung erfüllen die ersten Obertöne der Schwingungen aller Rassen. In Tab. 12.2 sind Vorschläge angegeben, die die beobachteten Obertöne erklären. Im Spektrum vom Tetramethylarsonium treten auch nicht polarisierte Schwingungen auf, die in Übereinstimmung mit Tab. 12.4 als Kombinationstöne von Schwingungen verschiedener Rassen erklärt werden.

Die im IR-Spektrum gefundenen Obertöne müssen der Rasse F_2 angehören. Für sie sind in Tab. 12.3 Zuordnungsvorschläge angegeben.

12.4 UV-VIS-Spektren

Die UV-VIS-Spektren der Tetramethylpnikogenoniumionen wurden im Bereich von 190 bis 900 nm an den jeweils ca. 10^{-5} molaren wäßrigen Lösungen der entsprechenden Salze aufgenommen. In Abb. 12.3 sind die erhaltenen Spektren abgebildet.

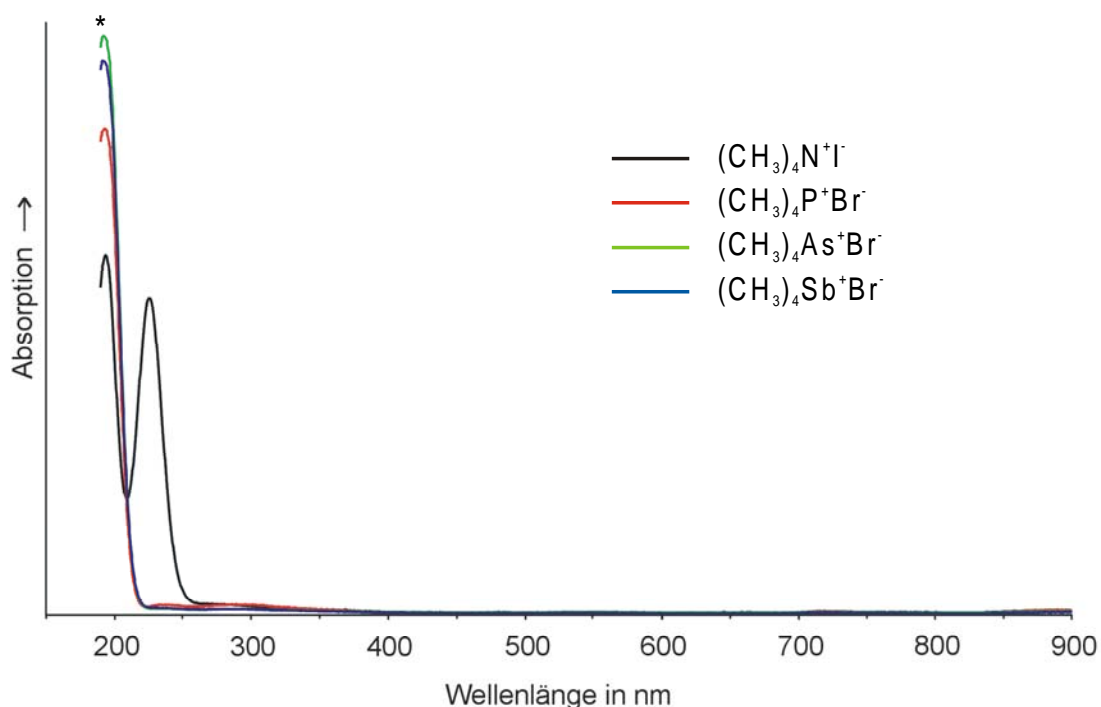


Abbildung 12.4: UV-VIS Spektren der ca. 10^{-5} molaren wäßrigen Lösungen der Tetramethylpnikogenoniumsalze $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$, $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$, $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$, $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+\text{Br}^-$. Mit einem Stern ist die Absorption des Lösungsmittels Wasser gekennzeichnet.

Wie schon durch die Farblosigkeit der Verbindungen zu erwarten ist, treten im sichtbaren Bereich des Spektrums keine Absorptionen auf. Tetramethylammoniumiodid weist eine Bande bei 225 nm auf, die gut mit dem Literaturwert von 226 bzw. 219 nm übereinstimmt [165,166]. Das nicht abgebildete Spektrum von Tetramethylammoniumfluorid ist identisch. Die bei allen vier Salzen beobachteten intensiven Banden bei 194 nm ($((\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-)$), 193 nm ($((\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-)$), 193 nm ($((\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-)$) und 192 nm ($((\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+\text{Br}^-)$) werden durch die Absorption des als Lösungsmittel verwendeten Wassers verursacht [167]. In den Spektren der Phosphonium- Arsonium- und Stiboniumtriiodide werden oberhalb von 200 nm keine Banden beobachtet, die den Tetramethylpnikogenoniumionen zugeordnet werden [160].

13. Zusammenfassung

Die Reaktionen der Pseudohalogenidionen Cyanid, Cyanat, Thiocyanat und Azid mit Schwefeldioxid wurden untersucht. Um die Vergleichbarkeit mit dem „nackten“ Fluorid zu gewährleisten wurden jeweils die Tetramethylammoniumsalze eingesetzt. Damit sollte geklärt werden, ob auch andere Ionen als Fluorid in Verbindung mit entsprechenden Gegenionen als „nackt“ bezeichnet werden können.

In allen Fällen konnten Verbindungen mit SO_2 im Verhältnis 1:1 isoliert werden. Eine Charakterisierung aufgrund der IR-, Raman- und NMR-Spektren ergab, daß es sich um Pseudohalogensulfite handelt, die mit den bekannten Halogensulfiten vergleichbar sind. Beim Thiocyanatsulfit und Azidsulfit konnte dieses durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Alle dargestellten Salze wurden erstmals in reiner Form isoliert und charakterisiert. Darüberhinaus wurden von den untersuchten Pseudohalogensulfiten sowie deren möglichen Isomeren ab initio Berechnungen durchgeführt. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Berechnungen.

In Analogie zu den Halogensulfiten bilden auch bei den Pseudohalogensulfiten die kleinen Ionen die stärksten Bindungen zum SO_2 aus. Cyanid als das Pseudohalogenid mit der geringsten Größe geht mit einem berechneten Bindungsabstand von 190.8 pm eine sehr kurze Bindung zum Schwefeldioxid ein. Etwas schwächer ist die Bindung im Azidsulfit mit gemessenen 200.5(2) pm. Die Schwefel-Pseudohalogen Bindungen im Cyanatsulfit bzw. Thiocyanatsulfit sind schwächer, vergleichbar mit den Schwefel-Halogen Bindungen im Bromsulfit bzw. Iodsulfit. In den Abb. 13.1 und 13.2 sind die Halogensulfitanionen den Pseudohalogensulfitanionen gegenübergestellt. Die Länge der Bindung zum Schwefeldioxid ist jeweils angegeben.

Bei den Halogensulfiten steigt die Stabilität mit Ausnahme des Fluorsulfits mit der Größe des Halogens [26,168]. Damit steht die Stabilität der Ionen im umgekehrten Verhältnis zu der Bindungsstärke zwischen Halogenid und Schwefeldioxid. In Analogie dazu zeigen auch die Pseudohalogensulfite eine näherungsweise von der Ionengröße abhängige Stabilität. Mit diesem Verhalten widersprechen die Halogen- und Pseudohalogensulfite den Erwartungen, die man aufgrund der Bindungsstärken an die Stabilität der Ionen stellen würde. Cyanid bildet mit SO_2 ein Reaktionsprodukt, das sich bei ca. $-10\text{ }^\circ\text{C}$, in Lösung sogar bereits unterhalb von $-60\text{ }^\circ\text{C}$, zersetzt. Cyanatsulfit ist bis ca. $0\text{ }^\circ\text{C}$ beständig und Thiocyanatsulfit zersetzt sich in

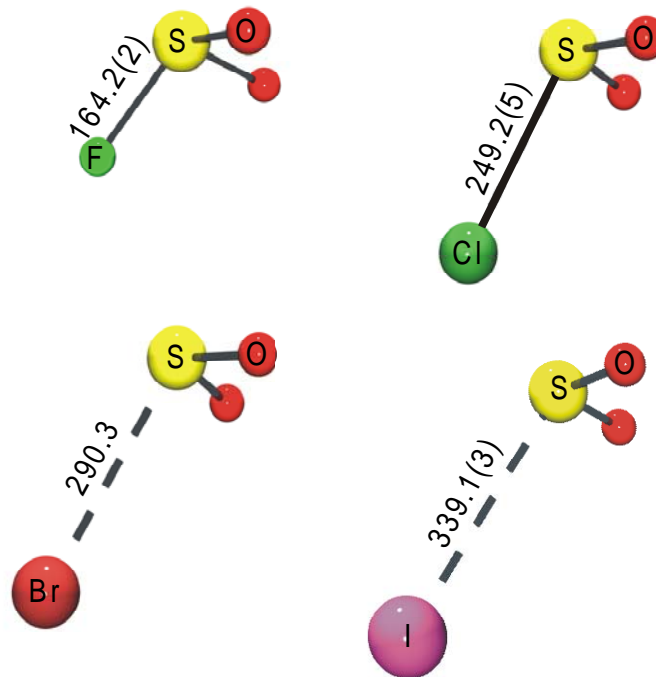


Abbildung 13.1: Darstellung der Halogensulfitanionen mit Angabe der in den jeweiligen Kristallstrukturen gemessenen Schwefel-Halogen Bindungslänge in pm [35,113,114,136].

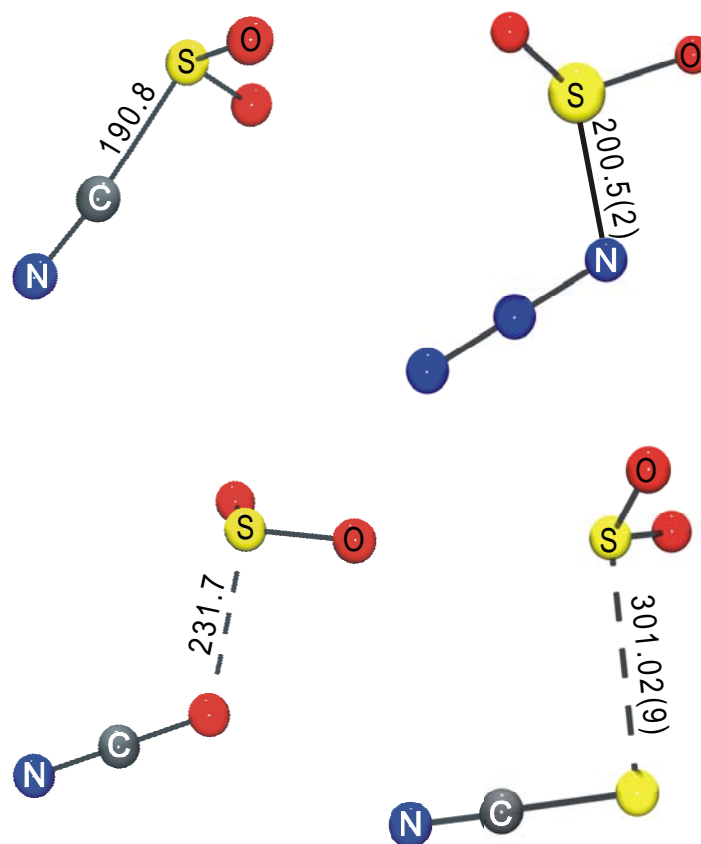


Abbildung 13.2: Darstellung der Pseudohalogenosulfitanionen mit Angabe der berechneten bzw. gemessenen Schwefel-Pseudohalogen Bindungslänge in pm.

überschüssigem Schwefeldioxid sogar bei Raumtemperatur noch nicht. Das Azidsulfit fällt etwas aus dieser Reihe heraus, da es ähnlich beständig ist wie Thiocyanatsulfit.

Der Zersetzungsmechanismus unterscheidet sich je nach Pseudohalogen. Cyan- und Cyanatsulfit zersetzen sich unter Bildung komplexer Produktgemische während Thiocyanat- und Azidsulfit in ihre Edukte zerfallen. Eine Erklärungsmöglichkeit liegt in der Bindungsstärke. Die stark gebundenen Cyan- und Cyanatsulfitionen lassen eine einfache Abgabe von SO_2 nicht zu und beschreiten daher andere Zerfallswege. Halogensulfiten steht diese Möglichkeit aufgrund ihres einfacheren Aufbaus nicht im gleichen Maße offen.

Die Reaktion von Tetramethylammoniumtribromid mit SO_2 zeigt, daß ein Tribromsulfit nicht darstellbar ist. Die Bromidionenaffinität von Schwefeldioxid reicht aus, ein Tribromid in Brom und Bromid zu spalten, welches dann mit SO_2 stark verzerrte Bromsulfiteinheiten bildet.

Die erstmals erhaltenen Pseudohalogensulfite zeigen, daß Schwefeldioxid auch mit Ionen, die größer als die Halogenidionen sind, vergleichbare Bindungen eingeht. Die Reaktivität wird dabei unter anderem von der Größe des Gegenions bestimmt. So gelingt die Darstellung des Cyansulfits als Tetramethylammoniumsalz, eine Synthese aus den Alkalimetallcyaniden ist hingegen nicht möglich. Im Fall der größeren Pseudohalogenide ist teilweise auch die Verwendung von Alkalimetallsalzen möglich. Wie zu erwarten fällt die Reaktivität dabei mit sinkendem Radius des Alkalimetallions. Aus diesem Reaktionsverhalten läßt sich schließen, daß kleine Ionen wie Cyanid und Chlorid in Tetramethylammoniumsalzen eine Steigerung ihrer Reaktivität erfahren. Aufgrund dessen bieten sie sich als Reagenzien für die Synthese neuer unerwarteter Verbindungen an. Basierend auf literaturbekannten Daten und eigenen Ergebnissen erscheint die Reaktivität jedoch nicht so ausgeprägt, daß man Anionen wie Cyanid und Chlorid in Analogie zum Tetramethylammoniumfluorid als „nackt“ bezeichnen sollte.

14. Experimentelles

14.1 Apparaturen und Meßmethoden

14.1.1 Vakuumapparaturen

Kondensierbare, Glas nicht angreifende Verbindungen werden in Hochvakuumapparaturen und Gefäßen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen der Firma Young gehandhabt. Für Substanzen, die mit Glas reagieren, werden mit Edelstahlventilen (Swagelok) ausgerüstete Edelstahlapparaturen eingesetzt.

Die Handhabung von hydrolyse- und temperaturempfindlichen Feststoffen erfolgt unter N₂-Schutzgas mittels Standard-Schlenktechnik

14.1.2 Schwingungsspektren

Für die FT-IR-Spektren der temperaturempfindlichen Feststoffe wird eine kühlbare und mit Schutzgas spülbare IR-Küvette verwendet [169]. Die Vermessung der Proben erfolgt ohne Verreibungsmittel auf einer plangeschliffenen Cäsiumbromidscheibe als Fenstermaterial.

Die Aufnahme der Ramanspektren von temperaturempfindlichen Substanzen wird in einer Tieftemperaturküvette aus Duranglas durchgeführt [170]. Als Kühlmittel dienen Trockeneis oder flüssiger Stickstoff. Alternativ werden die Glasgefäße mit den Verbindungen in einem nicht verspiegelten Dewargefäß aus Glas vermessen. Dieses wird entweder mit flüssigem Stickstoff gefüllt, oder aus einem Verdampfer wird ein temperierbarer Strom von Stickstoffgas zur Kühlung verwendet.

14.1.3 NMR-Spektren

Die Substanzen in entsprechenden Lösungsmitteln werden in abgeschmolzenen Glasröhrchen (d = 8 mm bzw. 4mm), die mit einem Außenrohr (d = 10 mm bzw. 5mm) mit d₆-Aceton als Locksubstanz versehen sind, NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei dient TMS im ¹H- und ¹³C-Spektrum, Nitromethan im ¹⁴N-Spektrum und CFCl₃ im ¹⁹F-NMR-Spektrum als externer

Standard. Im ^{14}N -NMR-Spektrum werden Hochfeldverschiebungen positiv angegeben [171]. Die Zugabe des Lösungsmittels zum Feststoff erfolgt an einer Vakuumlinie.

Zur Messung von Festkörper-MAS-NMR Spektren wurde die pulverförmige Substanz in einem Handschuhkasten mit trockener Stickstoffatmosphäre in einen Zirkondioxidrotor von 4 mm Durchmesser gefüllt. Das Pulver wurde möglichst gleichmäßig komprimiert und der Rotor mit einem Stopfen verschlossen. Bei der Aufnahme der ^1H -MAS-NMR Spektren wurde eine Drehfrequenz des Rotors von 5000 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Typischerweise wurde alle 20 Sekunden ein Puls eingestrahlt. Dabei diente TMS als externer Standard.

14.1.4 DSC und DTA Messungen

Die Differential-Scanning-Calorimetry-Messungen (DSC) wurden an einem Pyris 1 Calorimeter der Firma Perkin Elmer aufgenommen. 9.110 mg Tetramethylammoniumcyanid wurden im Temperaturbereich zwischen +25 und $-170\text{ }^\circ\text{C}$ gegen einen leeren Referenztiegel vermessen, wobei Abkühl- und Aufheizraten von 5 und 10 K/min gewählt wurden.

Für die Differenzthermoanalyse wurde ein Thermoanalyzer TA1 der Firma Mettler verwendet. Bei der Analyse wurden 27.57 mg Tetramethylammoniumcyanid in einem Aluminiumoxidtiegel im Temperaturbereich zwischen 25 und $450\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Aufheizrate von 6 K/min gegen einen mit 30.63 mg Al_2O_3 gefüllten Referenztiegel vermessen.

14.1.5 Ab initio Berechnungen

Die ab initio Berechnungen wurden mit der Restricted Hartree-Fock (RHF) Methode unter Benutzung des Gaussian 94 Programms [172] durchgeführt. Alle Berechnungen wurden auf dem 6-31+G* Basissatz ausgeführt, der zusätzlich zur standard doppel zeta plus Polarisierung (6-31-G*) einen diffusen Satz von s,p-Funktionen (+) an jedem Schweratom enthält, und dafür bekannt ist, anionische Systeme passend zu beschreiben. Zusätzlich wurden die Tetramethylpnikogenoniumionen auf dem 3-21G Basissatz berechnet. Da ein Antimonatom zu schwer ist, um mit dem 6-31+G* Basissatz beschrieben zu werden, wurde das Tetramethylstiboniumion nur auf dem 3-21G Basissatz berechnet. Die Energieminima sind unter Berücksichtigung der Atomkoordinaten und simultaner Freigabe aller Geometrieparameter nach der Gradientenmethode von Pulay bestimmt [173]. Harmonische

Schwingungsfrequenzen wurden für Minimum-Energie-Strukturen berechnet und mit einem empirischen Faktor skaliert, um ihre Übereinstimmung mit beobachteten Frequenzen zu maximieren [174,175].

14.1.6 Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle wurden unter Schutzgas und Kühlung in Glaskapillaren überführt. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte an einem Nonius Kappa CCD (1152 · 1242 Pixel) Diffraktometer. Abweichend davon wurde die Röntgenstrukturanalyse von Tetramethylammoniumcyanid an einem Nonius Mach 3 Vierkreisdiffraktometer durchgeführt.

Angaben zur Datensammlung und den gelösten Einkristallröntgenstrukturen sind in den folgenden Tabellen aufgelistet. Zusätzlich sind die Atomkoordinaten der beteiligten Wasserstoffatome angegeben.

14.1.6.1 Tetramethylammoniumcyanid

Tabelle 14.1: Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	0.642(2)	0.099(2)	0.758(2)	0.84(4)
H(2)	0.75	-0.004(3)	0.551(3)	0.78(5)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

- | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| (a) $3/2-x, 1/2-y, z$ | (b) $1/2+y, 1-x, 1-z$ | (c) $1-y, -1/2+x, 1-z$ |
| (d) $3/2-x, 3/2-y, z$ | (e) $3/2-y, x, z$ | (f) $y, 3/2-x, z$ |
| (g) $3/2-x, y, z$ | (h) $x, 1/2-y, z$ | (i) $1/2+y, -1/2+x, 1-z$ |
| (j) $1-y, 1-x, 1-z$ | | |

Tabelle 14.2: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.

Raumgruppe	P4/nmm (Nr. 129)
a, pm	773.6(1)
c, pm	546.8(1)
Zellvolumen, 10^6 pm^3	327.24(8)
Kristallsystem	tetragonal
Dichte (berechnet) g cm^{-3}	1.017
Z	2
Kristallgröße, mm	0.15 x 0.275 x 0.2
Molmasse, g mol^{-1}	100.17
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	0.064
Temperatur, K	293(2)
F(000)	112
Wellenlänge, pm	71.069
gemessener θ -Bereich, $^\circ$	$1.86 \leq \theta \leq 17.44$
Indexbereich	$0 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 12, -6 \leq l \leq 8$
Reflexe beobachtet / unabhängig variierte Parameter	1396 / 438 [R(int) = 0.0335] 22
Goodness-of-fit an F^2	1.068
endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1262
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1231, wR2 = 0.1639
größtes Maximum und Minimum, e. 10^{-6} pm^{-3}	0.287 und -0.118
Strukturverfeinerung Programme	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate PARST [176], SHELXTL PLUS [177], SHELXL93 [178], PLATON [179] und MISSYM [180]
Atomstreu Faktoren	aus [181]

14.1.6.2 Tetramethylammoniumhydrogensulfat-SO₂-Addukt**Tabelle 14.3:** Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von (CH₃)₄N⁺HSO₄⁻ · SO₂.

Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
a, pm	709.2(1)
b, pm	1479.7(1)
c, pm	989.6(1)
β, °	90.86(1)
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	1038.4(2)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet) g cm ⁻³	1.505
Z	4
Kristallgröße, mm	0.05 x 0.06 x 0.1
Molmasse, g mol ⁻¹	235.27
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	0.513
Temperatur, K	173(2)
F(000)	496
Wellenlänge, pm	71.069
gemessener θ-Bereich, °	2.48 ≤ θ ≤ 25.66
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 7, -15 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 7
Reflexe beobachtet / unabhängig variierte Parameter	4803 / 1679 [R(int) = 0.0283] 170
Goodness-of-fit an F ²	1.047
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0766
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0817
größtes Maximum und Minimum, e. 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.290 und -0.344
Strukturverfeinerung Programme	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate PARST [176], SHELXTL PLUS [177], SHELXL93 [178], PLATON [179], MISSYM [180], DENZO [182] und SCALEPACK [183]
Atomstreu Faktoren	aus [181]

Tabelle 14.4: Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	0.371(5)	0.567(2)	-0.017(3)	0.6(1)
H(11)	-0.149(2)	0.706(2)	0.031(2)	0.29(6)
H(12)	-0.051(4)	0.758(2)	-0.096(3)	0.47(7)
H(13)	0.0840(4)	0.698(2)	0.002(2)	0.44(7)
H(21)	-0.061(4)	0.755(2)	0.257(3)	0.52(9)
H(22)	0.059(4)	0.839(2)	0.284(2)	0.43(7)
H(23)	0.156(4)	0.747(2)	0.232(2)	0.53(8)
H(31)	-0.139(4)	0.928(2)	0.140(3)	0.59(9)
H(32)	-0.275(4)	0.845(2)	0.113(3)	0.63(9)
H(33)	-0.185(4)	0.899(2)	-0.006(3)	0.48(8)
H(41)	0.158(4)	0.881(2)	-0.052(3)	0.51(8)
H(42)	0.288(4)	0.829(2)	0.047(2)	0.45(7)
H(43)	0.203(4)	0.912(2)	0.097(3)	0.53(8)

14.1.6.3 Tetramethylammoniumdisulfat-SO₂-Addukt**Tabelle 14.5:** Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von ((CH₃)₄N⁺)₂S₂O₇²⁻ · 2 SO₂.

Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
a, pm	1212.9(1)
b, pm	1970.1(1)
c, pm	1773.8(1)
β, °	109.42(1)
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	3997.4(4)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet) g cm ⁻³	1.504
Z	8
Kristallgröße, mm	0.175 x 0.125 x 0.125
Molmasse, g mol ⁻¹	452.53
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	0.527
Temperatur, K	173(2)
F(000)	1904
Wellenlänge, pm	71.069
gemessener θ-Bereich, °	2.06 ≤ θ ≤ 25.73
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 12, -23 ≤ k ≤ 24, -21 ≤ l ≤ 19
Reflexe beobachtet / unabhängig variierte Parameter	13388 / 6947 [R(int) = 0.0509] 451
Goodness-of-fit an F ²	0.859
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1106
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1355, wR2 = 0.1392
größtes Maximum und Minimum, e. 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.620 und -0.376
Strukturverfeinerung Programme	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate PARST [176], SHELXTL PLUS [177], SHELXL93 [178], PLATON [179], MISSYM [180], DENZO [182] und SCALEPACK [183]
Atomstreu Faktoren	aus [181]

Tabelle 14.6: Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.

	x	y	z	U_{eq}
H(11A)	0.7148(3)	0.1150(2)	0.0579(3)	0.80
H(11B)	0.6791(3)	0.1905(2)	0.0662(3)	0.80
H(11C)	0.7292(3)	0.1704(2)	-0.0017(3)	0.80
H(12A)	0.9620(4)	0.2574(2)	0.1353(3)	0.80
H(12B)	0.8801(4)	0.2576(2)	0.0457(3)	0.80
H(12C)	0.8300(4)	0.2777(2)	0.1135(3)	0.80
H(13A)	0.8409(4)	0.1161(2)	0.1978(3)	0.80
H(13B)	0.9383(4)	0.1717(2)	0.2283(3)	0.80
H(13C)	0.8063(4)	0.1919(2)	0.2057(3)	0.80
H(14A)	0.9178(4)	0.0851(2)	0.0917(3)	0.80
H(14B)	0.9326(4)	0.1407(2)	0.0325(3)	0.80
H(14C)	1.0165(4)	0.1400(2)	0.1215(3)	0.80
H(21A)	0.4633(4)	-0.0922(2)	0.8750(3)	0.80
H(21B)	0.5493(4)	-0.1540(2)	0.8991(3)	0.80
H(21C)	0.5467(4)	-0.1001(2)	0.9636(3)	0.80
H(22A)	0.5445(4)	-0.0647(2)	0.7706(3)	0.80
H(22B)	0.6787(4)	-0.0504(2)	0.7922(3)	0.80
H(22C)	0.6346(4)	-0.1245(2)	0.7978(3)	0.80
H(23A)	0.5340(4)	0.0215(2)	0.8717(3)	0.80
H(23B)	0.6210(4)	0.0132(2)	0.9593(3)	0.80
H(23C)	0.6679(4)	0.0348(2)	0.8904(3)	0.80
H(24A)	0.7623(3)	-0.1337(2)	0.9327(3)	0.80
H(24B)	0.8057(3)	-0.0592(2)	0.9290(3)	0.80
H(24C)	0.7589(3)	-0.0808(2)	0.9979(3)	0.80
H(31A)	0.2658(3)	0.0799(2)	0.5178(3)	0.80
H(31B)	0.3135(3)	0.0490(2)	0.4532(3)	0.80
H(31C)	0.2878(3)	0.1270(2)	0.4529(3)	0.80
H(32A)	0.0601(4)	0.0686(3)	0.2886(3)	0.80
H(32B)	0.1639(4)	0.1206(3)	0.3153(3)	0.80
H(32C)	0.1896(4)	0.0425(3)	0.3156(3)	0.80
H(33A)	0.0282(4)	-0.0106(3)	0.3893(4)	0.80
H(33B)	0.1596(4)	-0.0323(3)	0.4118(4)	0.80
H(33C)	0.1121(4)	-0.0048(3)	0.4780(4)	0.80
H(34A)	-0.0186(4)	0.1109(2)	0.3879(3)	0.80
H(34B)	0.0626(4)	0.1149(2)	0.4775(3)	0.80
H(34C)	0.0830(4)	0.1643(2)	0.4140(3)	0.80
H(41A)	0.7449(3)	0.1654(2)	0.5145(3)	0.80
H(41B)	0.7603(3)	0.1232(2)	0.4437(3)	0.80
H(41C)	0.8001(3)	0.1994(2)	0.4555(3)	0.80
H(42A)	0.6377(4)	0.1476(3)	0.3069(3)	0.80
H(42B)	0.5450(4)	0.2062(3)	0.2892(3)	0.80
H(42C)	0.6788(4)	0.2236(3)	0.3190(3)	0.80
H(43A)	0.5365(4)	0.1354(2)	0.4671(3)	0.80
H(43B)	0.4598(4)	0.1509(2)	0.3784(3)	0.80
H(43C)	0.5562(4)	0.0943(2)	0.3970(3)	0.80
H(44A)	0.5965(4)	0.2513(2)	0.4875(3)	0.80
H(44B)	0.6519(4)	0.2878(2)	0.4300(3)	0.80
H(44C)	0.5181(4)	0.2704(2)	0.4003(3)	0.80

14.1.6.4 Tetramethylammoniumthiocyanat

Tabelle 14.7: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$.

Raumgruppe	Pmn2 ₁ (Nr. 31)
a, pm	726.2(1)
b, pm	575.6(1)
c, pm	942.6(1)
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	394.0(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Dichte (berechnet) g cm ⁻³	1.115
Z	2
Kristallgröße, mm	0.1 x 0.1 x 0.2
Molmasse, g mol ⁻¹	132.23
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	0.323
Temperatur, K	293(2)
F(000)	144
Wellenlänge, pm	71.069
gemessener θ -Bereich, °	3.54 ≤ θ ≤ 25.48
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -6 ≤ k ≤ 6, -10 ≤ l ≤ 10
Reflexe beobachtet / unabhängig variierte Parameter	2020 / 669 [R(int) = 0.0276] 53
Goodness-of-fit an F ²	1.185
endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1797
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0960, wR2 = 0.2253
größtes Maximum und Minimum, e. 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.271 und -0.214
Strukturverfeinerung Programme	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate PARST [176], SHELXTL PLUS [177], SHELXL93 [178], PLATON [179], MISSYM [180], DENZO [182] und SCALEPACK [183]
Atomstreu Faktoren	aus [181]

Tabelle 14.8: Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10⁻³ pm² für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$.

	x	y	z	U_{eq}
H(11)	0.1035	0.2352	0.1800	0.9(1)
H(12)	0	0.0516	0.2400	0.3(1)
H(21)	0.2457	-0.0767	0.0405	0.9(1)
H(22)	0.1627	-0.02670	-0.0399	1.6(3)
H(23)	0.1648	-0.02451	0.1200	0.34(8)
H(31)	0.1168	0.02662	-0.0800	0.8(1)
H(32)	0	0.0691	-0.1782	4(1)

Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: (a) -x, y, z

14.1.6.5 Tetramethylammoniumthiocyanat-SO₂-Addukt**Tabelle 14.9:** Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von (CH₃)₄N⁺SCN⁻ · SO₂.

Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
a, pm	578.4(1)
b, pm	1634.3(1)
c, pm	1054.6(1)
β, °	105.17(1)
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	962.2(2)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet) g cm ⁻³	1.355
Z	4
Kristallgröße, mm	0.15 x 0.1 x 0.1
Molmasse, g mol ⁻¹	196.29
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	0.513
Temperatur, K	173(2)
F(000)	416
Wellenlänge, pm	71.069
gemessener θ-Bereich, °	2.36 ≤ θ ≤ 25.71
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 4, -16 ≤ k ≤ 19, -10 ≤ l ≤ 12
Reflexe beobachtet / unabhängig variierte Parameter	4518 / 1661 [R(int) = 0.0532] 148
Goodness-of-fit an F ²	0.925
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0595
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0589, wR2 = 0.0643
größtes Maximum und Minimum, e. 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.226 und -0.275
Strukturverfeinerung Programme	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate PARST [176], SHELXTL PLUS [177], SHELXL93 [178], PLATON [179], MISSYM [180], DENZO [182] und SCALEPACK [183]
Atomstreu Faktoren	aus [181]

Tabelle 14.10: Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$.

	x	y	z	U_{eq}
H(11)	1.298(4)	0.055(1)	0.106(2)	0.35(6)
H(12)	1.371(4)	0.070(1)	0.262(2)	0.33(6)
H(13)	1.129(4)	0.020(1)	0.194(2)	0.46(7)
H(21)	1.315(4)	0.199(1)	0.073(2)	0.42(7)
H(22)	1.163(4)	0.260(2)	0.136(2)	0.49(7)
H(23)	1.398(4)	0.212(1)	0.228(3)	0.50(7)
H(31)	1.148(4)	0.163(1)	0.361(2)	0.37(7)
H(32)	0.922(4)	0.208(1)	0.277(2)	0.43(7)
H(33)	0.905(4)	0.113(2)	0.297(2)	0.54(8)
H(41)	0.786(4)	0.087(1)	0.073(2)	0.44(6)
H(42)	0.803(4)	0.184(1)	0.045(2)	0.41(7)
H(43)	0.956(4)	0.125(1)	-0.023(2)	0.43(7)

14.1.6.6 Tetramethylammoniumazidsulfid

Tabelle 14.11: Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$.

	x	y	z	U_{eq}
H(11)	0.204(4)	0.497(2)	0.404(1)	0.33(6)
H(12)	0.390(4)	0.383(2)	0.424(2)	0.36(6)
H(13)	0.149(4)	0.373(2)	0.351(2)	0.45(7)
H(21)	0.325(4)	0.563(2)	0.188(2)	0.33(6)
H(22)	0.169(4)	0.608(2)	0.261(1)	0.32(6)
H(23)	0.109(3)	0.480(2)	0.208(1)	0.26(6)
H(31)	0.531(4)	0.624(2)	0.374(1)	0.31(6)
H(32)	0.727(4)	0.516(2)	0.396(2)	0.38(7)
H(33)	0.713(4)	0.582(2)	0.300(2)	0.37(6)
H(41)	0.614(4)	0.398(2)	0.216(2)	0.46(7)
H(42)	0.392(4)	0.316(2)	0.241(2)	0.35(6)
H(43)	0.632(4)	0.330(2)	0.313(2)	0.34(6)

Tabelle 14.12: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$.

Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
a, pm	551.3(1)
b, pm	1095.2(1)
c, pm	1465.0(1)
β , °	100.63(1)
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	869.4(2)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet) g cm ⁻³	1.377
Z	4
Kristallgröße, mm	0.15 x 0.15 x 0.1
Molmasse, g mol ⁻¹	180.24
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	0.335
Temperatur, K	173(2)
F(000)	384
Wellenlänge, pm	71.069
gemessener θ -Bereich, °	$2.34 \leq \theta \leq 25.60$
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 5, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 17$
Reflexe beobachtet / unabhängig variierte Parameter	4300 / 1310 [R(int) = 0.0328] 148
Goodness-of-fit an F ²	0.990
endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0724
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0493, wR2 = 0.0767
größtes Maximum und Minimum, e. 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.190 und -0.286
Strukturverfeinerung Programme	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate PARST [176], SHELXTL PLUS [177], SHELXL93 [178], PLATON [179], MISSYM [180], DENZO [182] und SCALEPACK [183]
Atomstreu Faktoren	aus [181]

14.1.6.7 Tetramethylammoniumbromid-Brom-SO₂-Addukt**Tabelle 14.13:** Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von (CH₃)₄N⁺Br⁻ · Br₂ · SO₂.

Raumgruppe	P2 ₁ /m (Nr. 11)
a, pm	657.4(5)
b, pm	2933.0(5)
c, pm	1462.2(5)
β, °	91.241(5)
Zellvolumen, 10 ⁶ pm ³	2819(2)
Kristallsystem	monoklin
Dichte (berechnet) g cm ⁻³	2.083
Z	8
Kristallgröße, mm	0.1 x 0.2 x 0.2
Molmasse, g mol ⁻¹	441.98
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	8.872
Temperatur, K	173(2)
F(000)	1600
Wellenlänge, pm	71.069
gemessener θ-Bereich, °	3.10 ≤ θ ≤ 23.18
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -32 ≤ k ≤ 32, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexe beobachtet / unabhängig variierte Parameter	7814 / 4071 [R(int) = 0.0445] 278
Goodness-of-fit an F ²	0.903
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0869
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0813, wR2 = 0.1494
größtes Maximum und Minimum, e. 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0.729 und -0.420
Strukturverfeinerung Programme	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate PARST [176], SHELXTL PLUS [177], SHELXL93 [178], PLATON [179], MISSYM [180], DENZO [182] und SCALEPACK [183]
Atomstreu Faktoren	aus [181]

14.2 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

In Tab. 14.14 sind die Darstellungs- und Reinigungsverfahren der benötigten Edukte aufgelistet. Die Reinigung und Trocknung organischer Lösungsmittel erfolgt nach Standardmethoden.

Tabelle 14.14: Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen.

Substanz	Darstellung und Behandlung	Literatur
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$	(Acros) als $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erhalten, Trocknung nach	[1]
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$	(Fluka) ohne weitere Reinigung eingesetzt	
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$	(Fluka) (25%ige Lösung in Wasser), ohne weitere Reinigung eingesetzt	
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$	aus $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ und HCN	[66,67]
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OCN}^-$	durch Ionenaustausch aus KOCN und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$	[78]
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}_3^-$	(Fluka) ohne weitere Reinigung eingesetzt	
$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$	aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ und HF, Reinigung durch Sublimation	[152]
$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$	aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ und CH_3Br	[150,153]
$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$	aus $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ und CH_3Br	[140,166]
$(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+\text{Br}^-$	aus $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ und CH_3Br	[184,185]
SO_2	(Messer Griesheim) Trocknung über CaH_2	
NaN_3	(Acros) ohne weitere Reinigung eingesetzt	
KCN	(Fluka) ohne weitere Reinigung eingesetzt	
KSCN	(Fluka) ohne weitere Reinigung eingesetzt	
B_2H_6	aus LiAlH_4 und BCl_3 , Reinigung durch zweifache Kondensation	[186]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	(Fluka) Reinigung durch Kondensation	

14.3 Arbeitsvorschriften

14.3.1 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanid

In einem 1000 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden 26.48 g (407 mmol) KCN in 200 ml Wasser gelöst. Darauf läßt man aus dem Tropftrichter langsam konz. Schwefelsäure tropfen. Das entstehende Blausäuregas wird durch eine leere Waschflasche über eine Fritte in einen 250 ml Zweihalskolben mit 73.46 g (201 mmol) 25 %iger $\text{Me}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ -Lösung geleitet. Die Schwefelsäurezugabe wird so eingestellt, daß nur ein schwacher Gasstrom durch die Lösung perlt [66,67].

Wenn die Lösung nicht mehr alkalisch reagiert, ist die Reaktion beendet und das Wasser wird auf einem Wasserbad bei ca. 80 °C im Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff wird dreimal mit 10 ml absolutem Ethanol aufgenommen und wieder zur Trockene eingedampft.

Das farblose Reaktionsprodukt wird noch zweimal aus 100 ml absolutem Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 8.81 g (88 mmol, 44 %) farblose, hygroskopische Kristalle.

14.3.2 Darstellung von Tetramethylammoniumcyansulfit

In einem ausgeheizten Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 0.13 g (1.3 mmol) Tetramethylammoniumcyanid vorgelegt. Dazu werden bei -196 °C ca. 2 ml Schwefeldioxid kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf -60 °C gebracht und mehrfach geschüttelt, bis sich eine klare, hellgelbe Lösung gebildet hat. Diese wird nach 10 Minuten Reaktionszeit bei -90 °C eingefroren und das überschüssige SO_2 im Vakuum absublimiert.

Tetramethylammoniumcyansulfit (0.22 g, 1.3 mmol) bleibt als einheitlich schwach gelber, feinpulveriger und hydrolyseempfindlicher Feststoff zurück. Der Feststoff zersetzt sich oberhalb von -10 °C unter Rotbraunfärbung zu einem uneinheitlichen Produktgemisch.

14.3.3 Darstellung von Tetramethylammoniumhydrogensulfat SO₂-Addukt

Eine Lösung von Tetramethylammoniumcyanid in SO₂ wird nach der oben angegebenen Vorschrift hergestellt. Diese wird bei -70 °C auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingengt. In das Reaktionsgefäß werden bei -196 °C wenige Milligramm Wasser einkondensiert. Nach erneutem Erwärmen auf -70 °C wird das Gefäß mit 1 bar Sauerstoff gefüllt und ca. eine Woche bei dieser Temperatur belassen. An der Gefäßwand scheiden sich hellgelbe Kristalle von (CH₃)₄N⁺HSO₄⁻ · SO₂ ab. Das entstehende Salz ist unter überschüssigem Schwefeldioxid bei Raumtemperatur beständig, gibt im Vakuum das gebundene SO₂ aber langsam ab.

14.3.4 Darstellung von Tetramethylammoniumdisulfat SO₂-Addukt

Entsprechend der Vorschrift für (CH₃)₄N⁺HSO₄⁻ · SO₂ wird eine Reaktionslösung angesetzt. Aus dieser werden jedoch nicht bereits nach einigen Tagen die gebildeten Kristalle entnommen, sondern die Lösung verbleibt für mehrere Monate bei -70 °C. Die entstandenen schwach gelben Kristalle von ((CH₃)₄N⁺)₂S₂O₇²⁻ · 2 SO₂ sind bei Raumtemperatur beständig und geben im Vakuum einen Teil des gebundenen Schwefeldioxids langsam ab.

14.3.5 Darstellung von Tetramethylammoniumcyanat SO₂-Addukt

In einem ausgeheizten Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 0.10 g (0.9 mmol) Tetramethylammoniumcyanat vorgelegt. Bei -196 °C werden ca. 2 ml SO₂ einkondensiert und das Reaktionsgefäß auf -60 °C erwärmt. Nach kurzem Schütteln bildet sich eine klare, hellgelbe Lösung, von der das überschüssige Schwefeldioxid bei -70 °C abgepumpt wird. Man erhält 0.15 g (0.9 mmol) schwach gelbes, mikrokristallines Produkt, das sich bei ca. 0 °C unter Farbvertiefung ins gelbbraune zersetzt.

14.3.6 Darstellung von Tetramethylammoniumthiocyanat und Tetramethylammoniumthiocyanat SO₂-Addukt

In einem 100 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden 7.53 g (77.5 mmol) KSCN in 20 g Wasser gelöst vorgelegt. An den Kolben wird eine auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Kühlfalle angeschlossen. Über eine Wasserstrahlpumpe wird der Druck reduziert und langsam 38 g konz. H₂SO₄ mit der gleichen Menge Wasser vermischt zugetropft. Man erhält 6.94 g flüchtige Bestandteile, die schwingungsspektroskopisch als Lösung von HSCN in Wasser charakterisiert wurden. Die Lösung wird mit einer 25 %igen Lösung von (CH₃)₄N⁺OH⁻ neutralisiert und im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Die ausfallenden gelblichen Kristalle werden durch dreimaliges Umkristallisieren aus absolutem Ethanol gereinigt und sind danach farblos. Ausbeute 7.61 g (57.6 mmol, 74 %)

In einem Reaktionsgefäß werden 0.11 g (0.8 mmol) (CH₃)₄N⁺SCN⁻ vorgelegt und bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 2 ml SO₂ zukondensiert. Beim Erwärmen auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und leichtem Schütteln bildet sich eine intensiv gelbe Lösung, von der das überschüssige Schwefeldioxid bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb mehrerer Tage langsam abgepumpt wird. Es entstehen gelbe Kristalle, die aus flüssigem Schwefeldioxid in Lindemannkapillaren überführt wurden.

14.3.7 Darstellung von Tetramethylammoniumazid und Tetramethylammoniumazidsulfit

Zur Darstellung von Tetramethylammoniumazid wird eine Säule mit ca. 27 g des stark sauren Kationenaustauschers „Ionenaustauscher I“ (Merck, Austauschkapazität ca. 1.4 mmol/g) mit einer 5 %-igen wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid bis zur Sättigung beladen. Nach dem Waschen bis zur neutralen Reaktion wird eine Lösung von 1.03 g Natriumazid (15.8 mmol) zugegeben. Das aufgefangene Eluat wird eingedampft und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 1.7 g (14.6 mmol, 93 %) farbloses Pulver, das Ramanspektroskopisch charakterisiert, und dessen Natriumfreiheit mittels Flammenfärbung überprüft wurde.

0.26 g (2.2 mmol) (CH₃)₄N⁺N₃⁻ werden in einem Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) vorgelegt und bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 2 ml SO₂ einkondensiert. Beim Erwärmen auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und leichtem Schütteln bildet sich eine hellgelbe Lösung, von der innerhalb mehrerer Stunden langsam bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ das SO₂ abgepumpt wird. (CH₃)₄N⁺SO₂N₃⁻ bleibt als mikrokristalliner,

hellgelber Feststoff zurück. Aus konzentrierteren Lösungen fällt bei -70 °C $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$ nach einigen Tagen in Form schwach gelber Kristalle an. Zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse werden sie aus flüssigem Schwefeldioxid in Lindemankapillaren überführt.

14.3.8 Darstellung von Tetramethylammoniumbromid-Brom-SO₂-Addukt

In einem ausgeheizten Duranglasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 0.25 g (0.8 mmol) Tetramethylammoniumtribromid vorgelegt und bei -196 °C ca. 2 ml Schwefeldioxid kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf -60 °C erwärmt. Dabei löst sich das Tetramethylammoniumtribromid vollständig mit orangegelber Farbe. Von der Lösung wird bei -60 °C das Schwefeldioxid bis auf einen kleinen Rest abgezogen. Nach einigen Tagen entstehen orangefarbene Kristalle, die zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse aus flüssigem Schwefeldioxid in Lindemankapillaren überführt werden.

14.4 Verwendete Geräte

FT-IR-Spektrometer	Bruker IFS 113v
Raman-Spektrometer	ISA Jobin-Yvon T 64000 mit CCD-Detektor (EEV CCD115-11)
Ar⁺-Laser ($\lambda = 514.5$ und 488 nm)	Spectra Physics
Kr⁺-Laser ($\lambda = 647.1$ nm)	Spectra Physics
NMR-Geräte	Bruker DPX 300 Bruker DRX 400
Festkörper-MAS-NMR	Bruker MSL 400
Röntgendiffraktometer	Nonius Kappa CCD (1152 · 1242 Pixel) Nonius Mach 3 Vierkreisdiffraktometer
Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)	Perkin Elmer Pyris 1 Calorimeter
Differenzthermoanalyse (DTA)	Mettler Thermoanalyzer TA1
UV-VIS Spektrometer	Varian Cary 100 Bio
Elektronenmikroskop EDX-System	Cambridge Instruments Stereo Scan 360 Link AN 10000

15. Literaturverzeichnis

- [1] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619.
- [2] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 299.
- [3] D. Landini, A. Maia, A. Rampoldi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 328.
- [4] C. Rieux, B. Langlois, R. Gallo, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. 2* **1990**, *310*, 25.
- [5] J. E. Mayer, L. Helmholz, *Z. Phys.* **1932**, *62*, 19.
- [6] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. Bau, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3411.
- [7] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. V. Chirakal, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3506.
- [8] K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 837.
- [9] A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 840.
- [10] K. O. Christe, D. A. Dixon, A. R. Mahjoub, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, K. Seppelt, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2696.
- [11] K. O. Christe, D. A. Dixon, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4089.
- [12] K. O. Christe, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2850.
- [13] X. Zhang, U. Groß, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2019.
- [14] G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8392.
- [15] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1376.
- [16] K. M. Harmon, B. A. Southworth, K. E. Wilson, P. K. Keefer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7294.
- [17] J. H. Clark, D. J. Nightingale, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *78*, 91.
- [18] R. Z. Gnann, R. I. Wagner, K. O. Christe, R. Bau, G. A. Olah, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 112.
- [19] A. Kornath, Habilitation, Universität Dortmund, **2000**.
- [20] F. Seel, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 113.

- [21] A. Kornath, F. Neumann, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2708.
- [22] M. Clark, C. J. Kellen-Yuen, K. D. Robinson, H. Zhang, Z. Y. Yang, K. V. Madappat, J. W. Fuller, J. L. Atwood, J. S. Thrasher, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 809.
- [23] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074.
- [24] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [25] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff Teil D1, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 8. Auflage, **1976**, 29.
- [26] D. F. Burow, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 573.
- [27] F. Seel, L. Riehl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 293.
- [28] P. Walden, *Chem. Ber.* **1899**, *32*, 2862.
- [29] P. Walden, M. Centnerszwer, *Z. Phys. Chem.* **1903**, *42*, 27.
- [30] T. C. Waddington, *Non-Aqueous Solvent Systems*, Academic Press, London, New York, **1965**, 253.
- [31] G. Jander, H. Mesech, *Z. Phys. Chem. A* **1938**, *183*, 121.
- [32] S.-Z. Zhu, Q.-C. Huang, K. Wu, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4584.
- [33] U. Keßler, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 385.
- [34] A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5570.
- [35] E. Lork, R. Mews, D. Viets, P. G. Watson, T. Borrmann, A. Vij, J. A. Boatz, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1303.
- [36] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.
- [37] P. G. Eller, G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 894.
- [38] N. W. Alcock, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.* **1972**, *15*, 1.
- [39] G. Jander, B. Grüttner, *Chem. Ber.* **1947**, *80*, 279.
- [40] D. M. Hogg, G. R. Jago, *Biochem. J.* **1970**, *117*, 779.
- [41] K. M. Pruitt, J. Tenovuo, R. W. Andrews, T. McKane, *Biochemistry* **1982**, *21*, 562.
- [42] A. Etard, *Compt. rend.* **1879**, *88*, 649.
- [43] H. v. Pechmann, P. Manck, *Ber. deut. chem. Ges.* **1896**, *28*, 2374.
- [44] F. Seel, E. Müller, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1747.
- [45] J. M. Ross, W. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2861.
- [46] P. Burk, I. A. Koppel, I. Koppel, L. M. Yagupolskii, R. W. Taft, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 30.

- [47] H. W. Foote, J. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3902.
- [48] F. Ephraim, I. Kornblum, *Chem. Ber.* **1916**, *49*, 2007.
- [49] P. Walden, M. Centnerszwer, *Z. Phys. Chem.* **1903**, *42*, 432.
- [50] C. J. J. Fox, *Z. Phys. Chem.* **1902**, *41*, 458.
- [51] S. Wasif, S. B. Salama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2148.
- [52] E. R. Lippincott, F.E. Welsh, *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 123.
- [53] P. S. Santos, D. L. A. Faria, J. G. N. Santos, *J. Mol. Structure* **1987**, *161*, 15.
- [54] H. Dürr, G. Hauck, W. Brück, H. Kober, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 1149.
- [55] W. R. Roush, D. Feitler, J. Rebek, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 1391.
- [56] R. Appel, H. Gerber, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1200.
- [57] M. Nojima, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1979**, 1811.
- [58] M. Schmidt, D. Eichelsdörfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 350.
- [59] C. A. Koval, S. M. Drew, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4323.
- [60] O. Blecher, Diplomarbeit, Universität Dortmund, **1997**.
- [61] D. Durand, L. C. S. do Carmo, F. Lüty, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1989**, *39*, 6096.
- [62] R. LeSar, R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3682.
- [63] A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz, *J. Phys. Chem.* **1997**, *A101*, 1393.
- [64] Y. Kondo, D. Schoemaker, F. Lüty, *Phys. Rev.* **1979**, *B19*, 4210.
- [65] A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4019.
- [66] A. Finch, P. J. Gardner, A. J. Head, W. Xiaoping, M. E. Yefimov, M. U. Furkaluk, *J. Chem. Thermodynamics* **1993**, *25*, 1385.
- [67] F. Weller, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 23.
- [68] J. A. Lely, J. M. Bijvoet, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1942**, *61*, 244.
- [69] H. Suga, T. Matsuo, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1115.
- [70] J. A. Lely, J. M. Bijvoet, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1944**, *63*, 39.
- [71] W. Hesse, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4380.
- [72] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 2. Auflage, **1988**.
- [73] K. M. Harmon, N. M. Budrys, *J. Mol. Structure* **1991**, *249*, 149.
- [74] M. J. Taylor, D. J. Alvert, C. M. Hobbis, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 619.
- [75] M. Witanowski, L. Stefaniak, S. Szymanski, H. Januszewski, *J. Magn. Reson.* **1977**, *28*, 217.
- [76] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**, 227.

- [77] Bruker Almanach 1996, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten, **1995**, 120.
- [78] B. Albert, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 464.
- [79] D. J. Evans, D. L. Hughes, *Acta Crystallogr.* **1990**, C46, 1452.
- [80] G. Herrschaft, H. Hartl, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 1021.
- [81] R. E. Wasylshen, K. R. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 1000.
- [82] F. Seel, H. Meier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 274, 197.
- [83] M. Sugisaki, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 1747.
- [84] A. W. Cox, A. J. Zozulin, J. D. Odom, J. R. Durig, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2048.
- [85] G. E. Maciel, D. A. Beatty, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3920.
- [86] C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 120, 427.
- [87] S. Sakaki, H. Sato, S. Imai, K. Morokuma, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4538.
- [88] A. H. Maulitz, R. Boese, N. Kuhn, *J. Mol. Struct.* **1995**, 333, 227.
- [89] P. L. Lee, K. Cohn, R. H. Schwendeman, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1917.
- [90] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 617.
- [91] L. Farnell, L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91, 373.
- [92] R. D. Brown, R. D. Dittman, *Chem. Phys.* **1984**, 83, 77.
- [93] B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 138.
- [94] B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E. M. Peters, B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 980.
- [95] K. Emerson, D. Britton, *Acta Crystallogr.* **1964**, 21, 775.
- [96] D. Christen, H.-G. Mack, C. J. Marsden, H. Oberhammer, G. Schatte, K. Seppelt, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4009.
- [97] G.E. Walrafen, D. E. Irish, T. F. Young, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 662.
- [98] P. Koch, E. Perrotti, *U.S.* 3,885,024.
- [99] P. Koch, E. Perrotti, *Ger. Offen.* 2,325,331.
- [100] A. Goypiro, J. de Villepin, A. Novak, *J. Raman Spectr.* **1980**, 9, 297.
- [101] M. Spoliti, V. Grosso, S. Nunziante Cesaro, *J. Mol. Structure* **1974**, 21, 7.
- [102] A. Goypiro, J. de Villepin, A. Novak, *Spectrochim. Acta* **1975**, A31, 805.
- [103] B. Post, R. S. Schwartz, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 372.
- [104] E. Kemnitz, C. Werner, S. I. Trojanov, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 563.
- [105] E. Kemnitz, S. I. Trojanov, H. Worzala, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, 30, 629.
- [106] N. L. Speziali, G. Chapuies, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 757.

- [107] F. A. Cotton, B. A. Frenz, D. L. Hunter, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 302.
- [108] F. Payan, R. Haser, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1875.
- [109] J. P. Ashmore, H. E. Petch, *Can. J. Phys.* **1975**, 53, 2694.
- [110] A. Simon, H. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 311, 102.
- [111] H. Lynton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5112.
- [112] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, **1981**, 11B, 151.
- [113] M. R. Snow, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 224.
- [114] N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, A. H. Maulitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2283.
- [115] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1579.
- [116] A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 731.
- [117] M. M. Markowitz, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 983.
- [118] O. H. Ellestad, P. Klæboe, E. E. Tucker, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 1721.
- [119] J. W. Bats, P. Coppens, A. Kvik, *Acta Crystallogr.* **1977**, B33, 1534.
- [120] S. R. O'Neill, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1629.
- [121] M. Witanowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5683.
- [122] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197.
- [123] G. R. Burns, R. M. Renner, *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, 991.
- [124] W. Gabes, H. Gerding, *J. Mol. Structure* **1972**, 14, 267.
- [125] P. J. Hendra, C. J. Vear, *Spectrochim. Acta* **1972**, 28A, 1949.
- [126] I. V. Aleksandrov, Y. S. Bobovich, A. V. Bortkevich, M. Y. Tsenter, *Opt. Spectrosc.* **1974**, 36, 86.
- [127] K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 104.
- [128] F. H. Herbstein, M. Kapon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 677.
- [129] K.-F. Tebbe, in A. L. Rheingold (Ed.), *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1977**, 551.
- [130] G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 1073.
- [131] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. IV, Van Nostrand Reinhold Co., New York, **1979**.

- [132] B. L. Allwood, P. I. Moysak, H. S. Rzepa, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1127.
- [133] C. W. Cunningham, G. R. Burns, V. McKee, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 167, 135.
- [134] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [135] W. Heilemann, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 461.
- [136] E. Lork, T. Borrmann, D. Viets, W.-D. Stohrer, R. Mews, *12th European Symposium on Fluorine Chemistry*, Freie Universität Berlin, **1998**.
- [137] K. O. Christe, University of Southern California, Los Angeles, CA, USA, persönliche Mitteilung.
- [138] P. Lazzeretti, F. Taddei, *Org. Magn. Reson.* **1971**, 3, 113.
- [139] A. T. Nicol, R. W. Vaughan, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 5211.
- [140] W. Assenmacher, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 143.
- [141] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1990**, 131.
- [142] J. T. Edsall, *J. Chem. Phys.* **1937**, 5, 225.
- [143] R. W. Berg, *Spectrochim. Acta* **1978**, 34A, 655.
- [144] G. Kabisch, M. Klose, *J. Raman Spectr.* **1978**, 7, 311.
- [145] K. M. Harmon, I. Gennick, S. L. Madeira, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 2585.
- [146] S. J. Anhouse, M. C. Tobin, *Spectrochim. Acta* **1972**, 28A, 2141.
- [147] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 273, 11.
- [148] J. A. Creighton, G. B. Deacon, J. H. S. Green, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 583.
- [149] G. Tatzel, H. Schrem, J. Weidlein, *Spectrochim. Acta* **1978**, 34A, 549.
- [150] R. Baumgärtner, W. Sawodny, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 333, 171.
- [151] M. Arshad, A. Beg, M. S. Siddiqui, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 608.
- [152] H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke, W. Buchner, H. Stühler, J. Weidlein, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 1226.
- [153] G. B. Deacon, R. A. Jones, *Aust. J. Chem.* **1962**, 15, 555.
- [154] J. R. Durig, G. Nagarajan, *Monatsh. Chem.* **1969**, 100, 1948.
- [155] S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1044.
- [156] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1803.
- [157] K. Ohkubo, H. Kanaeda, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1972**, 68, 1164.
- [158] F. Neumann, Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, persönliche Mitteilung.
- [159] P. K. Bakshi, M. A. James, T. S. Cameron, O. Knop, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 559.

- [160] H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1151.
- [161] H. J. Breunig, K. H. Ebert, S. Gülec, M. Dräger, D. B. Sowerby, M. J. Begley, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 39.
- [162] A. Kornath, *J. Mol. Spectr.* **1998**, 188, 63.
- [163] C. I. Ratcliffe, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1976**, 72, 1935.
- [164] W. R. Cullen, G. B. Deacon, J. H. S. Green, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 3193.
- [165] S. B. Knight, R. W. Bost, O. L. Shealy, J. P. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 29.
- [166] R. Armstrong, N. A. Gibson, J. W. Hosking, D. C. Weatherburn, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 2771.
- [167] J. Workmann, Jr., *Handbook of Organic Compounds*, Academic Press, San Diego, **2001**, 5.
- [168] F. Seel, H. Jonas, L. Riehl, J. Langer, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 32.
- [169] L. Bayersdorfer, R. Minkwitz, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, 392, 137.
- [170] A. Werner, Dissertation, Universität Dortmund, **1988**.
- [171] M. Witanowski, H. Januszewski, *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**, 1062.
- [172] GAUSSIAN 94 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburgh PA, **1995**.
- [173] P. Pulay, *J. Comp. Chem.* **1982**, 3, 556.
- [174] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2550.
- [175] R. F. Hout Jr., B. A. Levi, W. J. Hehre, *J. Computational Chem.*, **1982**, 3, 234.
- [176] M. Nardelli, *Comput. Chem.*, **1983**, 7, 95.
- [177] G. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Release 4.21/V. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Structures from Diffraction Data, Univ. of Göttingen, Germany, **1987**.
- [178] G. Sheldrick, SHELXL 93, A Program for Refining Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. of Göttingen, Germany, **1993**.

- [179] A. L. Spek, The EUCLID Package. In Computational Crystallography, D. Sayre (ed.), Claredon Press, Oxford, **1982**, 528.
- [180] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 264.
- [181] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**.
- [182] *KappaCCD package*, NONIUS BV, Roentgenweg 1, Delft, Netherlands.
- [183] Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods in Enzymology*, **1997**, 276, 307.
- [184] E. Collins, D. J. Sutor, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4051.
- [185] G. Burbach, S.-Q. Dou, A. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1302.
- [186] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Bor, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 8. Auflage, **1976**, 104.
- [187] M. Maß, Wirtschaftsinformatik, Fachbereich Wirtschaftswissenschaften der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal, persönliche Mitteilung.
- [188] MATLAB 4, The MathWorks Inc., 3 Apple Hill Drive, Natick, MA 01760-2098, USA.

Anhang

Verzeichnis der Abbildungen

Abb.	Beschreibung	Seite
1.1	Fluoridionenaffinität in der Gasphase.	2
1.2	Größenvergleich zwischen den Halogenidionen und dem Cyanidion.	3
3.1	IR- und Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.	12
3.2	Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.	15
3.3	Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$. Blickrichtung entlang der c-Achse.	15
3.4	Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$. Blickrichtung entlang der a-Achse.	16
3.5	DSC-Messung von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$. Abkühl- und Aufheizkurve.	18
4.1	IR- und Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$.	21
4.2	Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in ° für die Cyansulfit- und Isocyansulfit-anionen.	24
4.3	Konturdiagramm der kanonischen NBOs für das freie antibindende Orbital σ_{CN}^* des Akzeptors C-N und das gefüllte Orbital n_{S} des freien Elektronenpaares des Donors S.	27
5.1	IR- und Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.	31
5.2	Koordination von HSO_4^- und SO_2 in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.	33
5.3	Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$. Blickrichtung entlang der a-Achse.	34
5.4	IR- und Ramanspektrum von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.	37
5.5	Koordination von $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ und SO_2 in $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.	40
5.6	Darstellung der Elementarzelle von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$. Blickrichtung entlang der a-Achse.	41
6.1	IR- und Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OCN}^- \cdot \text{SO}_2$.	44
6.2	Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in ° für die Cyanat- bzw. Isocyanat-SO ₂ -Addukte.	47

Verzeichnis der Abbildungen (Fortsetzung)

Abb.	Beschreibung	Seite
7.1	Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$.	51
7.2	Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$. Blickrichtung entlang der b-Achse.	51
7.3	Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$. Blickrichtung entlang der c-Achse.	52
8.1	IR- und Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$.	56
8.2	Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in $^\circ$ für die Thiocyanat- bzw. Isothiocyanat- SO_2 -Addukte.	59
8.3	Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$ mit bindenden Kontakten vom SO_2 zum Thiocyanatanion und Tetramethylammoniumkation	61
8.4	Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$. Blickrichtung entlang der a-Achse.	62
9.1	IR- und Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{N}_3^- \cdot \text{SO}_2$.	66
9.2	Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in $^\circ$ für das Azidsulfit.	68
9.3	Darstellung der freien Elektronenpaare (blau und gelb) an der S-N Bindung des SO_2N_3^- Ions.	70
9.4	Darstellung des Anions von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{N}_3^- \cdot \text{SO}_2$.	72
9.5	Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{N}_3^- \cdot \text{SO}_2$. Blickrichtung entlang der a-Achse.	73
10.1	Ramanspektrum von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$.	77
10.2	Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$.	80
10.3	Darstellung der Elementarzelle von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. Blickrichtung entlang der a-Achse.	81
10.4	Darstellung der verbrückenden Kontakte in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. Blickrichtung entlang der a-Achse.	82
10.5	Darstellung der Verkettung der Bromatome in $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$. Blickrichtung entlang der a-Achse.	83

Verzeichnis der Abbildungen (Fortsetzung)

Abb.	Beschreibung	Seite
11.1	Festkörper-MAS-NMR des Reaktionsprodukts von Tetramethylammoniumfluorid mit Trimethylsilan.	88
12.1	Darstellung der optimierten Geometrie mit eingezeichneten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in ° am Beispiel des Tetramethylammoniumions.	91
12.2	Raman- und Polarisationsramanspektren der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Die berechneten Raman-aktiven Schwingungsfrequenzen sind als rote Linien eingezeichnet.	95
12.3	Infrarotspektren der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Die berechneten Frequenzen Infrarot-aktiver Schwingungen sind als rote Linien eingezeichnet.	96
12.4	UV-VIS Spektren der ca. 10^{-5} molaren wäßrigen Lösungen der Tetramethylpnikogenoniumsalze $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$, $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$, $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$, $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}^+\text{Br}^-$.	101
13.1	Darstellung der Halogensulfitanionen mit Angabe der in den jeweiligen Kristallstrukturen gemessenen Schwefel-Halogen Bindungslänge in pm.	104
13.2	Darstellung der Pseudohalogenulfitanionen mit Angabe der berechneten bzw. gemessenen Schwefel-Pseudohalogen Bindungslänge in pm.	104

Verzeichnis der Tabellen

Tab.	Beschreibung	Seite
3.1	Kristallstrukturen und Phasenübergänge der Alkalimetalcyanide.	9
3.2	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.	11
3.3	Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in $^\circ$ von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.	14
3.4	Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.	14
4.1	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von Tetramethylammoniumcyansulfit.	20
4.2	Vergleich der beobachteten und berechneten Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} von SO_2CN^- , SO_2NC^- , und dem isoelektronischen F_2PCN .	22
4.3	Berechnete Geometrie von SO_2CN^- und SO_2NC^- verglichen mit der von Halogensulfitionen SO_2X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und dem zu SO_2CN^- isoelektronischem F_2PCN .	25
5.1	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.	30
5.2	Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.	32
5.3	Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in $^\circ$ von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.	33
5.4	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.	36
5.5	Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in $^\circ$ von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.	38
5.6	Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.	39
6.1	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OCN}^- \cdot \text{SO}_2$.	43
6.2	Vergleich der gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $[\text{NCO} \cdots \text{SO}_2]^-$ und $[\text{OCN} \cdots \text{SO}_2]^-$.	45

Verzeichnis der Tabellen (Fortsetzung)

Tab.	Beschreibung	Seite
6.3	Berechnete Geometrie für $\text{NCO}^- \cdot \text{SO}_2$ und $\text{OCN}^- \cdot \text{SO}_2$ im Vergleich mit den Halogen- und Pseudohalogensulfitionen SO_2X^- ($\text{X} = \text{CN}, \text{I}, \text{Br}$).	47
7.1	Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in $^\circ$ von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$.	50
7.2	Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$.	50
8.1	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$.	55
8.2	Vergleich der gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $[\text{NCS} \cdots \text{SO}_2]^-$ und $[\text{SCN} \cdots \text{SO}_2]^-$.	57
8.3	Gemessene und berechnete Geometrie für $\text{NCS}^- \cdot \text{SO}_2$ im Vergleich mit den Halogen- und Pseudohalogensulfitionen SO_2X^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$).	59
8.4	Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in $^\circ$ von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$.	60
8.5	Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$.	61
9.1	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$.	65
9.2	Gemessene und berechnete Geometrie für SO_2N_3^- im Vergleich mit den Pseudohalogensulfitionen SO_2X^- ($\text{X} = \text{OCN}, \text{NCO}, \text{SCN}, \text{CN}$).	69
9.3	Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in $^\circ$ von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$.	71
9.4	Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$.	72
10.1	Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnungsvorschlag von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$.	76
10.2	Ausgewählte Bindungsabstände in pm und -winkel in $^\circ$ von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$.	78
10.3	Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$.	79
10.4	Geometrieparameter von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ verglichen mit den Halogensulfitionen SO_2X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).	85

Verzeichnis der Tabellen (Fortsetzung)

Tab.	Beschreibung	Seite
12.1	Berechnete und gemessene Geometrieparameter der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ (X = N, P, As, Sb).	92
12.2	Raman-Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnung der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ (X = N, P, As, Sb).	93
12.3	Infrarot-Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Zuordnung der Tetramethylpnikogenoniumionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ (X = N, P, As, Sb).	94
12.4	Schwingungen der Punktgruppe T_d für die Ionen $(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$ (X = N, P, As, Sb).	100
14.1	Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.	108
14.2	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$.	109
14.3	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.	110
14.4	Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$.	111
14.5	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.	112
14.6	Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$.	113
14.7	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$.	114
14.8	Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^-$.	114
14.9	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$.	115
14.10	Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$.	116
14.11	Wasserstoff-Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} in 10^{-3} pm^2 für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$.	116
14.12	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{N}_3^- \cdot \text{SO}_2$.	117
14.13	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{SO}_2$.	117
14.14	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen.	119

Verzeichnis der eigenen Veröffentlichungen:

„Kristallstruktur und thermische Phasenumwandlung von Tetramethylammoniumcyanid, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$ “: A. Kornath, O. Blecher, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 372.

„Synthesis and Characterization of Tetramethylammonium Cyanosulfite, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{CN}^-$ “: A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4019.

„Darstellung und Kristallstruktur von Tetramethylammoniumthiocyanat-Schwefeldioxid-Addukt, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$ “: A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 731.

„Darstellung von Tetramethylammoniumazidsulfid und Tetramethylammoniumcyanat-Schwefeldioxid-Addukt, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{SO}_2\text{N}_3]^-$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{SO}_2\text{OCN}]^-$ und Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{SO}_2\text{N}_3]^-$ “: A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, zur Publikation angenommen.

„Darstellung und Kristallstruktur von Tetramethylammoniumbromid-Brom-Schwefeldioxid-Addukt, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ “: A. Kornath, O. Blecher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, zur Publikation angenommen.

„Zersetzung von Tetramethylammoniumcyansulfid und Kristallstrukturen von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^- \cdot \text{SO}_2$ und $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-} \cdot 2 \text{SO}_2$ “: A. Kornath, O. Blecher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Publikation in Vorbereitung.

„Vibrational Spectra of the Tetramethylpnikogenonium Ions“: A. Kornath, O. Blecher, F. Neumann, R. Ludwig, *J. Mol. Spectr.*, Publikation in Vorbereitung.

Verzeichnis der CSD / CCDC Nummern der beschriebenen Kristallstrukturen:

- $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CN}^-$: Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Hinterlegungsnummer CSD-410602.
- $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SCN}^- \cdot \text{SO}_2$: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, Hinterlegungsnummer CCDC-136582.
- $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SO}_2\text{N}_3^-$: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, Hinterlegungsnummer CCDC-167223.
- $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, Hinterlegungsnummer CCDC-170008.

Berechnung der Regressionsebene im Tetramethylammoniumbromid-Brom-SO₂-Addukt [187]:

In der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$ liegen die Bromatome nahezu in einer Ebene. Um bestimmen zu können, wie gut diese Näherung erfüllt ist, und für einen Vergleich mit Literaturdaten [128] ist es erforderlich, den Abstand der einzelnen Bromatome von der Ebene zu kennen. Die Ebene wird dazu so bestimmt, daß die Summe der Abstandsquadrate der Bromatome zur Ebene minimal ist. Diese Ebene wird als Regressionsebene bezeichnet. Zur Berechnung müssen die fraktionellen Atomkoordinaten unter Beibehaltung des Ursprungs in ein karthesisches Koordinatensystem transformiert werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Karthesische Atomkoordinaten der Bromatome in pm für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^- \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_2$:

	x	y	z
Br(1)	-7.49(7)	430.9(3)	1503.2(1)
Br(2)	-24.00(7)	401.2(3)	1193.9(1)
Br(3)	-43.78(7)	614.8(3)	655.4(1)
Br(4)	-2.04(7)	117.9(3)	1469.0(1)
Br(5)	-56.21(7)	313.5(3)	655.1(1)
Br(6)	-37.21(7)	374.8(3)	959.6(1)

Die Gleichung der zu bestimmenden Ebene lautet allgemein

$$f(x, y) = ax + by + c$$

Die Koeffizienten a, b, c sind so zu bestimmen, daß die Summe über alle Distanzen (Fehler) zur Ebene für jeden anzunähernden Punkt

$$P_i = (x_i, y_i, p_i) \text{ für } i = 1, \dots, 6$$

also

$$[f(x_i, y_i) - p_i] \text{ bzw. als Quadrat } [f(x_i, y_i) - p_i]^2$$

über alle Punkte $i = 1, \dots, 6$ minimiert wird.

Also soll für den Gesamtfehler gelten

$$E = \sum_{i=1}^6 [p_i - f(x_i, y_i)]^2 = \sum_{i=1}^6 [p_i - ax_i - by_i - c]^2 \rightarrow \min.$$

Dazu sind a, b, c als Variablen entsprechend zu wählen. Dazu wird E nach a, b, c differenziert und gleich Null gesetzt:

$$\frac{\partial E}{\partial a} = \sum_{i=1}^6 2 [p_i - ax_i - by_i - c] (-x_i) = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial b} = \sum_{i=1}^6 2 [p_i - ax_i - by_i - c] (-y_i) = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial c} = \sum_{i=1}^6 2 [p_i - ax_i - by_i - c] (-1) = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^6 p_i x_i - a \sum_{i=1}^6 x_i^2 - b \sum_{i=1}^6 x_i y_i - c \sum_{i=1}^6 x_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^6 p_i y_i - a \sum_{i=1}^6 x_i y_i - b \sum_{i=1}^6 y_i^2 - c \sum_{i=1}^6 y_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^6 p_i - a \sum_{i=1}^6 x_i - b \sum_{i=1}^6 y_i - nc = 0$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^6 x_i^2 & \sum_{i=1}^6 x_i y_i & \sum_{i=1}^6 x_i \\ \sum_{i=1}^6 x_i y_i & \sum_{i=1}^6 y_i^2 & \sum_{i=1}^6 y_i \\ \sum_{i=1}^6 x_i & \sum_{i=1}^6 y_i & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^6 p_i x_i \\ \sum_{i=1}^6 p_i y_i \\ \sum_{i=1}^6 p_i \end{pmatrix}$$

Dieses Gleichungssystem ist als lineares 3 x 3 Gleichungssystem zu lösen. Zur Berechnung wurde eine unter der Entwicklungsplattform für technische Berechnungen Matlab 4.0 [188] geschriebene Berechnungsroutine benutzt. Lösungen sind:

$$a = 51.9550$$

$$b = -0.5475$$

$$c = 4994.9836$$

Daraus ergeben sich als Ebenengleichungen:

- in Normalform für Ebenen:

$$f(x, y) = ax + by + c \Rightarrow z = ax + by + c$$

$$\Rightarrow ax + by - z = -c$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} a \\ b \\ -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = -c$$

$$\text{Ebenengleichung: } \Rightarrow \begin{pmatrix} a \\ b \\ -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + c = 0$$

- in Ortsvektor-Richtungsvektor-Form:

$$\text{zum Normalenvektor } \begin{pmatrix} a \\ b \\ -1 \end{pmatrix} \text{ sind senkrecht: } \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ b \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ a \end{pmatrix}$$

$$\text{Ebenengleichung: } \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ b \end{pmatrix} + \mu \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

- in Jordan-Normalform zur Distanzbestimmung:

$$\frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2 + 1}} \begin{pmatrix} a \\ b \\ -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \frac{c}{\sqrt{a^2 + b^2 + 1}} = \text{Distanz}$$

$$\text{für jeden Punkt } \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Man erhält folgende Abstände von der Regressionsebene:

Br(1): -5.20 pm,

Br(2): -3.01 pm,

Br(3): 6.94 pm,

Br(4): 5.59 pm,

Br(5): -2.29 pm,

Br(6): -2.03 pm.

Die positiven Distanz-Werte liegen dabei auf der gleichen Seite der Ebene wie der Koordinatenursprung.

Lebenslauf

- 06.07.1971 geboren in Wuppertal als Sohn des Diplomkaufmanns Werner Blecher und seiner Ehefrau Ingrid, geb. Mersch
- 1978 - 1982 Besuch der Grundschule Berg-Mark-Straße in Wuppertal
- 1982 - 1991 Besuch des Städt. Gymnasiums Sedanstraße in Wuppertal
Schulabschluß: Allgemeine Hochschulreife
- 1991 - 1992 Wehrdienst in Münster (Stabskompanie I. Korps)
- 1992 - 1997 Studium der Chemie an der Universität Dortmund
- 26.06.1997 Abschluß des Studiums mit dem Diplom
Thema der Abschlußarbeit: „Nackte' Anionen: Reaktion von Tetramethylammoniumcyanid mit Schwefeldioxid“
- Jul.1997 - Feb. 2001 Anfertigung der Doktorarbeit an der Universität Dortmund
- Aug. 1997 - Jul. 1999 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Dortmund
- Aug. 1999 - Aug. 2000 Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Dortmund