HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

Hydratisierung und Koordinationschemie von Haupt- und Nebengruppenmetallmethansulfonaten

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Thomas Trella

aus Haan

Düsseldorf, Mai 2015

Aus dem *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Gedruckt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. Walter Frank

Korreferent: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 22.06.2015

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2011 bis Januar 2015 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung, die stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie den mir gewährten Freiraum bei der Ausgestaltung dieser Arbeit.

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

T. Trella, W. Frank, *Structure and Thermolysis of Lithium Methanesulfonate*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2367.

T. Trella, W. Frank, *Crystal Structures of Two Transition Metal Methanesulfonate Hydrates*, 22. DGK-Konferenz, Berlin, **2014**.

T. Trella, W. Frank, *Crystal Structure of Lead(II) Methanesulfonate Monohydrate*, 22. DGK-Konferenz, Berlin, **2014**.

T. Trella, W. Frank, *Hexaaquaaluminium(III) tris(methanesulfonate)*, *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, m1136-m1137.

T. Trella, V. Verheyen, W. Frank, *Crystal Structures of Two Alkaline Earth Methanesulfonate Hydrates*, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2012**, *32*, 112-113.

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen ..... **IV**
Abkürzungsverzeichnis ..... **VIII**
1 Einleitung **1**
1.1 Methansulfonsäure 1
1.1.1 Eigenschaften 1
1.1.2 Herstellung 3
1.1.3 Anwendungen 4
1.2 Methansulfonate 5
1.2.1 Eigenschaften 5
1.2.2 Herstellung 6
1.2.3 Anwendungen 7
1.3 Supramolekulare Chemie und *crystal engineering* 8
1.4 Graphensatz-Analyse 10
1.5 Berechnung empirischer Bindungsordnungen 11
1.6 Inert-Pair-Effekt 12
2 Aufgabenstellung **14**
3 Ergebnisse **15**
3.1 Hauptgruppenmetallmethansulfonate 15
3.1.1 Lithiummethansulfonat $LiCH_3SO_3$ 15
3.1.2 Strontiummethansulfonat-monohydrat $[Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$ 25
3.1.3 Bariummethansulfonat $Ba(CH_3SO_3)_2$ 33
3.1.4 Bariummethansulfonat-sesquihydrat $[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1,5}]$ 39
3.1.5 Aluminium(III)-methansulfonat-hexahydrat $[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$ 49
3.1.6 Gallium(III)-methansulfonat-hexahydrat $[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$ 58
3.1.7 Indium(III)-methansulfonat $In(CH_3SO_3)_3$ 64
3.1.8 Indium(III)-hydroxidomethansulfonat-dihydrat $[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$. 69
3.1.9 Blei(II)-methansulfonat-monohydrat $[Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$ 76
3.1.10 Antimon(III)-methansulfonat 86
3.2 Übergangsmetallmethansulfonate 91
3.2.1 Mangan(II)-methansulfonat-dihydrat $[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$ 91
3.2.2 Eisen(II)-methansulfonat-tetrahydrat $[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$ 97

3.2.3 Nickel(II)-methansulfonat-nonahydrat $[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$ 104
3.2.4 Palladium(II)-methansulfonat-tetrahydrat $[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$ 112
3.2.5 Tetraamminpalladium(II)-methansulfonat $[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$ 119
4 Vergleichende strukturelle Betrachtungen 125
5 Experimenteller Teil 128
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken 128
5.2 Ausgangsverbindungen 128
5.3 Analytik 128
5.3.1 Elementaranalyse 128
5.3.2 Schwingungsspektroskopie 129
5.3.3 Thermische Analysen 130
5.3.4 Pulverdiffraktometrie 130
5.3.5 Einkristallstrukturanalyse 131
5.4 Synthesevorschriften 132
5.4.1 Silber(I)-methansulfonat 132
5.4.2 Lithiummethansulfonat (**1**) 133
5.4.3 Strontiummethansulfonat-monohydrat (**2**) 134
5.4.4 Bariummethansulfonat (**3**) 135
5.4.5 Bariummethansulfonat-sesquihydrat (**4**) 136
5.4.6 Aluminium(III)-methansulfonat-hexahydrat (**5**) 137
5.4.7 Gallium(III)-methansulfonat-hexahydrat (**6**) 138
5.4.8 Indium(III)-methansulfonat (**7**) 139
5.4.9 Indium(III)-hydroxidomethansulfonat-dihydrat (**8**) 140
5.4.10 Blei(II)-methansulfonat-monohydrat (**9**) 141
5.4.11 Antimon(III)-methansulfonat (**10**) 142
5.4.12 Mangan(II)-methansulfonat-dihydrat (**11**) 143
5.4.13 Eisen(II)-methansulfonat-tetrahydrat (**12**) 144
5.4.14 Nickel(II)-methansulfonat-nonahydrat (**13**) 145
5.4.15 Palladium(II)-methansulfonat-tetrahydrat (**14**) 146
5.4.16 Tetraamminpalladium(II)-methansulfonat (**15**) 147
6 Zusammenfassung 148
7 Summary 152
8 Literaturverzeichnis 155
9 Anhang 166

9.1 Literaturübersicht 166
9.2 Anhang zu Lithiummethansulfonat (**1**) 175
9.3 Anhang zu Strontiummethansulfonat-monohydrat (**2**) 176
9.4 Anhang zu Bariummethansulfonat (**3**) 178
9.5 Anhang zu Bariummethansulfonat-sesquihydrat (**4**) 179
9.6 Anhang zu Aluminium(III)-methansulfonat-hexahydrat (**5**) 184
9.7 Anhang zu Gallium(III)-methansulfonat-hexahydrat (**6**) 187
9.8 Anhang zu Indium(III)-methansulfonat (**7**) 190
9.9 Anhang zu Indium(III)-hydroxidomethansulfonat-dihydrat (**8**) 192
9.10 Anhang zu Blei(II)-methansulfonat-monohydrat (**9**) 194
9.11 Anhang zu Antimon(III)-methansulfonat (**10**) 197
9.12 Anhang zu Mangan(II)-methansulfonat-dihydrat (**11**) 199
9.13 Anhang zu Eisen(II)-methansulfonat-tetrahydrat (**12**) 200
9.14 Anhang zu Nickel(II)-methansulfonat-nonahydrat (**13**) 201
9.15 Anhang zu Palladium(II)-methansulfonat-tetrahydrat (**14**) 202
9.16 Anhang zu Tetraamminpalladium(II)-methansulfonat (**15**) 203

Abkürzungsverzeichnis

ATR	*attenuated total reflection* (dt. abgeschwächte Totalreflexion)
BASF	*batch scale factor* (dt. fraktioneller Volumenbeitrag)
DMDS	Dimethyldisulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	*differential scanning calorimetry* (dt. Dynamische Differenzkalorimetrie)
DTA	Differenzthermoanalyse
GooF	*goodness of fit* (dt. Anpassungsgüte)
IR	Infrarot
KZ	Koordinationszahl
LFSE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
MSA	*methanesulfonic acid* (dt. Methansulfonsäure)
MSAA	*methanesulfonic acid anhydride* (dt. Methansulfonsäureanhydrid)
NADH	Nicotinamidadenindinukleotid
NMR	*nuclear magnetic resonance* (dt. Kernspinresonanz)
OECD	*Organisation for Economic Co-operation and Development* (dt. Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung)
RT	Raumtemperatur
s. u.	*standard uncertainty* (dt. Standardunsicherheit)
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
VSEPR	*valence shell electron pair repulsion* (dt. Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung)

1 Einleitung

1.1 Methansulfonsäure

1.1.1 Eigenschaften

Die Methansulfonsäure (MSA) ist der einfachste Vertreter der organischen Sulfonsäuren mit der allgemeinen Formel RSO_3H (R = organischer Rest). Sie ist eine starke, einprotonige Säure mit einem pK_s-Wert von −1,9[1-2] und liegt bei Raumtemperatur als zähfließende, farb- und geruchlose Flüssigkeit vor. Die ersten Erwähnungen finden sich im 19. Jahrhundert unter den Bezeichnungen Methylunterschwefel-[3] und Sulfomethylsäure[4]. Ihre molare Masse beträgt 96,11 $g \cdot mol^{-1}$, die kryoskopische Konstante 5,69 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$[5]. Der Schmelzpunkt reiner Säure liegt bei 19 °C (wässrige, 70-prozentige Lösung: −54 °C), ihr Siedepunkt bei 167 °C (13 hPa). Unter Normalbedingungen zersetzt sich MSA bei etwa 220 °C zu Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Schwefeltrioxid und Wasser. Ihr Dampfdruck beläuft sich bei Raumtemperatur auf $5{,}4265 \cdot 10^{-5}$ hPa.[6-7]

MSA ist mit polaren Lösemitteln wie Wasser, kurzkettigen Alkoholen, Tetrahydrofuran (THF), Acetonitril und Dimethylsulfoxid (DMSO) unbegrenzt mischbar, in unpolaren Medien hingegen nur sehr schlecht löslich. Wässrige Lösungen der Säure zeichnen sich durch eine hohe Leitfähigkeit aus, die bei Konzentrationen von 20-40 Gew.-% mit über 500 $mS \cdot cm^{-1}$ ihr Maximum findet.[6] Aufgrund von Autoprotolyse leitet selbst reine MSA elektrischen Strom:

$$2\ CH_3SO_3H \rightleftharpoons CH_3SO_3^- + CH_3SO_3H_2^+ \qquad (1)$$

Der stattfindende Protonentransfermechanismus[8] verläuft analog dem anderer Sulfonsäuren[9-11].

MSA wirkt stark hygroskopisch und nimmt im Laufe mehrerer Tage an der Luft eine Konzentration von etwa 49 % an. Die gelegentlich auftretende gelbbraune Färbung beruht auf der Verkohlung organischer Substanzen durch Dehydratation.[6]

Im Unterschied zu Schwefelsäure zeigt MSA auch in hohen Konzentrationen keine oxidierenden oder stark korrodierenden Eigenschaften. Unter Normalbedingungen findet bei einer Spannung von −1,40 V eine Reduktion der Säureprotonen, bei 2,35 V eine oxidative Zersetzung der Säure statt. Oxidschichten von Metallen wie Aluminium, Chrom, Titan oder Niob werden selbst bei Temperaturen um 100 °C kaum von MSA angegriffen.[6-7]

MSA ist eine Schlüsselkomponente des biogeochemischen Schwefelkreislaufs und wird im Megatonnenmaßstab innerhalb der Erdatmosphäre gebildet. Sie entsteht dort durch die photochemische Oxidation von Dimethylsulfid, das u. a. durch Algen, Cyanobakterien und Marschpflanzen freigesetzt wird. Anschließend gelangt sie über Niederschläge und trockene Deposition zur Erdoberfläche, auf der sie von diversen Bakterienarten mittels des Flavoproteins Methansulfonatmonooxygenase zu Kohlenstoffdioxid und Sulfit abgebaut und als Schwefelquelle genutzt wird[12-14] (Abbildung 1).[15]

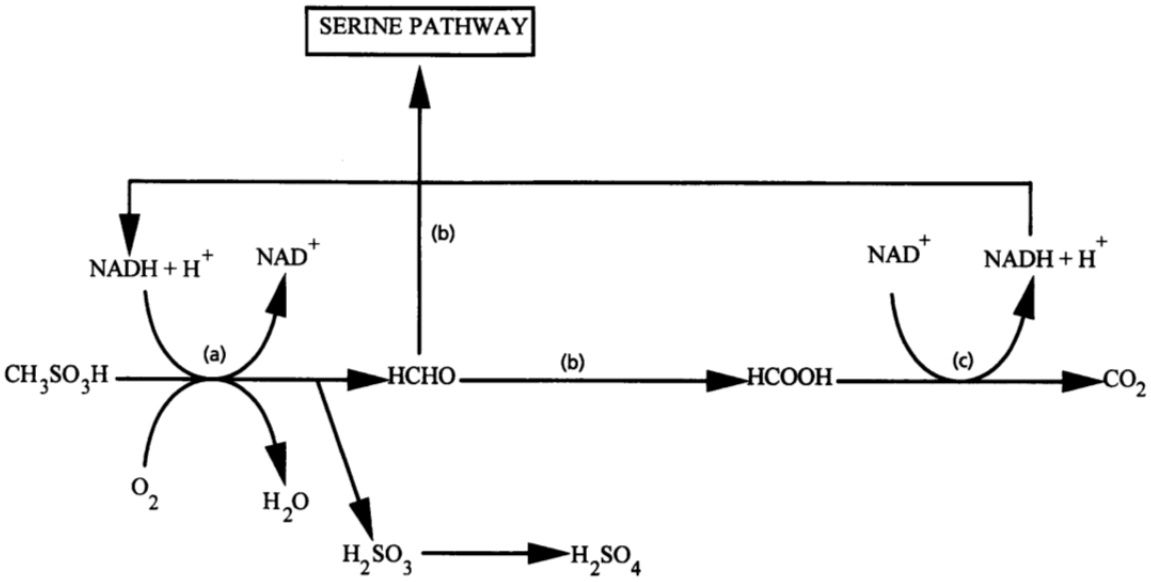

Abbildung 1: Stoffwechselweg für die Oxidation von MSA und die Umsetzung des intermediär entstehenden Formaldehyds über den Serin-Zyklus nach Kelly *et al.*[13]; Abbildung entnommen aus Higgins *et al.*[14] Die Schlüsselreaktionen lauten: (a) Methansulfonatmonooxygenase spaltet MSA unter Verbrauch von Nicotinamidadenindinukleotid (NADH) zu Formaldehyd und Hydrogensulfit; (b) Formaldehyd wird über den Serin-Zyklus assimiliert oder durch Formaldehyddehydrogenase zu Methansäure oxidiert; (c) Formiatdehydrogenase oxidiert die entstandene Methansäure zu Kohlenstoffdioxid unter Regeneration von NADH. Die Umsetzung des während a) gebildeten Sulfits zu Sulfat wird primär durch Sulfitdehydrogenase katalysiert, kann aber auch autooxidativ in Lösung stattfinden.

Die Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (engl. OECD) hat MSA gemäß der Richtlinie 301 A als leicht biologisch abbaubar eingestuft; ein Grund für die Vermarktung als „Grüne Säure“.[16]

1.1.2 Herstellung

Wayne Proell (Standard Oil of Indiana) entwickelte 1940 eine Labormethode, mit der aus aliphatischen Thiolen und Luftsauerstoff mittels katalytisch wirksamer Stickoxide die gewünschten Alkansulfonsäuren synthetisiert werden können:[17]

$$2\ RSH + 3\ O_2 \xrightarrow{NO_x} 2\ RSO_3H \qquad (2)$$

In einem zweiten Schritt werden überschüssige Stickoxide durch Strippung entfernt, einer Extraktion leichtflüchtiger Verbindungen aus Flüssigkeiten im Gegenstromverfahren. Die Synthese konnte sich nicht durchsetzen, da sie eine schlechte Produktqualität bei hohem Explosionsrisiko durch mögliche Methylnitrat-Bildung aufwies. Des Weiteren existierte noch kein ausgeprägter Markt für Alkansulfonsäuren der Kettenlänge C_1-C_4.

Über 25 Jahre später, 1967, patentierte die Pennwalt Corporation (1989 von Elf Atochem akquiriert) ein effizienteres Verfahren, das noch heute in modifizierter Form zur Anwendung kommt.[17] Durch Oxidation von in Wasser gelöstem Methanthiol mit Chlor konnte MSA in deutlich höherer Ausbeute und ohne Explosionsgefahr hergestellt werden:

$$CH_3SH + 3\ Cl_2 + 3\ H_2O \longrightarrow CH_3SO_3H + 6\ HCl \qquad (3)$$

Die Nachteile des Verfahrens sind das hohe Salzsäure-Aufkommen, die Handhabung der hochgiftigen Ausgangsmaterialien Chlor- und Methanthiol-Gas sowie die Verunreinigung des Produkts mit Chlorid-Ionen und Chlormethansulfonsäure. Letzteres führt durch Korrosion[18], eine hohe Umweltbelastung und Nebenreaktionen zu Anwendungsproblemen in der nachfolgenden Wertschöpfungskette.

Im Zuge steigender Qualitätsanforderungen seitens der Kunden, die reine, d. h. insbesondere chloridfreie und geruchlose MSA forderten, entwickelte die BASF AG (heute BASF SE) um die Jahrtausendwende einen neuen, in das Verbundnetzwerk integrierten Herstellprozess.[19-20] In diesem werden die kostengünstigen Edukte Schwefel, Wasserstoff und Methanol kontinuierlich zu Wasser und Dimethyldisulfid (DMDS) umgesetzt, das per Destillation aufgereinigt wird.

$$2\ CH_3OH + 0{,}25\ S_8 + H_2 \longrightarrow CH_3SSCH_3 + 2\ H_2O \qquad (4)$$

Das auf diesem Wege erhaltene DMDS wird mit Luftsauerstoff in Gegenwart eines Katalysators zu MSA oxidiert:

$$CH_3SSCH_3 + 2{,}5\ O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Kat.}} 2\ CH_3SO_3H \qquad (5)$$

Mit einer nachfolgenden Destillation der erhaltenen MSA werden Nebenprodukte entfernt, sodass sie u. a. mit 99,98-prozentiger Reinheit in den Handel gelangt.[7]

Durch diesen neuartigen Herstellprozess konnten viele Anwendungen erschlossen werden, für die MSA aufgrund mangelnder Reinheit und/oder zu hoher Kosten bisher nicht in Frage kam. Das weltweite Produktionsvolumen an MSA beläuft sich aktuell auf etwa 50.000 $t \cdot a^{-1}$ (zum Vergleich Schwefelsäure: ca. 200.000.000 $t \cdot a^{-1}$).[6]

1.1.3 Anwendungen

Elektrochemie

MSA wird aufgrund der sehr hohen Wasserlöslichkeit ihrer Metallsalze seit langem standardmäßig in der Galvanotechnik eingesetzt. Dies betrifft vor allem die Metallabscheidung von Blei[21-22], Chrom[23], Nickel[24-27], Silber[28-29] und Zinn[30-36] sowie deren Legierungen wie Sn/Ag, Sn/Cu und Sn/Pb[22]. Mit Ausnahme des Zinn(II)-chlorids scheiden die entsprechenden Chloride und Sulfate für diesen Zweck aus, da sie sehr schlecht in Wasser löslich sind. Salzsäure wirkt des Weiteren stark korrodierend,[18] während Schwefelsäure Sn^{2+} im Rahmen einer Verzinnung zu unlöslichem Zinn(IV)-oxid oxidieren würde[37]. Salze der Tetrafluorbor- und Flusssäure zeichnen sich zwar ebenfalls durch gute Wasserlöslichkeit aus, sind aber sehr giftig und bedingen kostspielige Abwasserreinigungsmaßnahmen. Im Zuge strengerer Umweltgesetzgebung ist ihr Verbrauch in den letzten Jahren stark gesunken. MSA-Bäder zeigen eine höhere Plattierungseffizienz als andere Säuren, weswegen ihre Anwendung auf weitere Metalle wie Gold, Platin, Palladium, Zink und deren Legierungen ausgedehnt wird.[17, 38] Darüber hinaus wird MSA für das Metallrecycling[39-41], zur elektrochemischen Strippung von Metallen[42] und für die Regeneration von Kationenaustauschharzen[43] verwendet. Die so gelösten Metalle können im Anschluss elektrolytisch abgeschieden werden.

Synthese in der chemischen und pharmazeutischen Industrie

Bei der säurekatalysierten Veresterung u. a. von mono-[6] und multifunktionalen[44] Acrylsäuren, Carbonsäuren[45-47], Cellulosen[48-49], Glycin-Derivaten[50], Fettsäuren[51], Wachsen[52] oder Weichmachern[53-54] ersetzt MSA immer häufiger die gängigen Alternativen, Schwefel- und *para*-Toluensulfonsäure. Des Weiteren findet sie Anwendung bei der

Polymersynthese, so z. B. von Phenolharzen (Faserverbundwerkstoffe)[55-56], Polyetheretherketonen (hochbelastbare Thermoplaste)[57-58] oder von modifizierten Naturharzen[59]. Sie wird ebenfalls zur Neutralisation[60], für Umlagerungsreaktionen[61-63], Ringschlussreaktionen[64-69] und zur Herstellung von Pharmazeutika wie Telmisartan und Eprosartan (Antihypertonika) verwendet. In den meisten Fällen bietet sie sowohl eine höhere Aktivität als auch Selektivität, was in reineren Produkten resultiert.

Reinigungsmittel

Aufgrund der Geruch- und Farblosigkeit, Ungiftigkeit [LD_{50}: 649 $mg \cdot kg^{-1}$ (Ratte, oral); LD_{50}: 1000-2000 $mg \cdot kg^{-1}$ (Kaninchen, dermal)][70] und sehr guten Lösungseigenschaften der Erdalkalimetallsalze werden MSA-haltige Putzmittel bereits großflächig industriell zur Reinigung eingesetzt[71]. Häufig auftretende Eisensalz- und Oxidablagerungen an Rohrleitungen, Verockerungen genannt, können ebenfalls mit MSA entfernt werden. Selbst das chemisch sehr stabile Mangandioxid wird in Verbindung mit komplexierend wirkenden Phosphaten aufgelöst.[6]

1.2 Methansulfonate

1.2.1 Eigenschaften

Das freie Methansulfonat-Anion besitzt annähernd C_{3v}-Symmetrie und zeigt aufgrund der guten Delokalisierung der negativen Ladung nur schwach koordinierende Eigenschaften.[72-74] Dies führt in wässrigen Lösungen von Metallmethansulfonaten zu einer Bildung reiner Aquametallkomplexe, womit eine mögliche Hydrolyse des Kations begünstigt wird. Die Einordnung in die spektrochemische Reihe – d. h. gemäß der Fähigkeit, d-Orbitale eines Metallatoms energetisch aufzuspalten – erfolgt nach $Cl^- < F^- < SO_3Cl^- < SO_3F^- < SO_4^{2-} < CH_3SO_3^- < H_2O$ und in die nephelauxetische Reihe, die den Einfluss des Anions auf die Größe eines Metall-d-Orbitals beschreibt, gemäß $Cl^- < CH_3SO_3^- < SO_4^{2-} < SO_3Cl^- < SO_3F^- < H_2O < F^-$.[75] Alle bekannten Metallmethansulfonate zeigen eine hohe Wasserlöslichkeit,[17] da die Ausbildung eines stabilen Ionengitters erschwert ist. Dies beruht auf der eingangs erwähnten Ladungsdelokalisierung, dem unpolaren Methyl-Rest und der mangelnden Polarisierbarkeit des Anions. Die meisten Metallmethansulfonate weisen unter Normalbedingungen keinen differenzierten Schmelzpunkt auf und zersetzen sich im festen Aggregatzustand oder im unmittelbaren Anschluss an den Schmelzvorgang zwischen 400 und

500 °C.[76-82] Ausnahmen stellen nach jetzigem Stand nur Lithium- (Schmelzpunkt: 378 °C)[83] und Silber(I)-methansulfonat (259 °C)[82] dar. In Abhängigkeit von der Atmosphärenzusammensetzung verbleiben Metallcarbonate, -oxide, -sulfate und/oder -sulfide als Zersetzungsprodukte.

Die Festkörperstrukturen von Methansulfonaten zeichnen sich häufig durch klar abgegrenzte, alternierende hydrophile und hydrophobe Schichten aus.[84-88] Dieser Aufbau spiegelt sich auch makroskopisch wider: In vielen Fällen kristallisieren die Salze in Form übereinander gestapelter Plättchen, die sich leicht gegeneinander verschieben lassen. Das Methansulfonat-Anion nimmt dabei die Funktion eines *O*:*O*'- oder *O*:*O*':*O*''-Linkers an und verknüpft so bis zu fünf verschiedene Metallzentren. Die Erforschung der Kristallchemie der Methansulfonate ist in vielerlei Hinsicht noch nicht abgeschlossen und bietet Raum für weitere Untersuchungen. In Kapitel 9.1 werden sämtliche Methansulfonate gemäß ihrer Gruppenzugehörigkeit aufgeführt, deren Charakterisierung zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Arbeit bereits publiziert wurde.

1.2.2 Herstellung

Metallmethansulfonate lassen sich in den meisten Fällen aus der Reaktion von MSA mit dem jeweiligen Metall bzw. seinen Carbonaten, Hydroxiden oder Oxiden gewinnen; im Falle edlerer Metalle auch unter Anlegen elektrischer Spannung[29]. Darüber hinaus können einige Metallhalogenide[75, 89] und -acetate[90] mit MSA im Vakuum erhitzt werden, was zu einer Verdrängung der deutlich flüchtigeren Säuren aus dem Gleichgewicht führt. Vollständige Halogenid-Freiheit kann dadurch allerdings nicht gewährleistet werden, sodass diese Syntheseroute weniger geeignet scheint. Des Weiteren können wasserlösliche Metallhalogenide mit Silber- und Metallsulfate mit Bariummethansulfonat quantitativ umgefällt werden. Für die Synthese wasserfreier Methansulfonate bietet sich die Umsetzung entsprechender Metalloxide mit einer Lösung aus Methansulfonsäureanhydrid (MSAA) in MSA an. In manchen Fällen entstehen dabei Methansulfonsäure-Addukte.[91]

Die unter 1.2.1 beschriebene Hydrolyseempfindlichkeit von Methansulfonaten hat zur Folge, dass die Synthese von Komplexen stark lewissaurer Kationen im wässrigen Milieu unter besonderen Bedingungen stattfinden muss. Reine Aquakomplexe von Ionen wie Cr^{3+}, Fe^{3+}, Rh^{3+}, Pd^{2+} oder Pt^{2+} lassen sich nur durch einen Überschuss an MSA erhalten, da auf diesem Wege die Entstehung von Hydroxidometallkationen unterbunden wird.[92-94] Gegebenenfalls

ist eine Synthese unter Inertgasbedingungen notwendig, um Oxidation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Wässrige Lösungen dieser Verbindungen sollten gekühlt gelagert werden, um eine teils unumkehrbare Hydrolysereaktion zumindest stark zu verzögern.[95] Nach Reduktion des Lösemittels neigen diese Systeme zur Bildung von Gelen, die nach weiterem Lösemittelentzug sogar erstarren, ohne kristalline Festkörper auszubilden.

1.2.3 Anwendungen

Salze von schwach koordinierenden Anionen werden häufig in der homogenen Katalyse eingesetzt, da das Anion in diesen nur einen geringen Einfluss auf das katalytisch wirksame Kation ausübt. Methansulfonate von Aluminium[96-99], Lanthanoiden[100-101] und Übergangsmetallen der vierten Periode[100-102] zeigen u. a. bei einigen Veresterungsreaktionen eine gewisse katalytische Aktivität, haben sich bis jetzt aber noch nicht großflächig als Katalysatoren durchgesetzt.

In Verbindung mit großen Kationen, wie Alkylammonium-Ionen, lassen sich ionische Flüssigkeiten herstellen.[103] Dies sind organische Salze, die aufgrund des sterischen Anspruchs der Ionen und der sehr guten Ladungsdelokalisierung einen Schmelzpunkt unter 100 °C aufweisen. Sie können z. B. als umweltfreundliches, inertes Lösemittel oder als Elektrolyt eingesetzt werden. Industriell finden sie bereits Anwendung in der Elektroplattierung von Aluminium und seinen Legierungen, da diese nur in einem stark begrenzten Spannungsbereich verarbeitet werden können. Eine wässrige Lösung würde vor einer Metallabscheidung zuerst in ihre Bestandteile zerlegt werden, weswegen die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid als Medium eingesetzt wird. Diese kann alternativ auch mit dem Methansulfonat-Anion synthetisiert werden, um z. B. halogenid-bedingte Korrosion zu vermeiden.[104]

In jüngerer Zeit wurden Methansulfonate auf ihre Präkursor-Eignung untersucht, da sie sich oft – wie in 1.2.1 bereits angedeutet – bei höheren Temperaturen rückstandsfrei zu den entsprechenden Oxiden oder Sulfiden zersetzen lassen.[91] Der Methyl-Rest kann dabei eine reduzierende Wirkung ausüben, wie am Beispiel der Verbindungen $MoO_2(CH_3SO_3)_2$ und $UO_2(CH_3SO_3)_2$ gezeigt. Nach ihrer Zersetzung lassen sie eine Mo^{IV}- bzw. U^{IV}-Spezies zurück.[105]

Innerhalb der unter 1.3 näher erläuterten Supramolekularen Chemie spielen Methansulfonate eine bisher untergeordnete Rolle, während langkettige Analoga häufig in Kationenaustauscher-Materialien eingesetzt werden. In den letzten Jahren wurden verstärkt Koordinationspolymere auf der Basis von Barium-[106] und insbesondere Silbermethansulfonat[107-111] in Verbindung mit stickstoffhaltigen organischen Liganden wie Piperazin- und Pyrazinderivaten untersucht; die mit der Kationengröße verbundene Anzahl an Koordinationsstellen und die vergleichsweise leichte Austauschbarkeit des Anions gewähren großen Spielraum für Modifizierungen. Darüber hinaus interessant ist die Bildung komplexer ternärer Hybrid-Verbindungen aus Alkalimetallmethansulfonaten und Platinmetall-Komplexen[112] oder Auraten des Typs $[Au(CH_3SO_3)_4]^-$ und Alkalimetallkationen[113].

1.3 Supramolekulare Chemie und *crystal engineering*

Die Supramolekulare Chemie beschäftigt sich mit der nicht-kovalenten Verknüpfung einzelner Moleküle zu größeren Überstrukturen und vereint Methoden aus der Chemie, der Physik und der Biologie. Vor dem Vorbild natürlicher Enzym-Substrat-Interaktionen werden Untersuchungen hinsichtlich der Selbstassemblierung von Molekülen und der Wirt-Gast-Chemie durchgeführt. Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn und Charles Pedersen wurden für ihre Forschungen auf diesem Gebiet 1987 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Lehn prägte in diesem Zusammenhang den Ausdruck der „Chemie jenseits des Moleküls“.[114-116]

Bedingt durch ihre Reversibilität, erlauben intermolekulare Wechselwirkungen ein hohes Maß an Flexibilität bei der Gestaltung von Suprastrukturen.[117-120] Nach Cram fallen darunter „Wasserstoffbrücken, Ion-Paar-Bildung, Säure-Base-Wechselwirkungen, Metall-Ligand-Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen […].“[115] In der Natur spielen diese sekundären Kräfte eine entscheidende Rolle: Sie geben u. a. Proteinen ihre Sekundär- und Tertiärstruktur, bestimmen die Beziehung zu deren Substrat und verleihen der Desoxyribonukleinsäure ihre charakteristische Doppelhelixstruktur, die sich bei Bedarf wieder aufspalten lässt.

Wasserstoffbrückenbindungen stellen hinter den kovalenten Bindungen die wichtigste, da stabilste Form gerichteter Wechselwirkungen dar und lassen sich nach Jeffrey in stark, mittelstark und schwach einteilen (Tabelle 1).[121] Sie bestehen aus einem Donor-Atom D, d. h. einem elektronegativen Element wie Stickstoff oder Sauerstoff, das kovalent an ein

Wasserstoffatom gebunden ist, und einem Akzeptor-Atom A, das ein freies Elektronenpaar besitzt. Aufgrund des Unterschiedes in der Elektronegativität und der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung entstehen elektrostatische Teilladungen. Das System kann als 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung oder auch als nicht abgeschlossener Wasserstoffionen-Transfer aufgefasst werden. Bei der Betrachtung von Kristallstrukturen können in den meisten Fällen Wasserstoffbrückenbindungen angenommen werden, wenn der Donor-Akzeptor-Abstand kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome ist.

Tabelle 1: Charakteristika von Wasserstoffbrückenbindungen nach Jeffrey; insbesondere gültig für leichtere Akzeptor-Atome wie Stickstoff, Sauerstoff und Fluor.[121]

	stark	mittelstark	schwach
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	v. a. elektrostatisch	elektrostatisch/ dispersiv
Bindungslänge [Å]			
H···A	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,2
D···A	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
Bindungswinkel D−H−A [°]	170-180	130-180	90-150
Dissoziationsenergie [kcal·mol^{-1}]	15-40	4-15	< 4

Die Festkörperstrukturen von Methansulfonaten werden des Weiteren von schwachen Van-der-Waals-Kräften beeinflusst, deren Stärke mit der sechsten Potenz des Abstands abnimmt. Sie setzen sich aus drei Bestandteilen zusammen: der Keesom-Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen,[122] der Debye-Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül[123] sowie der Londonschen Dispersionswechselwirkung zwischen zwei polarisierbaren Molekülen[124-126]. Letztere ist insbesondere bei unpolaren Alkanen von Bedeutung und beruht auf einer quanteninduzierten Abstoßung der Elektronen, die zu einer spontanen Polarisierung und damit Anziehung der Moleküle führt.

Im Rahmen des *crystal engineering* wird das Wissen über diese intermolekularen Kräfte eingesetzt, um durch die gezielte Auswahl spezieller (quasi)molekularer Bausteine supramolekulare Strukturen mit wohldefinierten Eigenschaften zu kreieren. Sie können so bspw. Hohlräume für die Aufnahme einer Gastspezies bieten – seien es Gase, medizinische Wirkstoffe oder unerwünschte Chemikalien –, als Ionenleiter fungieren oder katalytisch auf bestimmte Reaktionen einwirken.[127-129]

1.4 Graphensatz-Analyse

Die eindeutige Beschreibung komplexer Wasserstoffbrückenbindungssysteme wird im Folgenden anhand der Graphensatz-Analyse (engl. *graph-set analysis*) von Margaret C. Etter durchgeführt.[130-132] Gemäß diesem Konzept wird die Gesamtzahl aller zu analysierender Moleküle als *array* bezeichnet; unabhängig davon, ob alle beteiligten Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert sind oder nicht. Eine Teilmenge dieses *arrays* stellen einzelne Netzwerke (engl. *networks*, Abk. *N*) dar, in denen alle Moleküle an mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind. Diese Netzwerke können auf sogenannte Motive (engl. *motifs*) heruntergebrochen werden, die nur eine bestimmte Art von Wasserstoffbrückenbindung beinhalten. Ausgehend von einem Wasserstoffatom höchster Priorität eines Motivs werden alle Moleküle ermittelt, die direkt oder indirekt mit dem Wasserstoffatom verbunden sind (sowohl ionisch/kovalent als auch über Wasserstoffbrückenbindungen), bis keine weiteren Bindungen erfolgen oder sich das gewählte Motiv wiederholt. Die Priorisierung erfolgt dabei gemäß der hierfür modifizierten Cahn-Ingold-Prelog-Konvention. Mittels Graphensätzen werden die identifizierten Motive anschließend eindeutig charakterisiert. Der allgemeine Deskriptor $G_d^a(n)$ setzt sich aus dem Designator *G*, seinem Grad *n* und der Anzahl der Akzeptor- (*a*) und Donoratome (*d*) zusammen. *G* repräsentiert die vier möglichen Designatoren, die das Muster (engl.: *pattern*) der Wasserstoffbrückenbindung beschreiben. Es kann dabei eine intramolekulare (*S*) oder eine intermolekulare Wechselwirkung vorliegen; letztere wird in unendliche Ketten (*C*), Ringe (*R*) sowie nicht-cyclische Dimere und andere finite Wasserstoffbrückenbindungen (*D*) aufgeteilt. Der Grad *n* gibt die Anzahl aller am Motiv beteiligten Atome wieder. Einige Beispiele sind zur Verdeutlichung in Abbildung 2 aufgeführt.

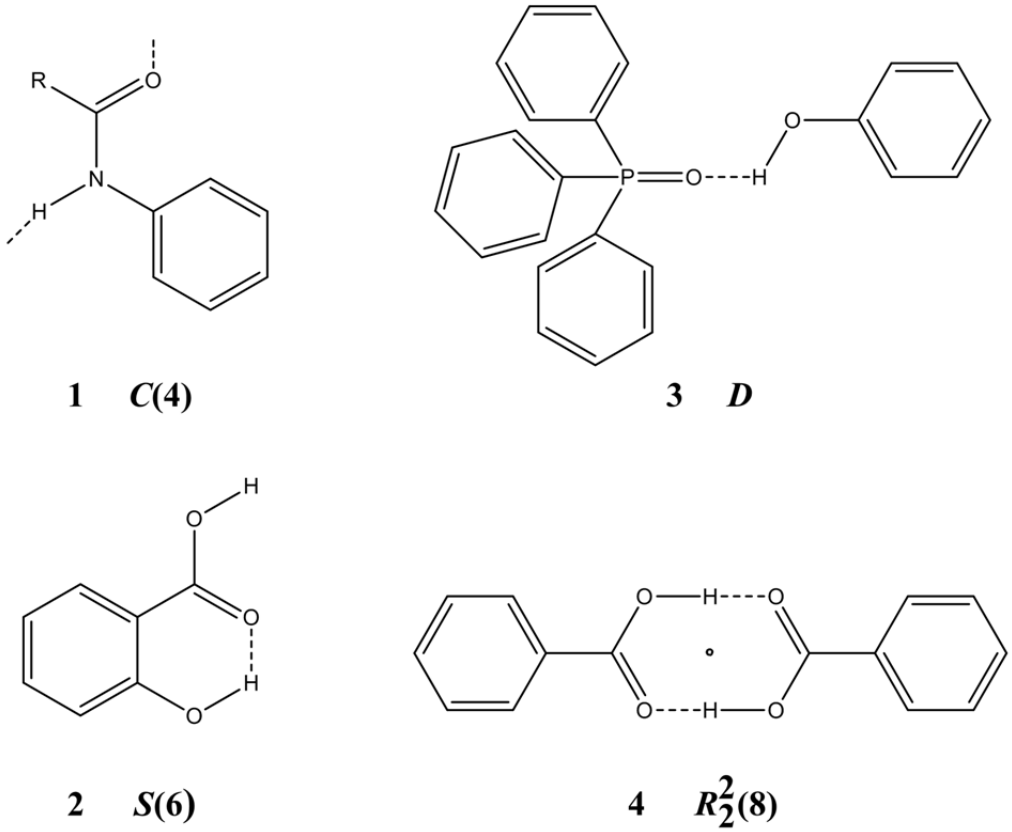

Abbildung 2: Beispielhafte Graphensatz-Zuordnungen, entnommen aus Bernstein *et al*.[132] Die Deskription der hier mit **4** beschrifteten Verbindung ist unter der Voraussetzung erfolgt, dass die beiden benannten Wasserstoff-Atome kristallografisch unabhängig seien. $R_2^2(8)$ ist damit ein Graphensatz binären Niveaus, da zwei unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Alternativ könnte dieses Muster auch mit dem unitären Graphensatz *DD* beschrieben werden. Anhand dieses Beispiels lässt sich ebenfalls nachvollziehen, dass komplexere Motive stets simplere Bestandteile beinhalten, die meist nicht gesondert aufgeführt werden.

1.5 Berechnung empirischer Bindungsordnungen

Die Berechnung empirischer Bindungsordnungen (engl. *bond valence method*) wird in der Koordinationschemie häufig durchgeführt, um u. a. die Oxidationsstufe ausgewählter Atome abschätzen zu können. Die Valenz eines Atoms, d. h. die Anzahl seiner an lokalisierten Bindungen beteiligten Elektronen, wird in Abhängigkeit von der Bindungslänge auf seine Bindungspartner aufgeteilt. Dieses Konzept stellt eine Weiterentwicklung der von Pauling 1929 aufgestellten Regeln[133] dar, die die Vorhersage der Kristallstruktur ionischer Kristalle betreffen. Nach weiteren Beiträgen von u. a. Pauling[134], Shannon[135-136] und Brown[137-139] in den Folgejahren ermittelten Brown und Altermatt 1985 anhand der Inorganic Crystal Structure Database allgemeine Parameter für zahlreiche Atompaare, die die Berechnung von Bindungsordnungssummen (BVS) auf einem zuvor nicht erreichten Niveau ermöglichten.[140]

Die Bestimmung erfolgt gemäß

$$BVS_i = \sum_j [\exp(r_0 - D_{ij})/b] \quad (6)$$

mit einem zugrunde liegenden Atom *i*, der Distanz D_{ij} zu seinem Nachbaratom *j* und den beiden empirischen Werten r_0 und *b*, die auf der Auswertung hochwertiger Kristallstrukturbestimmungen basieren. Die Konstante *b* entspricht dabei einem Wert von 0,37 und ist von der jeweiligen Bindungsart unabhängig, während r_0 spezifisch für jedes Atompaar ist. 2009 stellte Brown eine Überarbeitung seiner Forschungsergebnisse vor,[141] die u. a. berücksichtigt, dass Kationen mit einem einsamen Elektronenpaar (engl. *lone pair*) größer sind, als es das Standardmodell vorgibt. Für einzelne Ionen wurde *b* deswegen angepasst, wobei die neu berechneten Werte ebenfalls nur eine Mischkalkulation von Atomen mit hoher und niedriger *lone pair*-Aktivität darstellen. Weitere Probleme ergeben sich daraus, dass die verwendeten Strukturdaten von unterschiedlichster Qualität sind und/oder bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden. Je niedriger die Messtemperatur und je höher die Strukturqualität, desto größer werden die ermittelten Atomabstände in den meisten Fällen. Eine vollständige Abbildung der Realität kann unter diesen Voraussetzungen nicht erzielt werden, wenngleich die empirisch ermittelten Bindungsordnungssummen relativ gut mit der Theorie übereinstimmen.

1.6 Inert-Pair-Effekt

Der Inert-Pair-Effekt beschreibt das Bestreben von Elektronen in außen gelegenen s-Orbitalen, sich nicht an der Bildung von Bindungen zu beteiligen. Dies betrifft Elemente mit p-Elektronen ab der 13. Gruppe und der vierten, hauptsächlich aber ab der sechsten Periode. Während der Begriff erst 1927 von Sidgwick geprägt wurde,[142] erfolgte ein Erklärungsversuch bereits 1926 von Grimm und Sommerfeld[143]. Das Phänomen wurde ursprünglich ausschließlich auf die energetische Stabilität des abgeschlossenen s-Orbitals zurückgeführt; Folgetheorien machten darüber hinaus die Lanthanoidenkontraktion und den direkten relativistischen Effekt dafür verantwortlich. Alle Konzepte müssten als Konsequenz wachsende Ionisierungspotentiale der s-Elektronen schwererer Elemente nach sich ziehen, werden in der Realität aber nicht entsprechend bestätigt. Bedingt durch die d-Block-Kontraktion, zeigen Elemente der vierten Periode wie Gallium und Germanium sogar höhere Ionisierungsenergien als Thallium bzw. Blei. Drago schlug deswegen abnehmende Metall−Ligand-Bindungsenthalpien und die Tatsache, dass die Oxidation zu hohen

Oxidationsstufen mehr Energie als die zu niedrigen benötigt, als Ursache für den Inert-Pair-Effekt vor.[144] Spätere Berechnungen bestätigten seine Annahme, dass keine besondere Inertisierung des s-Elektronenpaares vorliege.[145]

In Abhängigkeit von der Gestalt der Koordinationssphäre und der Art der beteiligten Liganden üben diese einsamen Elektronenpaare einen unterschiedlich starken sterischen Einfluss aus, der für gewöhnlich mit steigender Ordnungszahl abnimmt. Innerhalb des VSEPR-Modells (engl. *valence shell electron pair repulsion*) wird ihnen in Abhängigkeit von ihrer Aktivität teils ein Status eines vollwertigen Liganden zugerechnet.[146-151] Im Rahmen dieser Arbeit wird der verzerrende bis dirigierende Einfluss eines solchen freien Elektronenpaars auf die Festkörperstrukturen des Blei(II)-methansulfonat-monohydrats und Antimon(III)-methansulfonats ausführlich diskutiert. Aufgrund der Orbitalgeometrie ist in beiden Fällen zu erwarten, dass sich die kürzesten Metall–Ligand-Bindungen gegenüber dem einsamen Elektronenpaar befinden, während direkt benachbarte Bindungen durch dessen Raumbedarf verlängert werden.

2 Aufgabenstellung

Aufgrund neuer, effizienter Herstellverfahren und eines besonderen Eigenschaftsprofils werden die Methansulfonsäure und ihre Salze immer häufiger in der Industrie- und Laborpraxis eingesetzt. Demgegenüber steht ein Mangel an Wissen über das physikochemische Verhalten der Vertreter dieser Substanzklasse, der innerhalb dieser Arbeit systematisch behoben werden soll. Im Vordergrund stehen dabei die Synthese und Charakterisierung von Metallmethansulfonaten, die in der wässrigen, lewissauren Katalyse eingesetzt werden können, großtechnische Bedeutung besitzen oder als organisch-anorganische Hybridmaterialien für das *crystal engineering* in Frage kommen. Bevorzugt untersucht wird dabei das Verhalten der Verbindungen in Wasser sowie ihre Kristallisation aus wässrigen Medien. Zugrunde liegender Gedanke ist eine „grüne Chemie“ ohne organische Lösemittel oder umweltproblematische Bindungspartner.

Zu den gewählten Untersuchungsmethoden gehören insbesondere die Einkristallstrukturanalyse, die IR- und Raman-Spektroskopie, die Elementaranalyse und die Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG). Es erfolgt ein Vergleich ausgewählter Methansulfonat-Festkörperstrukturen untereinander sowie mit Salzen anderer Oxosäuren. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Art und Auswirkung von Hydratisierung innerhalb der synthetisierten Festkörper. Empirische Bindungsordnungssummen werden zur Bestimmung der Koordinationssphäre aller untersuchten Kationen herangezogen und auf ihre Anwendbarkeit in den vorliegenden Fällen überprüft. Vor dem Hintergrund der möglichen Präkursor-Eignung werden die thermische Belastbarkeit und die Thermolyseprodukte der hergestellten Metallmethansulfonate näher betrachtet.

3 Ergebnisse

Im Folgenden werden alle Forschungsergebnisse vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit zu wasserfreien und hydratisierten Metallmethansulfonaten erlangt worden sind. Außerdem wird über das Tetraamminpalladium(II)-methansulfonat berichtet, das ein strukturelles Analogon des synthetisierten Tetraaquapalladium(II)-Kations enthält. Falls nicht anders erwähnt, wurden alle makrokristallinen Proben bei Raumtemperatur gewonnen. Atomortskoordinaten und -auslenkungsparameter aus Kristallstrukturanalysen werden in Kapitel 9 aufgeführt. Schwingungsspektroskopische Daten werden anhand des Lithiummethansulfonats (3.1.1) exemplarisch ausgewertet und im Anschluss nur bei Auffälligkeiten herangezogen. O−H···O-Wasserstoffbrückenbindungen werden innerhalb der Abbildungen durch orange, gestrichelte Linien angedeutet; CH_3···CH_3-Wechselwirkungen durch entsprechend grüne. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen in sämtlichen Abbildungen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

3.1 Hauptgruppenmetallmethansulfonate

3.1.1 Lithiummethansulfonat $LiCH_3SO_3$

Synthese und Kristallstruktur

Lithiummethansulfonat, $LiCH_3SO_3$ (**1**), lässt sich aus einer wässrigen Lösung von Lithiumcarbonat und einer stöchiometrischen Menge MSA kristallisieren.

$$Li_2CO_3 + 2\,CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O} 2\,LiCH_3SO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (7)$$

Die farblosen, plättchenförmigen Kristalle liegen stets pseudo-meroedrisch verzwillingt vor und sind weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m* mit den Gitterparametern a = 7,8586(12) Å, b = 7,4889(12) Å, c = 6,5454(8) Å, β = 90,234(12)° und Z = 4 (Tabelle 6). Die zusätzliche zweizählige Drehachse, die auf die geometrische Nähe zum orthorhombischen Kristallsystem zurückzuführen ist, wurde mit dem Zwillingsgesetz [100 0−10 10−1] berücksichtigt. Obwohl der Beitrag der zweiten Domäne nur gering ist, verbessern sich die Gütefaktoren: R_1 / wR_2: 0,0252 / 0,0716 → 0,0244 / 0,0689; *GooF*: 1,225 → 1,183; $K_{\text{Schw. Refl.}}$: 1,386 → 1,198; $n_{\text{e(resid.)}}$: 0,21 e·Å^{-3} → 0,19 e·Å^{-3}.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **1** besteht aus einem halben Ionenpaar, das auf einer Spiegelebene liegt. Das Lithium-Kation wird verzerrt tetraedrisch von vier Anionen umgeben; die entsprechenden Tetraederwinkel variieren von 86,3(2)° bis 115,45(9)° (s. Tabellen 2-4 für detailliertere geometrische Parameter).

Tabelle 2: Ausgewählte Li−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Li^+-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]	**Valenz**[b]
Li1−O1	1,913(3)	0,30	0,29
Li1−O1^{i}	1,913(3)	0,30	0,29
Li1−O2^{ii}	1,989(4)	0,24	0,25
Li1−O2^{iii}	1,989(4)	0,24	0,25
	Ø = 1,951	∑ = 1,08	∑ = 1,08

[a] Mit r_0 = 1,466(3) Å und b = 0,37.[140] [b] Mit r_0 = 1,174(3) Å und b = 0,590; *cutoff* nach 6 Å.[141] Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, y, -z + 1$; (ii) $-x + 1{,}5, -y + 0{,}5, -z + 1$; (iii) $x - 0{,}5, y + 0{,}5, z$.

Tabelle 3: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **1**.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
Li1···Li1^{iv}	2,901(10)	S1−O2	1,463(2)	S1−C1	1,753(3)
S1−O1	1,4487(15)				

Symmetrie-Codierung: (iv) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Die Li−O-Bindungslängen entsprechen denen anderer, bereits charakterisierter Lithium-Salze wie Lithiumsulfat-monohydrat [1,91(1)-2,00(1) Å, tetraedrische Koordinationssphäre][152], Lithiumnatriumsulfat [1,87(4)-2,09(4) Å, tetraedrisch][153], Lithiumtrifluormethansulfonat [1,873(3)-1,995(3) Å, tetraedrisch][154], Lithiumperchlorat-trihydrat [2,129(4)-2,137(4) Å, oktaedrisch][155] und Lithiumperchlorat [1,989(1)-2,412(1) Å, oktaedrisch][156]. Mit zunehmender Koordinationszahl sind größere durchschnittliche Li−O-Abstände zu erwarten.

Die Bindungsordnungssumme für Li^+ liegt mit 1,08 etwas über dem idealen Wert von 1 (Tabelle 2); ein Phänomen, das im Folgenden noch sehr häufig beschrieben wird. Mögliche Implikationen dieses Befunds werden im Unterkapitel *Vergleichende Betrachtungen* näher beleuchtet.

Kennzeichnendes Merkmal der Festkörperstruktur von **1** ist eine zentrosymmetrische dimere Einheit aus zwei Lithiummethansulfonat-Molekülen, die eine aus Lithium- und Sauerstoff-Atomen bestehende Raute bilden (Abbildung 3).

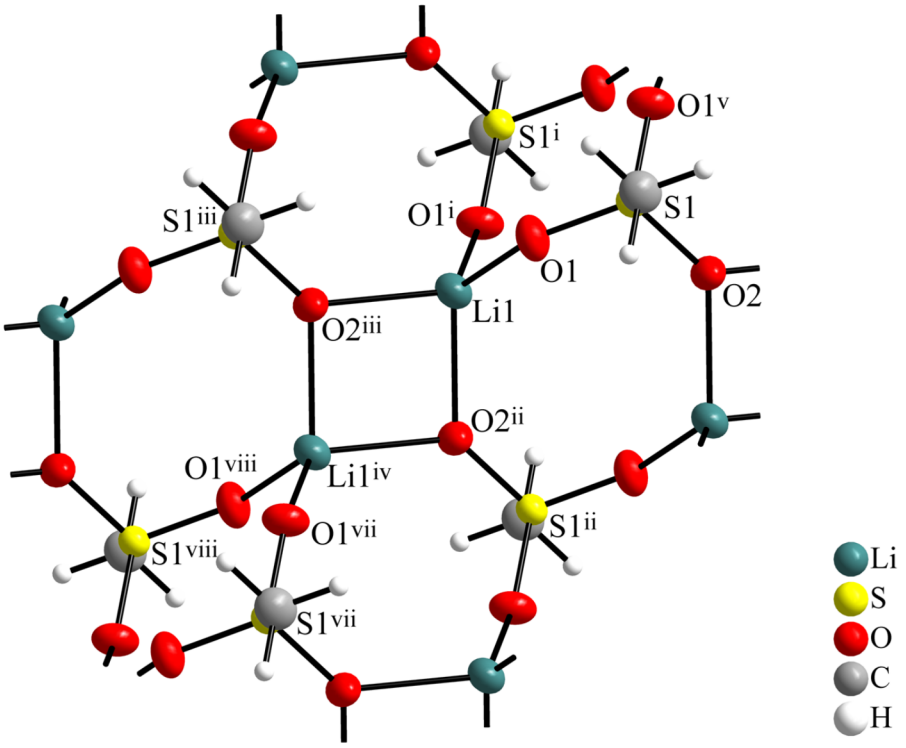

Abbildung 3: Grundlegendes Strukturmotiv des Festkörpers von **1**. Symmetrie-Codierung ausgewählter Atome: (i) $-x + 1, y, -z + 1$; (ii) $-x + 1{,}5, -y + 0{,}5, -z + 1$; (iii) $x - 0{,}5, y + 0{,}5, z$; (iv) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (v) $x, -y, z$; (vii) $x, y + 1, z$; (viii) $-x + 1, y + 1, -z + 1$.

Tabelle 4: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **1**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O1−Li1−O1^{i}	111,0(3)	O1−S1−O2	111,74(8)
O1−Li1−O2^{ii}	115,45(9)	O1^{v}−S1−O2	111,74(8)
O1−Li1−O2^{iii}	113,33(9)	O1−S1−C1	106,51(9)
O1^{i}−Li1−O2^{ii}	113,33(9)	O1^{v}−S1−C1	106,51(9)
O1^{i}−Li1−O2^{iii}	115,45(9)	O2−S1−C1	106,37(15)
O2^{ii}−Li1−O2^{iii}	86,3(2)	Li1^{ii}−O2−Li1^{iv}	93,7(2)
O1−S1−O1^{v}	113,42(13)		

Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, y, -z + 1$; (ii) $-x + 1{,}5, -y + 0{,}5, -z + 1$; (iii) $x - 0{,}5, y + 0{,}5, z$; (iv) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (v) $x, -y, z$; (vi) $x + 0{,}5, y - 0{,}5, z$.

Jedes Anion assoziiert jeweils vier Kationen in einem 1κ*O*:2κ*O*:3κ*O*':4κ*O*''-Verknüpfungsmuster, sodass ein zweidimensionales Netzwerk parallel zur *ab*-Ebene entsteht. Die Verknüpfung über Li−O−S−O−Li-Kontakte erzeugt zwei unterschiedlich große Sorten kondensierter Achtringe, von denen insgesamt drei an jedes Kation grenzen (Abbildung 4).

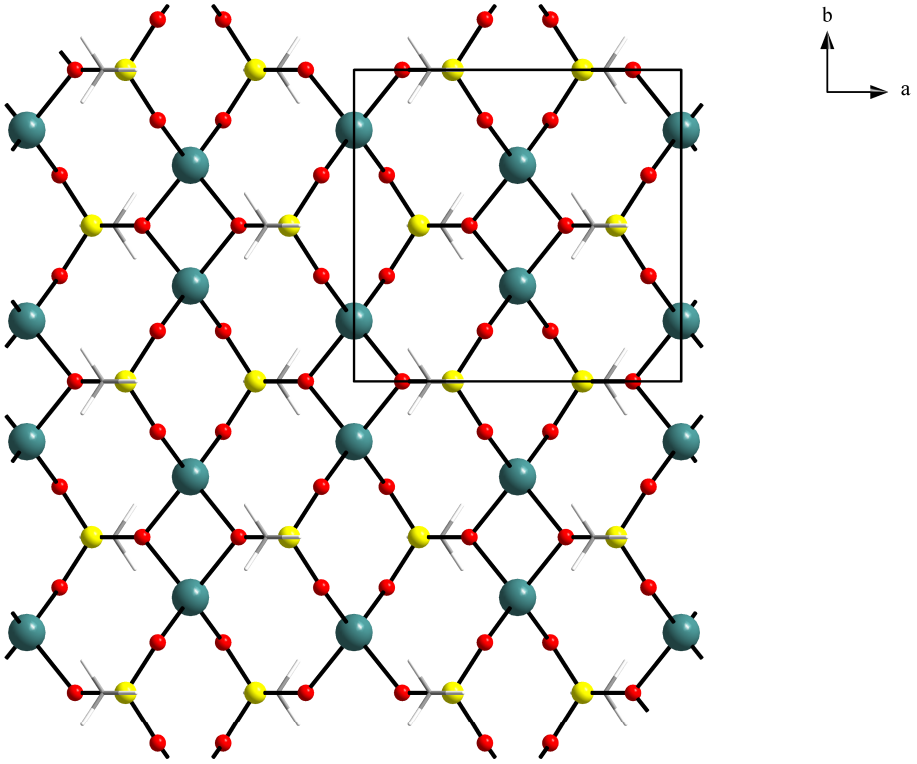

Abbildung 4: Blick entlang [00−1] auf das durch $LiSO_3$-Fragmente gebildete Netzwerk; die Aggregation vierer ringförmiger Formationen ist deutlich erkennbar. Die Methyl-Gruppen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit im Stäbchenmodell dargestellt.

Die Methyl-Gruppen der Anionen sind orthogonal dazu ausgerichtet und verbinden die hydrophilen Schichten über Van-der-Waals-Wechselwirkungen entlang [001]. Der C···C-Abstand befindet sich mit 3,67 Å in einem für Methansulfonate üblichen Bereich, der typischerweise zwischen 3,5 und 4,0 Å liegt (Abbildung 5). In Abbildung 6 wird die strikte Separierung des Festkörpers in organisch-anorganische Bereiche aufgezeigt.

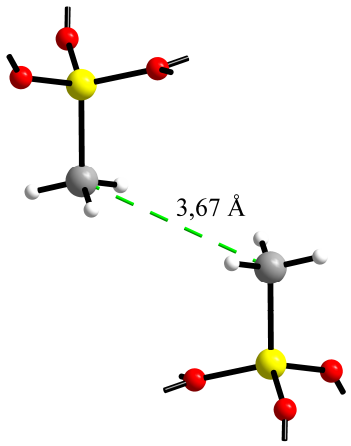

Abbildung 5: CH_3···CH_3-Wechselwirkungen halten den Festkörper von **1** parallel zur kristallografischen *c*-Achse zusammen.

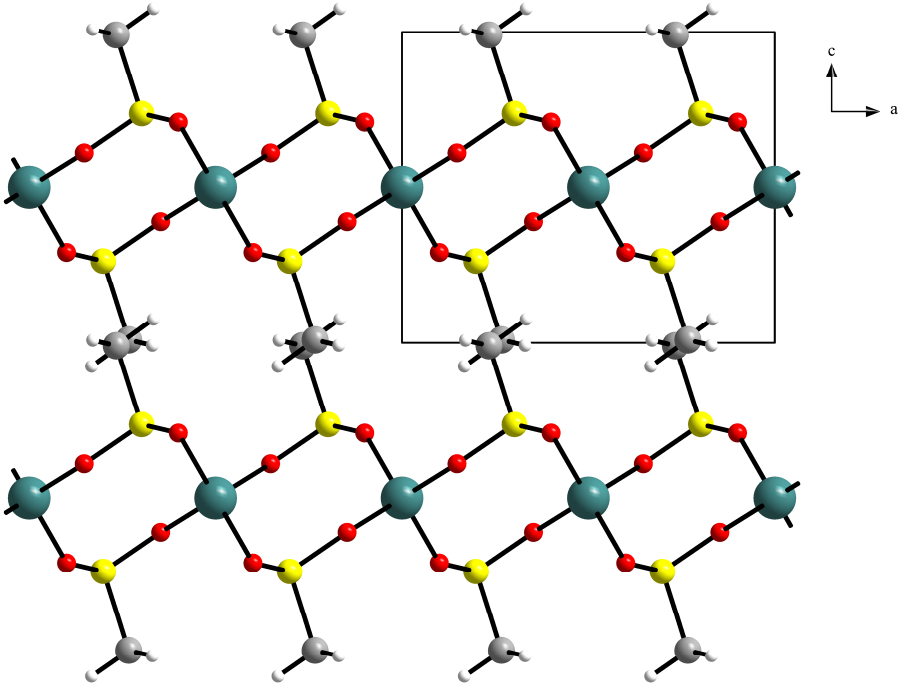

Abbildung 6: Der für Methansulfonate typische organisch-anorganische Hybrid-Aufbau von **1**.

Schwingungsspektroskopie

Aufgrund der annähernden C_{3v}-Symmetrie des isolierten Anions können die dazugehörigen zwölf Schwingungen den Symmetrierassen A_1, A_2 und E zugeordnet werden. Während die A_1- und E-Schwingungen sowohl infrarot- als auch ramanaktiv sind, ist die A_2-Torsionsschwingung in keinem Fall erlaubt, sodass elf Normalschwingungen zu erwarten sind.

Tabelle 5: Berechnete und gefundene Schwingungsfrequenzen für das Methansulfonat-Anion.[73]

Zuordnung[a]		Symmetrie	Berechnet [cm^{-1}]	Gefunden [cm^{-1}][b]
ν_6	ν_{as}(C−H)	E	3017	3017
ν_1	ν_s(C−H)	A_1	2938	2938
ν_7	δ_{as}(CH_3)	E	1430	1430
ν_2	δ_s(CH_3)	A_1	1339	1337
ν_8	ν_{as}(S−O)	E	1209	1211
ν_3	ν_s(S−O)	A_1	1066	1064
ν_9	ρ(CH_3)	E	975	972
ν_4	ν(C−S)	A_1	789	790
ν_5	δ_s(SO_3)	A_1	562	565
ν_{10}	δ_{as}(SO_3)	E	541	536
ν_{11}	ρ(SO_3)	E	351	352

[a] Mit ν = Streck-, δ = Deformations- und ρ = Schaukelschwingung; as = asymmetrisch und s = symmetrisch.
[b] Die Werte wurden aus den gemittelten Frequenzen der jeweiligen IR- und Raman-Banden erhalten.

In Festkörpern ist die sogenannte *site symmetry* des Anions für gewöhnlich aufgrund einer etwas abweichenden, weniger symmetrischen Metall−Sauerstoff-Koordination niedriger als die Punktsymmetrie des freien Anions, sodass die ursprünglichen Faktorgruppen und damit die resultierenden Banden aufgespalten werden. Die Anwesenheit mehrerer kristallografisch unabhängiger Moleküle oder eine Kopplung zufällig entarteter Schwingungen (Fermi-Resonanz) können ebenfalls einer Bandenaufspaltung zugrunde liegen. Darüber hinaus resultieren diese aus polaren, longitudinalen optischen Moden im Kristall, die durch Oberflächeneffekte oder unterschiedliche Einfallswinkel der elektromagnetischen Strahlung perturbiert werden,[157] oder aus Absorptionen, die durch Kopplung von Normal- oder Kombinations- mit Gitterschwingungen entstehen.[158]

Die Aufspaltung kann in den vorliegenden Fällen bis zu 20 cm^{-1} betragen und betrifft vor allem die sonst hochsymmetrischen S−O- und C−S-Streckschwingungen sowie die SO_3-Deformationsschwingung. Aufgrund von Isotopeneffekten, hervorgerufen durch die Anwesenheit von ^{34}S, ^{33}S und ^{13}C, zeigt die C−S-Streckschwingung im Allgemeinen sehr schwache Satellitenbanden. Durch die meist gewählte Spektrenauflösung von 4-8 cm^{-1} ist eine vollständige Beschreibung der Banden betreffend der Schwingungssymmetrie nicht immer möglich. Die Zuordnung erfolgte grundsätzlich auf Basis der Veröffentlichungen von Capwell *et al.*[158], Bürger *et al.*[159], Thompson[160] und Risberg *et al.*[73]; in Einzelfällen wurde weitere Literatur hinzugezogen.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt neben den Banden der (a)symmetrischen Streck- [3040(ν_{as}), 3030(ν_{as}), 2955(ν_s), 2936(ν_s) cm^{-1}] und Deformationsschwingungen [1427(δ_{as}), 1408(δ_{as}), 1352(δ_s), 1337(δ_s) cm^{-1}] der Methyl-Gruppe u. a. die typischerweise stark ausgeprägten Banden der S−O-Streckschwingung [1236(ν_{as}), 1173(ν_{as}), 1064(ν_s) cm^{-1}] (Abbildung 7). Die Wippschwingungen der Methyl-Gruppe finden sich bei 974 und 976 cm^{-1}, sind aber aufgrund der Nähe zu den S−O-Streckschwingungen oftmals nicht so deutlich zu erkennen wie in diesem Beispiel. Des Weiteren charakteristisch für Methansulfonate sind die scharfe Bande der C−S-Streckschwingung bei 783 cm^{-1} und die Deformationsschwingungen der SO_3-Gruppe bei 569(δ_s), 555(δ_s) und 542(δ_{as}) cm^{-1}.

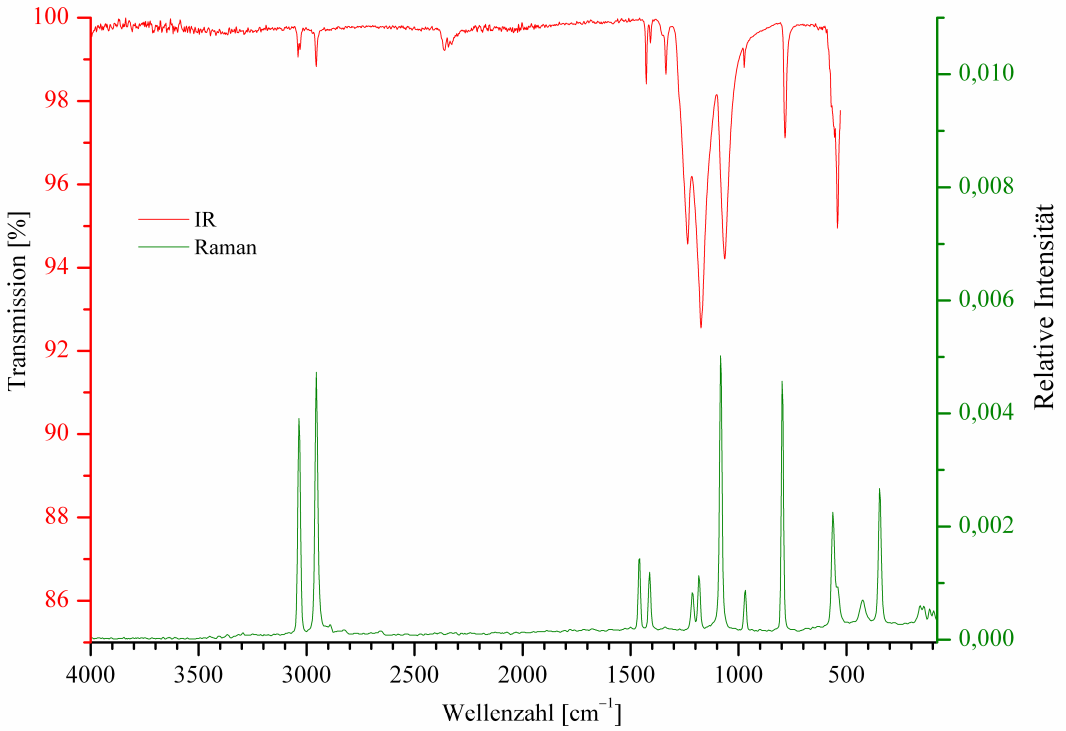

Abbildung 7: IR- und Raman-Spektrum des Festkörpers von **1**.

Ergänzend dazu gibt das Raman-Spektrum die SO_3-Rocking-Schwingungen bei 346 cm^{-1} wieder. Eine weitere Besonderheit stellt die Oberschwingung bei 2826 cm^{-1} dar, die in etwa den zweifachen Betrag der Grundschwingung bei 1412 cm^{-1} [$\delta_{as}(CH_3)$] annimmt. Durch die niedrigere Auflösung von 8 cm^{-1} zeigen die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Raman-Spektren grundsätzlich weniger Banden als die IR-Spektren. Bestimmte Schwingungen, wie z. B. $\delta_s(CH_3)$, weisen häufig eine zu geringe Bandenintensität auf und können deswegen nicht eindeutig zugeordnet werden.

DTA/TG & Schmelzpunkt-Bestimmung

Bemerkenswerterweise schmilzt **1** bei 368 °C, ohne im direkten Anschluss in eine Zersetzung überzugehen, was vermutlich auf die große Beweglichkeit des kleinen Kations zurückzuführen ist (Abbildung 8). Ein distinktiver Schmelzpunkt wurde bis jetzt nur bei Silber(I)-methansulfonat beobachtet.[82] Die Zersetzung findet an Luft bei 385 °C, in Stickstoff bei 397 °C statt. In beiden Fällen bleibt ein weißer Feststoff zurück, der über gravimetrische Methoden als Lithiumcarbonat identifiziert wird. Der beobachtete Schmelzpunkt von **1** liegt etwa 100 °C über dem des jeweiligen wasserfreien Lithiumacetates und -nitrates sowie ca. 350-500 °C unter dem des -carbonates, -phosphates und -sulfates.[161]

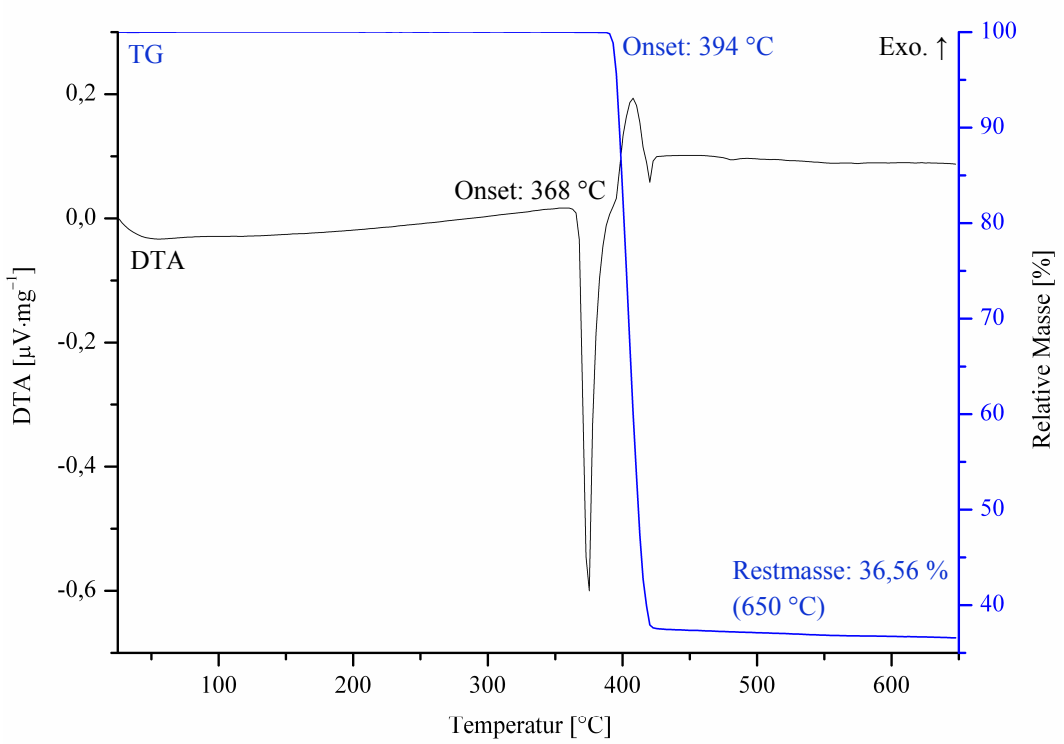

Abbildung 8: DTA/TG-Diagramm von **1**.

Vergleichende Betrachtungen

Lithium ist das einzige, nicht radioaktive Alkalimetall, dessen Methansulfonat noch nicht näher untersucht wurde.[162-164] **1** bestätigt die Neigung der Alkalimetallmethansulfonate, aus wässrigen Lösungen solvatfrei zu kristallisieren. Die einzigen Ausnahmen bilden das aus saurem Medium auskristallisierende komplexe $H_5O_2[Na_5(CH_3SO_3)_6]$[165] und das Rubidium-methansulfonat-hemihydrat[164], deren Charakterisierung erst in jüngerer Zeit erfolgte. Es ist nicht ungewöhnlich, dass Alkalimetallsalze teils wasserfrei, teils wasserhaltig aus wässrigen Lösungen auskristallisieren, aber grundsätzlich sinkt die Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle mit steigender Ordnungszahl (siehe z. B. $LiCl \cdot 5\ H_2O$, $NaCl \cdot 2\ H_2O$, KCl oder $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 6\ H_2O$ und $Rb_2CO_3 \cdot 1{,}5\ H_2O$)[37]. Während die Anomalie des Rubidiummethansulfonats nicht ohne Weiteres erklärt werden kann, scheint der sterische Anspruch des Anions in Verbindung mit dem hydrophoben Methyl-Rest die Aufnahme von Hydratwasser generell zu erschweren.

Ein struktureller Vergleich aller bekannten Alkalimetallmethansulfonate offenbart eine eindeutige Tendenz. Während Verbindung **1** noch klar voneinander getrennte Schichten aufweist, werden diese im Festkörper der Natrium-Salze durch ein Methansulfonat-Anion (im Falle von $NaCH_3SO_3$) oder ein Zundel-Ion (s. $H_5O_2[Na_5(CH_3SO_3)_6]$) teilweise verbrückt. Bei den Methansulfonaten der schwereren Homologe Kalium, Rubidium und Caesium nimmt das

Ausmaß der Verknüpfung zu, sodass dreidimensionale Netzwerke entstehen. Die Packung der Methyl-Gruppen erfolgt in Form unendlicher Kanäle; im Falle der Kalium-Verbindung sogar unter Bildung freier Kavitäten, deren Durchmesser 4,4 und 5,6 Å beträgt. Mit zunehmendem Netzwerk-Charakter steigt des Weiteren die Anzahl der elektrostatischen C−H···O-Kontakte. Sie liefern ähnlich den Dispersionswechselwirkungen nur einen verhältnismäßig geringen Bindungsbeitrag,[166] können aber dennoch zur Festkörperassoziation beisteuern[105, 167-168] (vgl. auch Kapitel 3.1.7 und 3.1.10).

Das Überschreiten der idealen Bindungsordnungssumme ist kein Sonderfall, wie in den folgenden Kapiteln noch gezeigt wird. Weil diese Besonderheit unabhängig von der Kationengröße, der Kristallqualität und der Messtemperatur der Einkristallstrukturbestimmung auftritt, muss das Methansulfonat-Anion dafür mitverantwortlich sein. Es prägt die Festkörperstrukturen durch seinen Aufbau und erzeugt so möglicherweise Metall−Sauerstoff-Bindungen, die kürzer sind, als es aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte der Fall wäre. Dieses Phänomen tritt häufig bei größeren, schwach koordinierenden Liganden auf, da dort die negative Ladung über mehrere Atome delokalisiert wird. Somit liefern z. B. im vorliegenden Fall einzelne M−O-Bindungen einen tatsächlich geringeren Beitrag zur Bindungsordnungssumme, als es über das Konzept theoretisch berechnet wird. Ähnliche Beobachtungen bei anderen, sterisch anspruchsvollen Anionen wie dem Trifluormethansulfonat-[169] oder Trifluoracetat-Ion[170] könnten ebenfalls mit Packungseffekten erklärt werden.

Tabelle 6: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **1**.

Verbindung	**$LiCH_3SO_3$**
Empirische Formel	CH_3LiO_3S
Molare Masse [g·mol^{-1}]	102,04
Kristallfarbe und -gestalt	Farbloses, verzwillingtes Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,42 · 0,35 · 0,02
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	*C*2/*m*
Gitterparameter [Å, °]	a = 7,8586(12) α = 90
	b = 7,4889(12) β = 90,234(12)
	c = 6,5454(18) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	385,21(10)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1,759
Messtemperatur [°C]	20
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0,670
F(000)	208
Messbereich θ [°]	3,11 bis 24,96
Indexgrenzen	$-7 \leq h \leq 9$
	$-8 \leq k \leq 8$
	$-7 \leq l \leq 7$
Gemessene Reflexe	1440
Unabhängige Reflexe	353 [R_{int} = 0,0622]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	349
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	353 / 0 / 42
Max. *shift*/*standard uncertainty* (*s. u.*)	0,000
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0242, wR_2 = 0,0688
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0244, wR_2 = 0,0689
BASF (*batch scale factor*)	0,0013(4)
GooF[c] (*goodness of fit*)	1,183
Wichtungsschema	a = 0,0165, b = 0,5366
Extinktionskoeffizient	0,52(4)
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,192; −0,413
Vollständigkeit [%]	96,7

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.1.2 Strontiummethansulfonat-monohydrat $[Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$

Synthese und Kristallstruktur

Die Synthese des Strontiummethansulfonat-monohydrats, $[Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$ (**2**), gelingt durch Versetzen einer wässrigen Suspension von Strontiumcarbonat mit einer stöchiometrischen Menge MSA.

$$SrCO_3 + 2\ CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O} [Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)] + CO_2 \qquad (8)$$

Mit der Zeit bilden sich farblose, weder luft- noch feuchtigkeitsempfindliche Stäbchen. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit a = 8,6204(17) Å, b = 6,0665(12) Å, c = 9,0885(18) Å, β = 113,10(3)° und Z = 2 (Tabelle 12). Die Entscheidung für diese und vor allem gegen die bereits publizierte[171], höhersymmetrische Raumgruppe $P2_1/m$, die auch vom Programm *ADDSYM*[172] empfohlen wird, wurde nach der Analyse mehrerer Faktoren getroffen:

1. Der gemittelte Erwartungswert (E-Wert) der Reflexintensität von 0,771 deutet auf eine azentrische (theoretisch 0,736) und nicht auf eine zentrosymmetrische Struktur (theoretisch 0,968) hin. E-Werte sind normalisierte Strukturfaktoren und werden über die Wurzel der jeweiligen Reflex-Intensität gebildet. Ein E-Wert größer 1 beschreibt Reflexe, deren Intensitäten höher sind als statistisch erwartet; starke Reflexe weisen meistens einen E-Wert über 2 auf. Zentrosymmetrische Strukturen führen statistisch häufiger zu besonders starken und besonders schwachen Reflexen, sodass nach Berechnung der Mittelwerte von $|E^2 - 1|$ der eingangs erwähnte Unterschied zu azentrischen Strukturen auftritt. Die Anzeige einer azentrischen Struktur durch die E-Werte-Statistik ist aussagekräftiger als im umgekehrten Fall, da letzterer auch durch eine näherungsweise zentrosymmetrische Atomanordnung zustande gekommen sein kann.
2. Die Auslenkungsparameter der Sauerstoff-Atome, die auf der Spiegelebene liegen ($P2_1/m$) oder ihnen in der Raumgruppe $P2_1$ entsprechen, zeigen in beiden Fällen anomale Ausprägungen (Tabelle 7), sodass dieses Kriterium nicht zur Entscheidung herangezogen werden kann.

Tabelle 7: Auslenkungsparameter für alle Nicht-Wasserstoff-Atome der Strukturlösungen in $P2_1$ (oben) und $P2_1/m$ (unten). Alle Sauerstoff-Atome, die von der Spiegelebene betroffen sind, sind ebenso wie ihre physikalisch zweifelhaften Auslenkungsparameter fett markiert.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sr1	0,0163(3)	0,0206(3)	0,0157(3)	−0,0004(5)	0,0090(2)	−0,0001(5)
S1	0,0132(5)	0,0231(7)	0,0176(5)	0,0022(14)	0,0083(4)	−0,0014(15)
S2	0,0148(5)	0,0185(6)	0,0180(5)	−0,0020(14)	0,0051(4)	0,0017(16)
O1	0,0194(17)	**0,088(3)**	0,0255(19)	−0,004(6)	**0,0169(16)**	−0,003(6)
O2	0,034(4)	0,023(4)	0,026(4)	0,003(3)	0,012(3)	−0,001(4)
O3	0,027(4)	0,020(4)	0,034(4)	−0,006(3)	0,010(3)	−0,010(3)
O4	0,028(4)	0,037(5)	0,031(4)	−0,004(4)	0,0010(3)	0,011(4)
O5	0,0224(17)	**0,040(2)**	0,0220(17)	−0,001(5)	0,0085(14)	−0,002(5)
O6	0,031(4)	0,022(4)	0,034(4)	0,009(3)	0,006(4)	−0,005(4)
O7	**0,070(3)**	**0,039(3)**	0,024 (2)	−0,001(6)	**0,021(2)**	−0,010(7)
C1	0,018(2)	0,027(3)	0,030(2)	−0,005(6)	0,0043(19)	0,010(7)
C2	0,016(2)	0,032(3)	0,031(3)	0,010(6)	0,001(2)	−0,005(7)
Sr1	0,0172(3)	0,0178(3)	0,0144(3)	0,000	0,0063(2)	0,000
S1	0,0141(5)	0,0200(5)	0,0165(5)	0,000	0,0057(4)	0,000
S2	0,0157(5)	0,0161(5)	0,0169(5)	0,000	0,0028(4)	0,000
O1	0,0197(16)	**0,081(3)**	0,0251(17)	0,000	**0,0122(14)**	0,000
O2	0,0320(11)	0,0188(12)	0,0277(11)	−0,0042(10)	0,0079(9)	−0,0041(9)
O3	0,0288(11)	0,0273(13)	0,0298(11)	−0,0068(11)	0,0035(9)	0,0078(1)
O4	0,0243(16)	**0,0359(19)**	0,0201(16)	0,000	0,0064(13)	0,000
O5	**0,070(3)**	**0,039(2)**	0,0229(18)	0,000	**0,019(2)**	0,000
C1	0,019(2)	0,024(2)	0,029(2)	0,000	0,0033(18)	0,000
C2	0,017(2)	0,027(2)	0,028(2)	0,000	−0,0020(18)	0,000

3. Die Zuverlässigkeitsfaktoren (*R*-Werte) sind für das Strukturmodell in der Raumgruppe $P2_1$ etwas schlechter [R_1 = 0,0351, wR_2 = 0,0934; $P2_1/m$: R_1 = 0,0245, wR_2 = 0,0627 (jeweils über alle Daten)]. Des Weiteren sind die Standardabweichungen für Bindungen, an denen die Atompaare O2/O3 und O4/O6 (jeweils translationssymmetrisch in $P2_1/m$) beteiligt sind, deutlich höher. Dies beruht in erster Linie auf der niedrigeren Datenredundanz, könnte aber auch auf ein übersehenes Symmetrieelement hindeuten. Die S−O-Bindungslängen zeigen keine gravierende, aber dennoch eine leichte Asymmetrie (Tabelle 8). Dieses Indiz spricht für die Raumgruppe $P2_1/m$,

da die Verfeinerung einer zentrosymmetrischen Struktur in einer azentrischen Raumgruppe für gewöhnlich in schlechteren geometrischen Parametern resultiert.

Tabelle 8: Ausgewählte Atom-Abstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **2**; links: Strukturverfeinerung in $P2_1$, rechts: Strukturverfeinerung in $P2_1/m$.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
S1−O1	1,460(3)	S1−O1	1,455(3)
S1−O2	1,467(8)	S1−O2	1,454(2)
S1−O3	1,442(8)	S1−C1	1,749(4)
S1−C1	1,748(5)	S2−O3	1,453(2)
S2−O4	1,453(9)	S2−O4	1,455(3)
S2−O5	1,454(3)	S1−C2	1,761(4)
S2−O6	1,455(9)		
S2−C2	1,760(5)		

Unter kritischer Berücksichtigung dieser Aspekte scheint die Raumgruppe $P2_1$ dennoch die angemessenere Wahl zu sein, wobei eine Verzwillingung in einer triklinen Raumgruppe nicht ausgeschlossen werden kann. Entsprechende Lösungsansätze in den Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ einschließlich einer Zwillingsverfeinerung in letzterer führten allerdings zu keinen befriedigenden Ergebnissen, sodass sie in letzter Instanz verworfen wurden.

Das Koordinationspolyeder des Sr^{2+}-Kations im Festkörper von **2** kann als leicht verzerrtes, einfach verkapptes trigonales Prisma beschrieben werden, das durch ein Wassermolekül und sechs einfach koordinierende Methansulfonat-Anionen gebildet wird (Tabelle 9 und Abbildung 9).

Tabelle 9: Ausgewählte Winkel [°] des Sr^{2+}-Koordinationspolyeders aus der Festkörperstruktur von **2**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
$O1^{ii}$−Sr1−$O2^{i}$	122,2(4)	$O2^{i}$−Sr1−O7	74,3(3)
$O1^{ii}$−Sr1−O3	121,8(4)	O3−Sr1−$O5^{ii}$	74,8(3)
$O1^{ii}$−Sr1−O4	83,2(3)	O3−S1−O7	74,7(3)
$O1^{ii}$−Sr1−O5	70,85(11)	O4−S1−$O5^{ii}$	128,2(3)
$O1^{ii}$−Sr1−$O6^{i}$	83,2(3)	$O6^{i}$−S1−O7	78,1(3)
$O2^{i}$−Sr1−$O5^{ii}$	74,8(3)		

Symmetrie-Codierung: (i) $x, y - 1, z$; (ii) $-x + 1, y - 0{,}5, -z + 2$.

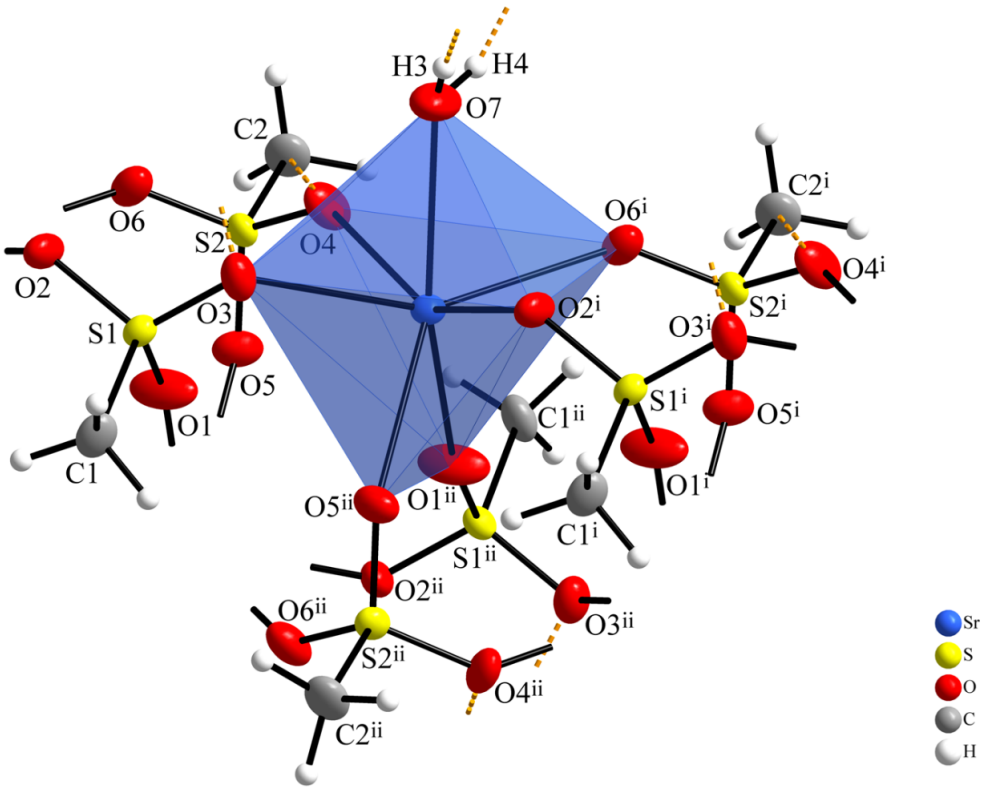

Abbildung 9: Koordinationsumgebung des zentralen Strontium-Kations aus **2**. Symmetrie-Codierung ausgewählter Atome: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, y-0{,}5, -z+2$.

Die Sr−O-Abstände variieren zwischen 2,496(3) und 2,618(3) Å und sind damit deutlich kürzer als die S−O-Bindungen in vergleichbaren Salzen wie Strontiumsulfat [2,523(2)-3,260(1) Å; Ø = 2,827 Å][173] oder Strontiumthiosulfat-pentahydrat [2,568(3)-2,840(3) Å; Ø = 2,668 Å][174]. Die Bindungsordnungssumme für Sr^{2+} beläuft sich auf 2,09 (Tabelle 10).

Tabelle 10: Ausgewählte Sr−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Sr^{2+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]
Sr1−O1^{ii}	2,496(3)	0,36
Sr1−O7	2,564(4)	0,30
Sr1−O6^{i}	2,569(9)	0,30
Sr1−O2^{i}	2,571(9)	0,29
Sr1−O4	2,573(9)	0,29
Sr1−O3	2,573(8)	0,29
Sr1−O5^{ii}	2,618(3)	0,26
	Ø = 2,567	∑ = 2,09

[a] Mit r_0 = 2,118(6) Å und b = 0,37.[140] Symmetrie-Codierung: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, y-0{,}5, -z+2$.

Auf der Ebene quasimolekularer Baueinheiten betrachtet, ist der Festkörper aus käfigähnlichen, schaufelradförmigen Fragmenten aufgebaut: Zwei $Sr(H_2O)^{2+}$-Kationen werden durch vier Sulfonatgruppen über ein k*O*:k*O*'-Verknüpfungsmuster miteinander verbunden.

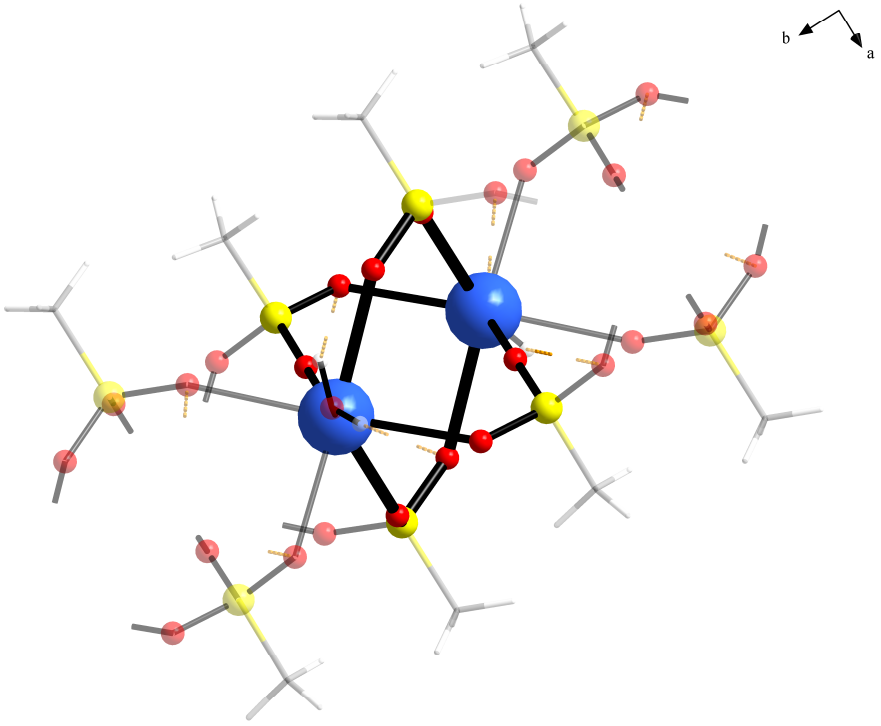

Abbildung 10: Die grundlegende, schaufelradförmige Baueinheit von **2**.

Entlang der kristallografischen *b*-Achse erfolgt die Assoziierung dieser Dimere über weitere Sr−O-Kontakte zu infiniten, zickzackförmigen Ketten. Das Anion verknüpft dabei gemäß einem 1κ*O*:2κ*O*':3κ*O*''-Muster. In *c*-Richtung werden die so gebildeten Stränge durch schwache O−H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Liganden und den Anionen zu Schichten verbunden.

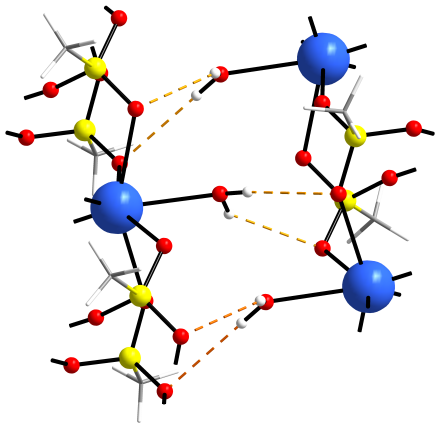

Abbildung 11: Kettenverknüpfung durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 11: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **2** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O7−H3···O4^{iii}	0,84(3)	2,67(7)	3,443(12)	154(12)
O7−H4···O3^{iii}	0,82(3)	2,76(11)	3,113(10)	108(9)

Symmetrie-Codierung: (iii) $-x+1, y-0{,}5, -z+1$.

Analog zu **1** erfolgt die Verbindung einzelner hydrophiler Schichten durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die zwischen paarweise angeordneten, ineinander verschränkten Methyl-Gruppen vorliegen [$d_{C1\cdots C1}$: 3,55 Å und $d_{C2\cdots C2}$: 3,68 Å]. Unterstützt werden diese Wechselwirkungen durch schwach ausgeprägte C−H···O-Kontakte [$d_{H1B\cdots O5}$: 2,551(4) Å], die aber nur einen verhältnismäßig geringen Bindungsbeitrag liefern.

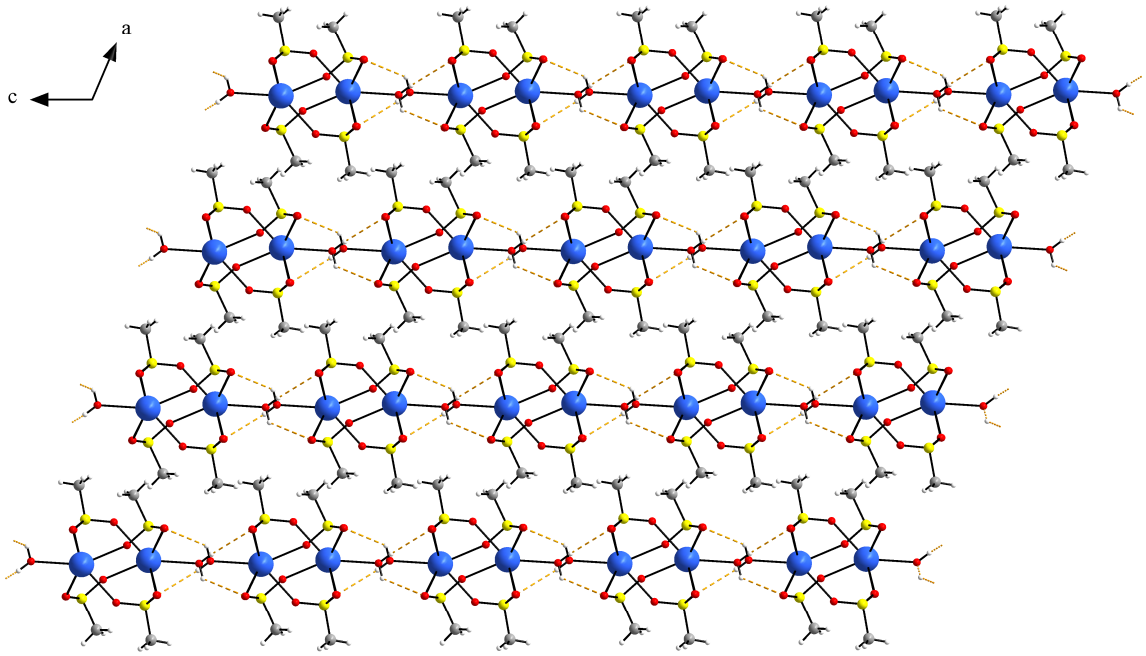

Abbildung 12: Schichtartiger Aufbau des Festkörpers von **2**.

Schwingungsspektroskopie

Sowohl das IR- als auch das Raman-Spektrum weisen eine deutliche Aufspaltung der Bande der C−S-Valenzschwingung auf, deren Differenz 16 cm^{-1} (IR) bzw. 17 cm^{-1} (Raman) beträgt (Abbildung 13). Alle vier Banden besitzen im Vergleich zu den Banden anderer Schwingungen eine geringere Intensität, als sie bei Metallmethansulfonaten im Allgemeinen beobachtet wird.[159] Eine der beiden Banden der C−S-Valenzschwingung ist in beiden Spektren jeweils geringer ausgeprägt (IR: 75 % der intensiveren Bande, Raman: 50 %). Eine derartige Aufspaltung wird für Methansulfonate sehr selten beobachtet und kann auf die unter 3.1.1 genannten Gründe zurückgeführt werden.

Das IR-Spektrum dokumentiert durch die Anwesenheit von O–H-Streckschwingungen bei 3595, 3585 und 3545 cm^{-1} sowie der OH_2-Deformationsschwingung bei 1640 cm^{-1} eindeutig den Hydrat-Charakter von **2**. Darüber hinaus liegen keine Besonderheiten vor.

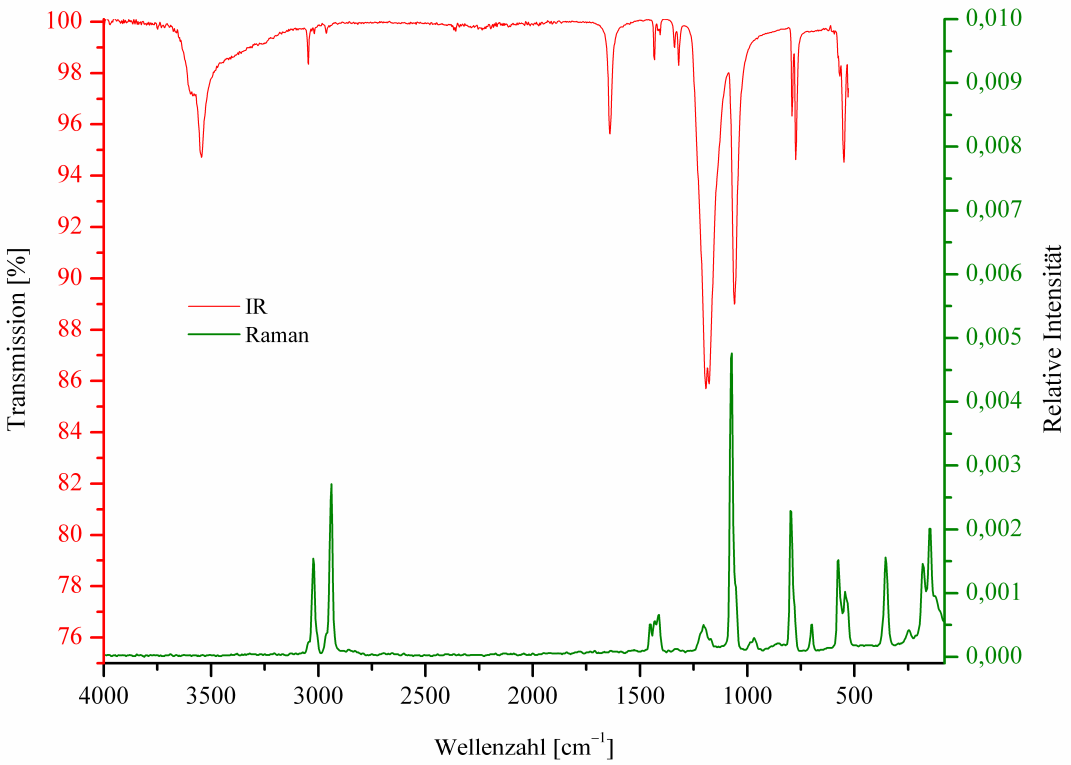

Abbildung 13: IR- und Raman-Spektrum von **2**.

DTA/TG

Die Dehydratisierung von **2** beginnt bei 145 °C und verläuft über ein gravimetrisch nicht näher bestimmbares, intermediäres Produkt, das sein verbliebenes Hydratwasser zwischen 198 °C und 206 °C vollständig verliert. Das resultierende Anhydrat zersetzt sich ab 422 °C in einem mehrstufigen Prozess zu einem weißen Feststoff, der gravimetrisch als Strontium-carbonat identifiziert wird.

Vergleichende Betrachtungen der Erdalkalimetallmethansulfonate erfolgen am Ende von Kapitel 3.1.4.

Tabelle 12: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **2**.

Verbindung	**$[Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$**
Empirische Formel	$C_2H_8O_7S_2Sr$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	295,84
Kristallfarbe und -gestalt	Farbloses Stäbchen
Kristallabmessungen [mm]	0,60 · 0,50 · 0,48
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Gitterparameter [Å, °]	a = 8,6204(6) α = 90
	b = 6,0665(2) β = 113,101(5)
	c = 9,0885(7) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	437,18(5)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	2,247
Messtemperatur [°C]	20
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	6,642
Absorptionskorrektur-Methode	Numerisch
	T_{min} = 0,2045, T_{max} = 0,3942
F(000)	292
Messbereich θ [°]	2,44 bis 24,99
Indexgrenzen	$-10 \le h \le 9$
	$0 \le k \le 7$
	$0 \le l \le 10$
Gemessene Reflexe	1367
Unabhängige Reflexe	1367
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1345
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	1367 / 4 / 120
Max. *shift*/*s. u.*	0,000
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0347, wR_2 = 0,0930
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0351, wR_2 = 0,0934
GooF[c]	1,008
Wichtungsschema	a = 0,0720, b = 1,2000
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,968; −0,616
Vollständigkeit [%]	100,0

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.1.3 Bariummethansulfonat $Ba(CH_3SO_3)_2$

Synthese und Kristallstruktur

Wasserfreies Bariummethansulfonat, $Ba(CH_3SO_3)_2$ (**3**), lässt sich aus einer wässrigen Lösung von Bariumcarbonat und einem Überschuss MSA gewinnen.

$$BaCO_3 + 2\,CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O,\ MSA} Ba(CH_3SO_3)_2 + CO_2 + H_2O \qquad (9)$$

Innerhalb weniger Tage kristallisiert **3** in Form dreieckiger, farbloser Plättchen aus der Lösung aus. Die Kristalle zeigen an Luft keine hygroskopischen Eigenschaften und sind über mehrere Monate hinweg stabil. Dies ist bemerkenswert, da aus einem stöchiometrischen Verhältnis von Bariumcarbonat und MSA das bei Raumtemperatur stabile Bariummethansulfonat-sesquihydrat erhalten wird (s. 3.2.3). Ein Erklärungsansatz zur thermodynamischen Stabilität von **3** wird am Ende von Kapitel 3.2.3 vorgestellt.

3 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ mit $a = 6{,}2657(6)$ Å, $b = 16{,}5220(16)$ Å, $c = 7{,}5009(7)$ Å und $Z = 4$ (Tabelle 16). Die Gitterparameter befinden sich in guter Übereinstimmung mit denjenigen, die von Garaud *et al.*[175] aus röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen erhalten worden sind. In der Festkörperstruktur von **3** wird das Barium-Kation von sieben Methansulfonat-Anionen umgeben, die das Kation insgesamt achtfach, d. h. hier in Form eines zweifach überkappten, trigonalen Prismas koordinieren.

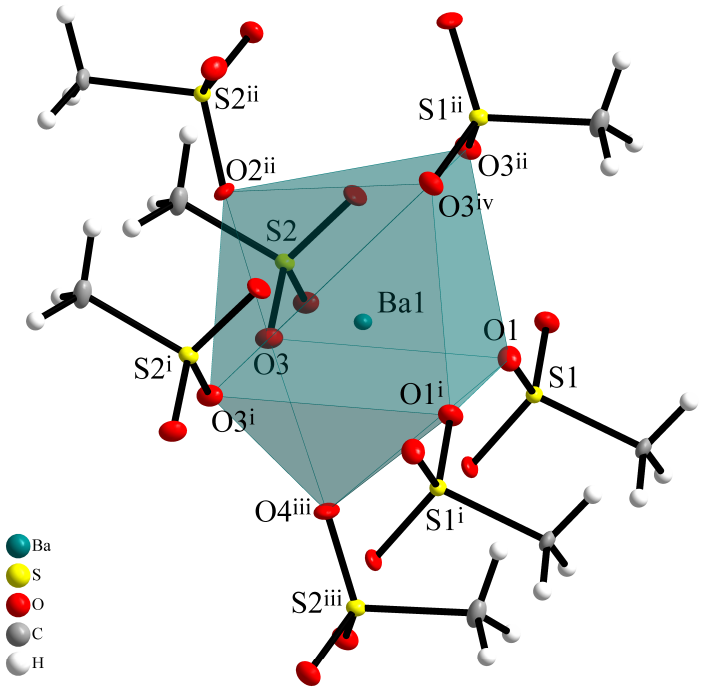

Abbildung 14: Koordinationssphäre des Ba^{2+}-Ions, bestehend aus sieben Anionen. Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, y, z$; (ii) $-x + 0{,}5, -y + 1{,}5, z + 0{,}5$; (iii) $-x + 0{,}5, -y + 1{,}5, z - 0{,}5$; (iv) $x + 0{,}5, -y + 1{,}5, z + 0{,}5$.

Die Ba−O-Bindungslängen liegen zwischen 2,713(3) und 2,927(3) Å und ähneln damit denen aus der Festkörperstruktur des Bariumtrifluormethansulfonats [2,70(1)-2,98(1) Å; Ø = 2,76 Å][169]. Im Vergleich mit Bariumsalzen weiter entfernter Oxosäuren sind sie analog zu **2** deutlich kürzer; vgl. hierzu Bariumthiosulfat-monohydrat [2,810(4)-3,428(4) Å; Ø = 2,94 Å][176] und Bariumsulfat [2,780(3)-3,317(2) Å; Ø = 2,94 Å][173]. Die Bindungsordnungssumme für Ba^{2+} liegt mit 2,09 etwas über dem Idealwert von 2 (Tabelle 13).

Tabelle 13: Ausgewählte Ba−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Ba^{2+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]
Ba1−O1	2,712(2)	0,32
Ba1−O1^{i}	2,712(2)	0,32
Ba1−O2^{ii}	2,722(3)	0,31
Ba1−O3	2,752(2)	0,28
Ba1−O3^{i}	2,752(2)	0,28
Ba1−O4^{iii}	2,853(4)	0,22
Ba1−O3^{iv}	2,930(2)	0,18
Ba1−O3^{ii}	2,930(2)	0,18
	Ø = 2,795	∑ = 2,09

[a] Mit r_0 = 2,285(4) Å und b = 0,37.[140] Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, y, z$; (ii) $-x + 0,5, -y + 1,5, z + 0,5$; (iii) $-x + 0,5, -y + 1,5, z - 0,5$; (iv) $x + 0,5, -y + 1,5, z + 0,5$.

Die Bindungslängen des Methansulfonat-Anions mit dem Atom S2 fallen etwas größer aus als üblich (s. Tabellen 14 und 15).

Tabelle 14: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **3**.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
S1−O1	1,458(3)	S1−C1	1,750(5)	S2−O4	1,459(4)
S1−O2	1,458(3)	S2−O3	1,472(2)	S2−C2	1,765(4)

Tabelle 15: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **3**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O1−Ba1−O1^{i}	89,62(11)	O3−Ba1−O3^{i}	89,14(10)
O1−Ba1−O2^{ii}	133,33(6)	O3−Ba1−O3^{iv}	102,48(4)
O1−Ba1−O3	145,42(7)	O3−Ba1−O4^{iii}	67,02(7)
O1−Ba1−O3^{iv}	105,83(7)	O3^{i}−Ba1−O4^{iv}	142,34(8)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O1^{i}–Ba1–O3^{i}	80,45(7)	O3^{ii}–Ba1–O3^{iv}	48,41(9)
O1^{i}–Ba1–O3^{iv}	72,24(7)	O1–S1–O1^{iv}	113,8(2)
O1^{i}–Ba1–O4^{iii}	78,59(8)	O1–S1–O2	111,82(12)
O2^{ii}–Ba1–O3	71,89(7)	O1–S1–C1	105,95(13)
O2^{ii}–Ba1–O3^{iv}	77,92(8)	O2–S1–C1	106,9(2)

Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, y, z$; (ii) $-x + 0,5, -y + 1,5, z + 0,5$; (iii) $-x + 0,5, -y + 1,5, z - 0,5$; (iv) $x + 0,5, -y + 1,5, z + 0,5$.

Innerhalb der *ac*-Ebene werden die Kationen über Ba–O–Ba- und Ba–O–S–O–Ba-Sequenzen zu einer zweidimensionalen Schicht verknüpft. Die beiden kristallografisch unabhängigen Anionen vernetzen hier gemäß κ*O*:κ*O*':κ*O*'' (S1) und 1κ*O*:2κ*O*':3κ^{2}*O*',*O*'':4κ*O*'' (S2) (Abbildung 15).

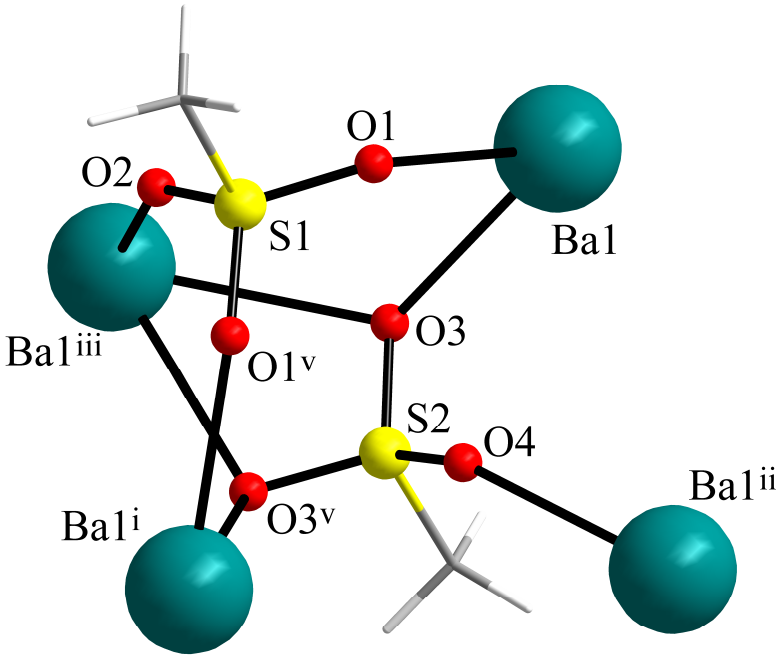

Abbildung 15: Die Koordinationsumgebung der beiden kristallografisch unabhängigen Methansulfonat-Anionen. Methyl-Gruppen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit im Stäbchenmodell dargestellt; desgleichen wurden weitere Bindungspartner der Barium-Atome weggelassen. Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, y, z$; (ii) $-x + 0,5, -y + 1,5, z + 0,5$; (iii) $-x + 0,5, -y + 1,5, z - 0,5$; (v) $-x, y, z$.

Unter ausschließlicher Berücksichtigung der auf diese Weise verbundenen Barium-Atome entsteht eine Raute, die der hydrophilen Schicht ihr charakteristisches Aussehen verleiht (Abbildung 16).

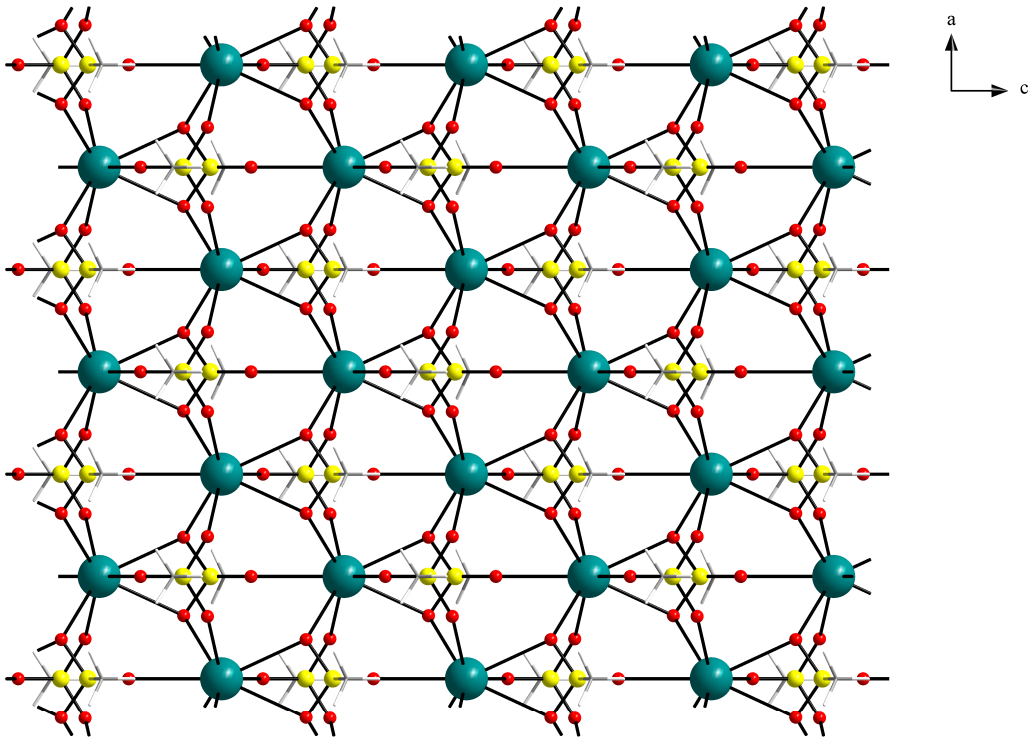

Abbildung 16: Das rautenförmige Grundmotiv zieht sich durch die Festkörperstruktur von **3**. Es besteht aus vier Barium-Atomen und zwei verbrückenden Methansulfonat-Anionen. Methyl-Gruppen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit im Stäbchenmodell dargestellt.

Entlang der kristallografischen *b*-Achse werden die einzelnen hydrophilen Schichten durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden (Abbildung 17). Der C···C-Abstand von 3,60 Å ist etwas kürzer als in den zuvor betrachteten Verbindungen **1** und **2**.

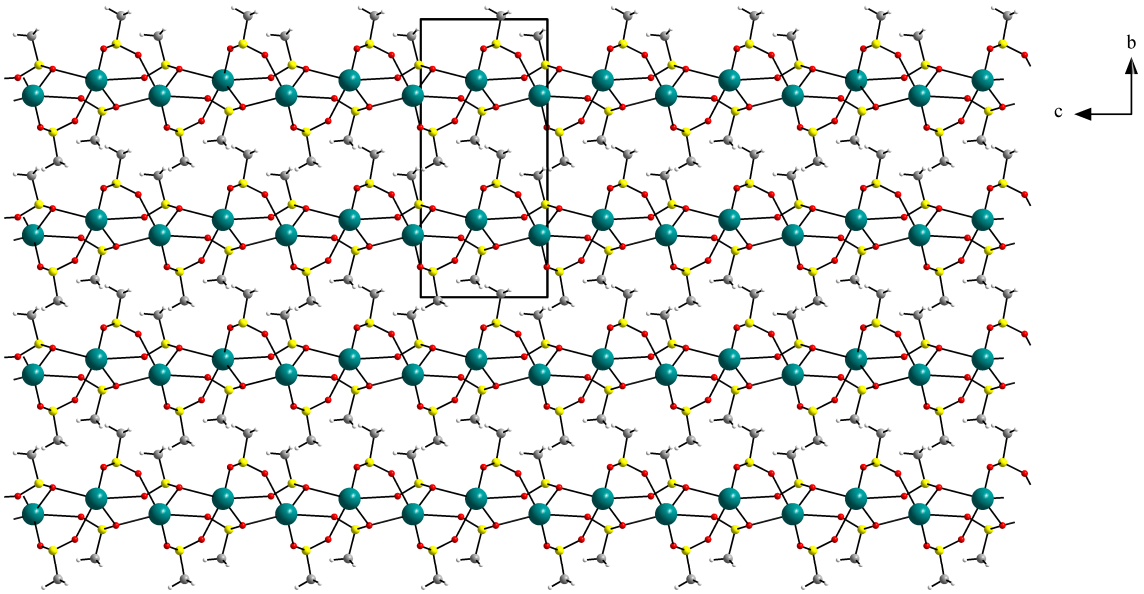

Abbildung 17: Klar strukturierter, organisch-anorganischer Aufbau des Festkörpers von **3**.

Schwingungsspektroskopie

Das IR-Spektrum von **3** zeigt eine klare Aufspaltung der asymmetrischen (1184, 1168 cm^{-1}) und symmetrischen (1060, 1047 cm^{-1}) S−O-Streckschwingungen; auch die C−S-Streckschwingung (775 cm^{-1}) weist eine schwach ausgeprägte Schulterbande bei 786 cm^{-1} auf. Während dieses Phänomen im Raman-Spektrum nur angedeutet wird, ist dort eine Aufspaltung der SO_3-Rocking-Schwingung ersichtlich (366, 344 cm^{-1}).

Eine vergleichende Betrachtung der Schwingungsspektren beider Barium-Verbindungen und die Diskussion der thermischen Untersuchungen erfolgen im Laufe von Kapitel 3.1.4.

Tabelle 16: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **3**.

Verbindung	**$Ba(CH_3SO_3)_2$**
Empirische Formel	$C_2H_6BaO_6S_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	327,53
Kristallfarbe und -gestalt	Farbloses, dreieckiges Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,50 · 0,30 · 0,02
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$
Gitterparameter [Å, °]	a = 6,2657(6) α = 90
	b = 16,5220(16) β = 90
	c = 7,5009(7) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	776,51(13)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	2,802
Messtemperatur [°C]	−150
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	5,633
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,4206, T_{max} = 0,6816
F(000)	616
Messbereich θ [°]	3,48 bis 29,12
Indexgrenzen	$-8 \le h \le 7$
	$-22 \le k \le 22$
	$-10 \le l \le 10$
Gemessene Reflexe	4159
Unabhängige Reflexe	1123
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1123
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	1123 / 1 / 61
Max. *shift*/*s. u.*	0,001
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0199, wR_2 = 0,0512
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0199, wR_2 = 0,0512
GooF[c]	1,018
Wichtungsschema	a = 0,035, b = 2,8363
Flack-Parameter x	–0,02(2)
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	1,233; −1,113
Vollständigkeit [%]	99,8

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.1.4 Bariummethansulfonat-sesquihydrat $[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1,5}]$

Synthese und Kristallstruktur

Bariummethansulfonat-sesquihydrat, $[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{2,5}][Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{0,5}]$ (**4**), kann im Unterschied zu **3** aus einer wässrigen Lösung von Bariumcarbonat und einer stöchiometrischen Menge MSA erhalten werden.

$$BaCO_3 + 2\ CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O} [Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1,5}] + CO_2 + 0{,}5\ H_2O \qquad (10)$$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Parametern $a = 22{,}6619(5)$ Å, $b = 12{,}0413(3)$ Å, $c = 15{,}0111(3)$ Å, $\beta = 108{,}828(2)°$ und $Z = 4$ (Tabelle 20). Sie entspricht damit vermutlich der von Muspratt 1848[3] und Collmann 1868[4] elementaranalytisch identifizierten Substanz. In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **4** liegen vier kristallografisch unabhängige Barium-Atome vor, die im Falle von Ba1 und Ba3 achtfach – näherungsweise quadratisch-antiprismatisch –, im Falle von Ba2 und Ba4 neunfach koordiniert werden (Abbildung 18).

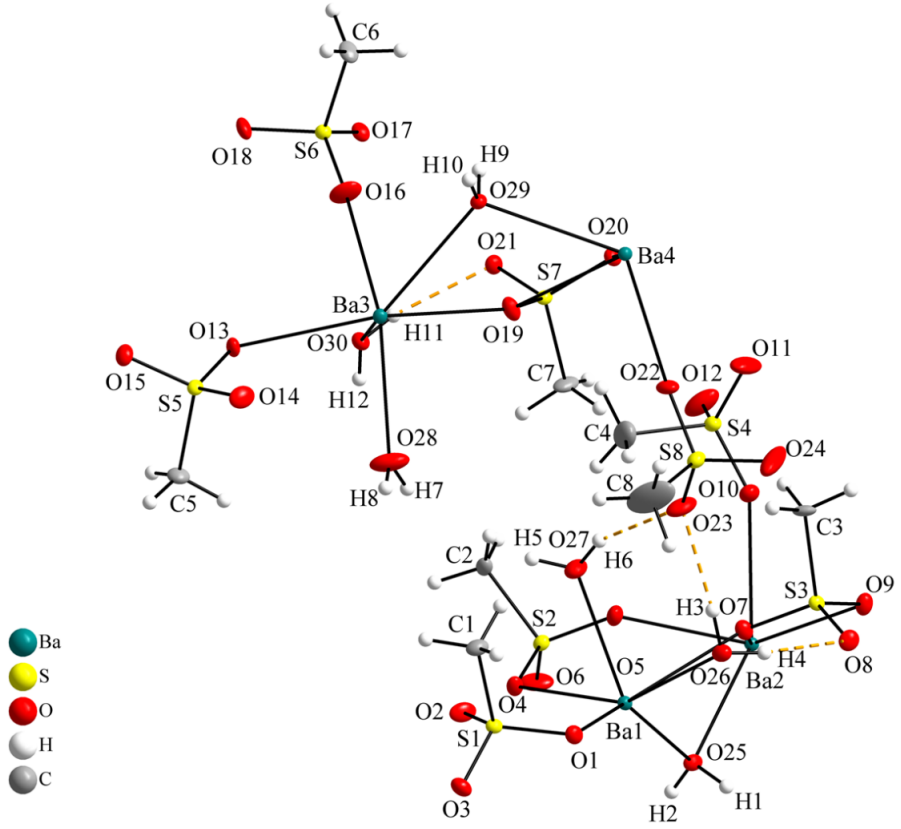

Abbildung 18: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **4**; weiterführende Bindungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ba1 und Ba3 werden jeweils von fünf Methansulfonat-Anionen und drei Wasser-Molekülen umgeben, wobei die Wasser-Moleküle mit O25 bzw. O29 darüber hinaus zu den Barium-Kationen Ba2 und Ba4 verbrücken. Die Koordination von Ba2 und Ba4 erfolgt zusätzlich durch jeweils sieben Methansulfonat-Liganden (Abbildung 19).

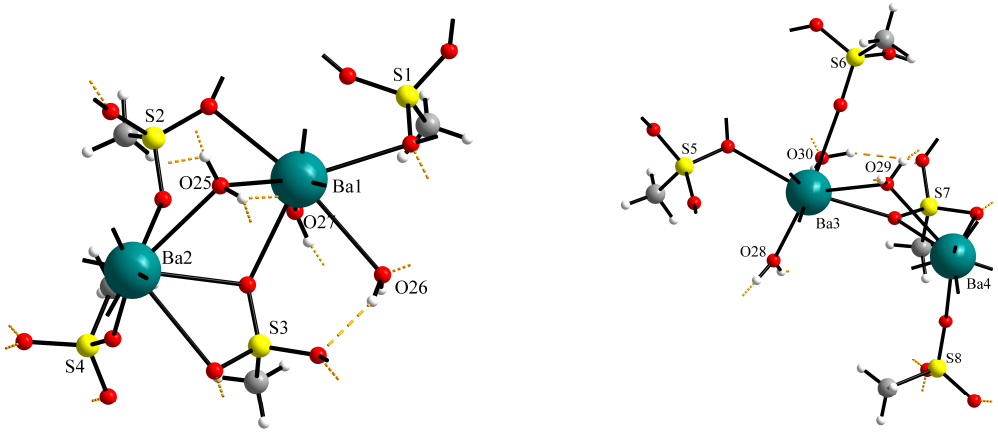

Abbildung 19: Detailliertere Ausführung der gewählten asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **4** einschließlich weiterführender Bindungen.

Betrachtungen der Bindungsordnungssummen für die Ba^{2+}-Ionen führen zu deutlich überhöhten Ergebnissen. Während bei ähnlichen Verbindungen wie Bariumthiosulfat-monohydrat[176] und Bariumsulfat[173] Sauerstoff-Atome mit einer Entfernung größer 3 Å in die Koordinationssphäre miteinbezogen worden sind (s. 3.2.2), wurde hier mit einer Ausnahme darauf verzichtet, da die ideale Summe von 2 bereits vorher überschritten wird (Tabelle 17). Inwiefern diese Einschränkung der Realität gerecht wird, ist diskutabel; so kann andererseits auch für eine Erhöhung der Ligandenanzahl argumentiert werden.

Tabelle 17: Ausgewählte Ba−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die vier kristallografisch unabhängigen Ba^{2+}-Ionen aus **4**. Kursiv gesetzte Tabelleneinträge wurden nicht für die jeweilige Berechnung verwendet. Weitere geometrische Parameter werden im Anhang angeführt.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]	**Atompaar**	**Abstand**	**Valenz**[a]
Ba1−O6^{i}	2,646(4)	0,38	Ba2−O2^{iii}	2,717(4)	0,31
Ba1−O27	2,716(4)	0,31	Ba2−O4^{iii}	2,766(4)	0,27
Ba1−O7	2,753(4)	0,28	Ba2−O10	2,785(4)	0,26
Ba1−O3^{ii}	2,771(4)	0,27	Ba2−O5	2,789(4)	0,26
Ba1−O4	2,791(4)	0,26	Ba2−O8^{iv}	2,844(4)	0,22
Ba1−O1	2,820(4)	0,24	Ba2−O1^{iv}	2,854(4)	0,22
Ba1−O25	2,869(4)	0,21	Ba2−O25	2,869(4)	0,21
Ba1−O26	2,933(4)	0,17	Ba2−O7	2,879(4)	0,20

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]	**Atompaar**	**Abstand**	**Valenz**[a]
Ba1−O5	*3,204(4)*	*0,08*	Ba2−O9	2,986(4)	0,15
Ba1−O2	*3,277(4)*	*0,07*	*Ba2−O3*	*3,169(4)*	*0,09*
	Ø = 2,787	∑ = 2,12		Ø = 2,832	∑ = 2,10
Ba3−O16	2,655(4)	0,37	Ba4−O14^{vii}	2,709(4)	0,32
Ba3−O28	2,703(4)	0,32	Ba4−O22	2,733(4)	0,30
Ba3−O19	2,743(4)	0,29	Ba4−O21^{vi}	2,769(4)	0,27
Ba3−O15	2,790(4)	0,26	Ba4−O17^{vi}	2,788(4)	0,26
Ba3−O13^{v}	2,810(4)	0,24	Ba4−O18^{v}	2,789(4)	0,26
Ba3−O17^{vi}	2,821(4)	0,24	Ba4−O28	2,868(4)	0,21
Ba3−O29	2,879(4)	0,20	Ba4−O19	2,923(4)	0,18
Ba3−O30	3,018(4)	0,14	Ba4−O13^{v}	2,926(4)	0,18
Ba3−O18	*3,158(4)*	*0,09*	Ba4−O20	2,985(4)	0,15
	Ø = 2,802	∑ = 2,06		Ø = 2,833	∑ = 2,13
	$Ø_{Ø}$ = 2,814			$Ø_{∑}$ = 2,10	

[a] Mit r_0 = 2,285(4) Å und b = 0,37.[140] Symmetrie-Codierung: (i) $-x+1, y+0,5, -z+1,5$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y+0,5, z+0,5$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+2, y+0,5, -z+1,5$; (vi) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vii) $x, -y+1,5, z+0,5$.

Die S−O- und S−C-Abstände liegen zwischen 1,443(4) und 1,474(4) bzw. 1,744(7) und 1,752(6) Å und befinden sich damit im Rahmen der Erwartung.

Tabelle 18: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **4**.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
S1−O1	1,474(4)	S3−C3	1,765(5)	S6−O18	1,465(4)
S1−O2	1,457(4)	S4−O10	1,447(4)	S6−C6	1,752(6)
S1−O3	1,456(4)	S4−O11	1,450(5)	S7−O19	1,457(4)
S1−C1	1,757(6)	S4−O12	1,463(5)	S7−O20	1,461(4)
S2−O4	1,464(4)	S4−C4	1,755(6)	S7−O21	1,464(4)
S2−O5	1,458(4)	S5−O13	1,463(4)	S7−C7	1,755(6)
S2−O6	1,443(4)	S5−O14	1,457(4)	S8−O22	1,443(4)
S2−C2	1,754(6)	S5−O15	1,455(4)	S8−O23	1,449(5)
S3−O7	1,460(4)	S5−C5	1,753(5)	S8−O24	1,451(4)
S3−O8	1,461(4)	S6−O16	1,450(4)	S8−C8	1,744(7)
S3−O9	1,458(4)	S6−O17	1,461(4)		

Die SO_3-Gruppen verbinden die Kationen Ba1/2 und Ba3/4 im Falle von S1, S2, S5 und S6 über ein 1κ*O*:2κ*O*:3κ*O*':4κ*O*''-Verknüpfungsmuster und im Falle von S3 und S7 gemäß 1κ*O*:2κ*O*:2κ*O*':3κ*O*'' zu einfachen, zickzackförmigen Strängen parallel zur *bc*-Ebene (Abbildung 20).

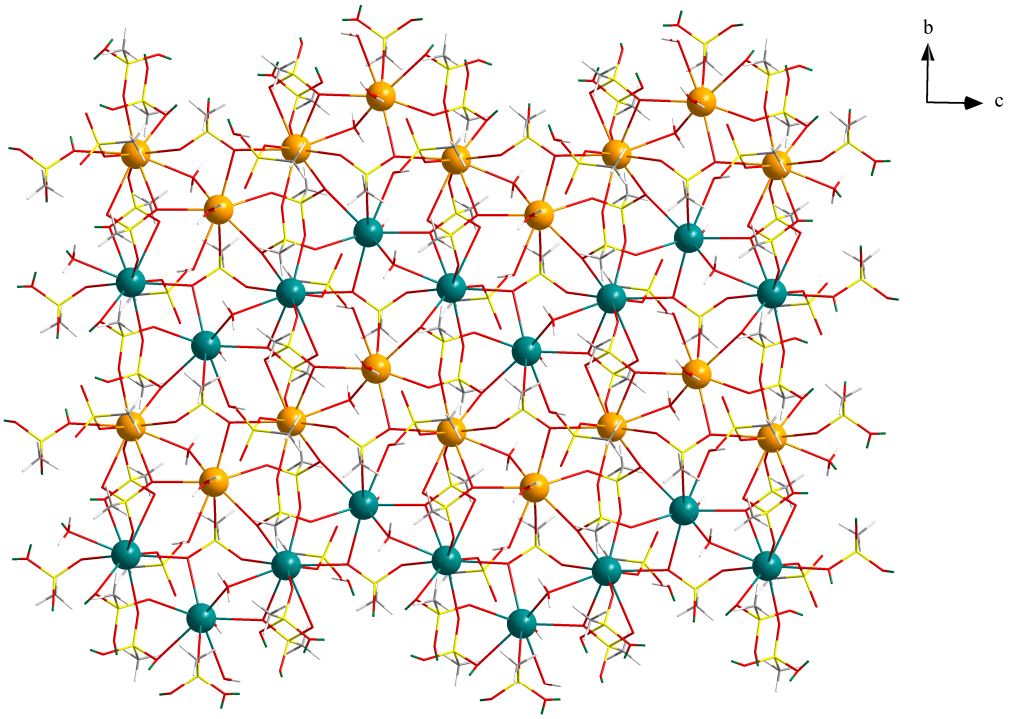

Abbildung 20: Ba1 und Ba2 (blaugrün) sowie Ba3 und Ba4 (orange) sind jeweils Teil einsträngiger, zueinander versetzt stehender Ketten. Daraus resultiert ein quasi-zweidimensionales Netzwerk, das, entlang der *a*-Achse betrachtet, zwei Höhenebenen besitzt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle weiteren Atome im Stäbchenmodell dargestellt und Wasserstoffbrückenbindungen weggelassen.

Die Assoziierung einzelner Schichten erfolgt primär durch die Methansulfonat-Anionen mit den Schwefelatomen S4 und S8 (Abbildung 21). Sie koordinieren jeweils einfach an Ba2 bzw. Ba4 und bilden zu zwei Wasser-Molekülen mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen des Typs −O−H···O−S−O···H−O− aus [$d_{O\cdots H}$: 1,979(17)-2,07(9) Å] (Tabelle 19). Die relevanten Graphensätze lauten $R_2^2(8)$ (H7, H12) für die Verknüpfung durch $S4O_3$, $R_2^1(6)$ (H3, H6) für $S8O_3$ und $R_2^2(20)$ (H6, H12) unter Berücksichtigung beider Anionen. Das Motiv eines schichtverknüpfenden, nahezu senkrecht zu den anderen Anionen ausgerichteten Methansulfonat-Anions findet sich beispielsweise in der Festkörperstruktur des Natriummethansulfonats[163] wieder.

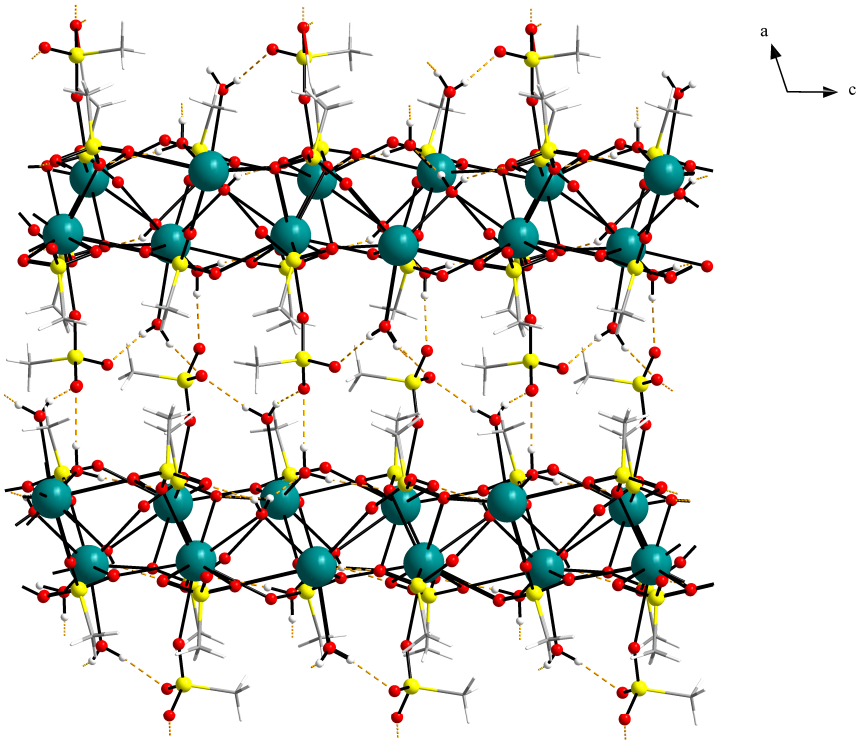

Abbildung 21: Die bei Methansulfonaten häufig zu beobachtende Separierung zwischen organischen und anorganischen Schichten wird in dieser Verbindung durch mittelstarke bis schwache Wasserstoffbrückenbindungen teilweise aufgehoben. Methyl-Gruppen werden im Stäbchenmodell dargestellt.

Tabelle 19: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **4** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O25−H1···O9^{viii}	0,827(10)	2,17(4)	2,893(6)	146(6)
O25−H2···O26^{ix}	0,829(10)	1,98(2)	2,776(5)	161(6)
O26−H3···O23	0,830(10)	1,977(19)	2,791(6)	166(6)
O26−H4···O8	0,831(10)	2,09(3)	2,881(5)	159(6)
O27−H5···O12^{x}	0,831(10)	1,959(15)	2,786(6)	173(8)
O27−H6···O23	0,821(10)	2,04(3)	2,813(6)	156(7)
O28−H7···O12^{x}	0,828(10)	2,06(3)	2,845(7)	157(8)
O28−H8···O24^{xi}	0,829(10)	1,920(17)	2,740(7)	170(6)
O29−H9···O20^{xii}	0,827(10)	2,06(3)	2,848(5)	159(7)
O29−H10···O30^{v}	0,828(10)	1,978(17)	2,791(6)	167(6)
O30−H11···O21	0,832(10)	2,08(2)	2,883(5)	161(6)
O30−H12···O11^{x}	0,832(10)	2,043(13)	2,875(6)	177(6)

Symmetrie-Codierung: (v) $-x + 2, y + 0,5, -z + 1,5$; (viii) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; (ix) $-x + 1, y - 0,5, -z + 1,5$; (x) $x, -y + 0,5, z - 0,5$; (xi) $x, -y + 1,5, z - 0,5$; (xii) $x, -y + 0,5, z - 0,5$.

Ferner liegen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen der $C4H_3$-Gruppe und $C2/5H_3$ [$d_{C\cdots C}$: 3,53 Å / 3,65 Å] sowie zwischen $C8H_3$ und $C3/6H_3$ [$d_{C\cdots C}$: 3,70 Å / 3,64 Å] vor (Abbildung 22). Darüber hinausgehende Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen anderen Methyl-Gruppen sind etwas schwächer ausgeprägt.

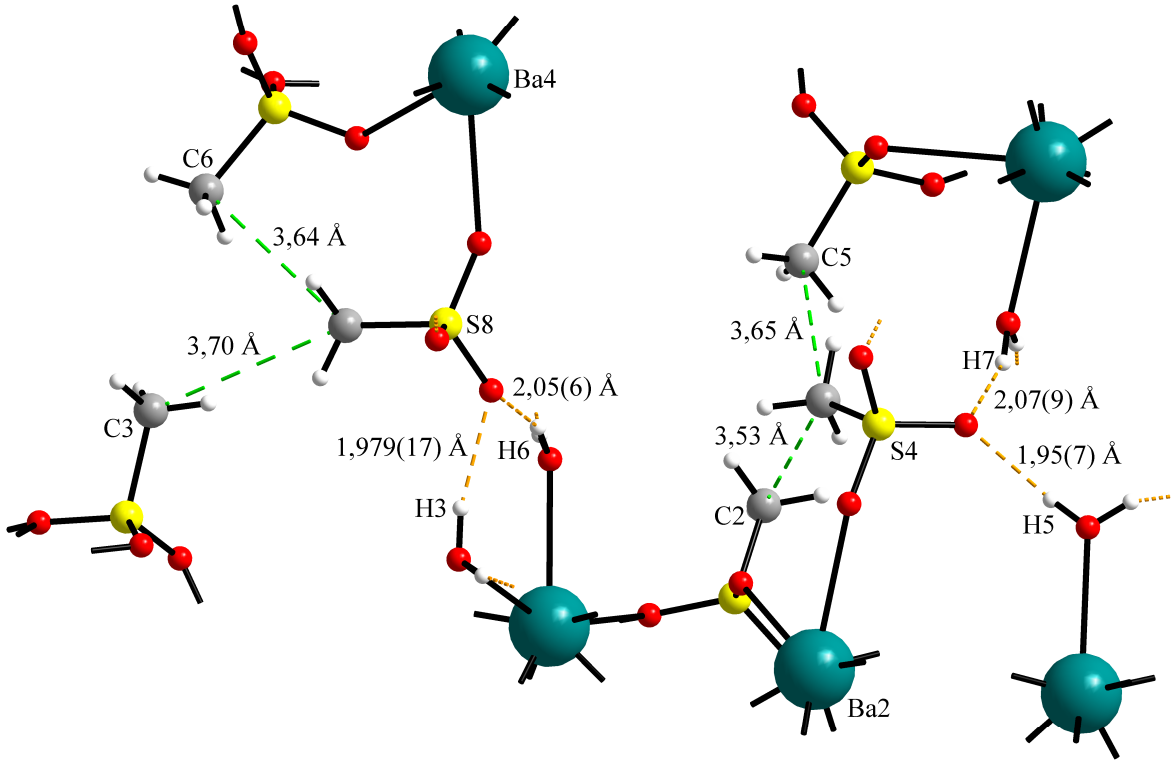

Abbildung 22: Nahansicht der schichtverknüpfenden Wechselwirkungen, die über die Methansulfonat-Anionen mit den Schwefelatomen S4 und S8 verlaufen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur alle beteiligten Atome benannt.

Schwingungsspektroskopie

Bis auf die Banden der O−H-Streckschwingung bei 3465 und 3397 cm^{-1} sowie der dazugehörigen OH_2-Deformationsschwingung bei 1655 und 1634 cm^{-1} weist das IR-Spektrum von **4** eine frappierende Ähnlichkeit zu dem der wasserfreien Verbindung **3** auf (Abbildung 23). Die asymmetrische S−O-Streckschwingung bei 1097 cm^{-1} wurde im Vergleich zu ihrem Pendant aus **3** um 13 cm^{-1} in den kurzwelligeren Bereich verschoben. Die geringen Unterschiede bestätigen das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse, dass die vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen nur mittelstarker bis schwacher Natur sind.

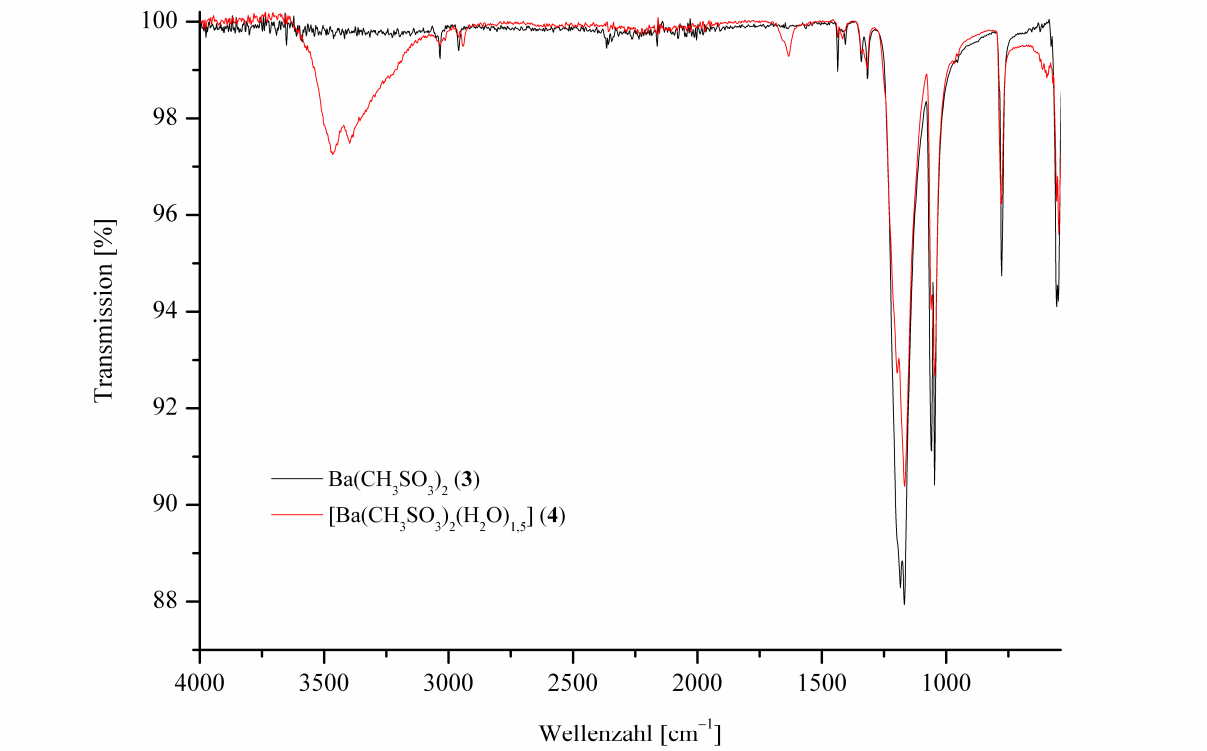

Abbildung 23: IR-Spektren der Verbindungen **3** und **4**.

DTA/TG

Im Gegensatz zum Strontiummethansulfonat-monohydrat wird das Hydratwasser bereits zwischen 104 und 121 °C vollständig abgespalten. Das resultierende Anhydrat zersetzt sich bei 445 °C und hinterlässt analog zu **2** Bariumcarbonat als Endprodukt.

Tabelle 20: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **4**.

Verbindung	**$[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1,5}]$**
Empirische Formel	$C_2H_9BaO_{7,5}S_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	354,55
Kristallfarbe und -gestalt	Farbloses, rautenförmiges Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,53 · 0,25 · 0,01
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å, °]	a = 22,6967(5) α = 90
	b = 12,0530(2) β = 108,8530(12)
	c = 15,02350(16) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	3889,39(11)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	2,422
Messtemperatur [°C]	20
Messgerät	Xcalibur E (Oxford Diffraction)
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	4,511
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,279, T_{max} = 0,939
F(000)	2704
Messbereich θ [°]	2,84 bis 25,00
Indexgrenzen	$-26 \le h \le 26$
	$-14 \le k \le 14$
	$-17 \le l \le 17$
Gemessene Reflexe	43728
Unabhängige Reflexe	6836 [R_{int} = 0,0418]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6362
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	6836 / 18 / 508
Max. *shift*/*s. u.*	0,002
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0268, wR_2 = 0,0565
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0307, wR_2 = 0,0600
GooF[c]	1,176
Wichtungsschema	a = 0,0035, b = 30,6952
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,969; −0,754
Vollständigkeit [%]	99,9

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

Vergleichende Betrachtungen

Neben dem bereits bekannten Magnesiummethansulfonat-dodecahydrat[177] und dem wasserfreien Calciummethansulfonat[87, 178] vervollständigen die hier charakterisierten Verbindungen die Gruppe der Erdalkalimetallmethansulfonate. Die Komplexbildungstendenz des zweiwertigen Calciums, Strontiums und Bariums ist generell zunehmend schwächer ausgeprägt als die des Magnesiums, sodass letzteres deutlich stabilere Komplexe mit dem einzähnigen Liganden Wasser eingeht. Analog zu den Alkalimetallsalzen nimmt der Hydratisierungsgrad der Erdalkalimetallverbindungen deswegen für gewöhnlich ab; vgl. z. B. (Mg, Ca, Sr)$Cl_2 \cdot 6\ H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$ oder $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ und (Sr, Ba)SO_4. Im Gegensatz dazu können schwerere Erdalkalimetalle sehr stabile Chelat-Komplexe mit mehrzähnigen Liganden ausbilden. Sterische Faktoren nehmen derart stark an Einfluss zu, dass die Komplexstabilität sogar mit zunehmender Kationengröße wächst.[37]

Die Tatsache, dass Calciummethansulfonat ausschließlich ein Anhydrat ausbildet, ist etwas ungewöhnlich. Im Gegensatz dazu zeigen die anderen bekannten Erdalkalimetallmethansulfonate ähnliche Tendenzen, wie sie bereits für Salze dieser Gruppe beobachtet worden sind. Bariummethansulfonat-sesquihydrat ist zwar vermutlich aufgrund von Packungseffekten etwas stärker hydratisiert als das Strontiummethansulfonat-monohydrat, gibt sein Hydratwasser aber erwartungsgemäß bereitwilliger ab. Unterstrichen wird dies durch die hohe thermodynamische Stabilität des wasserfreien Bariummethansulfonats, die auf eine niedrige Hydratationsenthalpie schließen lässt.

Laut Wang *et al.*[81] zersetzt sich wasserfreies Magnesiummethansulfonat an Luft bei 476 °C (Zersetzungsprodukte: $MgSO_4$ und MgO), Calciummethansulfonat bei 474 °C ($CaSO_4$ und CaO), Strontiummethansulfonat bei 486 °C ($SrSO_4$) und Bariummethansulfonat bei 436 °C ($BaSO_4$).[81] Abweichend davon haben eigene thermische Untersuchungen an Magnesiummethansulfonat in Stickstoff eine Zersetzungstemperatur von etwa 447 °C ergeben (Zersetzungsprodukt: MgO). Dieser Befund steht im Einklang mit einer Bestimmung von Charbonnier, die in Helium vorgenommen wurde und die Zersetzungstemperatur zu 450 °C ermittelt hat.[177] Die Thermolysetemperatur des Calciummethansulfonats wurde mit 468 °C grob bestätigt. Für Strontiummethansulfonat wurde wiederholt eine deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur von 422 °C erhalten, für Bariummethansulfonat 445 °C. Mit Ausnahmen lassen sich die Unterschiede primär mit der hohen Aufheizrate von 20 °C·min^{-1} erklären, die in den Untersuchungen von Wang *et al*. gewählt wurde. Die selbst angelegte Aufheizrate von 5 °C·min^{-1} scheint zuverlässiger, wobei die Diskrepanz dennoch beachtlich

ist. Grundsätzlich sollten für eine Zersetzung an Luft niedrigere Zersetzungstemperaturen erhalten werden. Ungewöhnlich sind die niedrigen Zersetzungstemperaturen der wasserfreien Strontium- und Bariumverbindung, da die Stabilität von Erdalkalimetallsalzen mit sterisch anspruchsvollen Anionen mit wachsender Ordnungszahl in der Regel zunimmt. Die Entwicklung der Bindungsverhältnisse innerhalb der Gruppe verläuft dagegen wie erwartet: Die durchschnittlichen M−O-Bindungslängen belaufen sich beim Magnesium-methansulfonat-dodecahydrat auf 2,0517(4) Å, beim Calciummethansulfonat auf 2,309 Å[87], bei **2** auf 2,568 Å, bei **3** auf 2,795 Å und bei **4** auf 2,799 Å. Unter Berücksichtigung der Ionenradien – 0,86 für Mg^{2+} (KZ = 6), 1,14 Å für Ca^{2+} (KZ = 6), 1,35 Å für Sr^{2+} (KZ = 7) und 1,56 Å für Ba^{2+} (KZ = 8) –[37] liegt die Zunahme der Atomabstände im Rahmen der Erwartung. Die hohe Bindungsordnungssumme von 2,38 für das oktaedrisch koordinierte Ca^{2+}-Ion ist hauptsächlich auf die Messtemperatur und die Datenqualität der Einkristall-strukturbestimmung zurückzuführen.

Die thermische Stabilität des Calciummethansulfonats beruht höchstwahrscheinlich auf dem netzwerkartigen Aufbau des Festkörpers, der im Gegensatz zu allen anderen bekannten Erdalkalimetallmethansulfonaten keine hydrophoben, nur durch Van-der-Waals-Kräfte assoziierte Schichten aufweist. Eine genauere Untersuchung fördert darüber hinaus insgesamt acht mögliche C−H···O-Kontakte zu Tage; einige davon liegen mit H···O-Abständen um 2,3, 2,4 und 2,5 Å deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von 2,72 Å für Sauerstoff (1,52 Å) und Wasserstoff (1,20 Å)[37]. Zusammen mit den ebenfalls vorliegenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen tragen sie einen kleinen Teil zur Stabilisierung des Festkörpers bei.

3.1.5 Aluminium(III)-methansulfonat-hexahydrat $[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$

Synthese und Kristallstruktur

Hexaaquaaluminium(III)-methansulfonat, $[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$ (**5**), kann durch die Fällungsreaktion von hydratisiertem Aluminium(III)-sulfat und Bariummethansulfonat in wässriger Lösung erhalten werden.

$$Al_2(SO_4)_3 + 3\ Ba(CH_3SO_3)_2 \xrightarrow{H_2O} 2\ [Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3 + 3\ BaSO_4 \qquad (11)$$

Das Auflösen frisch gefällten Aluminium(III)-hydroxids in MSA funktioniert grundsätzlich auch, führt aber nicht zu einem ähnlich reinen Produkt. Es bleiben – bei Verwendung von Natriumhydroxid zum Fällen und einer stöchiometrischen Menge MSA – sowohl Na^+-Ionen als auch hydrolysierte, kationische Aluminium-Spezies zurück.

Nach Entfernung des ausgefallenen Bariumsulfats bilden sich nach einigen Tagen farblose, dünne, hygroskopische Plättchen im Filtrat. Des Weiteren entstehen halbkugelförmige Aggregate farbloser, feiner Nadeln, deren Zusammensetzung noch ungeklärt ist. Es ließen sich bis jetzt keine größeren Exemplare zur Einkristallstrukturbestimmung züchten oder ausreichende Mengen zur Elementaranalyse separieren. In der Literatur wird die Hydratisierung des Aluminium(III)-methansulfonats teilweise zu vier Wasser-Molekülen bestimmt.[96] Unabhängig davon kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Salz mit einem abweichenden Solvatisierungsgrad oder auch einem Hydroxidoaluminium-Kation auskristallisiert.

5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit a = 16,4667(9) Å, b = 6,4239(4) Å, c = 17,4295(8) Å, β = 117,035(5)° und Z = 4 (Tabelle 25). Die folgende Kristallstrukturbeschreibung von **5** einschließlich aller dazugehörigen Bilder wurde bereits veröffentlicht[179] und wird im Folgenden sinngemäß übersetzt.

„Abbildung 24 zeigt die gewählte asymmetrische Einheit von **5**, die aus einem Hexaaquaaluminium-Kation und drei Methansulfonat-Anionen in allgemeiner Lage besteht.

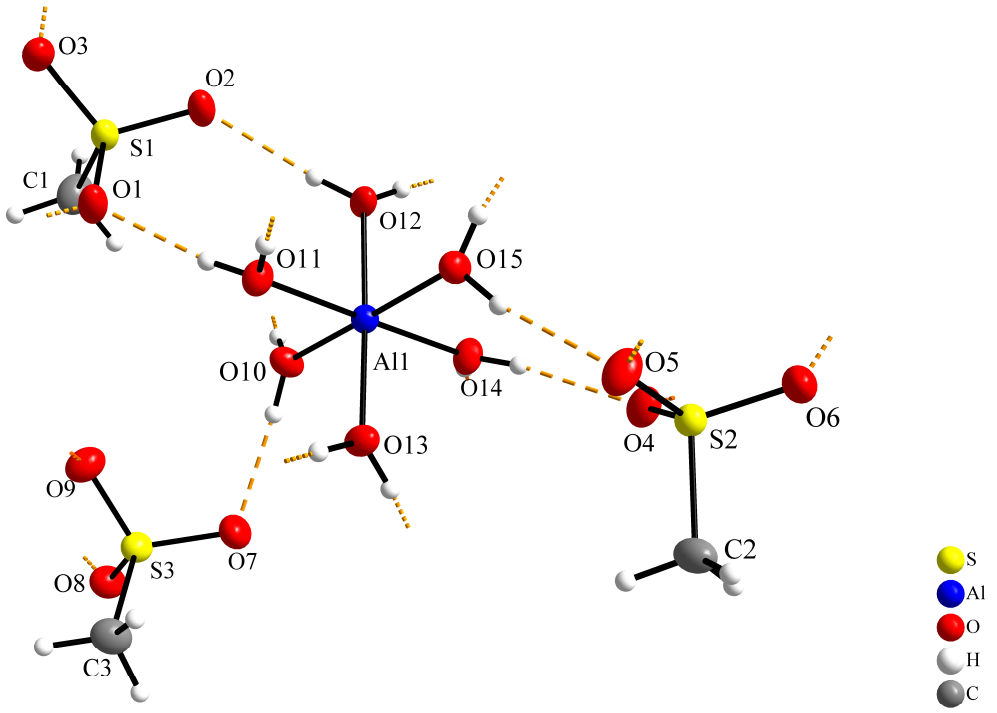

Abbildung 24: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **5** unter Benennung aller Nicht-Wasserstoff-Atome.

Die Al−O-Abstände liegen im Bereich 1,851(2)-1,895(2) Å, [wodurch sich eine Bindungsordnungssumme von 3,00 ergibt (Tabelle 21)].“

Tabelle 21: Ausgewählte Al−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Al^{3+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]
Al1−O10	1,851(2)	0,54
Al1−O11	1,8868(19)	0,51
Al1−O12	1,8830(18)	0,49
Al1−O13	1,8853(18)	0,49
Al1−O14	1,8740(19)	0,49
Al1−O15	1,895(2)	0,48
	Ø = 1,879	∑ = 3,00

[a] Mit r_0 = 1,620 Å und b = 0,37.[180]

„Die geometrischen Parameter des Hexaaquaaluminium-Kations stimmen gut mit den Ergebnissen aus röntgen- und neutronendiffraktometrischen Untersuchungen an Hexahydraten des Aluminium(III)-chlorids[181], -hydroxymethansulfonats[182] und -nitrats[183] überein [Tabelle 22].“

Tabelle 22: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **5**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O10−Al1−O11	92,23(9)	O2−S1−O3	113,79(10)
O10−Al1−O12	89,49(9)	O1−S1−C1	105,26(13)
O10−Al1−O13	92,26(9)	O2−S1−C1	108,04(13)
O10−Al1−O14	91,63(9)	O3−S1−C1	107,47(13)
O10−Al1−O15	178,99(10)	O4−S2−O5	110,13(11)
O11−Al1−O12	89,27(8)	O4−S2−O6	112,60(12)
O11−Al1−O13	86,71(8)	O5−S2−O6	113,21(12)
O11−Al1−O14	175,87(11)	O4−S2−C2	107,55(13)
O11−Al1−O15	87,96(9)	O5−S2−C2	106,32(12)
O12−Al1−O13	175,67(9)	O6−S2−C2	106,61(12)
O12−Al1−O14	92,21(9)	O7−S3−O8	112,15(11)
O12−Al1−O15	89,52(9)	O7−S3−O9	112,23(11)
O13−Al1−O14	91,69(9)	O8−S3−O9	112,33(11)
O13−Al1−O15	88,75(9)	O7−S3−C3	106,08(13)
O14−Al1−O15	88,20(9)	O8−S3−C3	107,04(12)
O1−S1−O2	110,99(11)	O9−S3−C3	106,50(12)
O1−S1−O3	110,83(11)		

Auch die Bindungslängen und -winkel des Anions zeigen keine Abweichungen von den Erwartungswerten (Tabelle 23).

Tabelle 23: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **5**.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
S1−O1	1,4737(18)	S2−O4	1,459(2)	S3−O7	1,4599(18)
S1−O2	1,4535(17)	S2−O5	1,4737(18)	S3−O8	1,4539(19)
S1−O3	1,4530(18)	S2−O6	1,4413(19)	S3−O9	1,4623(18)
S1−C1	1,741(3)	S2−C2	1,756(3)	S3−C3	1,762(3)

„Alle drei Sauerstoff-Atome der Anionen sind in mindestens einer O−H···O-Wasserstoffbrückenbindung zu einem Wasser-Liganden involviert; jedes Wasser-Molekül in jeweils zwei derartigen Bindungen. Das Hexaaquaaluminium-Kation wird insgesamt von zehn [wasserstoffbrückengebundenen] Methansulfonat-Anionen umgeben [Abbildung 25].

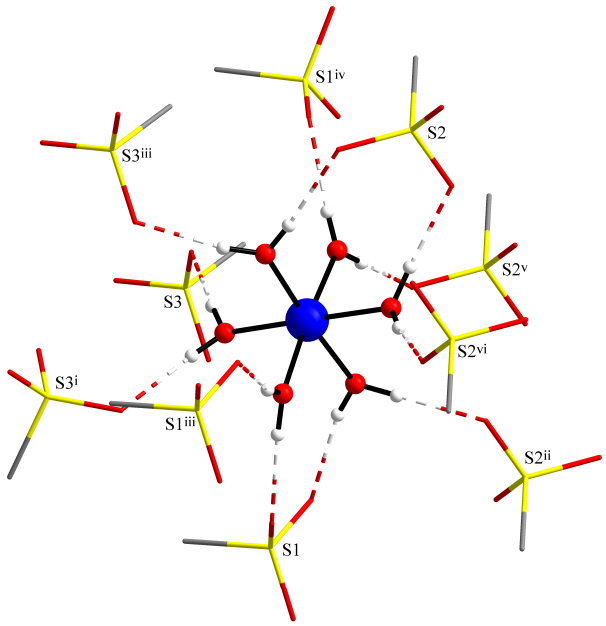

Abbildung 25: Das Hexaaquaaluminium-Kation mit seiner stark asymmetrischen Koordinationsumgebung von zehn Sulfonat-Anionen. Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1{,}5, y + 0{,}5, -z + 0{,}5$; (ii) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (iii) $x, y + 1, z$; (iv) $x + 0{,}5, -y + 0{,}5, z + 0{,}5$ (v) $x, y - 1, z$; (vi) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$.

O···O-Abstände von 2,600(3)-2,715(3) Å weisen auf starke bis mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen hin [Tabelle 24]. Die Stärke dieser Wechselwirkungen spiegelt sich in der Dispersion der O−Al−O-Winkel [86,71(8)°-92,26(9)°] und dem richtungsdirigierenden Einfluss auf die Wasserstoff-Atome der Wasser-Liganden wider.“

Tabelle 24: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **5** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O10−H1···O8^{i}	0,85(4)	1,81(4)	2,659(3)	174(3)
O10−H2···O7	0,83(4)	1,80(4)	2,627(3)	176(4)
O11−H3···O1	0,84(3)	1,78(3)	2,615(3)	169(3)
O11−H4···O5^{ii}	0,81(3)	1,87(3)	2,683(3)	175(3)
O12−H5···O1^{iii}	0,77(2)	1,84(2)	2,608(2)	171(3)
O12−H6···O2	0,85(3)	1,87(3)	2,713(2)	174(3)
O13−H7···O3^{iv}	0,79(2)	1,87(2)	2,648(3)	169(4)
O13−H8···O4^{v}	0,89(4)	1,82(4)	2,715(3)	177(3)
O14−H9···O9^{iii}	0,79(4)	1,82(4)	2,600(3)	174(4)
O14−H10···O4	0,88(4)	1,84(4)	2,714(3)	172(3)
O15−H11···O6^{vi}	0,78(4)	1,89(4)	2,667(3)	171(4)
O15−H12···O5	0,87(4)	1,81(4)	2,674(3)	169(3)

Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1{,}5, y + 0{,}5, -z + 0{,}5$; (ii) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (iii) $x, y + 1, z$; (iv) $x + 0{,}5, -y + 0{,}5, z + 0{,}5$ (v) $x, y - 1, z$; (vi) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$.

„Trotz der intrinsischen dreifachen Symmetrie aller ionischer Bestandteile und der quasi-hexagonalen Metrik der Elementarzelle findet sich keine offensichtliche Ähnlichkeit der Festkörperstruktur von **5** mit einer Form der dichtesten Packung. Wie in den Abbildungen 26 bis 28 gezeigt, kann der Festkörper als dreidimensionales Netzwerk verstanden werden, das durch elektrostatische O−H···O-Wasserstoffbrückenbindungen entlang aller drei Raumrichtungen gebildet wird. Diese Bindungen lassen sich den allgemeinen Typen −O−H···O···H−O− und −O−H···O−S−O···H−O− zuordnen. Im Rahmen einer Graphensatz-Analyse müssen zwölf Motive herangezogen werden, um das Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen ausreichend genau zu beschreiben. Die Hauptpfade der Wasserstoffbrückenbindungen entlang [010], [10−1] und [101] können mit den Graphensätzen $C_2^1(6)$ (H8, H10), $C_4^3(14)$ (H1, H9, H4, H12) und $C_2^2(8)$ (H6, H7) charakterisiert werden. Einige Abschnitte dieser Pfade überschneiden sich mit zyklischen Graphen wie $R_4^2(12)$ (H4, H12) und $R_4^4(14)$ (H1, H9).

Unter ‘molekularen’ Gesichtspunkten besteht die charakteristische Baueinheit des Festkörpers von **5** aus einer zentrosymmetrischen Einheit zweier Hexaaquaaluminium-Kationen, die durch jeweils ein Sauerstoff-Atom zweier SO_3-Gruppen verbunden wird [$R_4^2(12)$ (H4, H12); Abbildung 26].

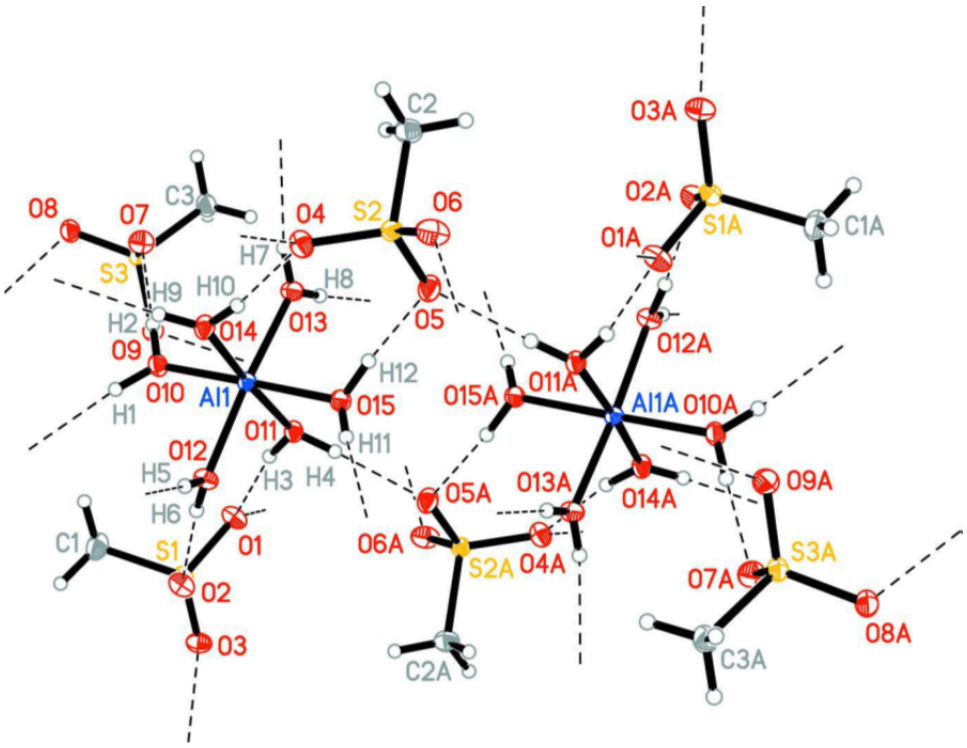

Abbildung 26: Die isolierte, charakteristische Baueinheit des Doppelstrang-Motivs im Festkörper von **5** wird hier entlang der Kettenverlaufsrichtung [010] gezeigt; das vollständige Wasserstoffbrückenbindungssystem wird durch gestrichelte Linien angedeutet. Symmetrie-Codierung: (A) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Durch Translation entlang [010] entsteht ein Doppelstrang. Wie bereits oben erwähnt, kann der Hauptpfad der Wasserstoffbrückenbindung in dieser Richtung durch den Graphensatz $C_2^1(6)$ charakterisiert werden, von dem ein Akzeptor-Sauerstoff-Atom der $S2O_3$-Gruppe angehört. Senkrecht zu den Doppelsträngen wird die Verbindung durch die Anionen mit den Atomen S3 ([10−1]) und S1 ([101]) hergestellt [Abbildung 27].

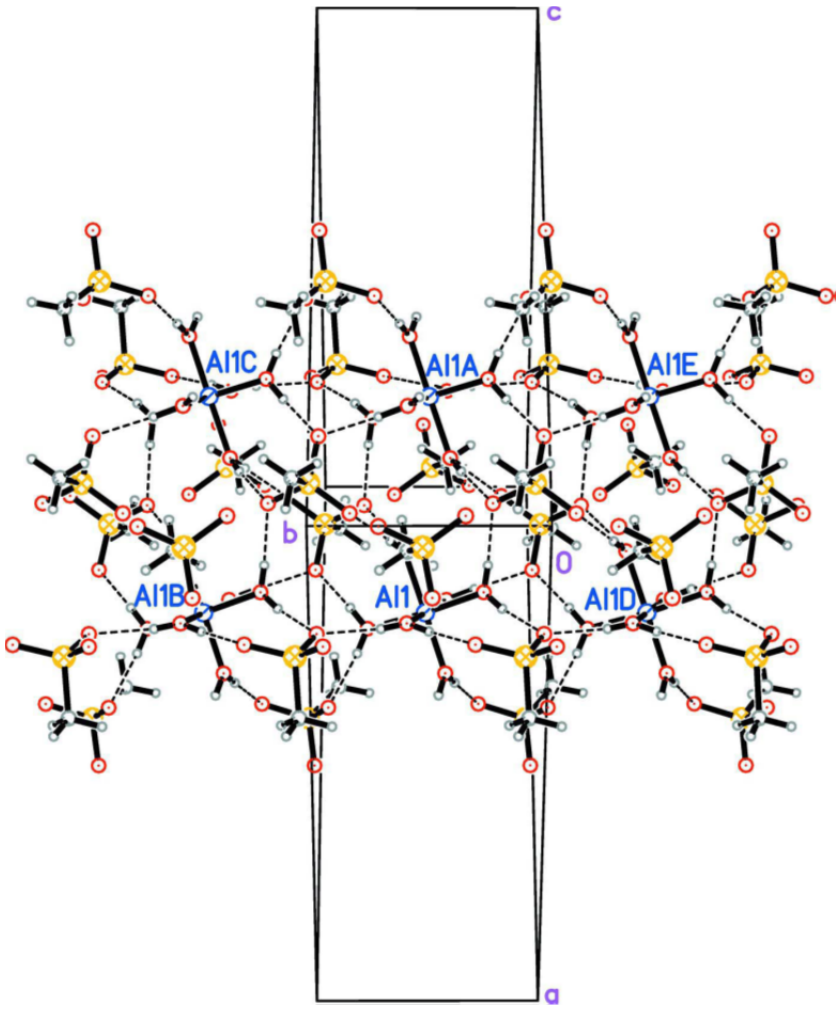

Abbildung 27: „Die Hexaaquaaluminium-Kationen mit den Zentralatomen Al1 und Al1A bilden eine Doppelketten-Struktur aus, deren Hauptstrang entlang [010] verläuft. Verbindende Elemente entlang dieser Richtung sind die Anionen mit S2 und S2A und ihre translationssymmetrischen Äquivalente. Die Blickrichtung (nahezu [101]) verläuft annähernd senkrecht zur Kettenverlaufsrichtung. Symmetrie-Codierung: (A) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (B) $x, y + 1, z$; (C) $-x + 1, -y, -z + 1$; (D) $x, y - 1, z$; (E) $-x + 1, -y, -z + 1$.”

Die bisher beschriebene, strikte Trennung der Methansulfonate in hydrophile und hydrophobe Bereiche findet hier nur in abgewandelter Form statt. Senkrecht zu [101] bilden jeweils zwei bzw. vier Methyl-Gruppen hydrophobe Bereiche unterschiedlicher Größe aus, die in einem schichtähnlichen Bereich liegen (Abbildung 28). Die $S1O_3$-Gruppe unterbricht diese hydrophoben Segmente und verbindet die hydrophilen Abschnitte der Struktur miteinander.“

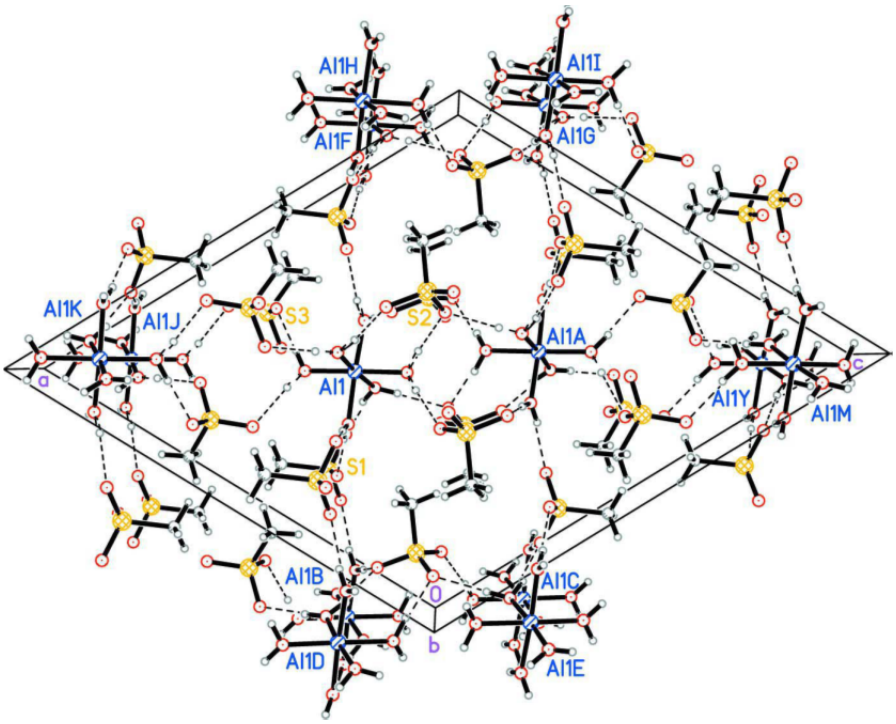

Abbildung 28: „Packungsdiagramm von **5**; Blick entlang [0−10]. Die Verbindung zwischen benachbarten Doppelsträngen wird durch die Anionen mit S1 und S1A entlang [101] sowie durch die Anionen mit S3 und S3A entlang [10−1] hergestellt. Symmetrie-Codierung: (A) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (B) $-x + 0{,}5, y - 0{,}5, -z + 0{,}5$; (C) $-x + 0{,}5, y + 0{,}5, -z + 0{,}5$; (D) $-x + 1{,}5, y - 0{,}5, -z + 0{,}5$; (E) $-x + 1{,}5, y - 0{,}5, -z + 1{,}5$; (F) $-x + 1{,}5, y + 0{,}5, -z + 0{,}5$; (G) $-x + 1{,}5, y + 0{,}5, -z + 1{,}5$; (H) $x - 0{,}5, -y + 0{,}5, z - 0{,}5$; (I) $x - 0{,}5, -y + 0{,}5, z + 0{,}5$; (J) $x - 0{,}5, -y + 1{,}5, z - 0{,}5$; (K) $x - 0{,}5, -y + 1{,}5, z + 0{,}5$; (Y) $x + 0{,}5, -y + 0{,}5, z + 0{,}5$; (M) $x + 0{,}5, -y + 1{,}5, z + 0{,}5$.“

Schwingungsspektroskopie

Die Banden der C−H-Streckschwingungen werden im IR-Spektrum durch eine breite Bande der O−H-Streckschwingung überlagert. Durch die große Anzahl kristallografisch unabhängiger Liganden erfolgt eine Aufspaltung der Banden der OH_2-Deformations- (1682, 1651 cm^{-1}) und die der asymmetrischen S−O-Streckschwingung [1190(ν_{as}), 1158(ν_{as}), 1132(ν_{as}) cm^{-1}]. Die symmetrische S−O- (1040 cm^{-1}) und die C−S-Streckschwingung (779 cm^{-1}) sind davon nicht betroffen. Die ausgeprägten Banden der OH_2-Schaukel- und Wippschwingung bei 928, 704 und 635 cm^{-1} belegen den hohen kovalenten Anteil der Al−O-Bindungen.

DTA/TG

„Der Dehydratationsprozess verläuft über drei Schritte: Das erste Wasser-Molekül wird nicht vor 143 °C abgespalten, was ein Indiz für die Stabilität des Hexaaquaaluminium-Komplexes darstellt. Aufgrund der Abspaltung dreier weiterer Wasser-Liganden bis 212 °C entsteht $Al(CH_3SO_3)_3 \cdot 2\,H_2O$ als intermediäres Produkt. Ab 258 °C liegt die ursprüngliche Verbindung als Anhydrat vor, das sich bei 415 °C zersetzt [Abbildung 29].“

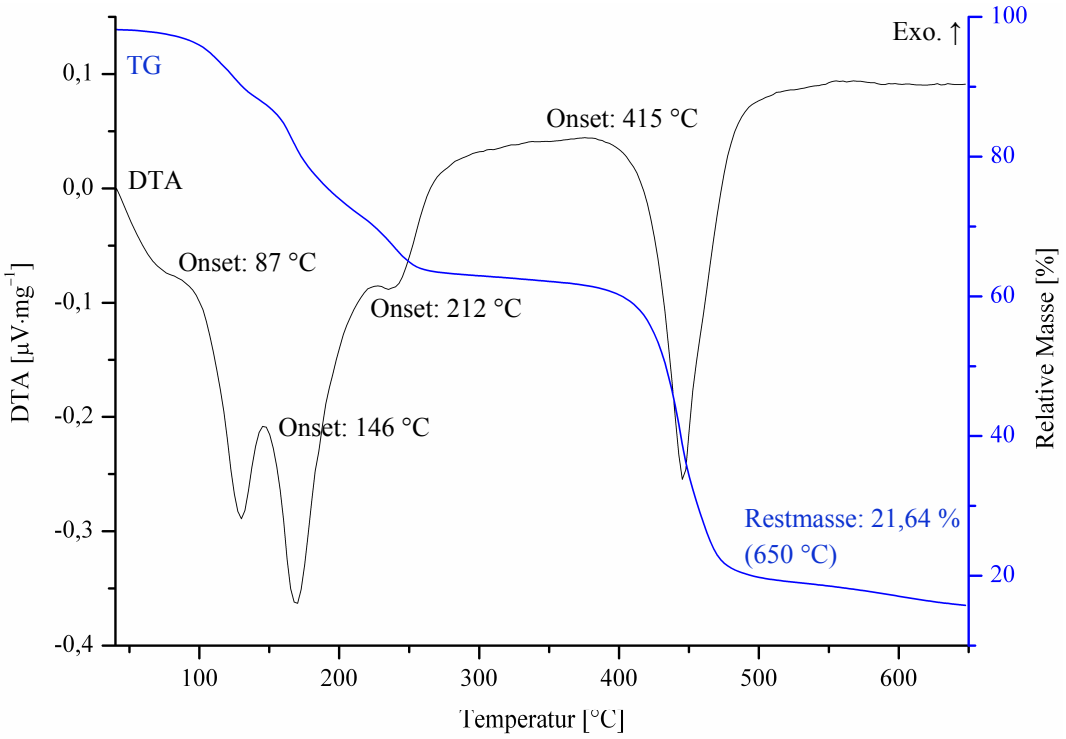

Abbildung 29: DTA/TG-Diagramm von **5**.

Vergleichende Betrachtungen zum isotypen Gallium(III)-methansulfonat-hexahydrat werden im Laufe von Kapitel 3.1.6 vorgenommen.

Tabelle 25: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **5**.

Verbindung	**$[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$**
Empirische Formel	$C_3H_{21}AlO_{15}S_3$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	420,39
Kristallfarbe und -gestalt	Farbloses Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,28 · 0,12 · 0,03
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter [Å, °]	a = 16,4677(9) α = 90
	b = 6,4239(4) β = 117,035(5)
	c = 17,4295(8) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	1642,34(17)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1,700
Messtemperatur [°C]	–100
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0,575
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,8112, T_{max} = 0,9830
F(000)	880
Messbereich θ [°]	2,30 bis 24,99
Indexgrenzen	$-19 \le h \le 19$
	$-7 \le k \le 7$
	$-20 \le l \le 20$
Gemessene Reflexe	20432
Unabhängige Reflexe	2874 [R_{int} = 0,0572]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2076
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	2874 / 2 / 262
Max. *shift*/*s. u.*	0,001
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0310, wR_2 = 0,0704
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0448, wR_2 = 0,0726
GooF[c]	1,116
Wichtungsschema	a = 0,035, b = 0
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,429; −0,285
Vollständigkeit [%]	99,5

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.1.6 Gallium(III)-methansulfonat-hexahydrat $[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$

Synthese und Kristallstruktur

Das zu **5** isotype Hexahydrat des Gallium(III)-methansulfonats, $[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$ (**6**), kann durch Auflösen von elementarem Gallium in einer wässrigen, methansulfonsauren Lösung erhalten werden.

$$Ga + 3\ CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O,\ 50\ °C} [Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3 + 1{,}5\ H_2 \qquad (12)$$

Nach dem Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile kristallisiert **6** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit a = 16,6349(9) Å, b = 6,4517(2) Å, c = 17,6241(10) Å, β = 117,1480(4)° und Z = 4 (Tabelle 30). Die im Vergleich zu **5** ca. 40 Å^3 größere Elementarzelle ist darauf zurückzuführen, dass die Einkristallstrukturbestimmung im Falle von **6** bei Raumtemperatur stattfand. Bindungsordnungssummenberechnungen ergeben für Ga^{3+} eine deutlich dichtere Koordinationssphäre (3,33) als für Al^{3+} (3,00) (s. Abbildung 30 und Tabelle 26), wobei dies mehr auf konzeptionelle Unzulänglichkeiten denn auf reale Gegebenheiten zurückzuführen sein sollte.

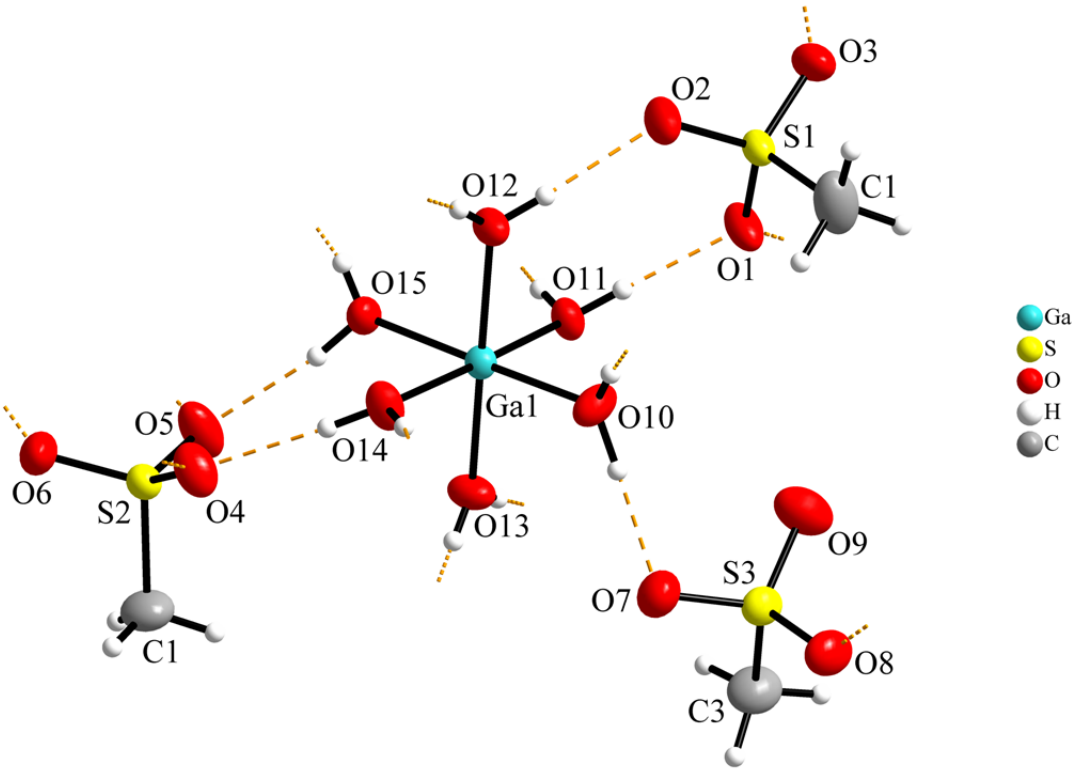

Abbildung 30: Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **6** unter Benennung aller zur Diskussion relevanten Atome.

Tabelle 26: Ausgewählte Ga−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Ga^{3+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]
Ga1−O10	1,9186(17)	0,60
Ga1−O11	1,9427(17)	0,56
Ga1−O12	1,9486(16)	0,55
Ga1−O13	1,9509(17)	0,55
Ga1−O14	1,9598(16)	0,54
Ga1−O15	1,9682(16)	0,53
	Ø = 1,948	∑ = 3,33

[a] Mit r_0 = 1,730(3) Å und b = 0,37.[180]

Mit O−Ga−O-Winkeln von 86,02(8) bis 92,97(8)° ist die Verzerrung des Koordinationspolyeders minimal stärker ausgeprägt als in der Festkörperstruktur von **5** (Tabelle 27).

Tabelle 27: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **6**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O10−Ga1−O11	89,89(8)	O2−S1−O3	113,08(13)
O10−Ga1−O12	92,04(8)	O1−S1−C1	106,47(14)
O10−Ga1−O13	92,97(8)	O2−S1−C1	106,82(14)
O10−Ga1−O14	92,46(8)	O3−S1−C1	106,58(13)
O10−Ga1−O15	178,89(8)	O4−S2−O5	110,99(10)
O11−Ga1−O12	92,11(8)	O4−S2−O6	110,75(12)
O11−Ga1−O13	174,83(8)	O5−S2−O6	114,11(11)
O11−Ga1−O14	89,56(7)	O4−S2−C2	105,65(16)
O11−Ga1−O15	89,01(8)	O5−S2−C2	107,96(15)
O12−Ga1−O13	92,10(8)	O6−S2−C2	106,91(14)
O12−Ga1−O14	175,21(8)	O7−S3−O8	112,08(13)
O12−Ga1−O15	87,91(7)	O7−S3−O9	111,93(12)
O13−Ga1−O14	82,02(7)	O8−S3−O9	112,38(12)
O13−Ga1−O15	88,14(8)	O7−S3−C3	106,89(14)
O14−Ga1−O15	87,62(7)	O8−S3−C3	106,33(14)
O1−S1−O2	110,17(11)	O9−S3−C3	106,76(13)
O1−S1−O3	113,24(12)		

Die durchschnittlichen Längen der Wasserstoffbrückenbindungen sowie der S−O- und S−C-Bindungen ähneln denen aus der Festkörperstruktur von **5** ($Ø_{S-O(Al)}$: 1,459 Å; $Ø_{O\cdots H(Al)}$: 2,660 Å – $Ø_{S-O(Ga)}$: 1,456 Å; $Ø_{O\cdots H(Ga)}$: 2,658 Å) (Tabellen 28 und 29). Unter Präsumtion einer vergleichbaren Tieftemperaturmessung kann von größeren Bindungslängen ausgegangen werden, was im Einklang mit dem um 0,085 Å größeren Ionenradius des sechsfach koordinierten Ga^{3+}-Ions steht[37]. Ein Vergleich der entsprechenden IR-Spektren und der thermischen Stabilität (s. u.) unterstützt die Annahme deutlich schwächerer elektrostatischer Wechselwirkungen. Da die Differenz der Bindungslängen unabhängig von der Temperatur verhältnismäßig gering ausfällt, muss von einflussreichen Packungseffekten ausgegangen werden, die dem Festkörper von **6** seine Struktur aufzwingen. Weitergehende Betrachtungen der Struktur können sinngemäß Kapitel 3.1.5 entnommen werden.

Tabelle 28: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **6** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O10−H4···O8^{iii}	0,85(2)	1,78(3)	2,630(2)	179(4)
O10−H5···O9^{vi}	0,85(4)	1,79(4)	2,639(3)	171(3)
O11−H6···O4	0,78(2)	1,83(2)	2,606(2)	171(3)
O11−H7···O5^{iii}	0,80(4)	1,91(4)	2,698(2)	170(4)
O12−H8···O7	0,84(2)	1,76(3)	2,596(3)	170(4)
O12−H9···O2^{ii}	0,88(4)	1,84(4)	2,712(3)	177(4)
O13−H10···O2^{ii}	0,77(4)	1,96(4)	2,719(3)	172(4)
O13−H11···O6^{v}	0,80(3)	1,84(3)	2,643(2)	176(4)
O14−H12···O4^{iii}	0,82(4)	1,81(4)	2,620(2)	170(3)
O14−H13···O1	0,76(3)	1,93(4)	2,692(2)	175(4)
O15−H14···O3^{iv}	0,76(3)	1,92(3)	2,662(2)	167(3)
O15−H15···O1^{i}	0,86(4)	1,83(4)	2,678(2)	171(4)

Symmetrie-Codierung: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y, -z$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $x-0{,}5, -y+1{,}5, z-0{,}5$; (vi) $-x+0{,}5, y-0{,}5, -z+0{,}5$.

Tabelle 29: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **6**.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
S1−O1	1,465(2)	S2−O4	1,4675(19)	S3−O7	1,4522(19)
S1−O2	1,4650(18)	S2−O5	1,4508(18)	S3−O8	1,454(2)
S1−O3	1,439(2)	S2−O6	1,4487(18)	S3−O9	1,458(2)
S1−C1	1,739(3)	S2−C2	1,748(3)	S3−C3	1,755(3)

Schwingungsspektroskopie

Wie im Falle von **5** weist das IR-Spektrum eine breite Bande zwischen 3600 und 2200 cm^{-1} auf, die durch O−H-Streckschwingungen des Wassers und anhaftender MSA hervorgerufen wird. Rotverschobene Banden der OH_2-Deformationsschwingung [1657 und 1632 cm^{-1} (**5**: 1682 und 1651 cm^{-1})] deuten schwächere Wasserstoffbrückenbindungen an. Die zahlreichen Banden der S−O-Streckschwingung bei 1281, 1195, 1140, 1099, 1079 und 1032 cm^{-1} können auf eine starke Aufspaltung oder ferner überschüssige MSA zurückgeführt werden. Im Vergleich zu **5** ist die Bande der C−S-Streckschwingung mit 783 cm^{-1} (**5**: 779 cm^{-1}) leicht blauverschoben.

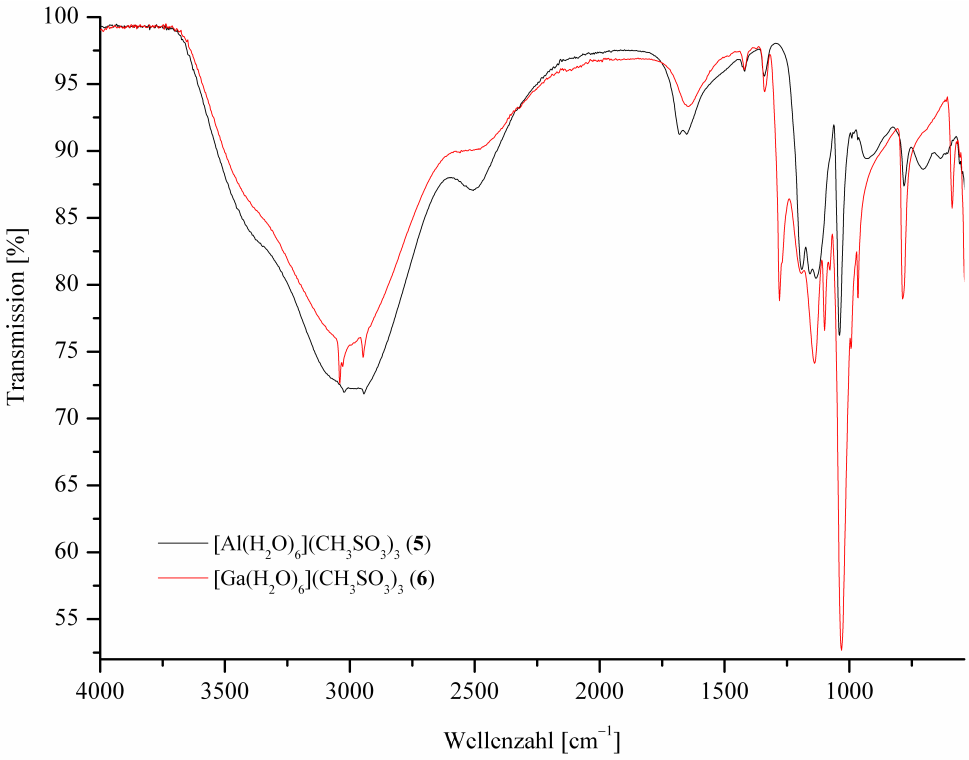

Abbildung 31: IR-Spektren der Verbindungen **5** und **6**.

Die Raman-Spektren beider Verbindungen ähneln sich erwartungsgemäß stärker, aber auch hier zeigt sich bei **6** eine deutliche Aufspaltung der Bande der symmetrischen S−O-Streckschwingung mit 1093 und 1052 cm^{-1}.

DTA/TG

Analog zur ebenfalls stark hygroskopischen Verbindung **5** nimmt **6** nach mehreren Tagen an der Luft einen flüssigen Aggregatzustand an. Gemäß thermogravimetrischer Untersuchungen

beinhaltet das resultierende Hydrat etwa acht Wasser-Moleküle pro Formeleinheit. Die beiden nicht-komplexierenden Wasser-Moleküle werden bereits vor 100 °C entfernt. Die Abspaltung der Wasser-Liganden beginnt bei etwa 128 °C und ist bei 150 °C vollständig abgeschlossen. Intermediäre Zustände werden im Rahmen der Messung nur schwach angedeutet, da sie ausschließlich in einem stark begrenzten Temperaturbereich stabil sind. Die Zersetzung des Anhydrats beginnt bei 395 °C und ist vergleichbar zu **5** bei 414 °C abgeschlossen.

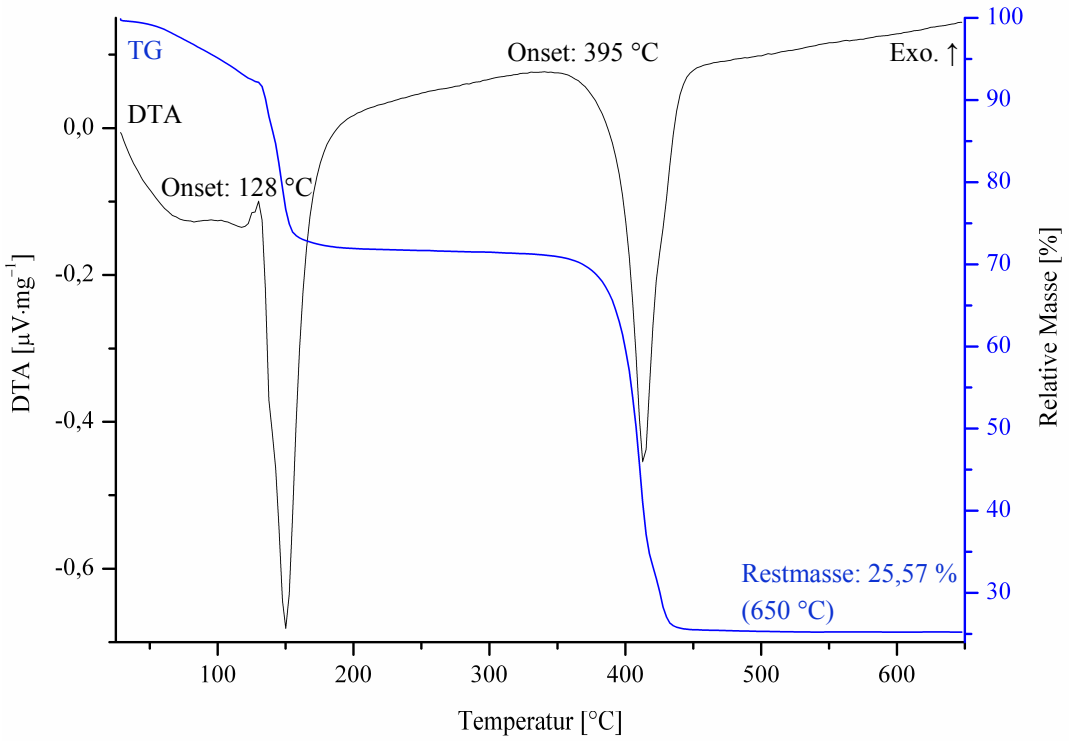

Abbildung 32: DTA/TG-Diagramm von **6**.

Im Angesicht dieser Befunde ist der Hexaaquakomplex von Verbindung **5** bemerkenswert stabil. Die Abspaltung des ersten Wasser-Liganden findet erst dann statt (143 °C), wenn Verbindung **6** bereits nahezu wasserfrei vorliegt. Neben der oben beschriebenen Blauverschiebung der Wellenzahl der OH_2-Deformationsschwingung ist dies ein weiteres Indiz für die im Vergleich zu Ga^{3+} stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen.

Vergleichende Betrachtungen der Methansulfonate der 13. Gruppe erfolgen im Anschluss an Kapitel 3.1.8.

Tabelle 30: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **6**.

Verbindung	**$[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$**
Empirische Formel	$C_3H_{21}GaO_{15}S_3$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	463,12
Kristallfarbe und -gestalt	Farbloses Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	1,50 · 0,35 · 0,02
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter [Å, °]	a = 16,6349(9) α = 90
	b = 6,5417(2) β = 117,1480(4)
	c = 17,6241(10) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	1683,09(14)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1,828
Messtemperatur [°C]	23
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2,075
Absorptionskorrektur-Methode	Numerisch
	T_{min} = 0,2810, T_{max} = 0,6922
F(000)	952
Messbereich θ [°]	2,60 bis 25,00
Indexgrenzen	$-19 \le h \le 19$
	$-6 \le k \le 7$
	$-20 \le l \le 20$
Gemessene Reflexe	11975
Unabhängige Reflexe	2952 [R_{int} = 0,0682]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2768
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	2952 / 4 / 253
Max. *shift*/*s. u.*	0,001
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0270, wR_2 = 0,0803
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0296, wR_2 = 0,0823
GooF[c]	1,002
Wichtungsschema	a = 0,052, b = 0,69
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,338; −0,360
Vollständigkeit [%]	99,6

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.1.7 Indium(III)-methansulfonat $In(CH_3SO_3)_3$

Synthese und Kristallstruktur

Wasserfreies Indium(III)-methansulfonat, $In(CH_3SO_3)_3$ (**7**), kann aus der Reaktion von Indium(III)-oxid, MSA und MSAA gewonnen werden. Das Gemisch wird unter Vakuum in einer Duran®-Glasampulle abgeschmolzen und 72 h lang auf 230 °C erhitzt; bei niedrigeren Temperaturen setzt keine Reaktion ein.

$$In_2O_3 + 3\ (CH_3SO_2)_2O \xrightarrow{\text{MSA, 230 °C, 72 h}} 2\ In(CH_3SO_3)_3 \qquad (13)$$

Im Laufe des Abkühlprozesses (2 °C·h^{-1}) wachsen farblose, hygroskopische Plättchen. Die Festkörperstruktur von **7** ist der monoklinen Raumgruppe *P*21/*c* zuzuordnen und besitzt folgende Elementarzellenparameter: a = 8,8991(5) Å, b = 13,2672(7) Å, c = 9,7302(5) Å, β = 109,340(4)°, Z = 4 (Tabelle 35). Die Synthese und Charakterisierung der Verbindung erfolgte zeitgleich durch Neuschulz und Wickleder.[184]

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur besteht aus einem In^{3+}-Ion und drei Anionen, alle in allgemeiner Lage. Insgesamt wird das Kation verzerrt oktaedrisch von sechs Anionen koordiniert; die In−O-Abstände variieren mit 2,1102(19)-2,1569(19) Å nur wenig, während die O−In−O-Winkel zwischen 86,12(8)° und 94,87(8)° liegen (Abbildung 33 und Tabelle 31).

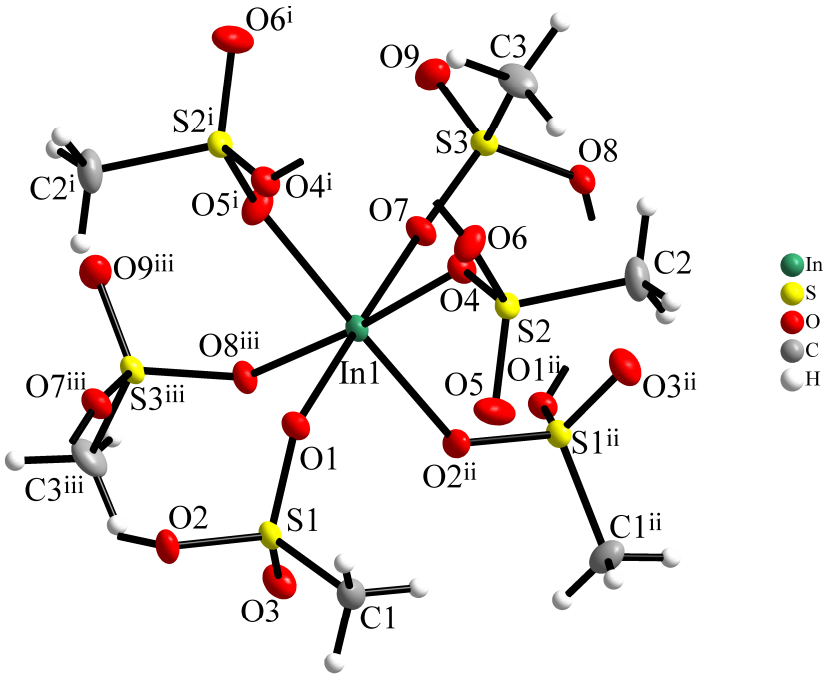

Abbildung 33: Vollständige Koordinationssphäre des Zentralatoms von **7**. Die Beschriftung der Wasserstoff-Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie-Codierung: (i) x, $-y$ + 0,5, z − 0,5; (ii) $-x$ + 1, $-y$, $-z$ + 1, (iii) x, $-y$ + 0,5, z + 0,5.

Tabelle 31: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **7**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O1−In1−O2^{ii}	89,13(7)	O2−S1−O3	112,58(13)
O1−In1−O4	90,40(7)	O1−S1−C1	105,63(13)
O1−In1−O5^{i}	93,74(7)	O2−S1−C1	105,42(14)
O1−In1−O7	89,54(7)	O3−S1−C1	109,14(15)
O1−In1−O8^{iii}	175,42(7)	O4−S2−O5	107,39(11)
O2^{ii}−In1−O4	94,87(8)	O4−S2−O6	113,78(12)
O2^{ii}−In1−O5^{i}	174,00(7)	O5−S2−O6	113,58(12)
O2^{ii}−In1−O7	86,12(8)	O4−S2−C2	106,78(13)
O2^{ii}−In1−O8^{iii}	86,38(8)	O5−S2−C2	104,35(13)
O4−In1−O5^{i}	90,38(8)	O6−S2−C2	110,33(14)
O4−In1−O7	179,00(7)	O7−S3−O8	109,33(11)
O4−In1−O8^{iii}	90,90(7)	O7−S3−O9	112,67(12)
O5^{i}−In1−O7	88,63(8)	O8−S3−O9	113,02(13)
O5^{i}−In1−O8^{iii}	90,65(8)	O7−S3−C3	107,54(13)
O7−In1−O8^{iii}	89,25(7)	O8−S3−C3	104,88(13)
O1−S1−O2	108,75(11)	O9−S3−C3	108,97(14)
O1−S1−O3	114,69(12)		

Symmetrie-Codierung: (i) $x, -y + 0{,}5, z - 0{,}5$; (ii) $-x + 1, -y, -z + 1$, (iii) $x, -y + 0{,}5, z + 0{,}5$.

Mit Ausnahme des Atoms O6 sind alle nicht an das Metallkation koordinierenden Sauerstoff-Atome (O3, O9) sehr eng an das jeweilige Schwefel-Atom gebunden (Tabelle 32). Die koordinierenden Sauerstoff-Atome sind im Gegensatz dazu in überdurchschnittlich lange S−O-Bindungen involviert, was auf einen höheren kovalenten In−O-Bindungsanteil hindeutet.

Tabelle 32: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **7**.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
S1−O1	1,4863(19)	S2−O4	1,488(2)	S3−O7	1,478(2)
S1−O2	1,474(2)	S2−O5	1,4915(19)	S3−O8	1,488(2)
S1−O3	1,423(2)	S2−O6	1,488(2)	S3−O9	1,428(2)
S1−C1	1,755(3)	S2−C2	1,746(3)	S3−C3	1,755(3)

Die Bindungsordnungssumme für In^{3+} liegt mit 3,21 ähnlich hoch wie die des Ga^{3+}-Kations aus Verbindung **6** (Tabelle 33).

Tabelle 33: Ausgewählte In−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das In^{3+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]
In1−O5^{i}	2,1102(19)	0,57
In1−O2^{ii}	2,121(2)	0,55
In1−O4	2,1209(19)	0,55
In1−O1	2,1380(19)	0,53
In1−O8^{iii}	2,1492(19)	0,51
In1−O7	2,1569(19)	0,50
	Ø = 2,133	∑ = 3,21

[a] Mit r_0 = 1,902(8) Å und b = 0,37.[140] Symmetrie-Codierung: (i) x, $-y$ + 0,5, z − 0,5; (ii) $-x$ + 1, $-y$, $-z$ + 1, (iii) x, $-y$ + 0,5, z + 0,5.

Parallel zur *bc*-Ebene werden die Kationen in einem κ*O*:κ*O*'-Verknüpfungsmuster von je zwei Anionen miteinander verbunden. Unter ausschließlicher Betrachtung der In^{3+}-Ionen entsteht ein zweidimensionales Netzwerk kondensierter, langgestreckter Indium-Sechsringe (Breite: 9,0 Å; Länge: 12,0 Å), die in zwei Richtungen verlaufen. Benachbarte Ringe werden dabei durch jeweils zwei Kationen kantenverknüpft (Abbildung 34).

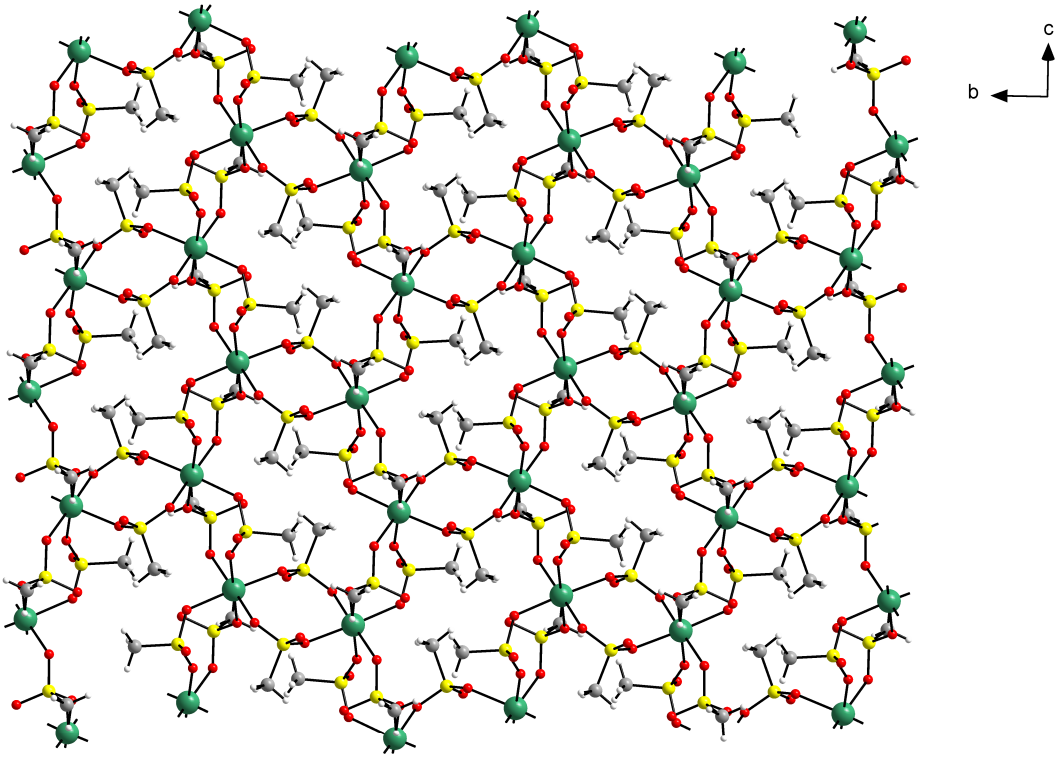

Abbildung 34: Das zweidimensionale, hydrophile Netzwerk basiert ausschließlich auf −In−O−S−O−In-Kontakten.

Analog zu **5** und **6** ordnen sich je zwei Methyl-Gruppen innerhalb der Ringstrukturen orthogonal zu den hydrophilen Schichten zu hydrophoben „Inseln“ an. Aufgrund des großen C···C-Abstandes von 4,28 Å können Van-der-Waals-Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Die Assoziation einzelner Schichten erfolgt hier primär über elektrostatische C−H···O-Wechselwirkungen. Das nicht-koordinierende Sauerstoff-Atom des S3-Anions wechselwirkt mit jeweils einem Wasserstoff-Atom zweier $S2CH_3$-Gruppen (Abbildung 35). Die H···O-Bindungslängen liegen deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von 2,72 Å (Tabelle 34).

Tabelle 34: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **7** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
C1−H1B···O8^{iv}	0,94(2)	2,525(2)	3,483(4)	155,1(2)
C1−H1C···O6^{i}	0,94(2)	2,511(2)	3,339(4)	141,1(2)
C2−H2A···O9^{v}	0,98(4)	2,369(2)	3,310(3)	160,9(2)
C2−H2A···O3	0,98(4)	2,595(2)	3,082(4)	110,8(2)
C2−H2B···O9^{vi}	0,97(2)	2,324(2)	3,288(4)	167,8(2)
C2−H2C···O3^{ii}	0,97(2)	2,587(2)	3,398(2)	140,2(2)

Symmetrie-Codierung: (i) $x, -y + 0{,}5, z - 0{,}5$; (ii) $-x + 1, -y, -z + 1$; (iv) $-x + 1, -y, z$; (v) $x - 1, y, z$; (vi) $x - 1, -y + 0{,}5, z + 0{,}5$.

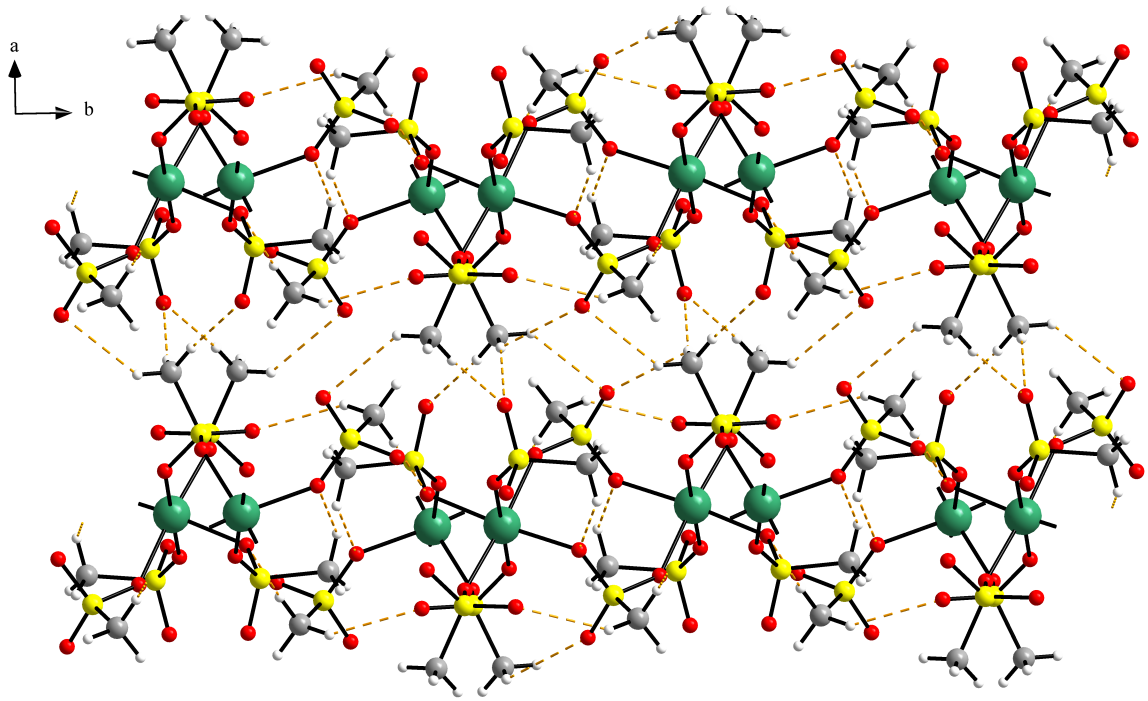

Abbildung 35: Verknüpfung zweier hydrophiler Schichten durch elektrostatische C−H···O-Kontakte (gestrichelte Linien). Weiterführende Bindungen der Anionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 35: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **7**.

Verbindung	**$In(CH_3SO_3)_3$**	
Empirische Formel	$C_3H_9InO_9S_3$	
Molare Masse [g·mol^{-1}]	400,10	
Kristallfarbe und -gestalt	Farbloses Plättchen	
Kristallabmessungen [mm]	0,20 · 0,10 · 0,01	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterparameter [Å, °]	a = 8,8991(5)	α = 90
	b = 13,2673(7)	β = 109,340(4)
	c = 9,7302(5)	γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	1083,99(10)	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	2,452	
Messtemperatur [°C]	−100	
Messgerät	STOE IPDS	
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2,789	
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch	
	T_{min} = 0,5758, T_{max} = 0,7436	
F(000)	784	
Messbereich θ [°]	2,70 bis 24,99	
Indexgrenzen	$-10 \le h \le 10$	
	$-15 \le k \le 15$	
	$-11 \le l \le 11$	
Gemessene Reflexe	8878	
Unabhängige Reflexe	1903 [R_{int} = 0,0376]	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1834	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Daten / *restraints* / Parameter	1903 / 0 / 148	
Max. *shift*/*s. u.*	0,001	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0199, wR_2 = 0,0496	
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0211, wR_2 = 0,0503	
GooF[c]	1,002	
Wichtungsschema	a = 0,0274, b = 2,2	
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-1}]	0,834; −0,474	
Vollständigkeit [%]	99,7	

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.1.8 Indium(III)-hydroxidomethansulfonat-dihydrat $[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$

Synthese und Kristallstruktur

Nach Auflösen von Indium in einer wässrigen Lösung stöchiometrisch eingesetzter MSA wird ein hydratisiertes Hydroxidoindium(III)-methansulfonat, $[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$ (**8**), erhalten.

$$In + 2\ CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O,\ 50\ °C} [InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3 + 1{,}5\ H_2 \qquad (14)$$

Die Auswahl entsprechender Kristalle kann dem Zufall zugeschrieben werden, da gemäß elementaranalytischer und thermogravimetrischer Untersuchungen das binäre Indium(III)-methansulfonat-trihydrat[184] als Hauptprodukt vorliegt. Aufgrund der eher schwach ausgeprägten Säureeigenschaften des $[In(H_2O)_6]^{3+}$-Kations (pK_s = 4,43)[37] ist dies nicht überraschend. Die auskristallisierenden farblosen Plättchen von **8** gehören zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit a = 7,4300(7) Å, b = 7,7100(4) Å, c = 9,2400(8) Å, β = 97,330(11)° und Z = 2 (Tabelle 40). Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur besteht aus einem halben, auf einem Inversionszentrum liegenden In^{3+}-Ion, und einem jeweils halben Methansulfonat- und Hydroxid-Anion. Wie in der Festkörperstruktur von **7** liegt eine oktaedrische Koordination des Kations mit In−O-Abständen von 2,083(2) bis 2,166(3) Å vor (Abbildung 36).

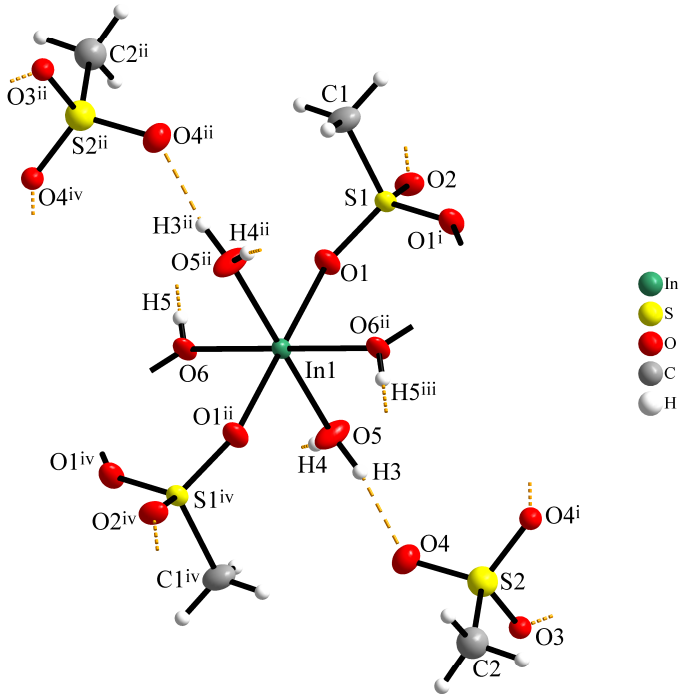

Abbildung 36: Koordinationssphäre des Zentralatoms von **8**. Die Beschriftung der Wasserstoff-Atome wurde im Falle der Methyl-Gruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie-Codierung: (i) x, $-y$ + 1,5, z; (ii) $-x$ + 1, $-y$ + 1, $-z$; (iii) $-x$ + 1, y + 0,5, $-z$; (iv) $-x$ + 1, y − 0,5, $-z$.

Die durchschnittliche In−O-Bindungslänge von 2,134 Å ist nur unwesentlich größer als die der wasserfreien Verbindung, sodass eine ähnlich hohe Bindungsordnungssumme von 3,22 erhalten wird (Tabelle 36). Das Koordinationspolyeder weist mit O−In−O-Winkeln von 87,1(2)° bis 92,9(2)° eine schwächere Verzerrung auf; die Geometrie der Anionen ähnelt derjenigen aus Verbindung **7** (s. folgende Tabellen).

Tabelle 36: Ausgewählte In−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das In^{3+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]
In1−O6	2,083(2)	0,61
In1−O6^{ii}	2,083(2)	0,61
In1−O5	2,154(3)	0,51
In1−O5^{ii}	2,154(3)	0,51
In1−O1	2,166(3)	0,49
In1−O1^{ii}	2,166(3)	0,49
	Ø = 2,134	∑ = 3,22

[a] Mit r_0 = 1,902(8) Å und b = 0,37. Symmetrie-Codierung: (ii) $-x + 1, -y + 1, -z$.

Tabelle 37: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **8**.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
S1−O1	1,472(3)	S1−C1	1,750(8)	S2−O4	1,451(4)
S1−O2	1,453(4)	S2−O3	1,469(5)	S2−C2	1,769(7)

Tabelle 38: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **8**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O1−In1−O1^{ii}	180,00	O1−S1−O1^{i}	111,1(3)
O1−In1−O5	88,83(14)	O1−S1−O2	111,39(17)
O1−In1−O5^{ii}	91,17(14)	O1−S1−C1	107,1(2)
O1−In1−O6	87,07(16)	O2−S1−C1	108,5(3)
O1−In1−O6^{ii}	92,93(16)	O3−S1−O4	111,57(18)
O5−In1−O5^{ii}	180,00	O4−S2−O4^{i}	114,3(3)
O5−In1−O6	89,6(2)	O3−S2−C2	105,5(3)
O5−In1−O6^{ii}	90,4(2)	O4−S2−C2	106,6(2)
O6−In1−O6^{ii}	180,00		

Symmetrie-Codierung: (i) $x, -y + 1{,}5, z$; (ii) $-x + 1, -y + 1, -z$.

Entlang [010] werden die Kationen durch das Hydroxid-Ion und die $S1O_3$-Gruppe zu unendlichen, einsträngigen Ketten verbrückt (Abbildung 37).

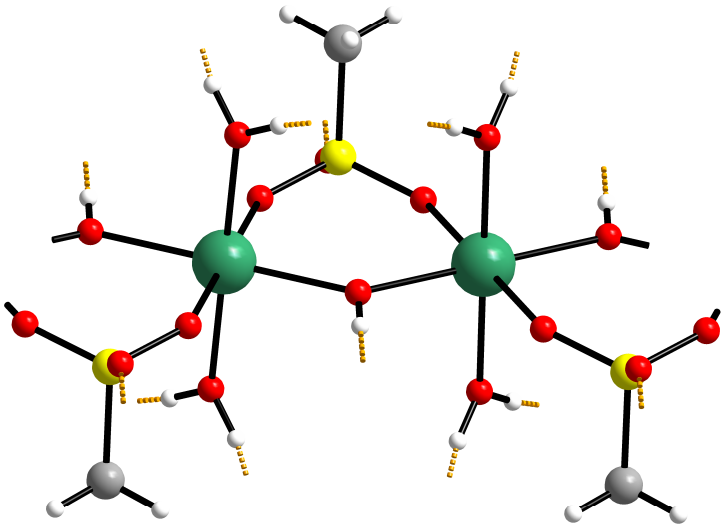

Abbildung 37: Detaillierte Projektion eines „Kettenglieds“.

Das Methansulfonat-Anion verknüpft dabei nach einem κ*O*:κ*O*’-Muster und bildet mit seinem nicht-koordinierenden Sauerstoff-Atom eine mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung [$d_{O\cdots H}$: 2,14(8) Å; Tabelle 39] zu einem Hydroxid-Ion eines benachbarten Stranges aus. Auf diese Weise resultiert ein zweidimensionales Netzwerk parallel zur *ab*-Ebene (Abbildung 38).

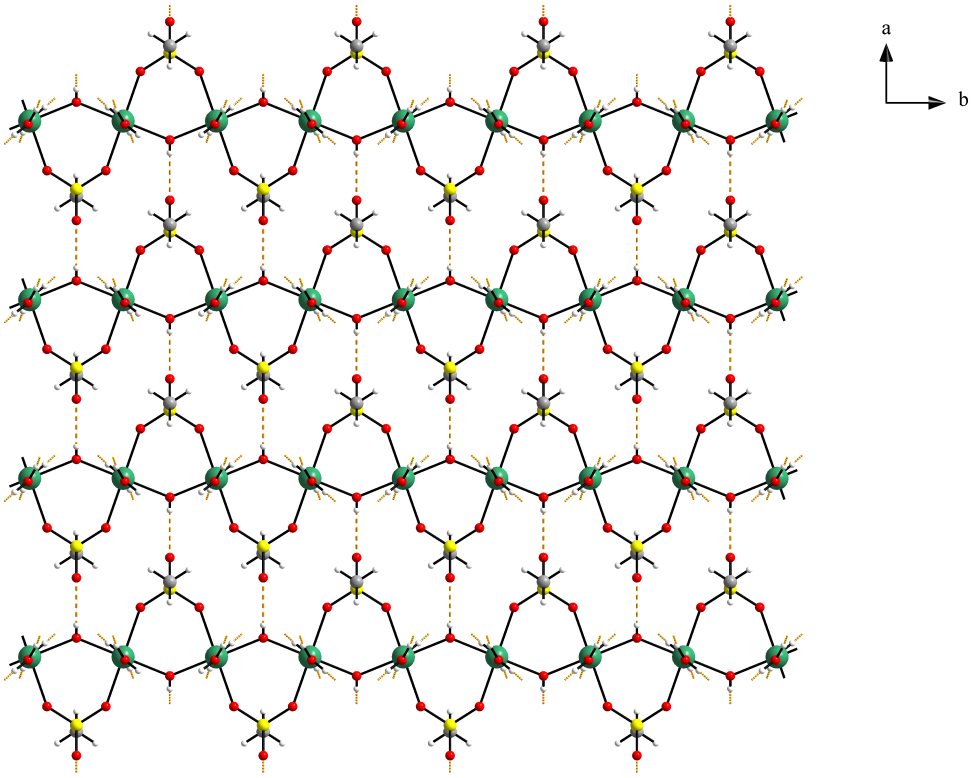

Abbildung 38: Die Verknüpfung einzelner gewellter Ketten zu einem zweidimensionalen Netzwerk erfolgt ausschließlich durch Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 39: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **8** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O5−H3···O4	0,88(7)	1,79(7)	2,652(5)	170(6)
O5−H4···O3^{v}	0,80(7)	1,90(7)	2,705(5)	173(7)
O6−H5···O2^{vi}	0,60(8)	2,14(8)	2,743(8)	175(10)

Symmetrie-Codierung: (v) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$, (vi) $-x + 2, -y + 1, -z$.

Die orthogonale Assoziation dieser Schichten erfolgt durch mittelstarke O−H···O−S−O···H−O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Liganden zweier $InOH^{2+}$-Ionen und zwei $S2O_3$-Gruppen (Abbildung 39). Dem dabei entstehenden Ring kann der Graphensatz $R_4^4(12)$ (H3, H4) zugeordnet werden. Ebenfalls in *c*-Richtung verläuft ein Hauptpfad des Wasserstoffbrückenbindungssystems mit dem Graphensatz $C_4^4(16)$ (H3, H4), der entlang der 2_1-Achse drei kationische Komplexe miteinander verbindet. Darüber hinaus stellt das S2-Methansulfonat-Anion mit den Sauerstoff-Atomen O3 und O4 weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wasser-Liganden der beiden nächstgelegenen $InOH^{2+}$-Ionen in *b*-Richtung her.

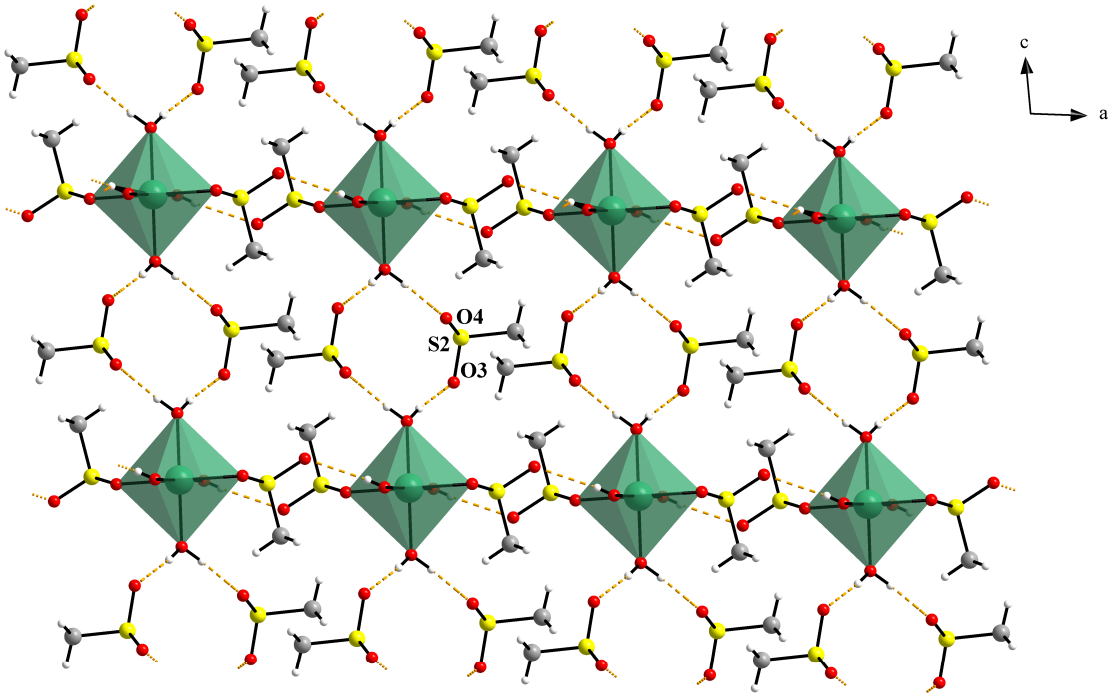

Abbildung 39: Das Methansulfonat-Anion mit dem Atom S2 koordiniert nicht an das Kation, sondern dient zur Schichtassoziation.

Verbindung **8** kristallisiert in einer Mischform aus Netzwerk und der reinen Schichtstruktur, wie sie bei Methansulfonaten häufig vorkommt. Die Methyl-Gruppen sind in diesem Fall

sowohl orthogonal als auch parallel zu den beschriebenen Strängen angeordnet und liegen zwischen den oben beschriebenen 12er-Ringen parallel zu [001] vor. Aufgrund der sehr großen C···C-Abstände (> 4,0 Å) spielen Van-der-Waals-Wechselwirkungen hier keine bedeutsame Rolle.

Schwingungsspektroskopie

Die erwartungsgemäß breite Bande der O−H-Streckschwingung findet sich im IR-Spektrum zwischen 3400 und 2800 cm^{-1} wieder; die Bande der dazugehörigen Deformationsschwingung liegt bei 1643 cm^{-1}. Mit 1233, 1161, 1131, 1097, 1059 und 1026 cm^{-1} zeigen die Banden der (a)symmetrischen S−O-Streckschwingung eine mehrfache Aufspaltung, während die Bande der C−S-Streckschwingung einfach bei 789 cm^{-1} vorliegt.

Auch im Raman-Spektrum sind die Banden der S−O-Streckschwingungen mit 1267, 1234, 1166, 1138, 1070, 1042 und 1023 cm^{-1} überdurchschnittlich häufig aufgespalten.

Vergleichende Betrachtungen

In der Literatur finden sich mittlerweile zahlreiche Untersuchungen zur Wasser-Chemie dreiwertiger Verbindungen des Aluminiums[185], Galliums[186-187] und Indiums[188]. Allen Kationen gemein ist die Neigung, aus wässriger, neutraler Lösung als Hexaaqua-, häufig auch bis zu Octadecaaqua-Hydrate zu kristallisieren. Darüber hinaus existieren abhängig von der Konzentration, dem pH-Wert, der Temperatur und dem Druck zahlreiche Variationen partiell hydrolysierter polynuklearer Spezies. In Abhängigkeit von der Basizität des korrespondierenden Anions können sowohl *inner sphere*-Komplexe $[M(H_2O)_5X]^{2+}$ (M = Al, Ga, In; X = Br^-, Cl^-, NO_3^-) als auch *outer sphere*-Komplexe $[M(H_2O)_6]X^{2+}$ (X = ClO_4^-) auftreten.[189] Bei schwach koordinierenden Anionen wie dem $CH_3SO_3^-$-Ion ist grundsätzlich die letztere Form zu erwarten. Die Azidität der Hexaaqua-Kationen $[M(H_2O)_6]^{3+}$ nimmt mit steigender Ordnungszahl zu: pK_S(Al) = 4,97; pK_S(Ga) = 2,95; pK_S(In) = 4,43; pK_S(Tl) = 1,14.[37] Wie eingangs erwähnt (s. Kapitel 1.6), zeigt Gallium aufgrund der d-Block-Kontraktion häufig anomales Verhalten.[145] Ebenso steigt die Tendenz der M^{3+}-Ionen (M = Al-Tl), Bindungen mit höherem kovalenten Anteil zu bilden. Gemäß Pearson ist In^{3+} damit „weicher“ als Al^{3+} oder Ga^{3+}, sodass Wasser-Liganden häufiger zu Gunsten anderer, weicherer Liganden ausgetauscht werden.[190] Ligandenfeld-Effekte sind nicht zu erwarten, da die d-Orbitale entweder leer oder vollständig aufgefüllt sind.

Die synthetisierten Verbindungen **5**, **6**, **8** und das bereits charakterisierte Trihydrat des binären Indium(III)-methansulfonats bestätigen das Bestreben der metallischen Triele zu ausgedehnter Hydratisierung. Ausmaße, wie sie im technisch bedeutsamen Aluminium(III)-sulfat-octadecahydrat angenommen werden, wurden für Methansulfonate bis dato nicht dokumentiert und werden vermutlich durch Packungseffekte im Festkörper unterbunden. Die Gewinnung eines reinen Gallium(III)-methansulfonat-hydrats ist in Anbetracht der Versuchsumstände überraschend, kann aber auf eine unvollständige Umsetzung des elementaren Galliums zurückgeführt werden. Der daraus resultierende Überschuss an MSA kann eine mögliche Hydrolyse verhindert haben.

Obwohl Salze des Hexaaquaindium(III)-Ions bekannt sind, ist die Hydratationsneigung des Indiums prinzipiell weniger stark ausgeprägt. Analog zu den zuvor behandelten Erdalkali-Metallen beruht dies in erster Linie auf der geringeren Ladungsdichte.

Tabelle 40: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **8**.

Verbindung	**$[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$**
Empirische Formel	$C_2H_{11}InO_9S_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	358,05
Kristallfarbe und -gestalt	Farbloses Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,20 · 0,10 · 0,01
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Gitterparameter [Å, °]	a = 7,4300(7) α = 90
	b = 7,7100(4) β = 97,330(11)
	c = 9,2400(8) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	525,0(1)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	2,265
Messtemperatur [°C]	−100
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2,673
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,7091, T_{max} = 0,8037
F(000)	350
Messbereich θ [°]	2,76 bis 24,98
Indexgrenzen	$-8 \le h \le 8$
	$-9 \le k \le 9$
	$-10 \le l \le 10$
Gemessene Reflexe	6871
Unabhängige Reflexe	997 [R_{int} = 0,1479]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	749
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	997 / 0 / 87
Max. *shift*/*s. u.*	0,000
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0362, wR_2 = 0,0600
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0517, wR_2 = 0,0628
GooF[c]	0,963
Wichtungsschema	a = 0,0097, b = 0
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,777; −0,816
Vollständigkeit [%]	99,9

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.1.9 Blei(II)-methansulfonat-monohydrat $[Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$

Synthese und Kristallstruktur

Blei(II)-methansulfonat-monohydrat, $[Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$ (**9**), wird durch die Reaktion von Blei(II)-carbonat mit einer wässrigen Lösung stöchiometrisch eingesetzter MSA hergestellt.

$$PbCO_3 + 2\ CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O} [Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)] + CO_2 \qquad (15)$$

9 kristallisiert in Form farbloser Plättchen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a = 8,7761(5) Å, b = 9,8114(5) Å, c = 10,6064(6) Å, α = 87,903(4)°, β = 86,207(4)°, γ = 71,418(4)° und Z = 4 (Tabelle 45).

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **9** besteht aus zwei $[Pb(H_2O)]^{2+}$-Kationen und vier Methansulfonat-Anionen, alle in allgemeiner Lage. Insgesamt wird jedes Pb^{2+}-Ion von einem Wasser-Liganden, vier einfach und zwei zweifach koordinierenden Methansulfonat-Anionen umgeben (Abbildung 40).

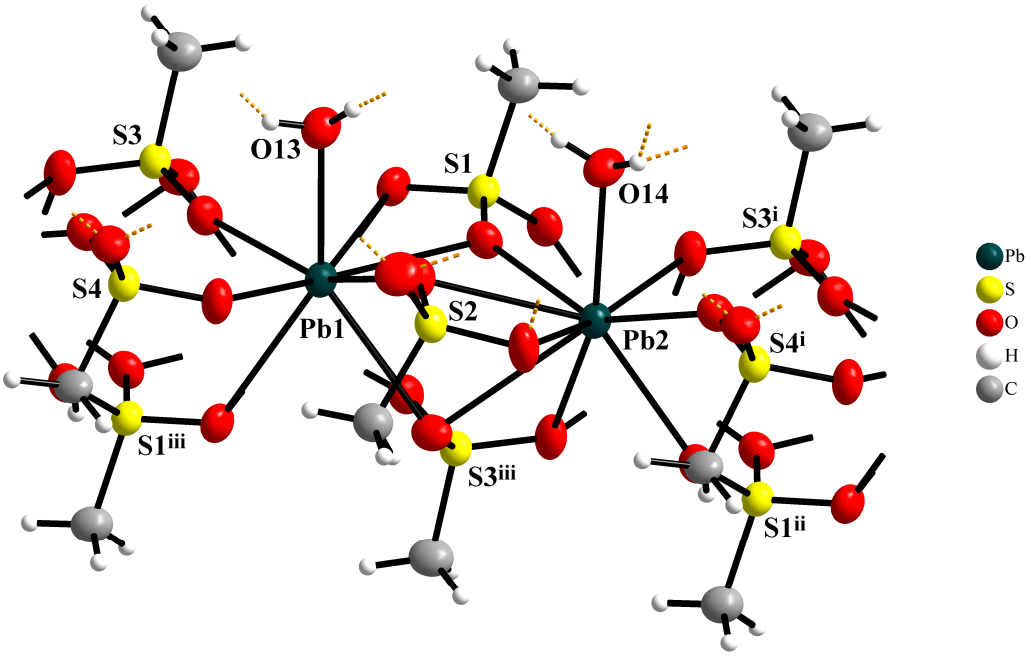

Abbildung 40: Koordinationsumgebung der Zentralatome von **9**. Symmetrie-Codierung: (i) x, $y-1$, z; (ii) $-x+1$, $-y$, $-z+2$; (iii) $-x+1$, $-y+1$, $-z+2$.

Die Koordinationspolyeder der Kationen sind dreifach überkappte, trigonale Prismen, die durch die Packung der Anionen und mittelstarke bis schwache Wasserstoffbrückenbindungen verzerrt werden. Die Befunde stimmen gut mit der Geometrie anderer $Blei^{II}$-Komplexe überein, in denen das Kation neunfach koordiniert wird. Nach jetzigem Wissensstand

resultieren größere Koordinationszahlen von neun oder zehn zwangsläufig in einer annähernd kugelförmigen (*holo directed*) Koordinationsumgebung, ohne dass Lücken durch ein sterisch aktives *lone pair* verursacht werden.[191] Zwar induzieren die „Härte“ des Sauerstoff-Liganden und der ionische Charakter der Pb−O-Bindung prinzipiell eine höhere *lone pair*-Aktivität und damit eine halbkugelförmige (*hemi directed*) Koordinationssphäre, doch wird dem durch intermolekulare Abstoßung zwischen den Liganden entgegengewirkt.[191] In der Festkörperstruktur von **9** ist der Einfluss des *lone pairs* zumindest groß genug, um zwei benachbarte Pb−O-Bindungen deutlich zu verlängern. Seine Position wird durch drei überdurchschnittlich kurze Pb−O-Bindungen bestätigt, die sich gegenüber der Verzerrung befinden.

Die Pb−O-Abstände liegen zwischen 2,405(7) und 3,157(8) Å und ähneln damit denen aus den Festkörperstrukturen vergleichbarer Salze wie Blei(II)-sulfat (2,550-3,035 Å)[173] oder Blei(II)-acetat-trihydrat [2,47(3)-3,09(4) Å][192]. Bindungsordnungssummenberechnungen gemäß Brown und Altermatt ergeben jeweils 2,02 für Pb1 und Pb2 (Tabelle 41). Unter Berücksichtigung der Parameter aus dem Jahr 2009 werden Bindungsordnungssummen von 2,10 (Pb1) und 2,07 (Pb2) erhalten, die für eine kleinere Koordinationssphäre von nur acht Sauerstoff-Atomen sprechen. Nach jeweiligem Vergleich der beiden größten Pb−O-Abstände – $d_{Pb1–O3}$: 3,090(7) und $d_{Pb1–O8}$: 3,152(7) Å sowie $d_{Pb2–O9}$: 3,151(7) und $d_{Pb2–O7}$: 3,157(7) Å – scheint es jedoch nicht sinnvoll, den jeweils letztgenannten Bindungspartner auszuschließen.

Tabelle 41: Ausgewählte Pb−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die Pb^{2+}-Ionen.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]	**Valenz**[b]
Pb1−O13	2,405(7)	0,45	0,41
Pb1−O4	2,512(6)	0,34	0,33
Pb1−O12	2,515(7)	0,34	0,32
Pb1−O8	2,578(6)	0,28	0,29
Pb1−O2	2,631(6)	0,25	0,27
Pb1−O7^{iii}	2,874(7)	0,13	0,16
Pb1−O3	2,974(7)	0,10	0,13
Pb1−O3^{iii}	3,090(8)	0,07	0,10
Pb1−O8^{iii}	3,152(6)	0,06	0,09
	Ø = 2,748	∑ = 2,02	∑ = 2,10

Atompaar	Abstand	Valenz[a]	Valenz[b]
Pb2−O14	2,441(7)	0,41	0,38
Pb2−O9^{i}	2,473(7)	0,38	0,35
Pb2−O11^{i}	2,517(6)	0,34	0,32
Pb2−O2	2,611(6)	0,26	0,27
Pb2−O1^{ii}	2,698(6)	0,21	0,22
Pb2−O6	2,707(8)	0,20	0,22
Pb2−O4	2,957(7)	0,10	0,13
Pb2−O9^{iii}	3,151(7)	0,06	0,09
Pb2−O7^{iii}	3,157(8)	0,06	0,09
	Ø = 2,746	∑ = 2,02	∑ = 2,07

[a] Mit r_0 = 2,112(4) Å und b = 0,37.[140] [b] Mit r_0 = 1,963 Å und b = 0,49.[141] Symmetrie-Codierung: (i) x, y − 1, z; (ii) −x + 1, −y, −z + 2; (iii) −x + 1, −y + 1, −z + 2.

Der von Đorđević *et al*. gewählte Ansatz, die Koordinationssphäre der Pb^{2+}-Ionen über die Ionenradien nach Shannon zu bestimmen,[171] führt zu einer viel zu kleinen Koordinationszahl von sechs und ist in Anbetracht der Gegebenheiten nicht zielführend.

Die $[Pb(H_2O)]^{2+}$-Kationen werden entlang [010] durch SO_3-Gruppen in Pb−O−Pb- und Pb−O−S−O−Pb-Modi zu Doppelsträngen verknüpft; der Pb···Pb-Abstand beträgt 4,3322(5) Å.

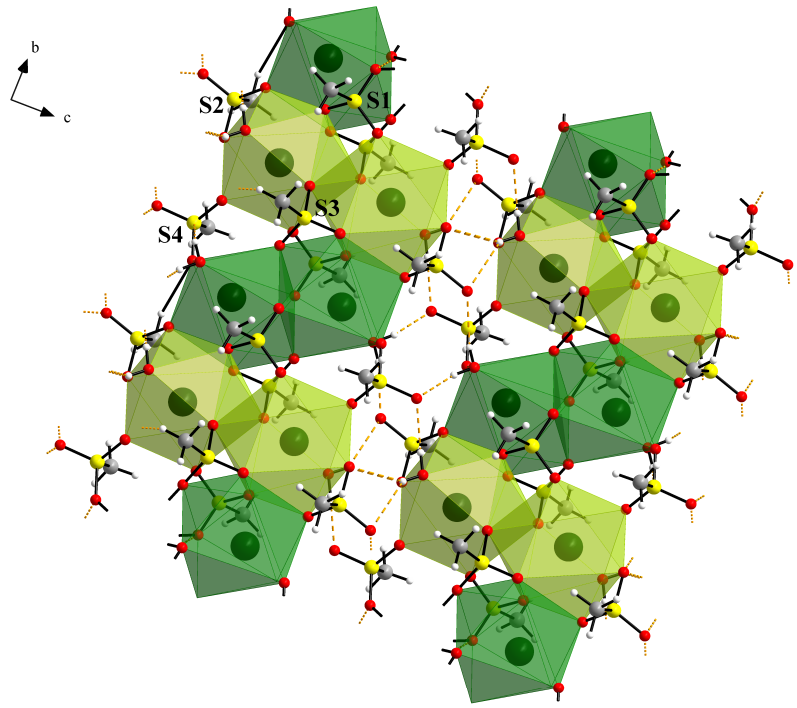

Abbildung 41: Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen die Doppelstränge zu Schichten. Pb1 und seine Symmetrieäquivalente werden von dunkelgrünen Polyedern umgeben, Pb2 analog von hellgrünen.

Die Sulfonat-Gruppen mit den Atomen S1 und S3 verknüpfen dabei vier Blei-Atome gemäß 1κ*O*:2κ*O*':3κ^2*O*',*O*'':4κ*O*'' (S1) und 1κ^2*O*,*O*':2κ*O*':3κ*O*'':4κ^2*O*,*O*'' (S3). Die Anionen mit den Atomen S2 und S4 verbrücken jeweils zwei Kationen nach einem κ^2*O*,*O*':κ*O*'- (S2) und κ*O*:κ*O*'-Muster (S4). Darüber hinaus verknüpfen sie jeweils zwei parallele Doppelstränge über O−H···O···H−O−H···O−S−O···H−O-Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Schicht parallel zur *bc*-Ebene der Elementarzelle. Unter Berücksichtigung der gegabelten Wasserstoffbrückenbindung zwischen O5/O6 und H3 lauten die dazugehörigen Graphensätze $C_4^3(10)$ und $C_4^2(8)$.

Tabelle 42: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **9** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O13−H1···O5^{iv}	0,84(2)	2,07(9)	2,770(11)	141(12)
O13−H2···O10^{iv}	0,83(2)	1,99(5)	2,772(10)	156(10)
O14−H3···O6^{v}	0,83(2)	2,47(9)	3,088(11)	132(10)
O14−H3···O5^{v}	0,83(2)	2,66(8)	3,318(11)	137(11)
O14−H4···O10^{iv}	0,84(2)	1,96(4)	2,778(10)	166(12)

Symmetrie-Codierung: (iv) −*x* + 1, −*y* + 1, −*z* + 1; (v) −*x* + 1, −*y*, −*z* + 1.

Entlang [100] erfolgt die Assoziation der oben beschriebenen Schichten über moderate Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methyl-Gruppen; die C···C-Abstände liegen zwischen 3,58 und 3,83 Å (Abbildung 42).

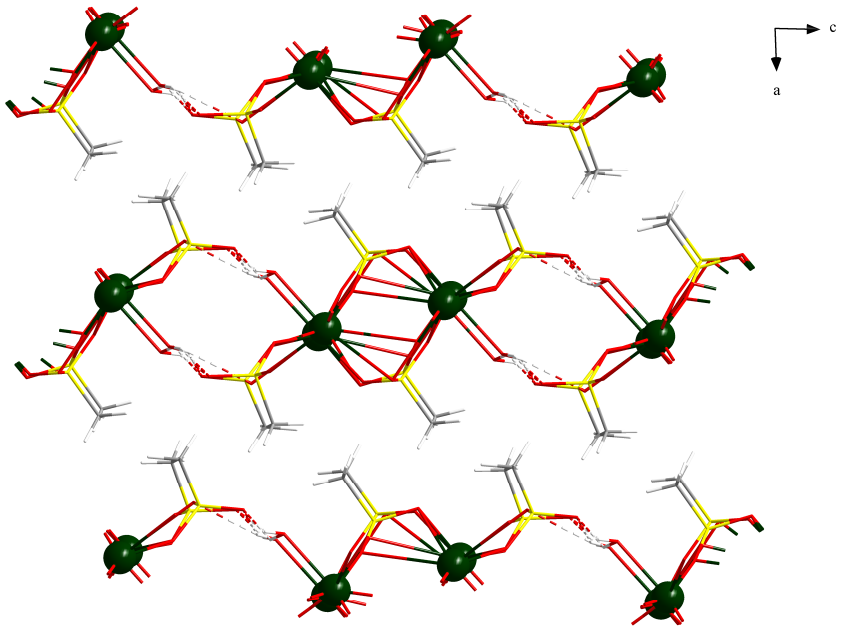

Abbildung 42: Van-der-Waals-Wechselwirkungen verknüpfen die hydrophilen Schichten parallel zur kristallografischen *a*-Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden alle Liganden im Stäbchenmodell dargestellt.

Schwingungsspektroskopie

Sowohl das IR- als auch das Raman-Spektrum von **9** zeigen eine Aufspaltung der entarteten S−O-Schwingungen, die zwischen 7 und 21 cm^{-1} liegt. Zu Vergleichszwecken wurden darüber hinaus schwingungsspektroskopische Untersuchungen an wasserfreiem Blei(II)-methansulfonat (**9a**) durchgeführt, das durch Trocknen von **9** bei 100 °C und reduziertem Druck erhalten werden kann. Neben den erwartungsgemäß fehlenden Banden der ν(O−H)- und $\delta(OH_2)$-Schwingungen sind die Banden der asymmetrischen S−O-Streckschwingungen um bis zu 56 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, da die Sauerstoffatome nicht in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind (Tabelle und Abbildung 43).

Tabelle 43: Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen für **9** und **9a** [cm^{-1}].

Zuordnung	IR **9**	IR **9a**	Raman **9**	Raman **9a**
ν(O−H)	3526 (sh, w), 3335 (m), 3217 (m)			
ν_{as}(C−H)	3030 (w), 3021 (w)	3033 (w), 3020 (m)	3024 (m)	3019 (m)
ν_{s}(C−H)	2945 (w), 2939 (w)	3010 (m), 2944 (w)	2942 (s)	2942 (s)
$\delta(OH_2)$	1634 (w), 1616 (w)		1438 (w), 1427 (w)	
$\delta_{as}(CH_3)$	1421 (w), 1414 (w)	1427 (w), 1418 (w)		1445 (w), 1426 (w)
$\delta_{s}(CH_3)$	1338 (w), 1325 (w)	1348 (w), 1331 (w)		
ν_{as}(S−O)	1192 (sh, s), 1180 (s), 1150 (sh, s)	1248 (s, sh), 1236 (s), 1173 (sh, s), 1140 (s)	1222 (sh, w), 1185 (w), 1146 (w)	1236 (w), 1166 (w), 1145 (sh, w)
ν_{s}(S−O)	1132 (s), 1040 (s), 1024 (s)	1088 (s), 1042 (s), 1021 (s)	1054 (s)	1096 (m), 1054 (s), 1027 (m)
$\rho(CH_3)$	974 (m), 967 (m)	984 (s), 970 (s)	975 (w)	985 (w), 973 (w)
ν(C−S)	776 (m)	779 (s)	789 (s)	784 (s)
$\delta_{s}(SO_3)$	555 (m), 545 (m)	566 (sh, m), 556 sh, m), 552 (m)	559 (m), 541 (m)	562 (m)
$\delta_{as}(SO_3)$	537 (m)	541 (m)	519 (m)	536 (m), 515 (m)
$\rho(SO_3)$			352 (m), 344 (m)	359 (m), 342 (m)
ν(Pb−O)			161 (sh, w)	185 (w)
Gitterschw.			128 (m), 110 (sh, w), 81 (w)	127 (m), 86 (m)

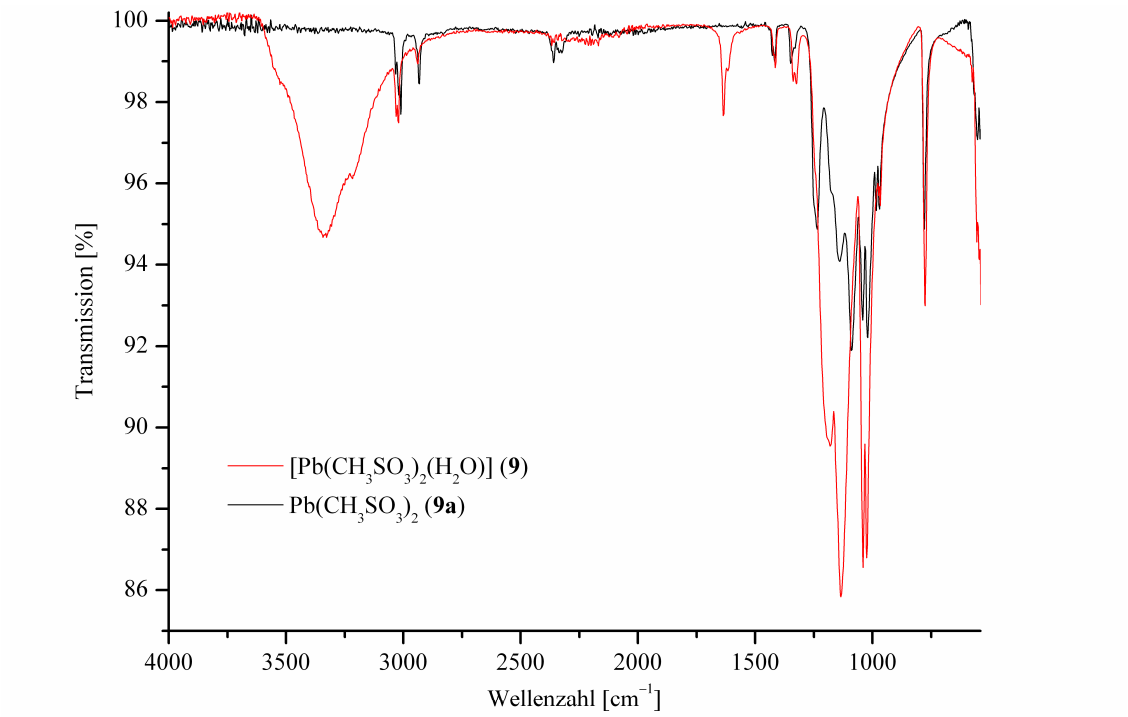

Abbildung 43: IR-Spektren der Verbindungen **9** und **9a**.

DTA/TG

Das Kristallwasser von **9** wird bereits bei 71 °C abgespalten und verflüchtigt sich über den Stickstoffstrom. Bei 320 °C findet eine Phasenumwandlung des entstandenen Anhydrats statt, das sich ab 410 °C in einem zweistufigen Prozess zersetzt (DTA-Peaks bei 413 und 456 °C).

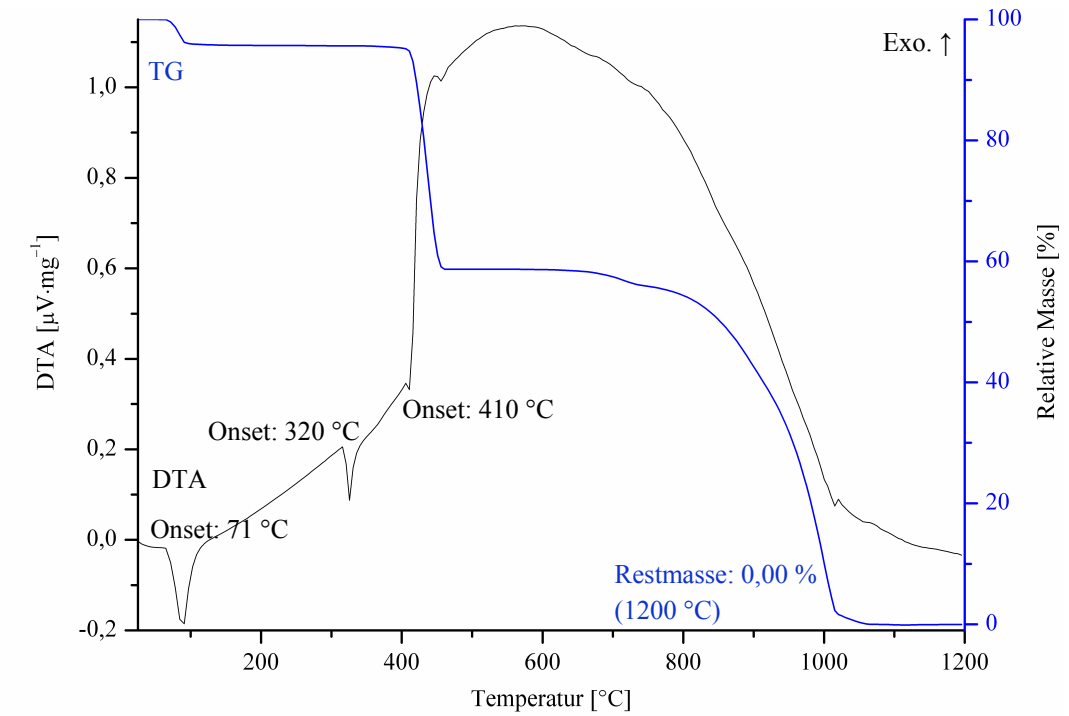

Abbildung 44: DTA/TG-Diagramm von **9**.

Das verbleibende Produkt (M = 243,85 g·mol^{-1}) lässt sich thermogravimetrisch als Blei(II)-sulfid (M = 239,27 g·mol^{-1}) identifizieren. Zwischen 610 und etwa 740 °C tritt ein geringer Massenverlust von 2,6 % (M = 10,77 g·mol^{-1}) auf. Danach zersetzt sich das Blei(II)-sulfid bis ca. 1060 °C stufen- und rückstandslos. Das sechsstündige Erhitzen von **9** an Luft auf 800 °C führt zu einem Feststoffgemisch, das gemäß pulverdiffraktometrischer Untersuchungen aus etwa 73 % Diblei(II)-oxosulfat, Pb_2OSO_4 (Lanarkit), und 27 % Bleisulfat besteht.

Vergleichende Betrachtungen

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Blei(II)-methansulfonat-monohydrat stellt eine interessante Variation des bereits literaturbekannten und strukturell charakterisierten Anhydrats **9a**[91] dar. Die asymmetrische Einheit dessen Kristallstruktur beinhaltet u. a. ebenfalls zwei Pb^{2+}-Ionen, die im Gegensatz zu **9** eine höhere *lone pair*-Aktivität aufweisen. Dies macht sich zum einen durch eine stärkere Verzerrung der Koordinationssphäre und zum anderen durch deutliche längere Pb−O-Abstände bemerkbar (Tabelle 44).

Tabelle 44: Ausgewählte Pb−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für die beiden kristallografisch unabhängigen Pb^{2+}-Ionen aus **9a**.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]	**Valenz**[b]
Pb1−O42^{i}	2,478(5)	0,37	0,35
Pb1−O11	2,479(5)	0,37	0,35
Pb1−O12	2,490(5)	0,36	0,34
Pb1−O31	2,583(5)	0,28	0,28
Pb1−O41	2,634(5)	0,24	0,25
Pb1−O33^{ii}	2,714(5)	0,19	0,21
Pb1−O32	3,042(6)	0,08	0,11
Pb1−O12	3,390(5)	0,03	0,05
Pb1−O43	3,414(6)	0,03	0,05
Pb1−O32^{ii}	3,446(6)	0,03	0,05
	Ø = 2,867	∑ = 1,98	∑ = 2,04
Pb2−O21	2,464(5)	0,39	0,36
Pb2−O23^{ii}	2,536(6)	0,32	0,31
Pb2−O32^{ii}	2,557(6)	0,30	0,30
Pb2−O43	2,585(5)	0,27	0,28

Atompaar	Abstand	Valenz[a]	Valenz[b]
Pb2−O41^{ii}	2,731(5)	0,19	0,21
Pb2−O33^{iii}	2,857(5)	0,13	0,16
Pb2−O31^{iii}	2,871(5)	0,13	0,16
Pb2−O42^{iii}	2,923(6)	0,11	0,14
Pb2−O23	3,284(6)	0,04	0,07
	Ø = 2,756	∑ = 1,88	∑ = 1,99

[a] Mit r_0 = 2,112(4) Å und b = 0,37.[140] [b] Mit r_0 = 1,963 Å und b = 0,49.[141] Symmetrie-Codierung: (i) x + 0,5, −y + 2, z; (ii) x, y + 1, z; (iii) x − 0,5, −y + 2, z.

Das Beispiel der Verbindungen **9** und **9a** zeigt deutlich die Schwierigkeiten auf, denen sich die *bond valence*-Methode in der Praxis stellen muss. Ein stereochemisch aktives *lone pair* induziert eine Vergrößerung des jeweiligen Kationenradius und damit eine Verlängerung der Metall−Ligand-Bindungen. Da bei der Verwendung von *bond valence*-Parametern aus dem Jahr 1985 weit entfernten Liganden nur ein relativ geringer Valenzbeitrag zugeteilt wird, führt dies zwangsläufig zu unzureichenden Bindungsordnungssummen (s. Pb2/**9a** und die notwendige Berücksichtigung sehr weit entfernter Sauerstoff-Atome im Falle von Pb1/**9a**). Die jüngeren Parameter beziehen diesen Aspekt zwar mit ein und messen längeren Bindungen eine größere Bedeutung zu,[141] sind aber weiterhin auf der Basis von Festkörperstrukturen entstanden, deren Pb^{2+}-Ionen eine unterschiedlich hohe *lone pair*-Aktivität aufweisen. Dies führt bei Kationen mit einem raumergreifenden freien Elektronenpaar zu besser übereinstimmenden Bindungsordnungssummen, im gegenteiligen Fall allerdings zu überhöhten Werten (s. Pb1/**9** und Pb2/**9**).[193]

Die unterschiedliche *lone pair*-Aktivität der Pb^{2+}-Ionen in den Festkörperstrukturen von **9** und **9a** lässt sich direkt auf den Wasser-Liganden zurückführen. Da das Wasser-Molekül deutlich weniger Platz als ein Methansulfonat-Anion beansprucht, kann es einfacher in die Koordinationssphäre des Kations integriert werden. Es rundet diese damit ab und schafft die Voraussetzung für eine niedrigere *lone pair*-Aktivität, die u. a. stark davon abhängt, ob die Liganden eine regelmäßige Koordinationsumgebung ausbilden können.[191]

Im Gegensatz zu den hier betrachteten Verbindungen **9** und **9a** bilden die enantiomorph auskristallisierenden Methansulfonate des zweiwertigen Germaniums[194] und Zinns[91] ein dreidimensionales Netzwerk aus. Die einsamen Elektronenpaare dieser leichteren Homologe zeigen erwartungsgemäß eine deutlich höhere Aktivität und erzeugen eine signifikante Verzerrung der Koordinationsumgebung des jeweiligen Zentralatoms. Diese Unregel-

mäßigkeit und die damit verbundene niedrigere [4+2]-Koordination sind vermutlich einer der Gründe für die deutlich geringeren Zersetzungstemperaturen von 98 °C für das Germanium(II)- und 244 °C für das Zinn(II)-methansulfonat. Ausschlaggebend sollte jedoch die starke Neigung beider Metall-Kationen sein, in die vierwertige Oxidationsstufe überzugehen. So werden als Pyrolyseprodukte Germanium(IV)-oxid und Zinn(IV)-oxid/sulfid erhalten, während im Falle von **9** Blei(II)-sulfid verbleibt.

Trotz unterschiedlicher Elementarzellenparameter zeigen die Verbindungen **2** und **9** einen ähnlichen Strukturaufbau. Dies liegt zum einen am identischen Kristallwasser-Gehalt und zum anderen an den vergleichbaren Ionenradien von 1,35 Å für das siebenfach koordinierte Sr^{2+}-Ion und jeweils 1,49 Å für die beiden neunfach koordinierten Pb^{2+}-Ionen[37]. Das Motiv der einfach bzw. doppelt aufgebauten Metall−SO_3-Stränge, die durch Wasserstoffbrücken-bindungen zu einer Schicht assoziiert werden, ist häufig bei hydratisierten Methansulfonaten anzutreffen (siehe dazu auch die hier untersuchten, wasserhaltigen Verbindungen des Bariums, Mangans und Eisens).

Tabelle 45: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **9**.

Verbindung	**$[Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$**
Empirische Formel	$C_2H_8O_7PbS_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	415,42
Kristallfarbe und -gestalt	Farbloses Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,10 · 0,05 · 0,01
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å, °]	a = 8,7761(5) α = 87,903(4)
	b = 9,8114(5) β = 86,207(4)
	c = 10,6064(6) γ = 71,418(4)
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	863,65(8)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	3,195
Messtemperatur [°C]	−100
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	20,017
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,2394, T_{max} = 0,8249
F(000)	8652
Messbereich θ [°]	2,19 bis 27,49
Indexgrenzen	$-8 \le h \le 8$
	$-9 \le k \le 9$
	$-10 \le l \le 10$
Gemessene Reflexe	8652
Unabhängige Reflexe	3971 [R_{int} = 0,0419]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3630
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	3971 / 6 / 234
Max. *shift*/*s. u.*	0,001
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0393, wR_2 = 0,1023
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0437, wR_2 = 0,1050
GooF[c]	1,134
Wichtungsschema	a = 0,0555, b = 5,5308
Extinktionskoeffizient	0,0012(3)
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	1,664; −1,832
Vollständigkeit [%]	99,7

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.1.10 Antimon(III)-methansulfonat

Synthese und Kristallstruktur

Antimon(III)-methansulfonat, $Sb(CH_3SO_3)_3$ (**10**), lässt sich analog zum Indium(III)-methansulfonat herstellen, wobei in diesem Fall bereits mildere Reaktionsbedingungen ausreichend sind.

$$Sb_2O_3 + 3\ (CH_3SO_2)_2O \xrightarrow{\text{MSA, 150 °C, 36 h}} 2\ Sb(CH_3SO_3)_3 \qquad (16)$$

Beim Abkühlen entstehen farblose, hydrolysempfindliche Nadeln von **10**, die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 8,29064(10) Å, b = 15,89597(14) Å, c = 8,65589(10) Å, β = 107,3126(12)° und Z = 4 kristallisieren (Tabelle 50).

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **10** besteht aus einem Sb^{3+}- und drei Methansulfonat-Ionen, alle in allgemeiner Lage. Das Koordinationspolyeder des Kations ist sehr unregelmäßig und kann als stark verzerrtes, überkapptes trigonales Prisma aufgefasst werden (Abbildung 45 und Tabelle 46).

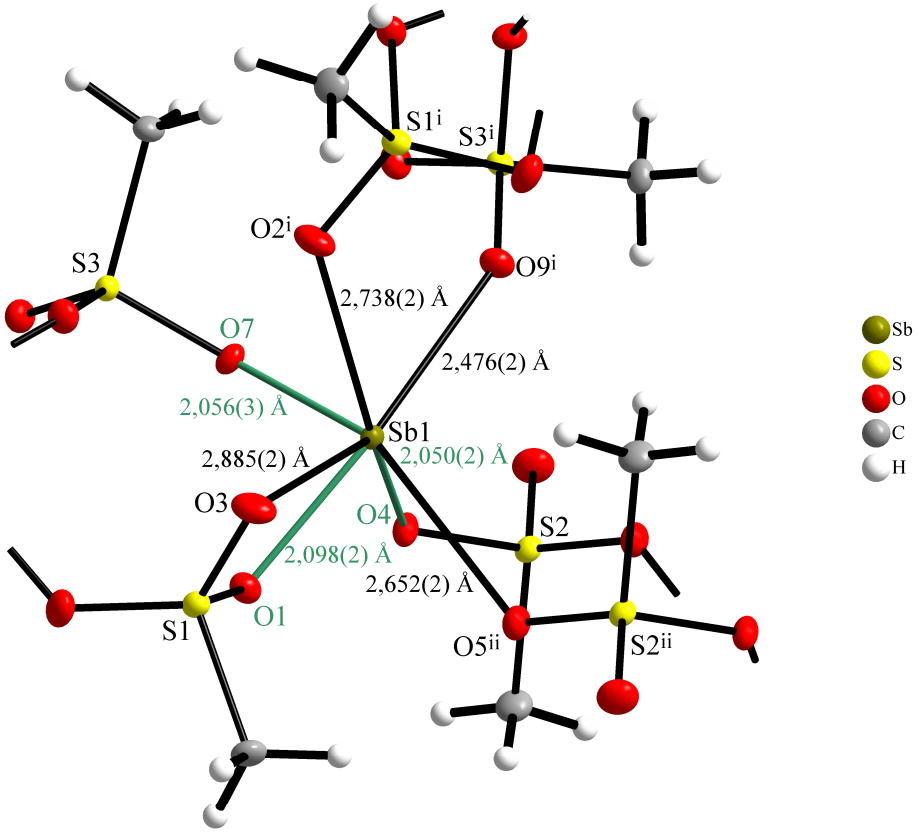

Abbildung 45: Koordinationsumgebung des Zentralatoms von **10**. Die drei grün markierten Bindungen und Atome gehören zur ersten Koordinationssphäre. Symmetrie-Codierung: (i) x, $-y$ + 0,5, z + 0,5; (ii) $-x$, $-y$, $-z$ + 1.

Tabelle 46: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **10**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O1−Sb1−O2^{i}	111,29(7)	O7−Sb1−O9^{i}	82,67(8)
O1−Sb1−O3	54,87(7)	O1−S1−O2	108,59(13)
O1−Sb1−O4	81,31(8)	O1−S1−O3	107,56(13)
O1−Sb1−O5^{ii}	76,53(8)	O2−S1−O3	117,42(14)
O1−Sb1−O7	84,28(8)	O1−S1−C1	107,56(13)
O1−Sb1−O9^{i}	162,58(8)	O2−S1−C1	107,59(15)
O2^{i}−Sb1−O3	64,74(6)	O3−S1−C1	109,14(15)
O2^{i}−Sb1−O4	158,04(8)	O4−S2−O5	109,34(13)
O2^{i}−Sb1−O5^{ii}	118,57(7)	O4−S2−O6	110,21(13)
O2^{i}−Sb1−O7	82,36(8)	O5−S2−O6	115,20(13)
O2^{i}−Sb1−O9	78,34(7)	O4−S2−C2	102,36(14)
O3−Sb1−O4	134,00(8)	O5−S2−C2	109,28(15)
O3−Sb1−O5^{ii}	76,07(7)	O6−S2−C2	109,68(15)
O3−Sb1−O7	105,06(8)	O7−S3−O8	109,13(13)
O3−Sb1−O9^{i}	140,38(7)	O7−S3−O9	109,07(13)
O4−Sb1−O5^{ii}	81,16(8)	O8−S3−O9	115,76(13)
O4−Sb1−O7	81,10(8)	O7−S3−C3	104,41(14)
O4−Sb1−O9^{i}	85,30(8)	O8−S3−C3	109,15(14)
O5^{ii}−Sb1−O7	155,57(8)	O9−S3−C3	108,73(14)
O5^{ii}−Sb1−O9^{i}	112,41(7)		

Symmetrie-Codierung: (i) $x, -y + 0{,}5, z + 0{,}5$; (ii) $-x, -y, -z + 1$.

Sechs Methansulfonat-Anionen koordinieren in einem Fall zwei-, in den anderen Fällen einzähnig an das Zentralatom. Auffallend sind drei sehr kurze Sb−O-Bindungen im Bereich 2,050(2)-2,098(2) Å, die sich gegenüber dem einsamen Elektronenpaar des Antimons befinden. Die dazugehörigen, weiterführenden S−O-Bindungen sind mit 1,524(2)-1,536(2) Å ungewöhnlich lang, was für eine starke Bindung der Sauerstoff-Atome an das Kation spricht.

Tabelle 47: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **10**.

Atompaar	Abstand	Atompaar	Abstand	Atompaar	Abstand
S1−O1	1,536(2)	S2−O4	1,527(2)	S3−O7	1,524(2)
S1−O2	1,440(2)	S2−O5	1,455(2)	S3−O8	1,429(2)
S1−O3	1,437(2)	S2−O6	1,435(2)	S3−O9	1,458(2)
S1−C1	1,748(3)	S2−C2	1,752(3)	S3−C3	1,748(3)

Aufgrund der starken Aufweitung der Koordinationssphäre und der Verlängerung direkt benachbarter Bindungen kann von einer hohen *lone pair*-Aktivität ausgegangen werden. Dies zeigt sich auch in den etwas zu geringen Bindungsordnungssummen von 2,96 nach Brown & Altermatt[140] und 2,81 nach Brown[141] (Tabelle 48).

Tabelle 48: Ausgewählte Sb−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Sb^{3+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]	**Valenz**[b]
Sb1−O4	2,050(2)	0,81	0,77
Sb1−O7	2,056(2)	0,80	0,76
Sb1−O1	2,098(2)	0,71	0,68
Sb1−O9^{i}	2,475(2)	0,26	0,25
Sb1−O5^{ii}	2,652(2)	0,16	0,15
Sb1−O2^{i}	2,738(2)	0,13	0,12
Sb1−O3	2,885(2)	0,09	0,08
	Ø = 2,422	∑ = 2,96	∑ = 2,81

[a] Mit r_0 = 1,973(4) Å und b = 0,37.[140] [b] Mit r_0 = 1,955(13) Å und b = 0,37.[141] Symmetrie-Codierung: (i) x, $-y$ + 0,5, z + 0,5; (ii) $-x$, $-y$, $-z$ + 1.

Die Festkörperstruktur von **10** ähnelt derjenigen des Indium(III)-methansulfonats, was sich sowohl auf die gleiche Ladungszahl als auch auf sehr ähnliche Ionenradien zurückführen lässt [$r_{In^{3+}}$ = 0,94 Å (KZ 6), $r_{Sb^{3+}}$ = 0,90 Å (KZ 6)][37]. Das unter 3.3.3 beschriebene zweidimensionale Netzwerk kondensierter Zwölfringe findet sich auch hier wieder (Breite: 8,3 Å; Länge: 11,6 Å), wenngleich diese in etwas anderer Anordnung zueinander stehen (Abbildung 46).

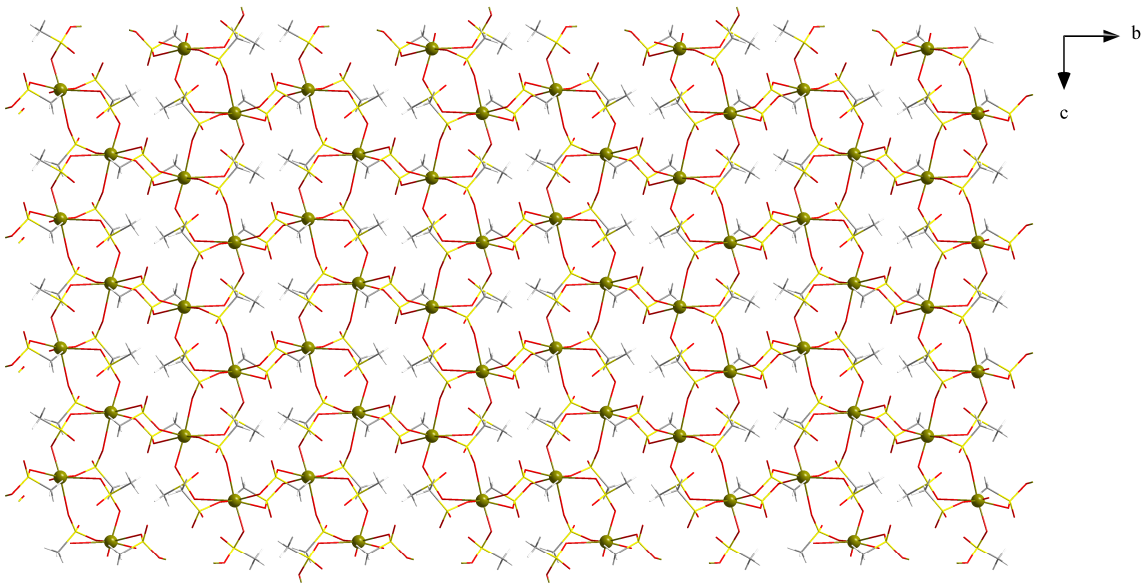

Abbildung 46: Zweidimensionales Netzwerk aus der Festkörperstruktur von **10**.

Die Assoziation der hydrophoben Schichten erfolgt durch schwache C−H···O- und sehr schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen (Abbildung 47 und Tabelle 49).

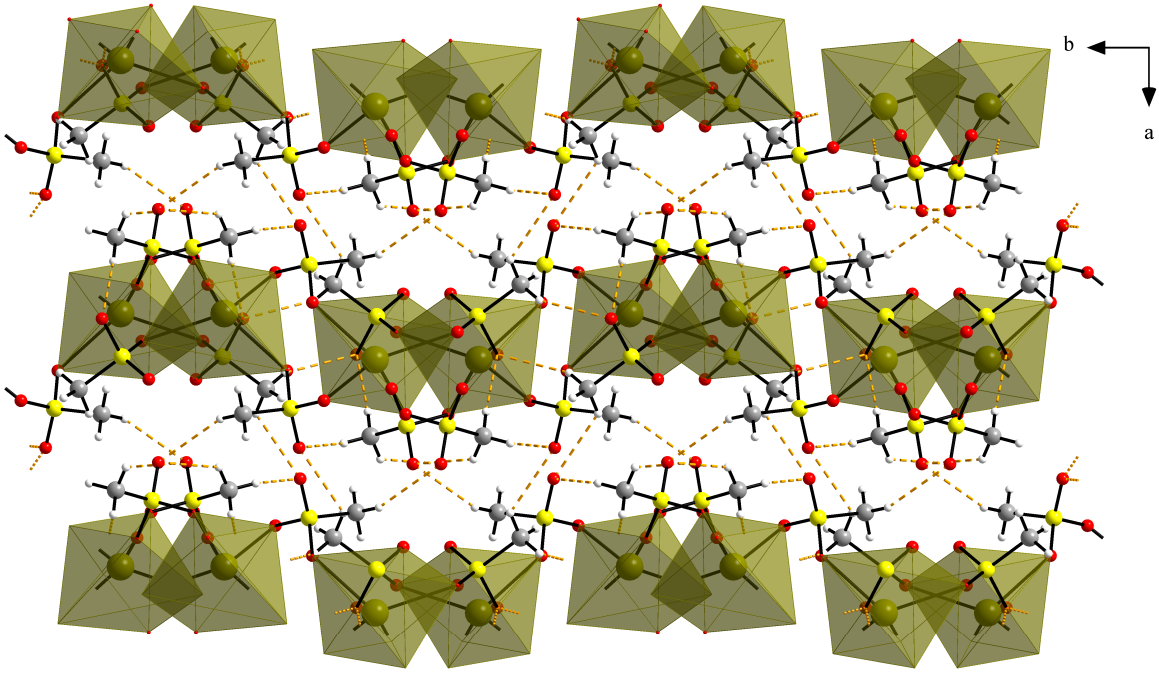

Abbildung 47: Attraktive C−H···O-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen hydrophilen Schichten.

Tabelle 49: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **10** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
C1−H1A···O6^{iii}	0,96(2)	2,56(2)	3,221(4)	126(2)
C1−H1A···O8^{iv}	0,96(2)	2,66(1)	3,465(4)	142(1)
C1−H1B···O5^{ii}	0,96(2)	2,65(2)	3,395(4)	135(1)
C1−H1C···O1^{v}	0,96(2)	2,46(2)	3,335(4)	152(1)
C2−H2A···O8^{vi}	0,93(2)	2,53(2)	3,388(4)	154(1)
C3−H3A···O6^{vii}	0,94(2)	2,54(2)	3,353(4)	146(1)
C3−H3B···O8^{i}	0,94(2)	2,59(2)	3,281(4)	131(1)
C3−H3C···O1^{i}	0,94(2)	2,57(2)	3,503(5)	170(2)
C3−H3C···O2^{i}	0,94(2)	2,65(2)	3,380(4)	135(1)

Symmetrie-Codierung: (i) $x, -y + 0{,}5, z + 0{,}5$; (ii) $-x, -y, -z + 1$. (iii) $x - 1, y, z - 1$; (iv) $x - 1, -y + 0{,}5, z - 0{,}5$; (v) $-x, -y, -z$; (vi) $-x + 1, -y, -z + 1$; (vii) $x, -y + 0{,}5, z - 0{,}5$.

Tabelle 50: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **10**.

Verbindung	**$Sb(CH_3SO_3)_3$**
Empirische Formel	$C_3H_9O_9S_3Sb$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	407,06
Kristallfarbe und -gestalt	Farblose Nadel
Kristallabmessungen [mm]	0,85 · 0,77 · 0,66
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å, °]	a = 8,29064(10) α = 90
	b = 15,89597(14) β = 107,3126(12)
	c = 8,65589(10) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	1089,06(2)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	2,482
Messtemperatur [°C]	−170
Messgerät	Xcalibur E (Oxford Diffraction)
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3,140
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,195, T_{max} = 0,254
F(000)	792
Messbereich θ [°]	2,87 bis 25,00
Indexgrenzen	$-9 \le h \le 9$
	$-18 \le k \le 18$
	$0 \le l \le 10$
Gemessene Reflexe	3744
Unabhängige Reflexe	1914 [R_{int} = 0,0090]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1907
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	1914 / 0 / 152
Max. *shift*/*s. u.*	0,000
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0198, wR_2 = 0,0428
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0191, wR_2 = 0,0430
GooF[c]	1,198
Wichtungsschema	a = 0,0106, b = 3,2797
Extinktionskoeffizient	0,0196(4)
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,633; −0,411
Vollständigkeit [%]	99,8

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max\ (0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.2 Übergangsmetallmethansulfonate

3.2.1 Mangan(II)-methansulfonat-dihydrat $[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$

Synthese und Kristallstruktur

Das Dihydrat des Mangan(II)-methansulfonats, $[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$ (**11**), lässt sich durch die Reaktion von Mangan(II)-carbonat mit einer stöchiometrischen Menge MSA in Wasser synthetisieren.

$$MnCO_3 + 2\ CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O} [Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2] + CO_2 \qquad (17)$$

11 bildet blassrosafarbene Plättchen mit folgenden Kristalldaten aus: Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 5,1395(5) Å, b = 5,6805(6) Å, c = 8,5402(9) Å, α = 77,794(13)°, β = 75,143(12)°, γ = 89,072(13)°, Z = 1 (Tabelle 55). Die Elementarzellenparameter bestätigen die Ergebnisse einer pulverdiffraktometrischen Untersuchung aus dem Jahr 1975.[86]

Das Mangan(II) stellt durch die halb besetzte 3d-Schale die stabilste und damit wichtigste Oxidationsstufe des Mangans dar. Die bei **11** beobachtete rosa Farbe ist typisch für oktaedrische Mn^{2+}-Komplexe und auf d→d-Übergänge innerhalb der d-Außenschale zurückzuführen. Da diese aufgrund der notwendigen Spinumkehr verboten sind, sind die Lichtabsorption und damit die Farbe nur sehr schwach ausgeprägt.[37]

In der Festkörperstruktur von **11** liegt das Mn^{2+}-Ion auf einem Inversionszentrum und wird von vier kristallografisch äquivalenten Methansulfonat-Anionen koordiniert. Zwei Wasser-Moleküle in äquatorialer Position vervollständigen die oktaedrische Koordinationssphäre. Obwohl durch die High-Spin-Elektronenkonfiguration keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) zu erwarten ist, variieren die Mn−O-Abstände zwischen 2,1351(18) und 2,1902(18) Å (Abbildung 48).

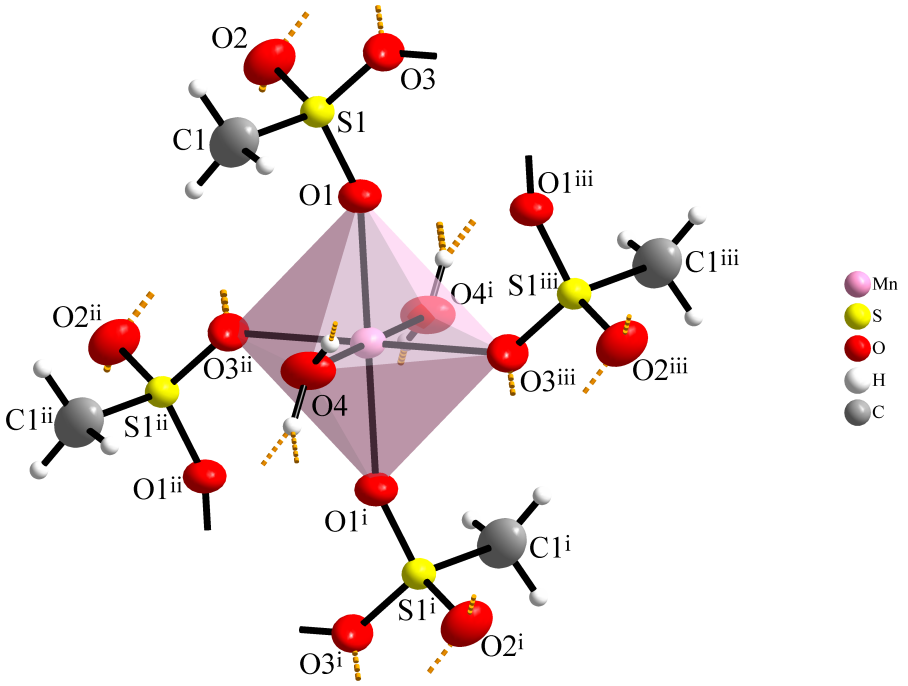

Abbildung 48: Vollständige Koordinationssphäre des Zentralatoms von **11**. Die Beschriftung der Wasserstoff-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie-Codierung: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Die Bindungsordnungssumme für Mn^{2+} berechnet sich sowohl nach Brown und Altermatt als auch nach Urusov[195] zu 2,20. Da die vorliegende Koordinationssphäre keine Fragen offen lässt, scheint es in der Hinsicht noch konzeptionellen Überarbeitungsbedarf zu geben.

Tabelle 51: Ausgewählte Mn−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Mn^{2+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]	**Valenz**[b]
Mn1−O1	2,1351(18)	0,39	0,39
Mn1−O1^{i}	2,1351(18)	0,39	0,39
Mn1−O4	2,1624(19)	0,37	0,37
Mn1−O4^{i}	2,1624(19)	0,37	0,37
Mn1−O3^{ii}	2,1902(18)	0,34	0,34
Mn1−O3^{iii}	2,1902(18)	0,34	0,34
	Ø = 2,162	∑ = 2,20	∑ = 2,20

[a] Mit r_0 = 1,790(3) Å und b = 0,37.[140] [b] Mit r_0 = 1,762 Å und b = 0,40.[195] Symmetrie-Codierung: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Das Mn−O-Oktaeder wird durch mittelstarke bis schwache Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O−H···O recht stark verzerrt, während das Anion eine sehr regelmäßige Geometrie aufweist (s. folgende Tabellen).

Tabelle 52: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **11**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O1−Mn1−O1^{i}	180,00	O4−Mn1−O4^{i}	180,00
O1−Mn1−O3^{ii}	85,70(7)	O1−S1−O2	112,57(12)
O1−Mn1−O3^{iii}	94,30(8)	O1−S1−O3	111,81(12)
O1−Mn1−O4	93,48(7)	O2−S1−O3	110,57(13)
O1−Mn1−O4^{i}	86,52(7)	O1−S1−C1	107,57(14)
O3^{ii}−Mn1−O3^{iii}	180,00	O2−S1−C1	107,06(15)
O3^{ii}−Mn1−O4	90,30(9)	O3−S1−C1	106,93(17)
O3^{ii}−Mn1−O4^{i}	89,70(9)		

Symmetrie-Codierung: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Tabelle 53: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **11**.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
S1−O1	1,4466(18)	S1−O3	1,450(2)	S1−C1	1,747(3)
S1−O2	1,4485(19)				

Entlang [100] werden die Kationen von jeweils zwei SO_3-Gruppen über Mn−O−S−O−Mn-Sequenzen zu infiniten Strängen verbunden. Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen diese Ketten zu zweidimensionalen Schichten parallel zur *ab*-Ebene (Abbildung 49).

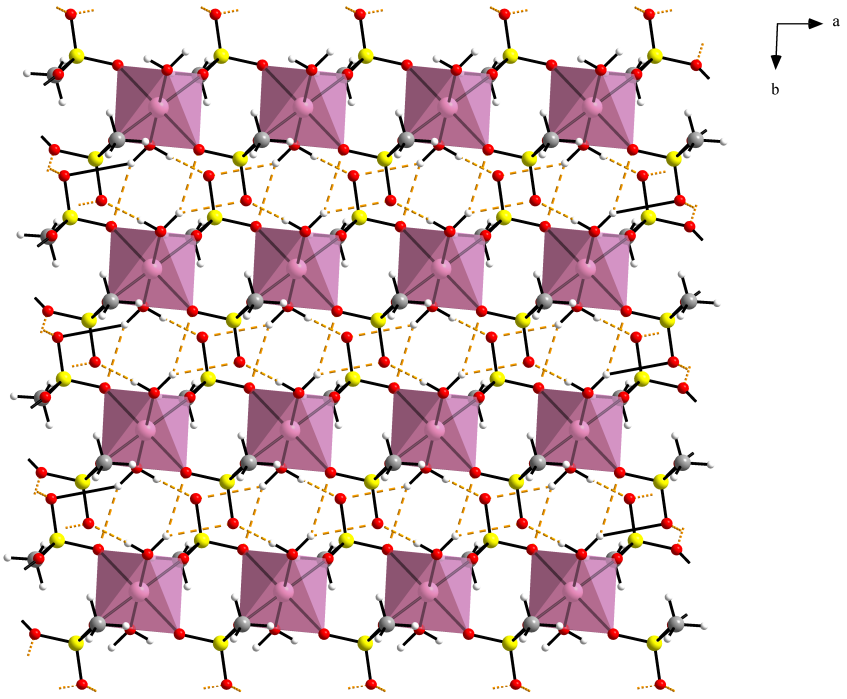

Abbildung 49: Das hydrophile Netzwerk innerhalb der Festkörperstruktur von **11**.

Das System der vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 54) lässt sich mit den Deskriptoren $C_1^1(6)$ (H2), $C_2^2(12)$ (H2, H3) und $R_2^2(12)$ (H2, H3) hinreichend beschreiben.

Tabelle 54: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **11** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O4−H2···O2^{iv}	0,87(4)	1,96(4)	2,809(3)	167(4)
O4−H3···O2^{v}	0,90(6)	2,35(6)	3,138(3)	146(4)
O4−H3···O3^{v}	0,90(6)	2,29(6)	3,123(3)	152(5)

Symmetrie-Codierung: (iv) $x, y + 1, z$; (v) $x - 1, y + 1, z$.

Van-der-Waals-Wechselwirkungen assoziieren die hydrophilen Schichten untereinander [C···C: 3,88 Å] (Abbildung 50).

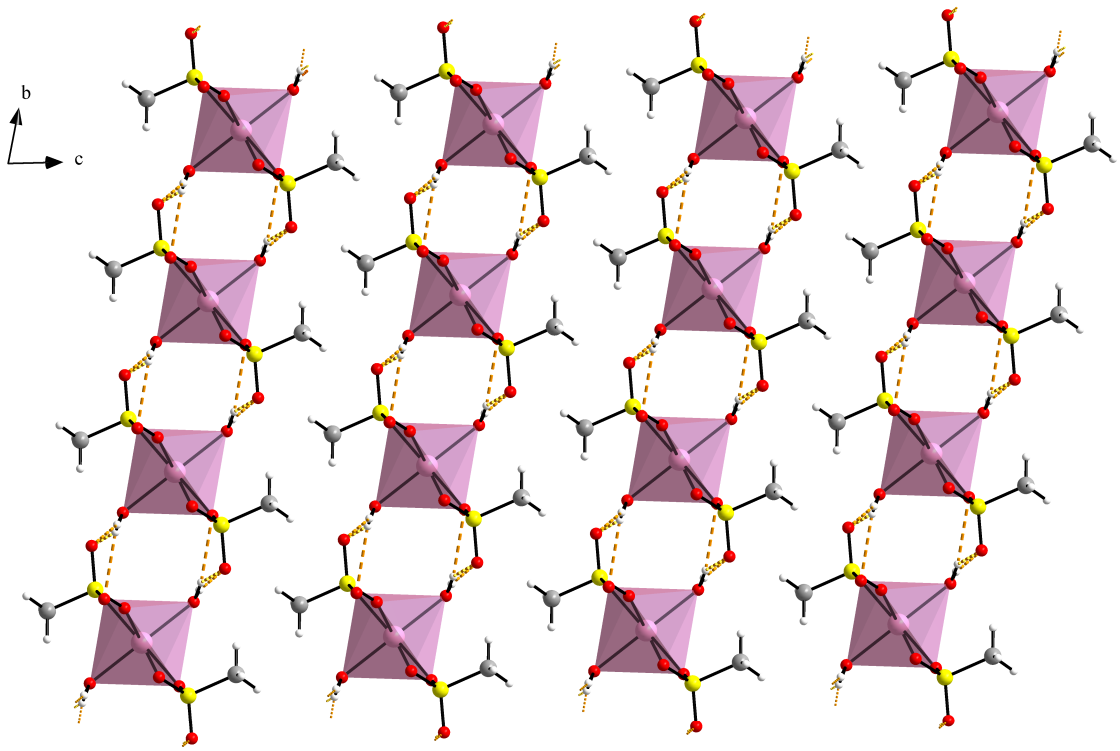

Abbildung 50: Separierung des Festkörpers von **11** in organisch-anorganische Schichten.

Schwingungsspektroskopie

Innerhalb des IR- und des Raman-Spektrums finden sich keine Auffälligkeiten, sodass hier auf die Angaben im experimentellen Teil (Kapitel 5.4.12) verwiesen wird.

DTA/TG

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften bestätigt die Angaben von Charbonnier aus dem Jahr 1979: Die Abspaltung beider Wassermoleküle beginnt bei 118 °C und ist bei 164 °C abgeschlossen (Lit.: 124-161 °C). Ab 468 °C zerfällt das resultierende Anhydrat zu Mangansulfid (Lit.: 462 °C).[82] Laut Wang *et al.* zersetzt sich wasserfreies Mangan(II)-methansulfonat an Luft erst bei 498 °C zu Mangan(III)-oxid,[81] was vor dem Hintergrund der vorangegangenen Untersuchungen allerdings in Frage gestellt werden muss.

Vergleichende Betrachtungen von **11**, Eisen(II)-methansulfonat-tetrahydrat und Nickel(II)-methansulfonat-nonahydrat werden am Ende von Kapitel 3.2.3 vorgenommen.

Tabelle 55: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **11**.

Verbindung	**$[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$**
Empirische Formel	$C_2H_{10}MnO_8S_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	281,17
Kristallfarbe und -gestalt	Rosafarbenes Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	7,00 · 2,00 · 0,50
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter [Å, °]	a = 5,1395(5) α = 77,794(13)
	b = 5,6805(6) β = 75,143(12)
	c = 8,5402(9) γ = 89,072(13)
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	235,36(4)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	1
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1,984
Messtemperatur [°C]	20
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1,858
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,3706, T_{max} = 0,4998
F(000)	143
Messbereich θ [°]	2,53 bis 24,99
Indexgrenzen	$-5 \le h \le 5$
	$-6 \le k \le 6$
	$-10 \le l \le 10$
Gemessene Reflexe	3069
Unabhängige Reflexe	778 [R_{int} = 0,0959]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	763
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	778 / 0 / 72
Max. *shift*/*s. u.*	0,044
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0447, wR_2 = 0,1136
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0448, wR_2 = 0,1137
GooF[c]	1,003
Wichtungsschema	a = 0,09, b = 0,045
Extinktionskoeffizient	4,7(2)
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,564; −1,210
Vollständigkeit [%]	94,3

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.2.2 Eisen(II)-methansulfonat-tetrahydrat $[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$

Synthese und Kristallstruktur

Die Herstellung des Eisen(II)-methansulfonat-tetrahydrats, $[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$ (**12**), aus Eisen und wässriger Methansulfonsäure-Lösung muss unter Schutzgas erfolgen, da die Eisen(II)-Kationen von Luftsauerstoff recht zügig zu Eisen(III)-Ionen oxidiert werden.

$$Fe + 2\ CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O,\ N_2} [Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4] + H_2 \qquad (18)$$

Nach mehreren Tagen kristallisieren aus der hellblauen Lösung ebenfalls hellblaue, leicht hygroskopische Plättchen von **12**. An der Luft sind sie über mehrere Tage bis Wochen hinweg oxidationsstabil, während sich die Lösung durch Bildung dreiwertigen Eisens orange färbt. **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 7,9668(6) Å, b = 10,0040(6) Å, c = 7,1918(6) Å, β = 103,190(7)° und Z = 2 (Tabelle 59) und ist isotyp zu den bereits untersuchten Tetrahydraten des Cobalt(II)-[196], Nickel(II)-[196], Kupfer(II)-[85, 88, 197] und Zink(II)-methansulfonats[88, 198].

Die charakteristische Baueinheit von **12** ist ein molekularer, zentrosymmetrischer *trans*-Tetraaqua-dimethansulfonato-eisen(II)-Komplex (Abbildung 51). Aus der hellblauen Farbe kann auf eine High-Spin-Elektronenanordnung mit einem $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$-Übergang geschlossen werden.

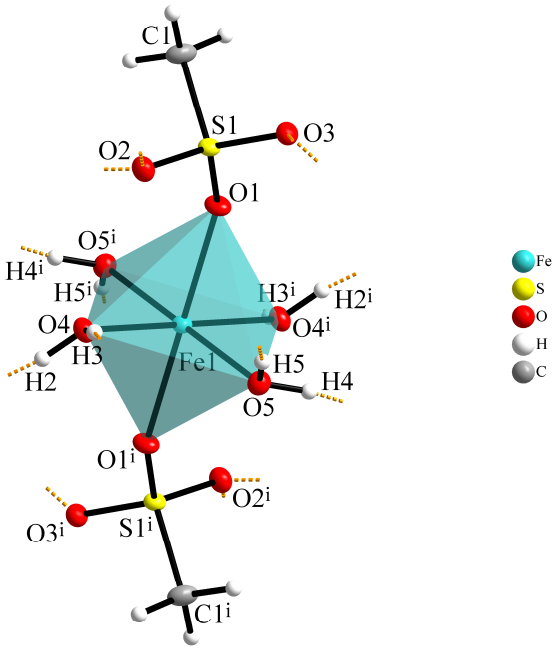

Abbildung 51: Oktaedrische Koordinationssphäre des Zentralatoms von **12**. Die Beschriftung der Wasserstoff-Atome wurde im Falle der Methyl-Gruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Mit O−Fe−O-Bindungswinkeln von 180° für die gegenüberliegenden, äquatorialen und 88,16(7)°-91,84(7)° für die facialen Sauerstoffatome ist das Koordinationspolyeder annähernd ideal-geometrisch aufgebaut.

Tabelle 56: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **12**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O1−Fe1−O1^{i}	180,00	O5−Fe1−O5^{i}	180,00
O1−Fe1−O4	91,83(7)	O1−S1−O2	112,83(10)
O1−Fe1−O4^{i}	88,17(7)	O1−S1−O3	111,61(10)
O1−Fe1−O5	91,84(7)	O2−S1−O3	112,23(10)
O1−Fe1−O5^{i}	88,16(7)	O1−S1−C1	106,24(12)
O4−Fe1−O4^{i}	180,00	O2−S1−C1	106,58(12)
O4−Fe1−O5	90,11(7)	O3−S1−C1	106,85(11)
O4−Fe1−O5^{i}	89,89(7)		

Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, -y + 1, -z$.

Die leichte, zu erwartende Jahn-Teller-Verzerrung schlägt sich in längeren axialen Fe−O1-Abständen nieder (Tabelle 57). Betrachtungen der Bindungsordnungen für Fe^{2+} führen gemäß Brown und Altermatt zu einer Summe von 2,12, während die Parameter von Kanowitz und Palenik[199] einen Wert von 2,00 ergeben.

Tabelle 57: Ausgewählte Fe−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Fe^{2+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**^{a}	**Valenz**^{b}
Fe1−O5	2,1030(17)	0,37	0,35
Fe1−O5^{i}	2,1030(17)	0,37	0,35
Fe1−O4	2,1080(17)	0,36	0,34
Fe1−O4^{i}	2,1080(17)	0,36	0,34
Fe1−O1	2,1461(17)	0,33	0,31
Fe1−O1^{i}	2,1461(17)	0,33	0,31
	Ø = 2,119	∑ = 2,12	∑ = 2,00

^{a} Mit r_0 = 1,734(3) Å und b = 0,37.[140] ^{b} Mit r_0 = 1,713 Å und b = 0,37.[199] Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Parallel zur *bc*-Ebene werden die $[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$-Einheiten durch mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 58) zwischen Sauerstoff-Atomen der SO_3-Gruppen und jeweils zwei Wasser-Molekülen zu einem Netzwerk assoziiert (Abbildung 52).

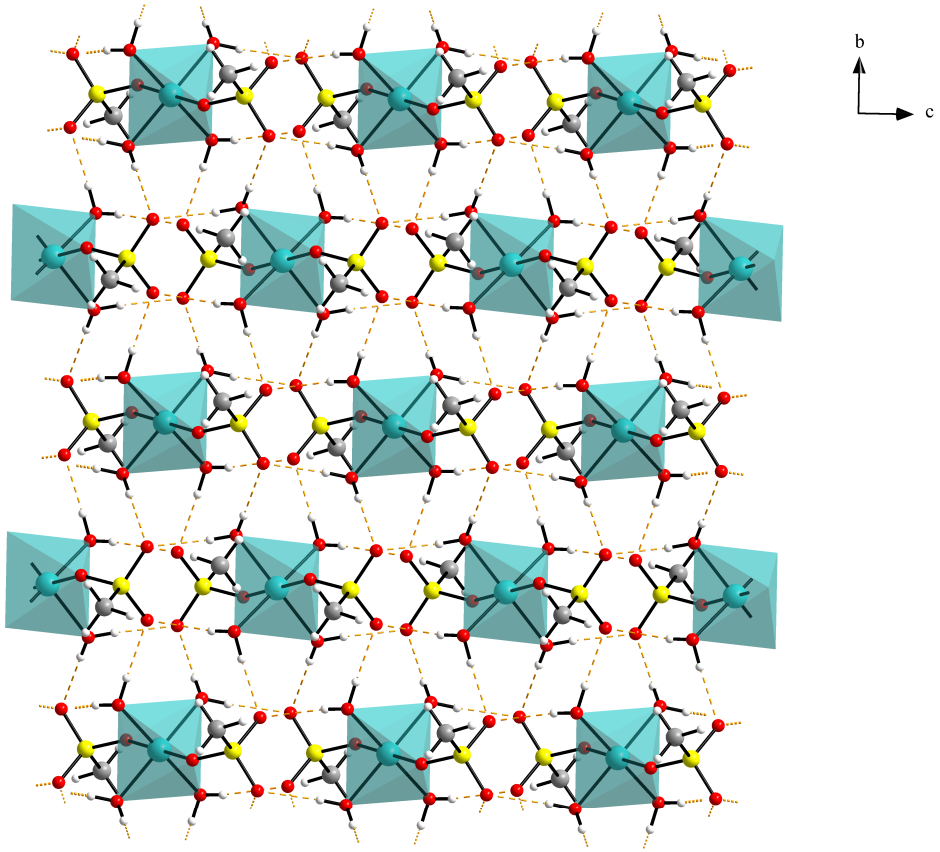

Abbildung 52: Im Gegensatz zu **11** erfolgt die Oktaederverknüpfung innerhalb der hydrophilen Schicht von **12** ausschließlich durch Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 58: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **12** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O4−H2···O3^{ii}	0,84(4)	1,98(4)	2,804(3)	171(3)
O4−H3···O3^{i}	0,82(4)	2,01(4)	2,834(3)	171(3)
O5−H4···O2^{iii}	0,86(4)	1,91(4)	2,744(3)	173(3)
O5−H5···O2^{i}	0,82(2)	1,98(3)	2,764(2)	169(3)

Symmetrie-Codierung: (i) $-x + 1, -y + 1, -z$; (ii) $-x + 1, y - 0{,}5, -z + 0{,}5$; (iii) $-x + 1, y + 0{,}5, -z + 0{,}5$.

Eine Zuordnung entsprechender Graphensätze gestaltet sich aufgrund zahlreicher Permutationsmöglichkeiten anspruchsvoll. Die umfassendsten Motive stellen der aus sechs Formeleinheiten gebildete Ring $R_6^6(36)$ (H4, H5) und die fünf Oktaeder verknüpfende Kette $C_4^4(24)$ (H4, H5) (Abbildung 53) dar. Vereinfacht kann der Aufbau des Netzwerks durch kondensierte Acht- [$R_2^2(8)$ (H3, H5)] und Zehnringe [$R_3^2(10)$ (H4, H5 bzw. H2, H3)] beschrieben werden, wie Abbildung 54 veranschaulicht. Diese Ringe bilden eine leicht gewellte Doppelschicht aus, deren Ebenen durch die Fe^{2+}-Kationen verbunden werden.

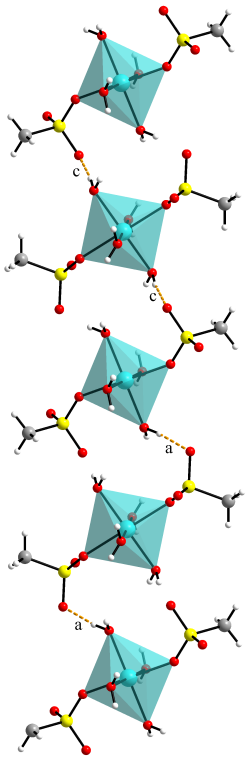

Abbildung 53: Ein kennzeichnendes Wasserstoffbrückenbindungsmotiv aus **12**.

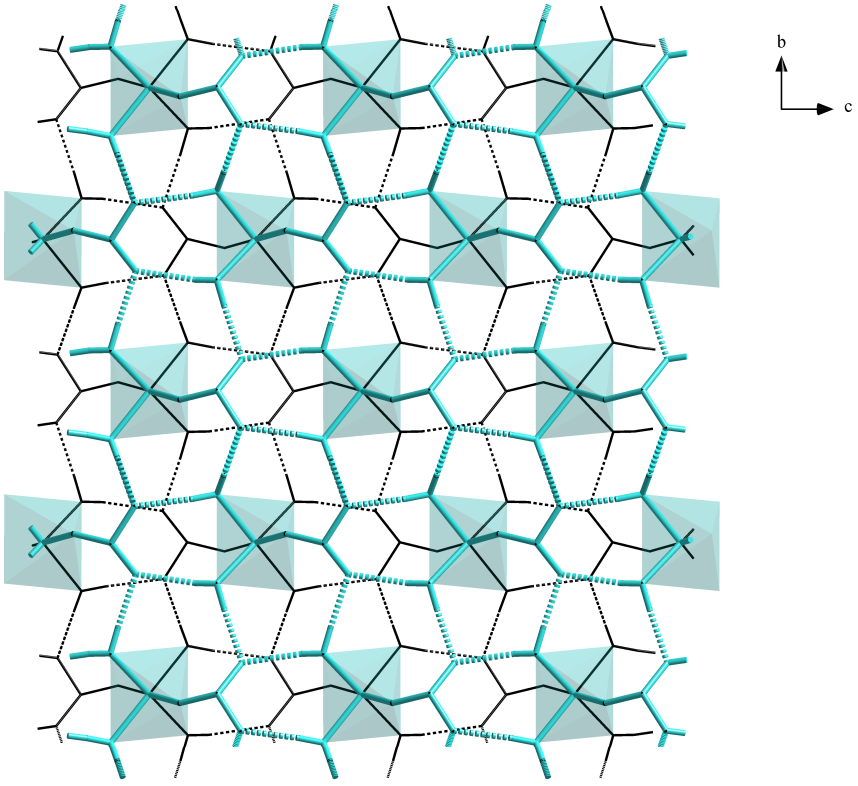

Abbildung 54: Vereinfachte Projektion der hydrophilen Doppelschicht von **12** (blau: obere, schwarz: untere Ebene). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Methyl-Gruppen weggelassen und alle weiteren Atome im Stäbchenmodell dargestellt. Gestrichelte Bindungen stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar.

Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen ineinander verschränkten Methyl-Gruppen verbinden die hydrophilen Schichten ungefähr parallel zur kristallografischen *a*-Achse [$d_{C\cdots C}$: 3,75 und 3,98 Å] (Abbildung 55).

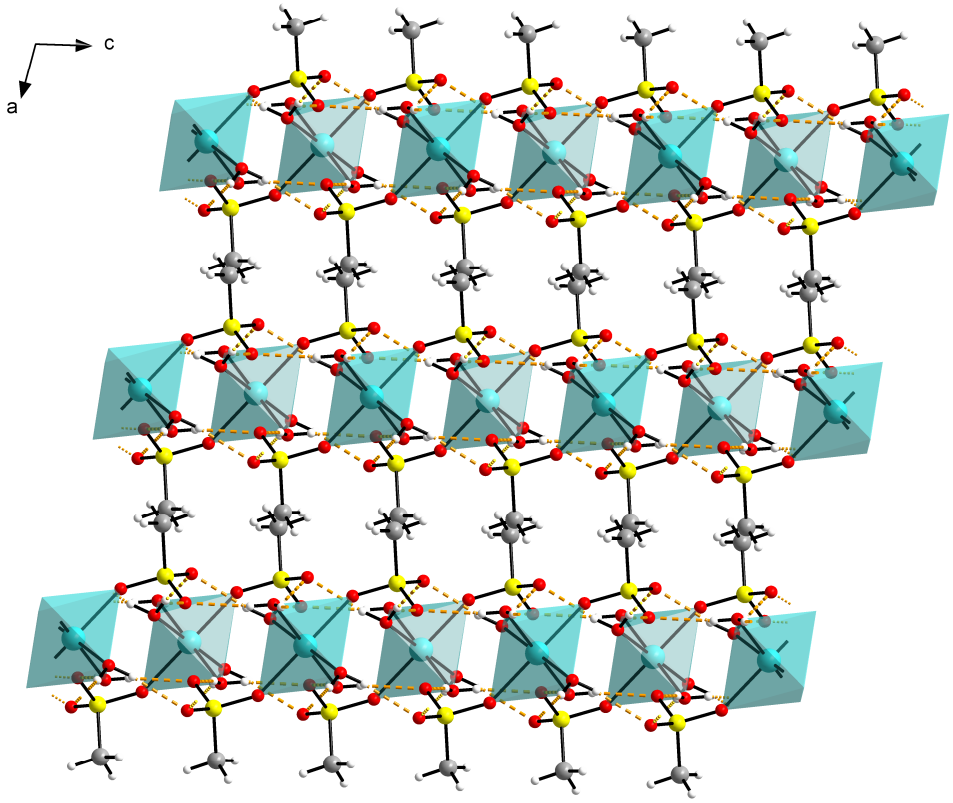

Abbildung 55: Schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen assoziieren den zweidimensionalen Oktaeder-Verband aus **12**.

Schwingungsspektroskopie

Das IR-Spektrum von **12** zeigt neben den charakteristischen Banden der O−H-Streck- und Deformationsschwingungen (3538, 3386, 3206 und 1625 cm^{-1}) eine typische Aufspaltung der S−O-Streckschwingungsbanden (1199, 1127 und 1033 cm^{-1}) sowie die scharfe Bande der C−S-Streckschwingung bei 779 cm^{-1}. Im Spektrum des Anhydrats finden sich die analogen, blauverschobenen Banden bei 1220, 1175, 1066 und 790 cm^{-1},[200] sodass auf kürzere S−O-Abstände geschlossen werden kann.

DTA/TG

Zur Bestimmung der hygroskopischen Eigenschaften von **12** wurde die Probe vor der Messung zwei Tage lang an Luft aufbewahrt. Die dabei gebildete Verbindung ließ sich thermogravimetrisch eindeutig als Pentahydrat charakterisieren, das schon durch leichte Temperaturerhöhung unter 50 °C zum entsprechen Tetrahydrat entwässert werden kann. Bei ca. 60 °C werden zwei Wasser-Moleküle abgespalten, bei etwa 130 °C ein weiteres. Der letzte Dehydratisierungsschritt beginnt bei etwa 153 °C und ist bei 160 °C abgeschlossen. Zwischen 300 und 400 °C tritt ein geringer Massenverlust von 1,12 % bzw. 3,76 $g \cdot mol^{-1}$ auf, der keine Entsprechung innerhalb der DTA-Messung findet. Das wasserfreie Eisen(II)-methansulfonat $Fe(CH_3SO_3)_2$ zersetzt sich bei 472 °C und hinterlässt FeS als Pyrolyseprodukt.

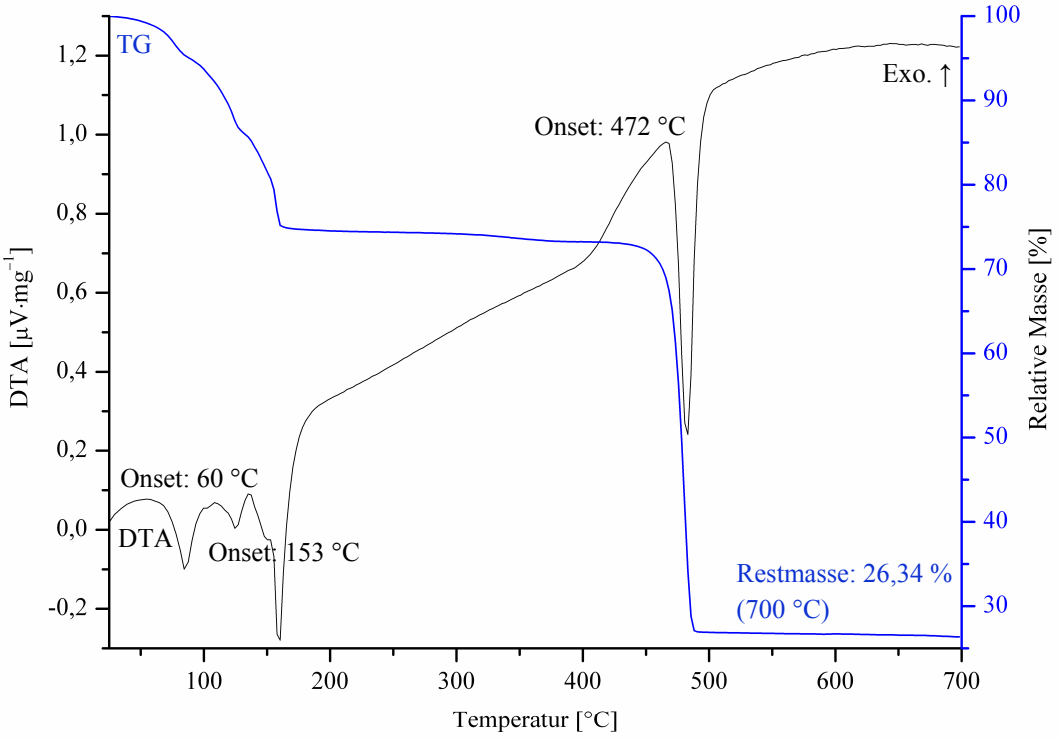

Abbildung 56: DTA/TG-Diagramm von **12**.

Die von Haynes *et al.* beobachtete Modifikationsänderung von α-$Fe(CH_3SO_3)_2$ zu β-$Fe(CH_3SO_3)_2$ durch längeres Refluxieren mit 2,2-Dimethoxypropan[201] lässt sich durch einen zügigen Erwärmungsprozess nicht erreichen. Nach Wang *et al.* zersetzt sich wasserfreies Eisen(II)-methansulfonat an Luft bei 439 °C unter Bildung von Eisen(III)-oxid.[81]

Vergleichende Betrachtungen von **11**, **12** und Nickel(II)-methansulfonat-nonahydrat werden am Ende von Kapitel 3.2.3 vorgenommen.

Tabelle 59: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **12**.

Verbindung	**$[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$**
Empirische Formel	$C_2H_{14}FeO_{10}S_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	318,09
Kristallfarbe und -gestalt	Hellblaues Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	2,00 · 0,90 · 0,80
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å, °]	a = 7,9668(6) α = 90
	b = 10,0040(6) β = 103,190(7)
	c = 7,1918(6) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	558,06(7)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1,760
Messtemperatur [°C]	−150
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1,760
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,2649, T_{max} = 0,3316
F(000)	4164
Messbereich θ [°]	2,63 bis 25,00
Indexgrenzen	$-9 \le h \le 9$
	$-11 \le k \le 11$
	$-8 \le l \le 8$
Gemessene Reflexe	4164
Unabhängige Reflexe	988 [R_{int} = 0,0780]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	985
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	988 / 1 / 87
Max. *shift*/*s. u.*	0,000
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0337, wR_2 = 0,0874
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0339, wR_2 = 0,0876
GooF[c]	1,008
Wichtungsschema	a = 0,036, b = 1
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,325; −0,527
Vollständigkeit [%]	99,6

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.2.3 Nickel(II)-methansulfonat-nonahydrat $[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$

Synthese und Kristallstruktur

Das Nonahydrat des Nickel(II)-methansulfonats, $[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$ (**13**), entsteht aus einer gesättigten wässrigen Lösung von Nickel(II)-oxid und einer stöchiometrischen Menge MSA.

$$NiO + 2\ CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O} [Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O \qquad (19)$$

Im Laufe einiger Stunden kristallisiert die dunkelgrüne Lösung durch (Abbildung 57). Aus dem entstandenen Festkörper können im Anschluss Einkristalle separiert werden. Ein für Röntgenbeugungsexperimente geeigneter Einkristall wurde bereits 2010 im Zuge der Diplomarbeit bei der BASF SE synthetisiert und untersucht.[202] Im Jahr 2014 erfolgten eine neue, bessere Strukturlösung auf Basis dieser Daten und weiterführende Analytik anhand neu synthetisierten Materials.

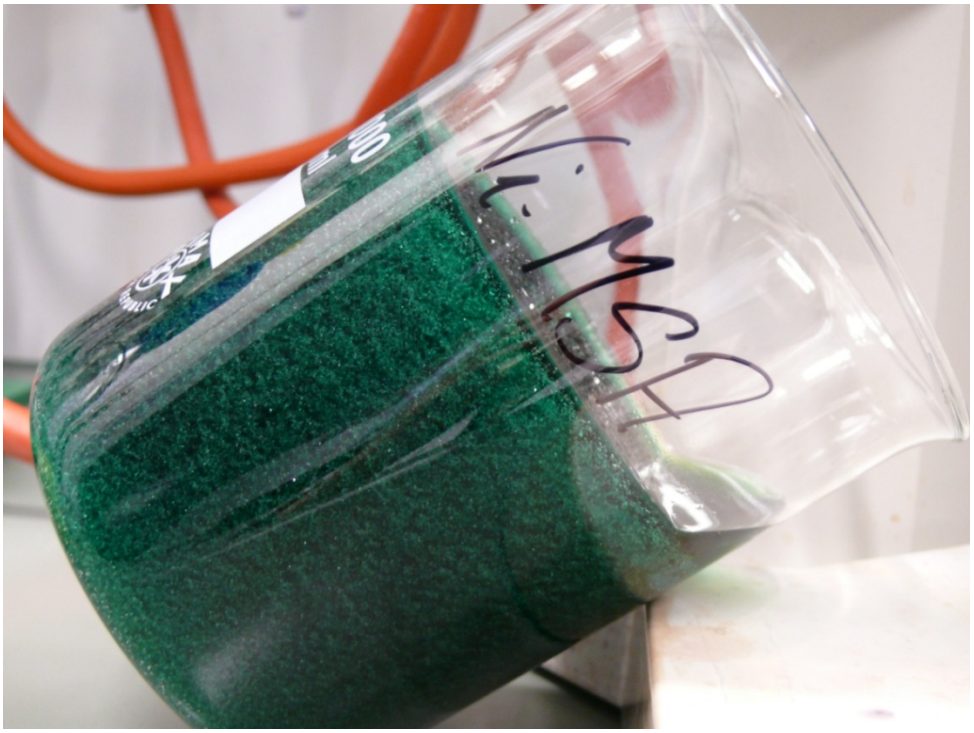

Abbildung 57: Der gezeigte Festkörperverband von **13** ist nicht homogen, sondern enthält eingeschlossene Lösung.

Die smaragdgrünen Plättchen von **13** kristallisieren in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ mit a = 8,8040(3) Å, b = 8,8040(3) Å, c = 11,7136(6) Å und Z = 2 (Tabelle 63). Durch die Lage im Ursprung ist das Ni^{2+}-Ion in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur nur zu einem

Sechstel besetzt. Vervollständigt wird es von einem Methansulfonat-Anion, das sich auf einer dreizähligen Drehachse befindet, einem Wasser-Liganden und einem nicht-koordinierenden Wasser-Molekül, das auf einer Spiegelebene liegt. Insgesamt wird das Kation in einem Abstand von je 2,0387(14) Å oktaedrisch von sechs Wasser-Liganden koordiniert. Die Bindungsordnungssumme des Ni^{2+}-Ions liegt mit 2,10 etwas zu hoch. Ein neuerer, laut Brown[203] angemessenerer r_0-Wert führt zu einem noch höheren Ergebnis.

Tabelle 60: Ausgewählte Ni−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Ni^{2+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]	**Valenz**[b]
Ni1−O2	2,0392(14)	0,35	0,37
Ni1−O2^{i}	2,0392(14)	0,35	0,37
Ni1−O2^{ii}	2,0392(14)	0,35	0,37
Ni1−O2^{iii}	2,0392(14)	0,35	0,37
Ni1−O2^{iv}	2,0392(14)	0,35	0,37
Ni1−O2^{v}	2,0392(14)	0,35	0,37
	Ø = 2,0392(14)	∑ = 2,10	∑ = 2,22

[a] Mit r_0 = 1,654(4) Å und b = 0,37.[140] [b] Mit r_0 = 1,675 Å und b = 0,37.[203] Symmetrie-Codierung: (i) $-y+2, x-y+1, z$; (ii) $-x+y+1, -x+2, z$; (iii) $-x+2, -y+2, -z$; (iv) $y, -x+y+1, -z$; (v) $x-y+1, x, -z$.

Das Koordinationspolyeder zeigt nur leichte Abweichungen von der Ideal-Geometrie (Tabelle 61). Erwartungsgemäß wird für den paramagnetischen Hexaaquanickel(II)-Komplex keine Jahn-Teller-Verzerrung beobachtet, da die beiden entarteten e_g-Orbitale jeweils halb mit Elektronen besetzt sind.

Tabelle 61: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **13**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O2−Ni−O2^{i}	91,31(6)	O1−S1−O1^{vi}	111,37(7)
O2−Ni−O2^{iii}	180,00	O1−S1−C1	107,50(7)
O2−Ni−O2^{iv}	88,69(6)		

Symmetrie-Codierung: (i) $-y+2, x-y+1, z$; (iii) $-x+2, -y+2, -z$; (iv) $y, -x+y+1, -z$; (vi) $-y+1, x-y+1, z$.

Der Festkörper von **13** zeigt einen Schichtaufbau, der dem des stark hydratisierten Magnesium(II)-methansulfonat-dodecahydrats[177] (Raumgruppe: $R\bar{3}$) ähnelt, das ebenfalls dreizählige Drehachsen aufweist. Parallel zur *ab*-Ebene wird jedes Nickel-Kation symmetriebedingt von sechs Anionen umgeben (Abbildung 58).

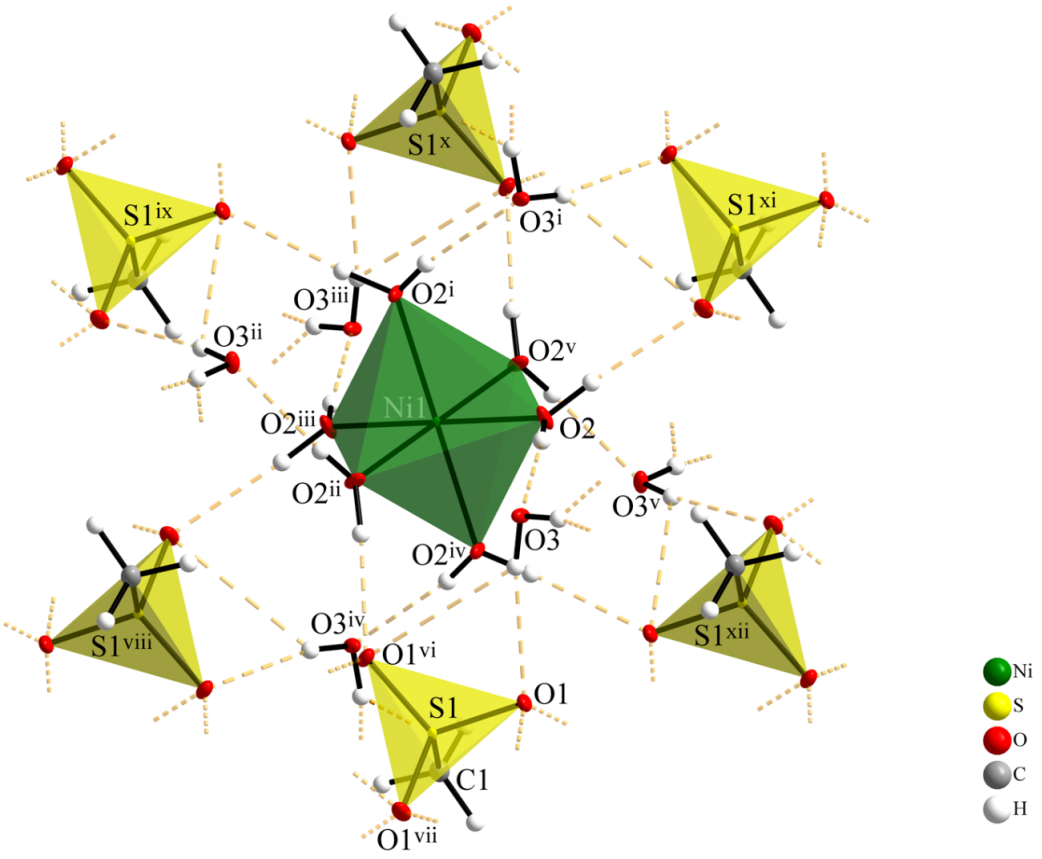

Abbildung 58: Die Koordinationssphäre des Zentralatoms von **13**. Symmetrie-Codierung: (i) $-y+2, x-y+1, z$; (ii) $-x+y+1, -x+2, z$; (iii) $-x+2, -y+2, -z$; (iv) $y, -x+y+1, -z$; (v) $x-y+1, x, -z$; vi) $-y+1, x-y+1, z$; (vii) $-x+y, -x+1, z$; (viii) $-x+1, -y+2, -z$; (ix) $x+1, y+1, z$; (x) $-x+2, -y+2, -z$; (xi) $x+1, y, z$; (xii) $-x+1, -y+1, -z$.

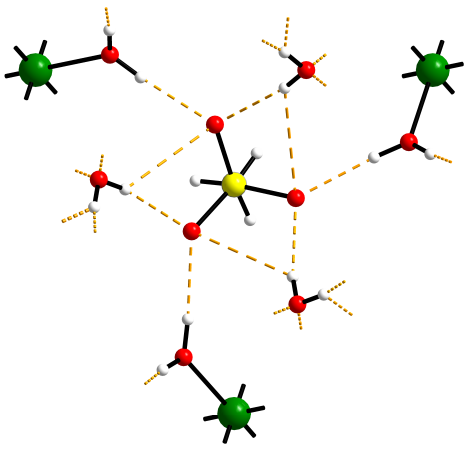

Abbildung 59: Sowohl das Anion als auch die Wasser-Moleküle sind Teil umfangreicher elektrostatischer Wechselwirkungen.

Jedes Anion verbindet drei $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$-Ionen über mittelstarke bis schwache Wasserstoffbrückenbindungen des Typs −O−H···O−S−O···H−O− [$R_4^4(16)$ (H2); $R_6^6(24)$ (H2)]. Unter Berücksichtigung aller genannten Wechselwirkungen verknüpft die SO_3-Gruppe gemäß 1κ*O*:2κ^2*O*,*O*':3κ*O*':4κ^2*O*',*O*'':5κ*O*'':6κ^2*O*'',*O* (Abbildung 59 und Abbildung 60).

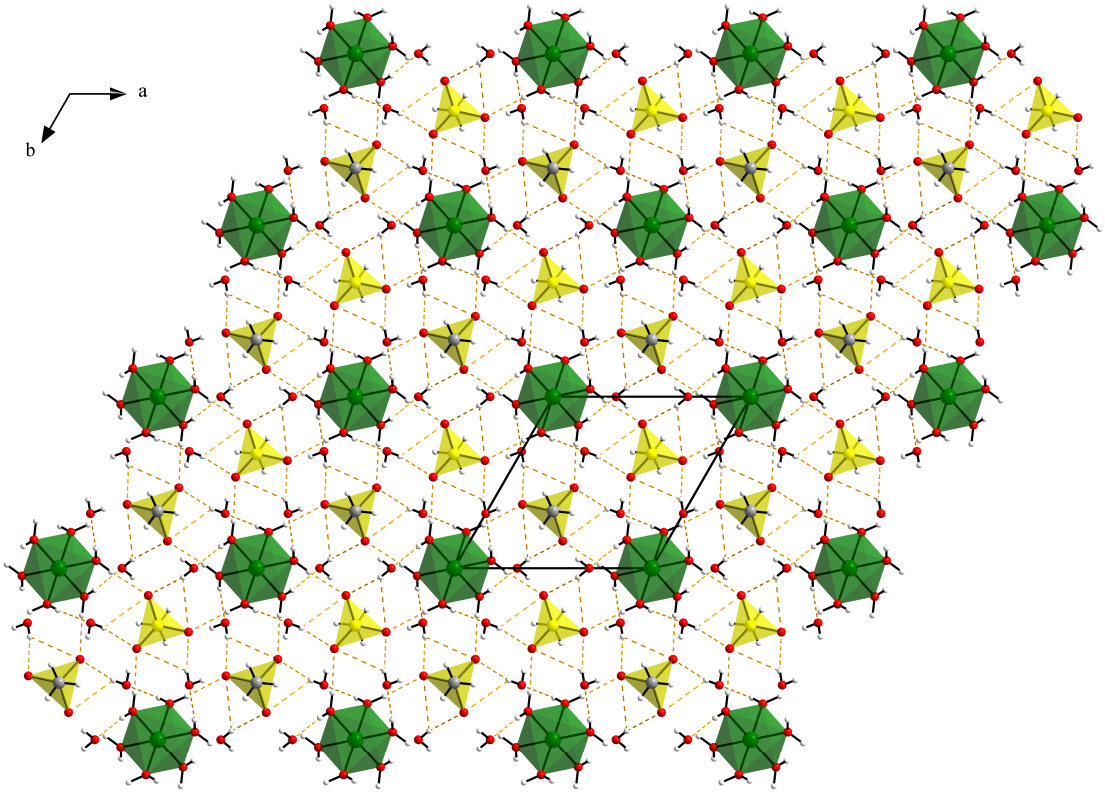

Abbildung 60: Zweidimensionales Netzwerk aus der Festkörperstruktur von **13**. Weiterführende Wasserstoffbrückenbindungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die orthogonale Assoziation der $[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2$-Schicht erfolgt in erster Linie durch die nicht an das Kation gebundenen Wasser-Moleküle, die – abstrahiert betrachtet – eine eigene Schicht bilden (Abbildung 61). Sie sind der Mittelpunkt zahlreicher elektrostatischer Wechselwirkungen und stellen mit jedem ihrer drei Atome jeweils zwei mittelstarke bis schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wasser-Liganden [$R_4^2(12)$ (H3, H4)] und SO_3-Gruppen [$C_4^4(14)$ (H2, H4); $R_6^5(18)$ (H2, H4)] benachbarter Schichten her (s. Tabelle 62 für eine Auflistung aller vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen).

Tabelle 62: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **13** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O2−H2···O1^{xiii}	0,85(4)	1,96(3)	2,8059(18)	176(3)
O2−H3···O3	0,80(4)	1,96(4)	2,7537(19)	171(3)
O3−H4···O1^{xiv}	0,80(3)	2,03(3)	2,8183(18)	168(2)
O3−H4···O1^{xv}	0,80(3)	2,67(3)	3,2412(14)	130(2)

Symmetrie-Codierung: (xiii) $-x+y+1, -x+1, z-1$; (xiv) $-x+y, -x+1, z-1$; (xv) $x, y, z-1$.

Der Energiegewinn durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen ist im Vergleich dazu vernachlässigbar gering, sodass die Ausrichtung der Methyl-Gruppen unabhängig voneinander erfolgt.

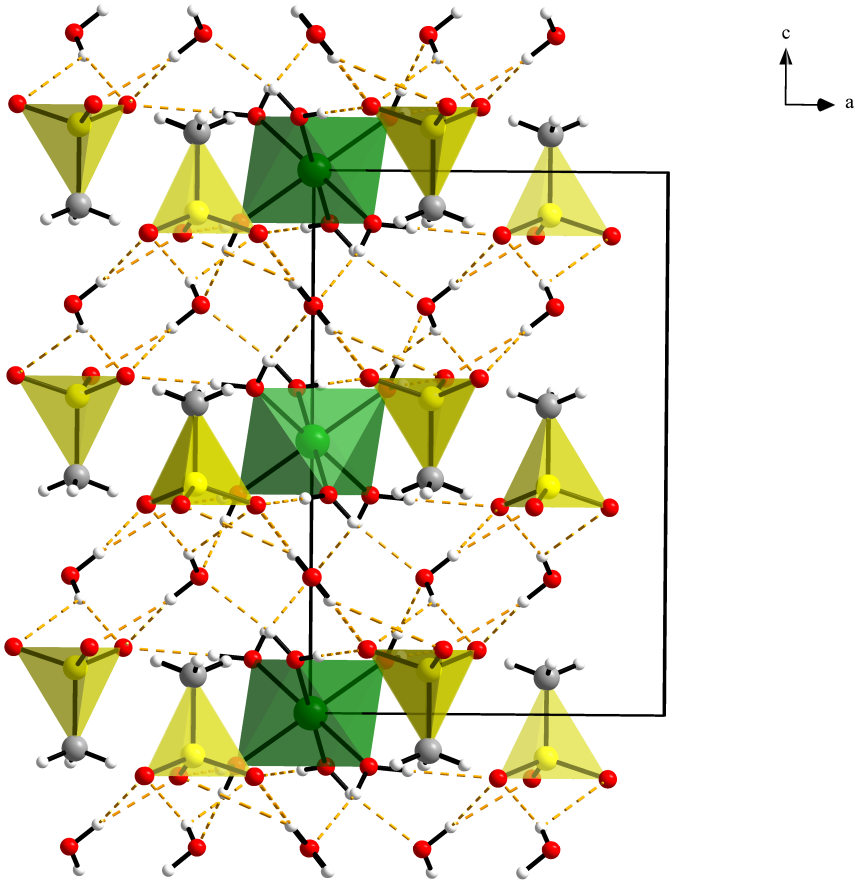

Abbildung 61: Assoziation der $[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2$-Schichten durch nicht-koordinierende Wasser-Moleküle. Weiterführende Wasserstoffbrückenbindungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Schwingungsspektroskopie

Die Ergebnisse der kristallografischen Untersuchung werden durch die IR-Spektroskopie bestätigt (Abbildung 62). Da die *site symmetry* des Methansulfonat-Anions in Verbindung **13** der Punktsymmetrie des freien Anions entspricht, werden erwartungsgemäß keine Aufspaltungen entsprechender Schwingungsbanden beobachtet. Einzig die Bande der OH_2-Deformationsschwingung bei 1660 cm^{-1} weist eine schwach angedeutete Schulterbande bei 1653 cm^{-1} auf.

Die Aufnahme eines Raman-Spektrums war nicht möglich, da sich die Probe während der Laser-Bestrahlung in ihrem Hydratwasser auflöste.

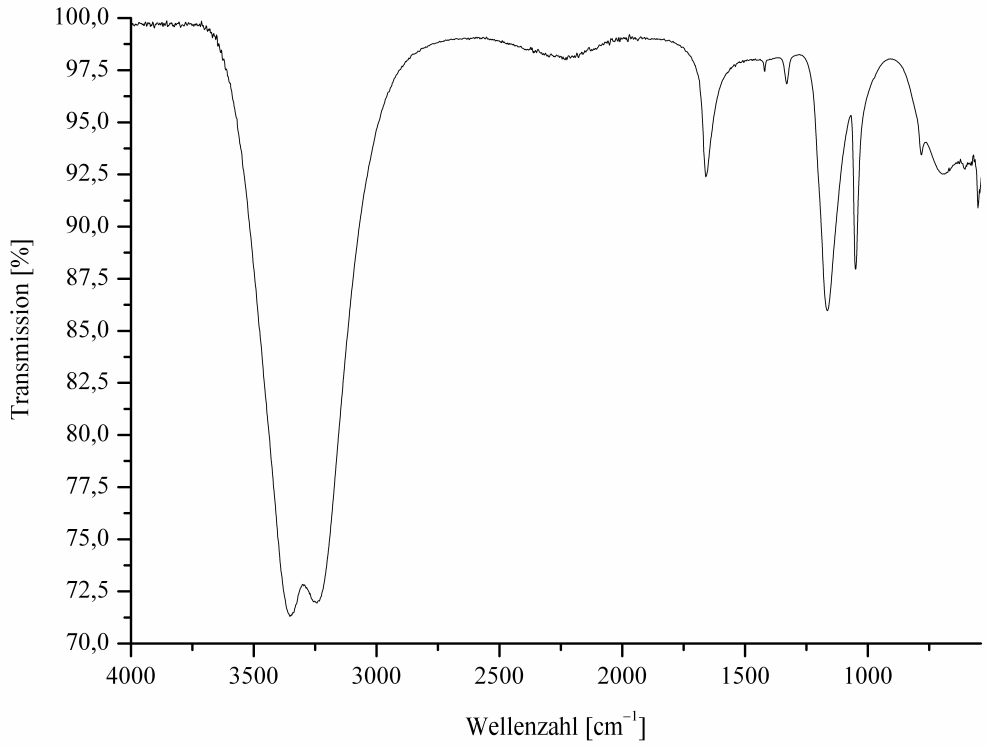

Abbildung 62: IR-Spektrum von **13**.

DTA/TG

Verbindung **13** löst sich bereits bei etwa 28-30 °C in ihrem eigenen Hydratwasser auf (Abbildung 63). Die endotherme Abspaltung des ersten Hydratwasser-Moleküls folgt bei 39 °C; die des zweiten bei 89 °C. Das resultierende Nickel(II)-methansulfonat-heptahydrat zersetzt sich ab etwa 105 °C einstufig unter Abgabe von fünf Wasser-Molekülen. Zwischen 205 und 238 °C findet der letzte Dehydratisierungsschritt statt. Die DTA-Kurve zeigt während des darauffolgenden Aufheizprozesses zwei geringfügig exotherme Peaks bei 397 und 446 °C, die sich nicht in der TG-Messung widerspiegeln. Im Anschluss an den zweiten Peak beginnt die exotherme Zersetzung des Anhydrats von **13**. Ab 505 °C liegt nur noch Nickel(II)-sulfid vor.

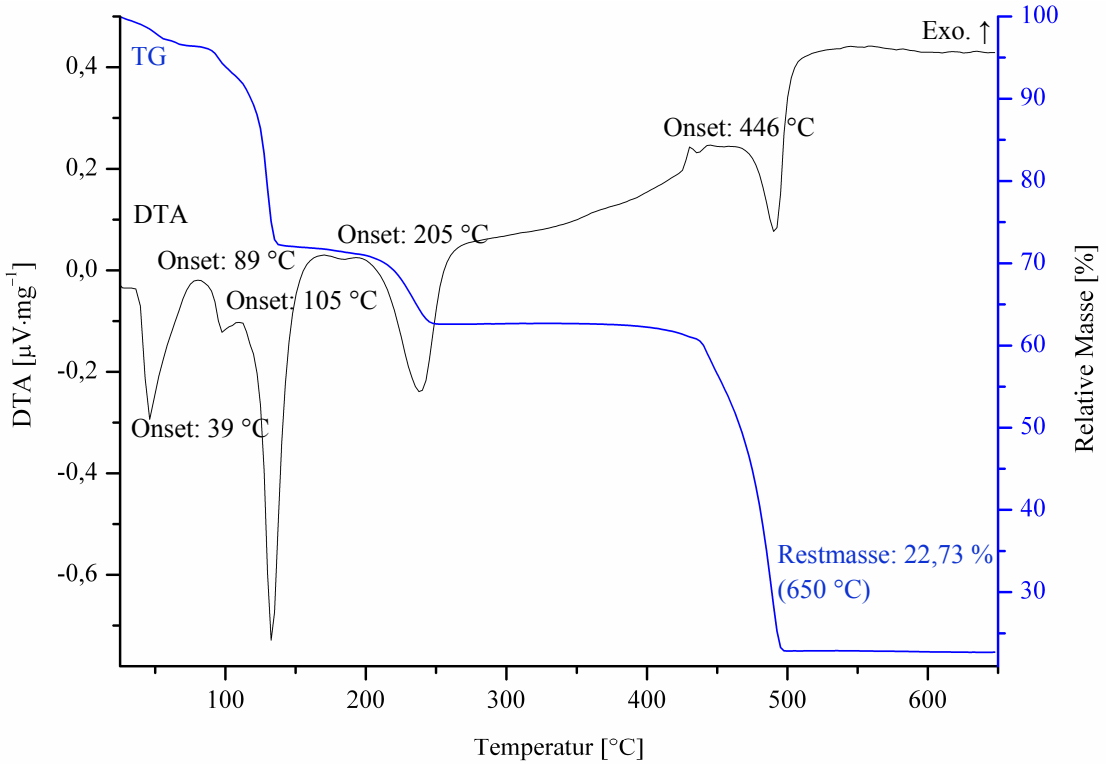

Abbildung 63: DTA/TG-Diagramm von **13**.

Vergleichende Betrachtungen

Die charakterisierten Verbindungen **11**, **12** und **13** zeigen in ebendieser Reihenfolge einen steigenden Hydratisierungsgrad, der auf zwei Phänomenen beruht: Die zugrunde liegenden Hydratationsenthalpien wachsen zum einen durch die zunehmende Kernladung und zum anderen durch die größere LFSE. Letztere betrifft insbesondere High-Spin-Metallzentren im oktaedrischen Ligandenfeld wie V^{2+} (d^3) und Ni^{2+} (d^8). Die LFSE macht dabei etwa 5-10 % der gesamten Hydratationsenthalpie aus und verursacht einen nicht-linearen Anstieg derselbigen.[37, 204]

Bemerkenswert ist die Isolierung und eindeutige Charakterisierung eines Nickel(II)-nonahydrat-Salzes, das bis jetzt im Falle des entsprechenden Nitrates[205-207], Perchlorates[208] und Bromides[209] nachgewiesen, aber darüber hinaus nicht untersucht werden konnte. Laut Literaturangaben sei die Herstellung solch eines Hydrats nur im negativen Temperaturbereich (−3 bis −30 °C) möglich gewesen, was die Stabilität von **13** besonders macht.

In Anbetracht der Vielfalt des Cobalt(II)-methansulfonats, dessen Di-[210], Tetra-[196], Hexa-[210] und Heptahydrat[211] bereits beschrieben worden sind, sollten durch Variation der Konzentration, des pH-Wertes und der Temperatur noch weitere Hydrate der hier betrachteten Methansulfonate zugänglich sein.

Tabelle 63: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **13**.

Verbindung	**$[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$**
Empirische Formel	$C_2H_{24}NiO_{15}S_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	411,03
Kristallfarbe und -gestalt	Smaragdgrünes Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,25 · 0,20 · 0,15
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{3}c1$
Gitterparameter [Å, °]	a = 8,8040(3) α = 90
	b = 8,8040(3) β = 90
	c = 11,7136(6) γ = 120
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	786,29(6)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1,736
Messtemperatur [°C]	−100
Messgerät	Bruker APEX-II CCD
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Cu-K_α, λ = 1,54178
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	4,949
Absorptionskorrektur-Methode	Analytisch
	T_{min} = 0,3709, T_{max} = 0,5240
F(000)	432
Messbereich θ [°]	5,80 bis 62,31
Indexgrenzen	$-3 \le h \le 9$
	$-10 \le k \le 9$
	$-4 \le l \le 9$
Gemessene Reflexe	1069
Unabhängige Reflexe	343
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	339
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	343 / 0 / 45
Max. *shift*/*s. u.*	0,000
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0226, wR_2 = 0,0611
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0232, wR_2 = 0,0614
GooF[c]	1,196
Wichtungsschema	a = 0,0258, b = 0,7735
Extinktionskoeffizient	0,0057(7)
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,200; −0,258
Vollständigkeit [%]	81,9

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.2.4 Palladium(II)-methansulfonat-tetrahydrat $[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$

Synthese und Kristallstruktur

Die Synthese des Palladium(II)-methansulfonat-tetrahydrats, $[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$ (**14**), erfolgt analog der Herstellung des Palladium(II)-acetats[212] mit zusätzlicher Verwendung von Stickstoff als Schutzgas. Palladium-Pulver wird mit einer Lösung aus MSA und 65-prozentiger Salpetersäure unter Rückfluss auf 100 °C erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr aufsteigen. Es sollte noch etwas Palladium-Pulver im Kolben verbleiben, damit eine Verunreinigung durch Nitrat- oder Nitritionen ausgeschlossen werden kann.

$$Pd + 2\,HNO_3 + 2\,CH_3SO_3H \xrightarrow{H_2O,\ N_2,\ 100\ °C} [Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2 + 2\,NO_2 \qquad (20)$$

Die gelb bis gelbbraune Lösung wird abfiltriert und das Volumen im Vakuum auf die Hälfte eingeengt. Bei langsamem Abkühlen kristallisieren hellgelbe, hydrolyseempfindliche Plättchen aus. Die Lösung färbt sich bei Raumtemperatur im Laufe mehrerer Tage zunehmend braun, da das Palladiumkation irreversibel hydrolysiert wird[94]. Bei einer Lagerungstemperatur von etwa −10 °C lässt sich die Lösung hingegen für mindestens ein Jahr aufbewahren, ohne dass eine Zersetzung des Tetraaquakomplexes auftritt.

14 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 10,039(2) Å, b = 7,5074(15) Å, c = 7,5813(15) Å, β = 103,76(3)° und Z = 2 (Tabelle 68). Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **14** besteht aus einem Pd^{2+}-Kation, das auf einem Inversionszentrum liegt, zwei Wasser-Liganden und einem Methansulfonat-Anion. Die Koordination durch vier Wasser-Moleküle resultiert in einem quadratisch-planaren Low-Spin-Komplex, dessen O−Pd−O-Winkel durch O−H···O-Wasserstoffbrückenbindungen verzerrt werden (Abbildung 64). Die Pd−O-Abstände sind mit 2,001(3) Å (O4) und 2,003(3) Å (O5) annähernd identisch und kürzer, als es bisher bei Pd−OH_2-Kontakten beobachtet wurde.[94]

Tabelle 64: Ausgewählte Pd−O-Abstände [Å] und empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Pd^{2+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]
Pd1−O4	2,001(3)	0,57
Pd1−O4^{i}	2,001(3)	0,57
Pd1−O5	2,003(3)	0,57
Pd1−O5^{i}	2,003(3)	0,57
	Ø = 2,002(3)	∑ = 2,28

[a] Mit r_0 = 1,792 Å und b = 0,37.[213] Symmetrie-Codierung: (i) $-x, -y, -z$.

Sie lassen sich mit dem Pd−O-Abstand innerhalb des Palladium(II)-oxids vergleichen, der von Moore und Pauling bei Raumtemperatur zu 2,01(1) Å bestimmt wurde.[214]

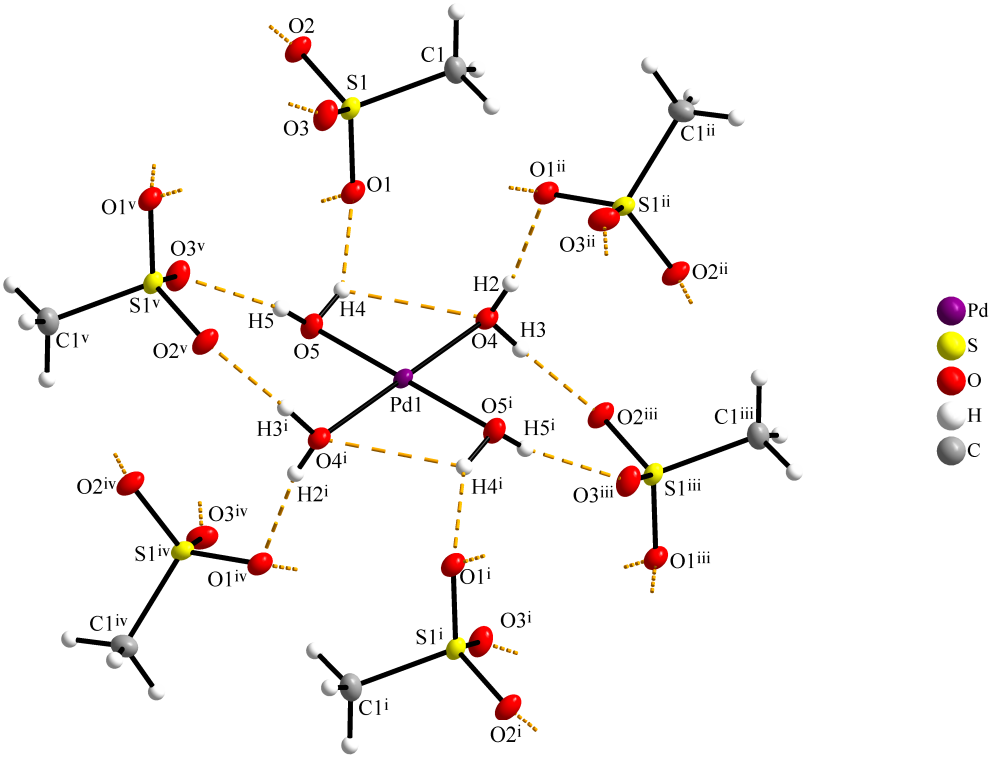

Abbildung 64: Die Koordinationssphäre des Zentralatoms von **14** einschließlich aller benachbarten Methansulfonat-Anionen. Die Beschriftung der Wasserstoff-Atome wurde im Falle der Methyl-Gruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie-Codierung: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $x, -y + 1{,}5, z - 0{,}5$; (iii) $x, y - 1, z$; (iv) $-x + 1, y - 0{,}5, -z + 1{,}5$; (v) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$.

Inwiefern die vorliegende, schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen O4 und H4 eine Verzerrung des O4−Pd−O5-Winkels (Tabelle 65) begünstigt hat, kann hier nicht abschließend beantwortet werden; vermutlich entsteht sie als Folge von übergeordneten Packungseffekten.

Tabelle 65: Ausgewählte Winkel [°] aus der Festkörperstruktur von **13**.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
O4−Pd1−O4^{i}	180,00	O1−S1−O3	111,64(18)
O4−Pd1−O5	92,58(12)	O2−S1−O3	113,83(18)
O4−Pd1−O5^{i}	87,42(12)	O1−S1−C1	106,3(2)
O5−Pd1−O5^{i}	180,00	O2−S1−C1	107,5(2)
O1−S1−O2	110,36(18)	O3−S1−C1	106,8(2)

Symmetrie-Codierung: (i) $-x, -y, -z$.

Obwohl das Anion nur an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist, sind die S−O-Abstände überdurchschnittlich lang. Dieser Befund unterstreicht den lewissauren Charakter des nackten Pd^{2+}-Kations bzw. die vergleichsweise hohe Brønsted-Acidität des Tetraaquapalladium(II)-Ions.

Tabelle 66: Ausgewählte Atomabstände [Å] aus der Festkörperstruktur von **13**.

Atompaar	**Abstand**	**Atompaar**	**Abstand**
S1−O1	1,475(3)	S1−O3	1,452(3)
S1−O2	1,466(3)	S1−C1	1,763(4)

Die Methansulfonat-Anionen bilden über die Sauerstoff-Atome O2 und O3 je eine mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung zu zwei *cis*-ständigen Wasser-Molekülen eines Aquakomplexes aus $[R_2^2(8)]$. Das Sauerstoff-Atom O1 wechselwirkt mit zwei Wasser-Liganden der beiden nächstgelegenen $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$-Ionen und vervollständigt so das zweidimensionale Netzwerk (Abbildung 65).

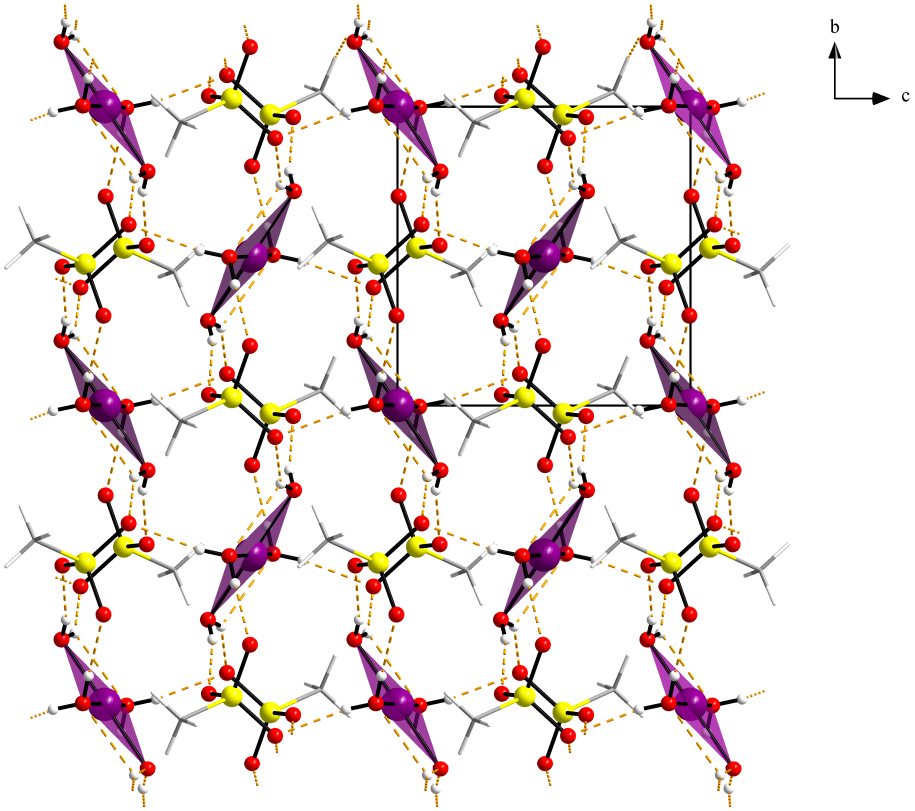

Abbildung 65: Die hydrophile Schicht des Festkörpers von **14** wird durch O−H···O···H−O-Wechselwirkungen zusammengehalten. Der quadratisch-planare $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$-Komplex ist näherungsweise orthogonal dazu ausgerichtet. Methyl-Gruppen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit im Stäbchenmodell dargestellt.

Die Verknüpfung der Kationen untereinander kann formell mit den Graphensätzen $R_4^4(16)$ (H3, H4) und $C_4^4(16)$ umfassend beschrieben werden (Abbildung 66).

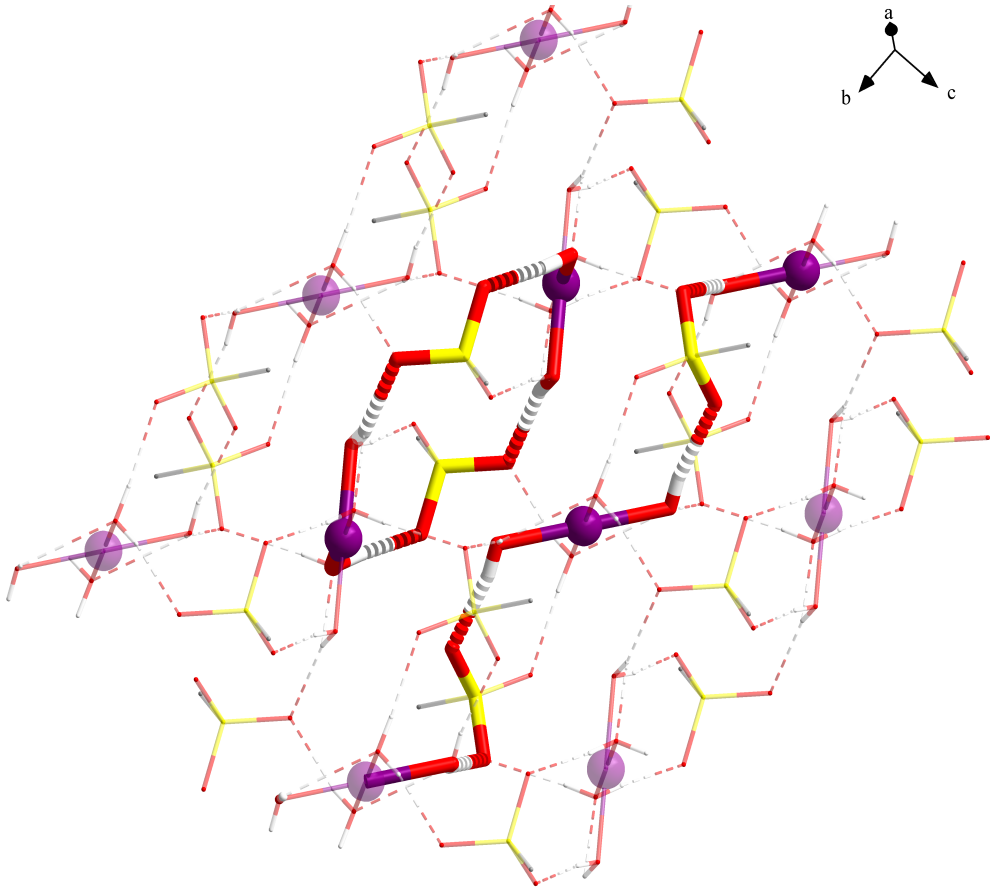

Abbildung 66: Hauptpfade des Wasserstoffbrückenbindungssystems (fett gezeichnete Bindungen und Atome), die sich durch das gesamte Netzwerk ziehen. Nicht-metallische Atome werden im Stäbchenmodell dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoff-Atome der Methyl-Gruppen sowie alle weiterführenden Bindungen weggelassen.

Wie durch die Verzerrung der Koordinationsfigur angedeutet, sind die vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen fast durchweg mittelstarker Natur (Tabelle 67).

Tabelle 67: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **14** [Å, °].

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
O4−H2···O1^{vi}	0,82(3)	1,85(3)	2,657(4)	154(6)
O4−H3···O2^{vii}	0,82(3)	1,83(3)	2,645(4)	169(5)
O5−H4···O1	0,82(3)	2,01(4)	2,774(4)	177(6)
O5−H4···O4^{i}	0,82(3)	2,40(6)	2,767(4)	108(5)
O5−H5···O3^{vii}	0,83(3)	1,80(3)	2,612(4)	170(7)

Symmetrie-Codierung: (i) $-x, -y, -z$; (vi) $-x, y-0{,}5, -z-0{,}5$; (vii) $-x, -y+1, -z$.

Die Assoziation der beschriebenen hydrophilen Schichten erfolgt durch ungewöhnlich schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methyl-Gruppen [$d_{C\cdots C}$: 4,05 Å] (Abbildung 67).

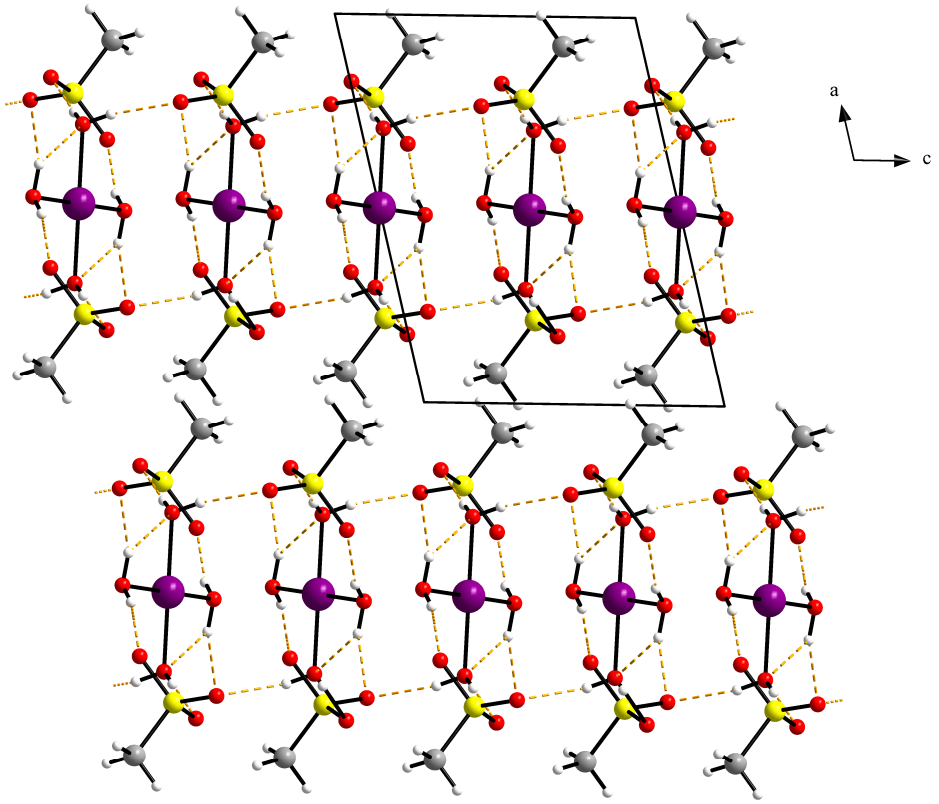

Abbildung 67: Der Festkörper von **14** wird nur von ungewöhnlich schwachen Van-der-Waals-Kräften zusammengehalten.

Schwingungsspektroskopie

Das IR-Spektrum von **14** zeigt aufgrund von Restfeuchte und anhaftender MSA eine breite Bande zwischen 3500 und 2400 cm^{-1}, die durch O−H-Streckschwingungen verursacht wird (Abbildung 68). Die Banden der O−H-Deformationsschwingung sind im Vergleich zu anderen hydratisierten Methansulfonaten teils deutlich rotverschoben und erscheinen bei 1557, 1541, 864, 832 und 673 cm^{-1}. Die Gegenwart des Methansulfonat-Anions wird u. a. durch die S−O- und C−S-Streckschwingung(en) bei 1187, 1144, 1036 und 774 cm^{-1} eindeutig nachgewiesen.

Ein Raman-Spektrum konnte nicht aufgenommen werden, da sich die Probe während des Messvorgangs zersetzte. Möglicherweise reichte hier die Anregung durch den Laser bereits aus, um eine Autohydrolyse zu induzieren. Aus demselben Grund war die Durchführung thermischer Analysen nicht möglich.

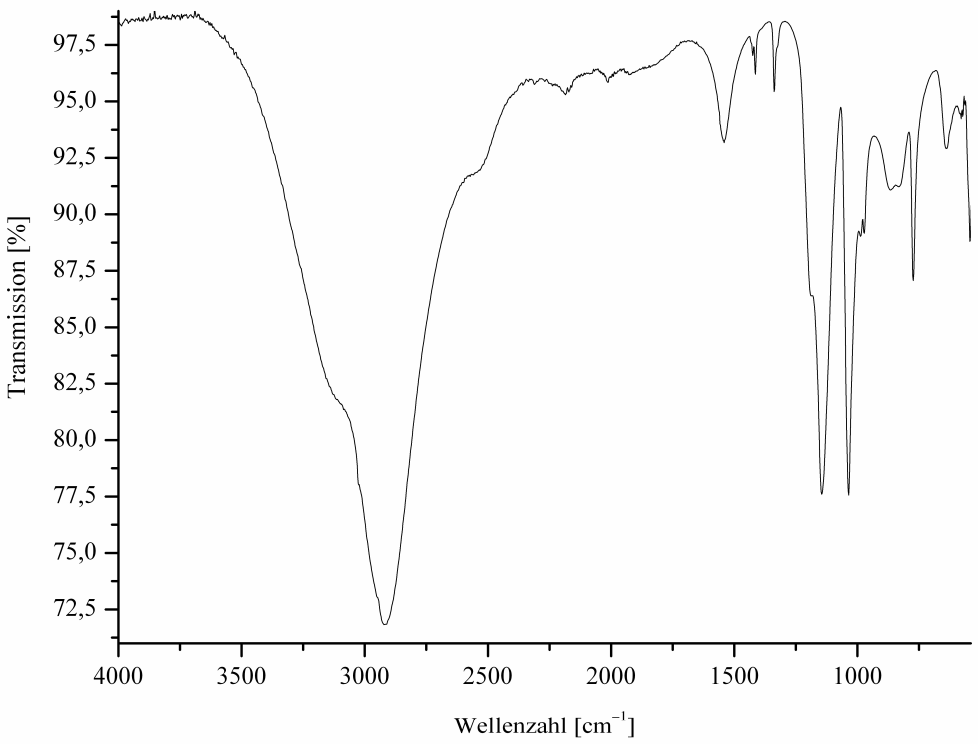

Abbildung 68: IR-Spektrum von **14**.

Vergleichende Betrachtungen von **14** und Tetraamminpalladium(II)-methansulfonat erfolgen im Laufe von Kapitel 3.2.5.

Tabelle 68: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **14**.

Verbindung	**$[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$**
Empirische Formel	$C_2H_{14}O_{10}PdS_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	368,68
Kristallfarbe und -gestalt	Gelbes Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,20 · 0,10 · 0,01
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å, °]	a = 10,0393(9) α = 90
	b = 7,5074(5) β = 103,761(9)
	c = 7,5813(9) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	554,99(9)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	2,206
Messtemperatur [°C]	−150
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2,083
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,1280, T_{max} = 0,2029
F(000)	368
Messbereich θ [°]	2,09 bis 24,97
Indexgrenzen	$-11 \le h \le 11$
	$-8 \le k \le 8$
	$-9 \le l \le 8$
Gemessene Reflexe	968
Unabhängige Reflexe	968 [R_{int} = 0,0870]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	910
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	968 / 4 / 87
Max. *shift*/*s. u.*	0,000
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0329, wR_2 = 0,0795
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0383, wR_2 = 0,0830
GooF[c]	1,199
Wichtungsschema	a = 0,0417, b = 0,8386
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	1,176; −0,821
Vollständigkeit [%]	100,0

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

3.2.5 Tetraamminpalladium(II)-methansulfonat $[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$

Synthese und Kristallstruktur

Tetraamminpalladium(II)-methansulfonat, $[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$ (**15**), lässt sich quantitativ durch die Fällungsreaktion von $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ und $AgCH_3SO_3$ in wässriger Lösung herstellen.

$$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 2\ AgCH_3SO_3 \xrightarrow{H_2O} [Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2 + 2\ AgCl \qquad (21)$$

15 kristallisiert analog zum höchstwahrscheinlich isotypen Tetraamminplatin(II)-methansulfonat[215] in Form blassgelber, nicht-meroedrisch verzwillingter Plättchen aus. Das Beugungsmuster weist zahlreiche teilweise bis vollständig überlappende Reflexe auf, die von mehreren Zwillingsdomänen stammen. Die Lösung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 10,2520(19) Å, b = 7,5964(9) Å, c = 7,7904(14) Å, β = 105,741(14)° und Z = 2 führt zu einer zu **14** homotypen Struktur (Tabelle 71). Die für die Platin-Verbindung fälschlicherweise gewählte Raumgruppe $C2/m$ ergibt auch für **15** die besten Gütefaktoren, führt aber ebenfalls zu einer fehlerhaften Strukturverfeinerung. In dieser wird das Pd^{2+}- bzw. Pt^{2+}-Ion oktaedrisch von je sechs Stickstoff-Atomen koordiniert, von denen jeweils zwei eine deutlich zu niedrige Elektronendichte aufweisen. Darüber hinaus liegen bestimmte Ammin-Liganden in physikalisch unrealistischer Nähe zueinander [$d_{N2\cdots N2'}$: 1,43 Å].

Das quadratisch-planare Koordinationspolyeder des Pd^{2+}-Ions ist regelmäßiger aufgebaut als in der Festkörperstruktur von **14**; die Pd−Ligand-Abstände sind erwartungsgemäß größer (Tabelle und Abbildung 69).

Tabelle 69: Ausgewählte Pd−N-Abstände [Å] und -Winkel [°] sowie empirisch ermittelte Bindungsordnungen für das Pd^{2+}-Ion.

Atompaar	**Abstand**	**Valenz**[a]	**Atome**	**Winkel**
Pd1−N1	2,038(2)	0,54	N1−Pd1−N1^{i}	180,0
Pd1−N1^{i}	2,038(2)	0,54	N1−Pd1−N2	90,42(9)
Pd1−N2	2,039(2)	0,54	N1−Pd1−N2^{i}	89,58(9)
Pd1−N2^{i}	2,039(2)	0,54	N2−Pd1−N2^{i}	180,0
	Ø = 2,039(2)	∑ = 2,16		

[a] Mit r_0 = 1,820 Å und b = 0,35.[203] Symmetrie-Codierung: (i) $-x, -y, -z$.

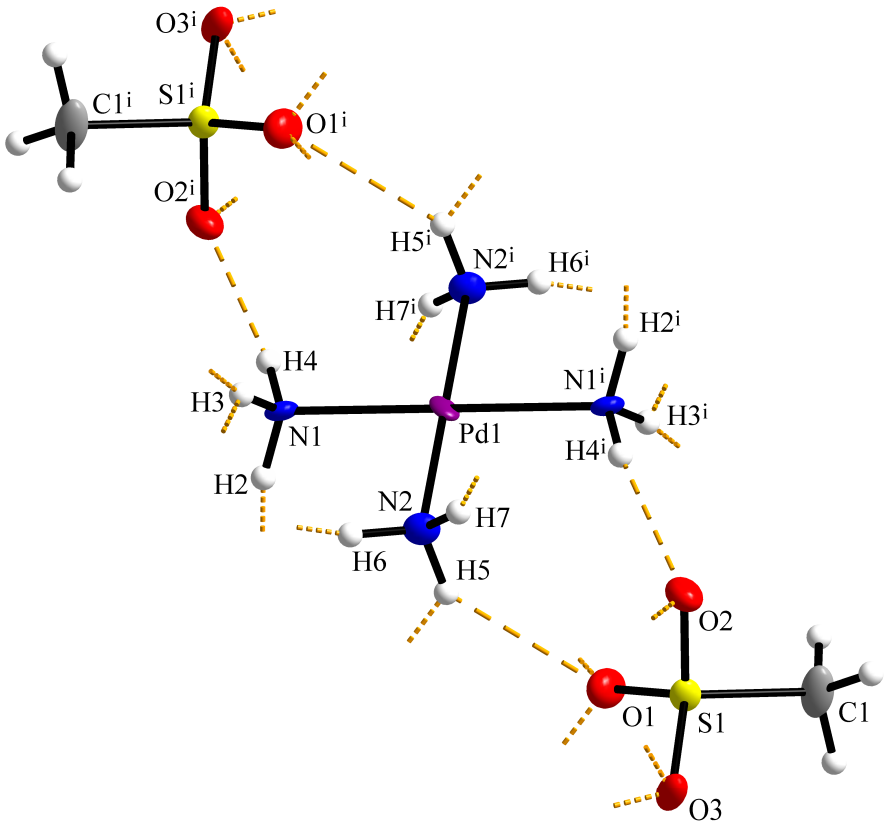

Abbildung 69: Die Koordinationssphäre des Zentralatoms von **15** einschließlich zweier benachbarter Methansulfonat-Anionen. Die Beschriftung der Wasserstoff-Atome wurde im Falle der Methyl-Gruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrie-Codierung: (i) $-x, -y, -z$.

Die H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Liganden und den Methansulfonat-Anionen sind um durchschnittlich 0,16 Å länger als im Falle von **14** und damit vergleichbar stark.

Tabelle 70: Wasserstoffbrückenbindungen in der Festkörperstruktur von **15** [Å, °]. Die Wasserstoff-Atome der Ammin-Liganden wurden mit dem AFIX137-Befehl generiert.

D−H···A	**D−H**	**H···A**	**D···A**	**D−H···A**
N1−H2···O3^{iii}	0,89	2,06	2,936(3)	168,5
N1−H3···O2^{i}	0,89	2,13	2,985(3)	160,3
N1−H4···O2^{ii}	0,89	2,18	3,057(3)	166,5
N1−H4···O3^{ii}	0,89	2,60	3,273(3)	133,4
N2−H5···O1	0,89	2,48	3,228(3)	141,7
N2−H5···O1^{iii}	0,89	2,43	3,062(3)	127,7
N2−H6···O3^{ii}	0,89	2,17	3,052(3)	170,9
N2−H7···O1^{iv}	0,89	2,17	2,982(3)	151,7

Symmetrie-Codierung: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, y-0{,}5, -z-0{,}5$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $x, -y+0{,}5, z-0{,}5$.

Aufgrund der zusätzlichen Wasserstoff-Atome lassen sich im Vergleich zu **14** weitere Wasserstoffbrückenbindungsmotive identifizieren, deren grundsätzlicher Aufbau jedoch nicht wesentlich differiert. Die $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$-Ionen werden über zahlreiche, schwache bis mittelstarke N−H···O···H−N-Wasserstoffbrückenbindungen zu einer hydrophilen Schicht parallel zur *bc*-Ebene verknüpft (Abbildung 70).

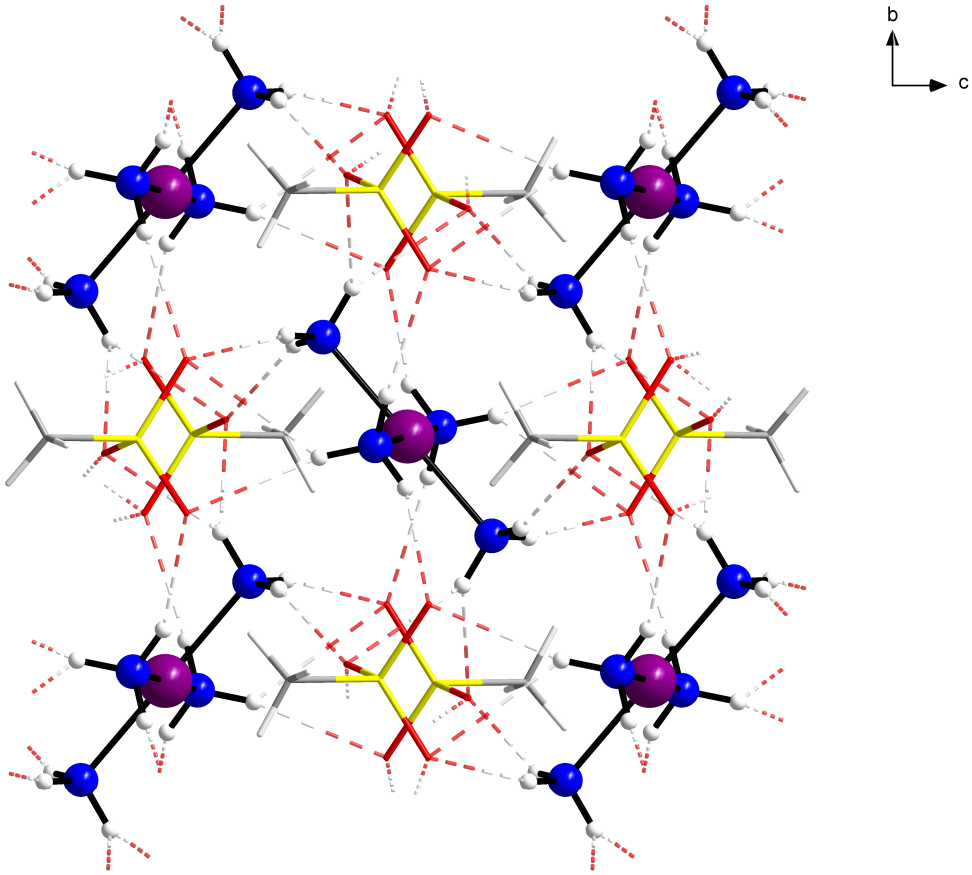

Abbildung 70: Den prägenden Wasserstoffbrückenbindungsmotiven innerhalb von **15** können u. a. die allgemeinen Graphensätze $R_4^4(16)$ und $C_4^4(16)$ zugeordnet werden, die mehrere Akzeptor/Donor-Kombinationen betreffen. Die Methansulfonat-Anionen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit im Stäbchenmodell dargestellt.

Schwingungsspektroskopie

Im IR-Spektrum von **15** finden sich erwartungsgemäß zahlreiche Banden der Schwingungen der Ammoniak-Moleküle (Abbildung 71): N−H-Streckschwingungen bei 3278 und 3228 cm^{-1}, NH_3-Deformationsschwingungen bei 1652, 1599, 1575, 1307 und 1293 cm^{-1} und die NH_3-Rocking-Schwingung bei 844 cm^{-1}. Die schwache Bande bei 1250 cm^{-1} beruht auf einer Kombination der NH_3-Rocking- und der asymmetrischen Pd−N-Streckschwingung. Die Banden der asymmetrischen S−O-Streckschwingung bei 1171 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} liegen im Vergleich zu **14** bei etwas niedrigeren Wellenzahlen (Δ = 16 und 24 cm^{-1}). Das Anion wird

des Weiteren durch die symmetrische S−O- und die C−S-Streckschwingung bei 1041 bzw. 776 cm^{-1} sowie die SO_3-Deformationsschwingungen bei 555 und 536 cm^{-1} nachgewiesen. Ergänzend dazu zeigt das Raman-Spektrum die Banden der Pd−N-Streckschwingung bei 504 cm^{-1} und der N−Pd−N-Deformationsschwingungen bei 292 und 222 cm^{-1}. Die Bandenzuordnung erfolgte unter Berücksichtigung der Veröffentlichungen von Perry *et al.*[216] zu Tetraamminpalladium(II)-halogeniden und von Eskenazi *et al.*[217] über Ammin-palladium(II)-sulfate.

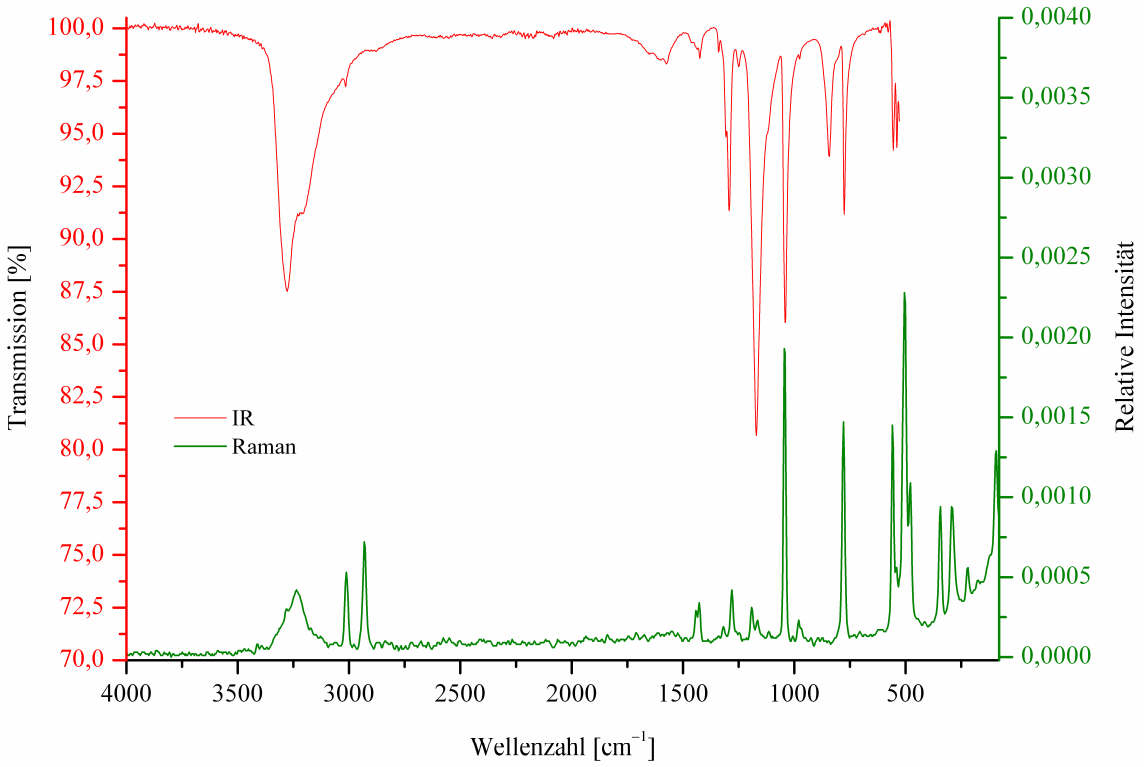

Abbildung 71: IR- und Raman-Spektrum von **15**.

DTA/TG

Die Abspaltung zweier Ammin-Liganden setzt bei 243 °C ein und endet bei 304 °C. Der resultierende $[Pd(CH_3SO_3)_2(NH_3)_2]$-Komplex zersetzt sich stufenlos zwischen 338 °C und 359 °C. Thermogravimetrisch verläuft der gesamte Prozess in einem einzigen Schritt, sodass eine genaue Separierung einzelner Reaktionen nur grob anhand der DTA-Daten möglich ist. Das verbleibende Produkt besitzt eine molare Masse von 112,20 $g \cdot mol^{-1}$ (M_{PdO}: 122,42 $g \cdot mol^{-1}$) und entspricht damit im Einklang mit der Literatur[218-219] vermutlich einem Palladium(II)-oxid der Zusammensetzung PdO_x ($x < 1$), da das Kation durch den Methyl-Rest des Anions oder die Ammin-Liganden partiell reduziert wurde. Ein endothermer DTA-Peak bei 507 °C geht mit einem Masseverlust von 0,50 % einher und ist wahrscheinlich auf eine

weitere geringfügige Sauerstoffabspaltung inklusive Strukturänderung zurückzuführen. Des Weiteren sollte die Abgabe von Wasser, das sich bei der Zersetzung gebildet hat, nicht ausgeschlossen werden. Die thermische Stabilität derartiger $PdO \cdot H_2O$-Systeme mit einem Wassergehalt unter 2 % ist bereits ausführlich untersucht worden.[219]

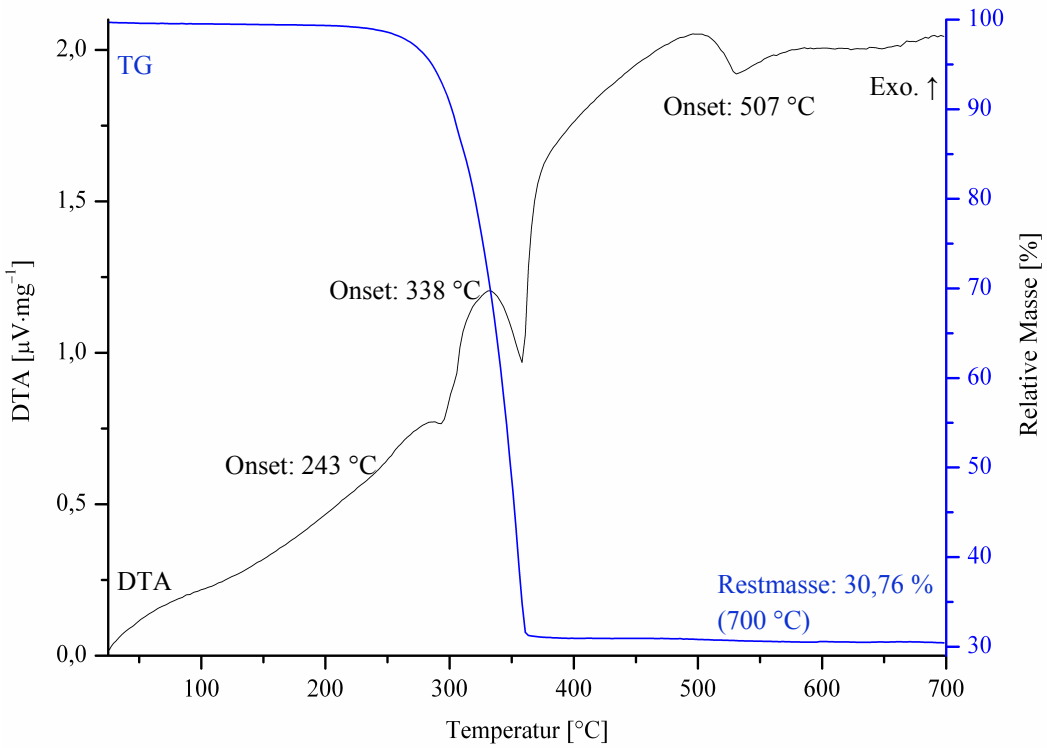

Abbildung 72: DTA/TG-Diagramm von **15**.

Die Ergebnisse des DTA/TG-Experiments decken sich mit Untersuchungen von Wendlandt *et al.*[220], in denen die Pyrolyse mehrerer $[Pd(NH_3)_4]X_{(2)}$-Komplexverbindungen (X = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) in Helium näher betrachtet wurde. Während sich die entsprechenden Halogenide über ein stabiles $[PdX_2(NH_3)_2]$-Intermediat zu den binären Palladium(II)-halogeniden zersetzen, lassen das Nitrat und das Sulfat nur elementares Palladium zurück. Ersterer nach sehr heftiger, stufenloser Reaktion bei 245 °C, der zweite analog zu **15** zwischen 250 und 350 °C unter Ablaufen mehrerer, noch ungeklärter Schritte.

Tabelle 71: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **15**.

Verbindung	**$[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$**
Empirische Formel	$C_2H_{18}N_4O_6PdS_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	364,72
Kristallfarbe und -gestalt	Blassgelbes, verzwillingtes Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,60 · 0,47 · 0,05
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å, °]	a = 10,2520(19) α = 90
	b = 7,5964(9) β = 105,741(14)
	c = 7,7904(14) γ = 90
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	583,95(17)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	2,074
Messtemperatur [°C]	−100
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K_α, λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1,963
Absorptionskorrektur-Methode	Semiempirisch
	T_{min} = 0,30593, T_{max} = 0,54775
F(000)	368
Messbereich θ [°]	2,06 bis 27,50
Indexgrenzen	$-13 \le h \le 13$
	$-9 \le k \le 9$
	$-10 \le l \le 10$
Gemessene Reflexe	5679
Unabhängige Reflexe	1339 [R_{int} = 0,0902]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1339
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / *restraints* / Parameter	1339 / 0 / 73
Max. *shift*/*s. u.*	0,000
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$][a, b]	R_1 = 0,0318, wR_2 = 0,0714
R-Werte (alle Daten)[a, b]	R_1 = 0,0338, wR_2 = 0,0724
GooF[c]	1,003
Wichtungsschema	a = 0,020, b = 1,3377
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å^{-3}]	0,687; −0,668
Vollständigkeit [%]	99,6

[a] $R_1 = \sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$.

[b] $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0,5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P]$, $P = [max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$.

[c] $GooF = S = \{[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2]/(m-n)\}^{0,5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

4 Vergleichende strukturelle Betrachtungen

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen und erweitern die bisher in der Literatur gesammelten Erkenntnisse über die strukturellen Merkmale von Methansulfonaten (Abbildung 73).

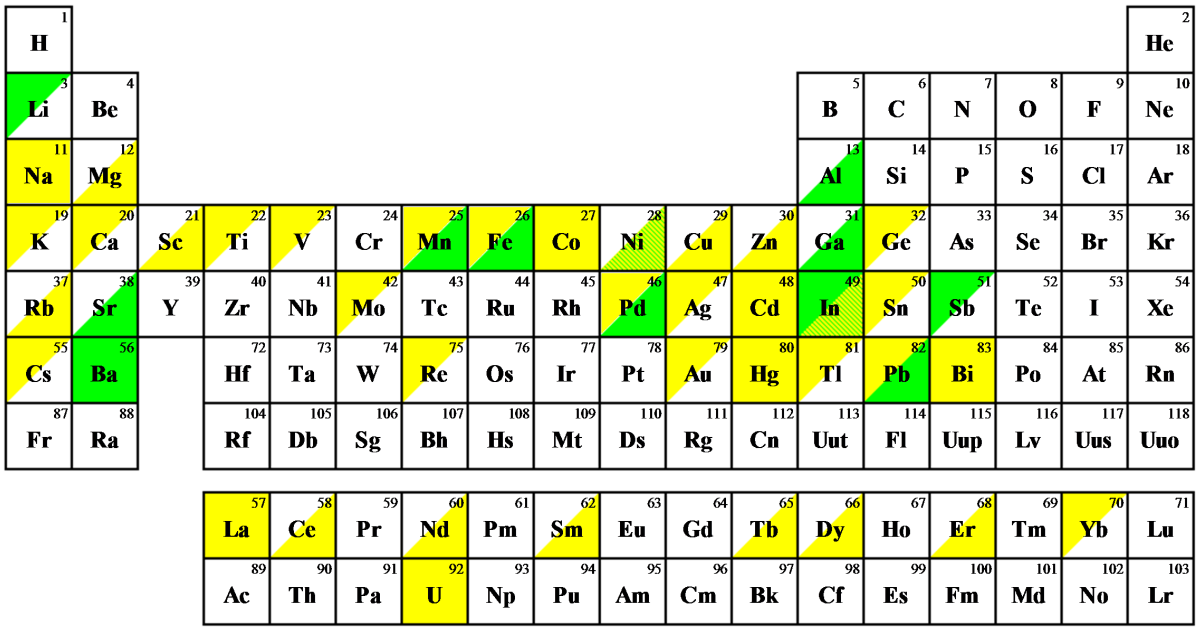

Abbildung 73: Strukturell charakterisierte Methansulfonate. Grün: im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert; gelb: bereits untersucht. Linke obere Hälfte: Anhydrat; rechte untere Hälfte: Hydrat.

Den meisten Verbindungen liegen einfache oder doppelte Stränge zugrunde, die aus den Metallkationen und SO_3-Gruppen gebildet werden. Darauf aufbauend, erfolgt die übergeordnete Assoziation in Form von Netzwerken oder Schichten. In den Festkörpern binärer, solvatfreier Methansulfonate wurden bereits beide Formen vorgefunden. Netzwerke werden von den Methansulfonaten der schwereren Alkalimetallhomologe (Kapitel 3.1.1), Calcium[178], Ytterbium[78], einwertigem Quecksilber[221] sowie zweiwertigem Germanium[194] und Zinn[91] ausgebildet. Das Gerüst dieser Netzwerke besteht ausschließlich aus −O− und −O−S−O− verbrückten Metallkationen. Die Methyl-Gruppen lagern sich in Zwischenräumen zu hydrophoben „Inseln“ zusammen und können dabei wie im Falle des Kaliummethansulfonats[164] sogar hohle, kanalförmige Strukturen ausbilden. In vermutlich allen diesen Festkörpern liegen sekundäre Wechselwirkungen in Form von Van-der-Waals-Kräften und elektrostatischen C−H···O-Kontakten ($d_{O\cdots H}$: 2,3-2,5 Å) vor.

Zu den Verbindungen der schichtbildenden Gruppe gehören die Methansulfonate des Lithiums (**1**), Natriums, Bariums (**3**), Palladiums[222], Silbers[223], Cadmiums[91], zweiwertigen Quecksilbers[91], Indiums (**7**), Thalliums[224], Bleis[91] und Antimons (**10**). Des Weiteren

können die Oxidometallmethansulfonate $UO_2(CH_3SO_3)_2$, $V_2O_3(CH_3SO_3)_4$, $VO(CH_3SO_3)_2$, $MoO_2(CH_3SO_3)_2$ und $ReO_3(CH_3SO_3)$ dazu gezählt werden.[105] Die Methansulfonat-Anionen verknüpfen die Zentralatome zu hydrophilen Schichten, die durch sekundäre Wechselwirkungen assoziiert werden. Zu diesen zählen in diesem Kontext primär Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methyl-Gruppen oder seltener elektrostatische C−H···O-Kontakte (letzteres bei **7**, **10**, dem Palladium(II)-methansulfonat und den Oxidometallmethansulfonaten). Aufgrund der zwischen 3,5 und 4,1 Å liegenden C···C-Abstände kann von unterschiedlich starken attraktiven Wechselwirkungen gesprochen werden.

In Abhängigkeit von Ladungs- und Radienverhältnissen werden bei der Kristallisation der Metallmethansulfonate aus wässrigen Medien Hydrate differierenden Grades erhalten. Da Wasser eine stärkere Lewis-Base als das Methansulfonat-Anion ist,[75] verdrängt es dieses teilweise bis vollständig aus der Koordinationssphäre des Kations. Ab einem bestimmten Hydratisierungsgrad wechseln die Strukturen der Metallmethansulfonate von einem schichtförmigen zu einem netzwerkbasierten Aufbau (Tabelle 72).

Tabelle 72: Einteilung hydratisierter Metallmethansulfonate in Netzwerk- und Schichtbildner.

Schichtaufbau	**Netzwerk**
$H_5O_2[Na_5(CH_3SO_3)_6]$	$[Rb(CH_3SO_3)(H_2O)_{0,5}]$[164]
$[Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$ (**2**)	$[Mg(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$[177]
$[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1,5}]$ (**4**)	$ScOH(CH_3SO_3)_2$[168]
$[UO_2(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$ (orthorh. Mod.)[225]	$[Sc(CH_3SO_3)_6][Sc(H_2O)_6]$[226]
$[UO_2(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$ (monokl. Mod.)[227]	$[La(CH_3SO_3)_3(H_2O)_2]$[79, 167]
$[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$ (**11**)	$[Nd(CH_3SO_3)_3(H_2O)_2]$[79]
$[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$ (**12**)	$[Ce(CH_3SO_3)_3(H_2O)_2]$[78]
$[Co(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$[196, 210]	$[Sm(CH_3SO_3)_3(H_2O)_2]$[78]
$[Ni(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$[196]	$[Tb(CH_3SO_3)_3(H_2O)_2]$[78]
$[Cu(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$[85, 197]	$[Er(CH_3SO_3)_3(H_2O)_2]$[79]
$[Zn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$[198]	$[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$ (**13**)
$[Cd(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$[228]	$[Co(NH_3)_6](CH_3SO_3)_3$[229]
$[Hg(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$[171]	$[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$[179] (**5**)
$[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$ (**14**)	$[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$ (**6**)

Schichtaufbau	Netzwerk
$[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$ (**15**) $[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$ (**8**) $[Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$ (**9**) $[BiOH(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$[230]	

Die Hydrate des Magnesiums und Nickels zeigen ebenfalls einen schichtförmigen Aufbau, werden aber wegen ihrer zahlreichen, verknüpfenden Wasserstoffbrückenbindungen im Rahmen dieser Diskussion zu den Netzwerk-Strukturen gezählt. Aufgrund der strukturellen Analogie werden die Ammin-Komplexe des Palladiums und des dreiwertigen Cobalts ebenfalls in Tabelle 72 aufgeführt. Mit Ausnahme des hydratisierten Rubidium-methansulfonats, des basischen Scandiummethansulfonats und der Methansulfonate der hochkoordinierten Lanthanoide finden sich in der Gruppe der Netzwerkbildner nur Methan-sulfonate, deren Struktur ein Hexaaqua- bzw. Hexaamminmetallkation enthält. Dieses Phänomen kann zum einen auf die dreidimensional ausgerichteten Wasserstoffbrücken-bindungen und zum anderen auf den steigenden energetischen Beitrag, den diese Kontakte liefern, zurückgeführt werden. Van-der-Waals-Kräfte spielen hier nur eine untergeordnete Rolle, sodass die Ausrichtung der Methyl-Gruppen ausschließlich unter dem Gesichtspunkt der Maximierung elektrostatischer Wechselwirkungen erfolgt. Verbindungen mit niedrigerem Hydratisierungsgrad zeigen im Gegensatz dazu fast ausschließlich einen maßgeblich durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen gestalteten Aufbau. Im Falle der Lanthanoide bedingt vermutlich die acht- bis neunfache Koordination der großen Kationen eine Umgebung, in der eine schichtartige Anordnung der Methyl-Gruppen nicht möglich ist.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle Synthesen an Luft und unter Verwendung von einfach destilliertem Wasser durchgeführt. Im Falle luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen wurde die Schlenktechnik verwendet; zum Einsatz kamen dabei eine modifizierte Stocksche Vakuumapparatur sowie über Phosphorpentoxid und Molsieb getrockneter Stickstoff als Schutzgas.

Mit wenigen Ausnahmen wurden alle Einkristalle durch isothermale Verdampfung von Wasser unter Normalbedingungen erhalten. Dafür wurden einige Milliliter einer nahezu gesättigten, wässrigen Lösung der betreffenden Verbindung in eine Kristallisationsschale überführt und mit perforiertem Parafilm® bedeckt. Die Lagerung der Ansätze erfolgte entweder an Luft oder im Falle stark hygroskopischer Produkte in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid. Im Laufe mehrerer Tage bis Wochen konnten so geeignete Kristalle der vorgelegten Substanz erhalten werden.

5.2 Ausgangsverbindungen

Die zur Synthese verwendeten Chemikalien wurden größtenteils von gängigen Anbietern (Alfa Aesar GmbH & Co. KG, AppliChem GmbH, BASF SE, Degussa AG, Merck KGaA, Sigma-Aldrich Co. LLC.) mit mindestens 99,9-prozentiger Reinheit bezogen und unverändert eingesetzt. Eine Ausnahme bildete das verwendete Methansulfonsäureanhydrid (Acros Organics, 97 %), das vor der erstmaligen Verwendung unter Inertbedingungen destilliert wurde. Zum Zwecke einer Chlorid-Fällung wurde wasserlösliches Silber(I)-methansulfonat entsprechend der unter 4.4.1 aufgeführten Synthesevorschrift hergestellt.

5.3 Analytik

5.3.1 Elementaranalyse

CHNS-Analysen wurden mit dem Euro EA 3000 Elementaranalysator der Fa. HEKAtech GmbH durchgeführt.[231] Die Proben wurden in einen Zinntiegel eingewogen und bei etwa 1000 °C in Gegenwart von Sauerstoff verbrannt. Im Falle hitzebeständiger Verbindungen erfolgte die Zugabe von Vanadiumpentoxid, um die Zersetzung zu katalysieren. Die

Zersetzungsprodukte der Proben wurden anschließend im Heliumstrom über Wolframoxid- und Kupferkatalysatoren geleitet, gaschromatografisch getrennt und mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifiziert. Die detektierten Signale wurden im Anschluss über vorab bestimmte Kalibrationskurven in Elementgehalte umgerechnet.

Methansulfonate zeigen häufig systematische Abweichungen zu niedrigeren Kohlenstoff- und Schwefel-Gehalten, da während des Verbrennungsprozesses thermisch stabile Metall-carbonate, -sulfate und/oder -sulfide entstehen können. Bei den hier untersuchten Verbindungen wurde unerwarteterweise der Wasserstoff-Gehalt fast durchgehend niedriger detektiert als ursprünglich berechnet; womöglich spielen unvollständig ablaufende Verbrennungsprozesse dabei eine Rolle.

5.3.2 Schwingungsspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem Bio-Rad/Digilab Excalibur 3500 FT-IR-Spektrometer[232] unter Verwendung einer MIRacle^{TM} Single Reflection ATR-Einheit (*attenuated total reflection*, Material: Diamant, Fa. Pike Technologies) bei Raumtemperatur aufgenommen. Zur Strahlteilung wurde ein Kaliumbromid-Würfel eingesetzt. Der Wellenzahlenbereich erstreckte sich von 4000 bis 550 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1}.

Die Aufnahme von Raman-Spektren erfolgte mit einem Bruker MultiRAM-Spektrometer[233] im Wellenzahlenbereich von 4000-70 cm^{-1} bei Raumtemperatur; die Auflösung betrug hier 8 cm^{-1}. Die Laserquelle bestand aus einem diodengepumpten, neodymdotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall (maximale Leistung: 500 mW, Wellenlänge: 1064 nm), der Detektor aus Indiumgalliumarsenid.

Zur Beschreibung der Banden werden im weiteren Verlauf folgende Abkürzungen verwendet: w = *weak*/schwach, m = *medium*/mittelstark, s = *strong*/stark, sh = *shoulder*/Schulter, ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung, ρ = Schaukelschwingung und ω = Wippschwingung. Die Indizes „s“ und „as“ kennzeichnen jeweils eine symmetrische oder asymmetrische Schwingung. Alle aufgeführten Wellenzahlen der O−H-Valenzschwingung sind stets als Submaxima breiter ν(O−H)-Banden zu verstehen.

5.3.3 Thermische Analysen

Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte mit einem Mettler Toledo MP90 Melting Point System. Die Proben wurden gemörsert und in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen überführt, die im Anschluss mit Vinyl-Kunststoff-Kit verschlossen wurden. Mittels automatischer Durchlichtmessung (Schwellenwert: 30 %) wurde der Schmelzpunkt ausgewählter Substanzen im Temperaturbereich 20-500 °C bei einer Heizrate von 1 °C·min^{-1} mehrfach bestimmt und konsekutiv gemittelt.

Dynamische-Differenzkalorimetrie-Messungen (DSC) wurden mit einem Mettler Toledo DSC 30-Differenzkalorimeter durchgeführt, das mit einem TC15 TA Controller ausgestattet war.[234] Der gewählte Temperaturbereich erstreckte sich von 25 bis 500 °C, die Heizrate betrug 10 °C·min^{-1}. Die Proben wurden in Aluminium-Tiegeln mit perforierten Deckeln eingewogen und in einer Messzelle justiert, die während des Aufheizprozesses konstant mit Stickstoffgas durchströmt wurde (Spülrate: 30 ml·min^{-1}). Als Referenz diente ein Aluminium-Tiegel ohne Inhalt, der dem gleichen Temperatur-Programm ausgesetzt wurde. Die Ermittlung der Enthalpie-Änderungen bzw. Wärmeströme erfolgte durch Integration der resultierenden ΔT-T_{Referenz}-Kurve.

Differenzthermoanalytische und thermogravimetrische Messungen (DTA/TG) wurden mit einem Netzsch STA 449 C Jupiter[235] mit einer Gewichtssensitivität < 0,1 µg vorgenommen. Soweit nicht anders erwähnt, wurden die Analysen unter Anlegen eines Stickstoffstroms (80 ml·min^{-1}) bei einer Heizrate von 5 °C·min^{-1} in einem Bereich von 20 bis 660 °C durchgeführt. Die Einwaage der Proben erfolgte in einen Korund-Tiegel; der Referenz-Tiegel besaß keinen Inhalt. Eine detaillierte Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte wurde nicht vorgenommen, sodass im Folgenden nur feste Rückstände beschrieben werden.

5.3.4 Pulverdiffraktometrie

Röntgenstrahlbeugungsexperimente an Pulverproben wurden mit einem G600 Pulverdiffraktometer der Fa. Huber durchgeführt, das nach dem Guinier-Verfahren arbeitet. Die eingesetzte Kupfer-$K_{\alpha 1}$-Strahlung wurde mit einem Quarz(101)-Monochromator erhalten und nach der Streuung mit einem Huber 9910 Zählsystem detektiert. Zur Auswertung des Beugungsmusters und grafischen Darstellung der Messergebnisse wurde das Programm PowderCell 2.3 verwendet.[236]

5.3.5 Einkristallstrukturanalyse

Die Auswahl geeigneter, optisch anisotroper Einkristalle erfolgte mit einem Polarisationsmikroskop. Sensible Proben wurden in perfluoriertem Öl aufbewahrt und gereinigt, um Zerfallsprozesse zu verzögern und einzelne Kristalle von Mutterlauge befreien zu können. Mit Ausnahme von **13** (s. S. 105) wurden alle anschließenden Einkristallstrukturanalysen mit einem IPDS Einkreis- (STOE & Cie GmbH[237]) oder einem Oxford Diffraction Xcalibur E Vierkreisdiffraktometer[238] durchgeführt. In beiden verwendeten Geräten wurde durch eine Röntgenröhre grafitmonochromatisierte Molybdän-K_α-Strahlung erzeugt (λ = 0,71073 Å). Die Messungen wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen zwischen −100 und −150 °C vorgenommen. Am IPDS-Diffraktometer wurde zur Stickstoff-Kühlung die Tieftemperaturanlage Oxford Cryosystems Series 700 Cryostream Cooler verwendet, am Xcalibur E-Diffraktometer ein Oxford Instruments Cryojet XL.

Zur Korrektur der Absorptionseffekte wurde entweder ein numerischer (Programmpaket STOE X-RED 1.20[239]/X-SHAPE 1.06[240]) oder ein semiempirischer Ansatz gewählt. Die Auswertung der ermittelten Daten erfolgte über das Programmpaket SHELXTL, Version 5.1.[241] Zur Lösung der jeweiligen Kristallstrukturen wurden Direkte Methoden eingesetzt. Die anschließende Verfeinerung der Ortsparameter und der anisotropen Auslenkungsparameter aller Nicht-Wasserstoff-Atome sowie der individuellen isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoff-Atome erfolgte über die Minimierung von Fehlerquadratsummen über mehrere Rechenzyklen. Alle Wasserstoff-Atom-Positionen wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Wasserstoff-Atome von Methyl-Gruppen oder Ammin-Liganden wurden als starre Gruppen entweder mit dem AFIX137- oder AFIX138-Befehl behandelt (*constraints* genannt). In beiden Fällen werden die Bindungswinkel festgelegt (H−C−H 109,5°; S−C−H 109,5°), während die freie Drehbarkeit um die C−S-Bindung gewährleistet ist. Der AFIX138-Befehl gewährt den C−H-Bindungslängen zusätzlich einen gewissen Spielraum, ist aber nur bei guter Strukturqualität und in Abwesenheit von Schweratomen sinnvoll. Wasserstoff-Atome innerhalb von Hydroxy-Gruppen oder Wasser-Molekülen wurden, wenn eine freie Verfeinerung nicht möglich war, mit geometrischen Einschränkungen (*restraints*) belegt.

Die grafische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond, Version 3.2k.[242]

5.4 Synthesevorschriften

5.4.1 Silber(I)-methansulfonat

Eine Suspension aus 2,00 g (7,25 mmol) Silber(I)-carbonat in 15 ml Wasser wird in einem mit Aluminiumfolie umschlossenen Becherglas vorgelegt und unter Rühren langsam mit 1,39 g (14,51 mmol) MSA versetzt. Alle unlöslichen Rückstände werden abfiltriert und die Lösung wird bei 100 °C eingedampft. Das erhaltene Silber(I)-methansulfonat wird im Vakuum-trockenschrank bei 120 °C und reduziertem Druck von Restfeuchte befreit und lichtgeschützt aufbewahrt.

Chemische Formel: $AgCH_3SO_3$

Summenformel: CH_3AgO_3S

Molare Masse: 202,97 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): Berechnet: C: 5,92, H: 1,49, S: 15,80; gefunden: C: 6,07, H: 1,26, S: 15,20. Durch Bildung thermisch stabilen Silbersulfids fällt der detektierte Schwefel-Gehalt niedriger aus als berechnet.

5.4.2 Lithiummethansulfonat (**1**)

1,00 g (13,53 mmol) Lithiumcarbonat wird unter Rühren in 10 ml Wasser suspendiert und langsam mit 2,60 g (27,07 mmol) MSA versetzt. Nach einer Woche kristallisieren farblose, notorisch verzwillingte Plättchen von **1** aus der farblosen Lösung.

Chemische Formel: $LiCH_3SO_3$

Summenformel: CH_3LiO_3S

Molare Masse: 102,04 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 11,77, H: 2,96, S: 31,42; gefunden: C: 12,05, H: 2,87, S: 32,05.

IR (cm^{-1}): 3040 (ν_{as}(C−H), w), 3030 (ν_{as}(C−H), w), 2955 (ν_{s}(C−H), w), 2936 (ν_{s}(C−H), sh, w), 1427 (δ_{as}(CH_3), w), 1408 (δ_{as}(CH_3), w), 1352 (δ_{s}(CH_3), sh, w), 1337 (δ_{s}(CH_3), w), 1236 (ν_{as}(S−O), s), 1173 (ν_{as}(S−O), s), 1064 (ν_{s}(S−O), s), 974 (ρ(CH_3), w), 967 (ρ(CH_3), sh, w), 783 (ν(C−S), m), 569 (δ_{s}(SO_3), sh, m), 555 (δ_{s}(SO_3), sh, m), 542 (δ_{as}(SO_3), m).

Raman (cm^{-1}): 3055 (ν(C−H), s), 2955 (ν(C−H), s), 2891 (ν(C−H), w), 2826 ($A_1 + E$, $2 \cdot 1412$, w), 1460 (δ_{as}(CH_3), w), 1412 (δ_{as}(CH_3), w), 1213 (ν_{as}(S−O), w), 1183 (ν_{as}(S−O), w), 1083 (ν_{s}(S−O), s), 970 (ρ(CH_3), w), 797 (ν(C−S), s), 563 (δ_{s}(SO_3), m), 544 (δ_{as}(SO_3), sh, w), 425 (ν(Li−O), w), 346 (ρ(SO_3), m), 159 (w), 115 (w), 97 (w).

DTA/TG: Lithiummethansulfonat schmilzt sowohl an Luft als auch in Stickstoff bei 378 °C. Die Zersetzungstemperatur beträgt an Luft 385 °C, in Stickstoff 397 °C. Als Pyrolyseprodukt verbleibt Lithiumcarbonat.

5.4.3 Strontiummethansulfonat-monohydrat (**2**)

1,00 g (6,77 mmol) Strontiumcarbonat wird unter Rühren in 10 ml Wasser suspendiert und langsam mit 1,30 g (13,55 mmol) MSA versetzt. Innerhalb weniger Tage kristallisieren farblose Stäbchen von **2** aus der farblosen Lösung.

Chemische Formel: $[Sr(CH_3SO_3)_2H_2O]$

Summenformel: $C_2H_8O_7S_2Sr$

Molare Masse: 295,84 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 8,12, H: 2,73, S: 21,68; gefunden: C: 7,83, H: 2,69, S: 21,45.

IR (cm^{-1}): 3595 (ν(O−H), w), 3585 (ν(O−H), w), 3545 (ν(O−H), m), 3046 (ν_{as}(C−H), w), 3019 (ν_{as}(C−H), w), 2962 (ν_s(C−H), w), 1640 ($\delta(OH_2)$, m), 1434 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1406 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1339 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1319 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1193 (ν_{as}(S−O), s), 1179 (ν_{as}(S−O) s), 1059 (ν_s(S−O), s), 791 (ν(C−S), m), 773 (ν(C−S), m), 576 ($\delta_s(SO_3)$, sh, w), 569 ($\delta_s(SO_3)$, w), 550 ($\delta(SO_3)$, m).

Raman (cm^{-1}): 3023 (ν_{as}(C−H), m), 2940 (ν_s(C−H), m), 1452 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1432 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1413 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1216 (ν_{as}(S−O), sh, w), 1204 (ν_{as}(S−O), w), 1171 (ν_{as}(S−O), sh, w), 1074 (ν_s(S−O), s), 1056 (ν_s(S−O), sh, w), 984 ($\rho(CH_3)$, sh, w), 969 ($\rho(CH_3)$, w), 797 (ν(C−S), m), 700 (w), 577 ($\delta_s(SO_3)$, m), 544 ($\delta_{as}(SO_3)$, w), 535 ($\delta_{as}(SO_3)$, sh, w), 354 ($\rho(SO_3)$, m), 246 (m), 181 (w), 149 (m).

DTA/TG: Die Dehydratation beginnt bei 163 °C und verläuft über ein Drittel-Hydrat, das bis 206 °C stabil ist. Das wasserfreie Strontiummethansulfonat zersetzt sich bei 422 °C und hinterlässt Strontiumcarbonat.

5.4.4 Bariummethansulfonat (**3**)

1,00 g (5,07 mmol) Bariumcarbonat wird unter Rühren in 5 ml Wasser suspendiert und langsam mit einem Überschuss (2,00 g; 20,81 mmol) MSA versetzt. Innerhalb weniger Tage kristallisieren farblose, dreieckige Plättchen von **3** aus der farblosen Lösung. Das Produkt ist nicht hygroskopisch und mindestens über mehrere Monate hinweg luftstabil.

Chemische Formel: $Ba(CH_3SO_3)_2$

Summenformel: $C_2H_6BaO_6S_2$

Molare Masse: 327,53 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 7,33, H: 1,85, S: 19,58; gefunden: C: 7,61, H: 1,87, S: 20,16.

IR (cm^{-1}): 3050 (ν_{as}(C−H), sh, w), 3035 (ν_{as}(C−H), w), 2959 (ν_s(C−H), w), 1435 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1406 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1341 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1317 ($\delta_s(CH_3)$, 1184 (ν_{as}(S−O), s), 1168 (ν_{as}(S−O), s), 1060 (ν_s(S−O), s), 1047 (ν_s(S−O), s), 786 (ν(C−S), sh, w), 775 (ν(C−S), m), 578 ($\delta_s(SO_3)$, sh, w), 556 ($\delta(SO_3)$, sh, m), 550 ($\delta(SO_3)$, m).

Raman (cm^{-1}): 3035 (ν_{as}(C−H), m), 2958 (ν_{as}(C−H), s), 1437 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1423 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1221 (ν_{as}(S−O), w), 1189 (ν_{as}(S−O), w), 1170 (ν_{as}(S−O), sh, w), 1067(ν_s(S−O), s), 963 ($\rho(CH_3)$, w), 948 ($\rho(CH_3)$, sh, w), 793 (ν(C−S), s), 561 ($\delta_s(SO_3)$, m), 525 ($\delta_{as}(SO_3)$, w), 366 ($\rho(SO_3)$, m), 344 ($\rho(SO_3)$, w), 131 (w), 108 (w).

DTA/TG: Siehe unter Bariummethansulfonat-sesquihydrat (5.4.5).

5.4.5 Bariummethansulfonat-sesquihydrat (**4**)

1,00 g (5,07 mmol) Bariumcarbonat wird unter Rühren in 10 ml Wasser suspendiert und langsam mit 0,97 g (10,13 mmol) MSA versetzt. Innerhalb weniger Tage kristallisieren farblose, rautenförmige Plättchen von **4** aus der farblosen Lösung. Wie im Falle des Anhydrats **3** sind diese weder hygroskopisch noch luftempfindlich.

Chemische Formel: $[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1,5}]$

Summenformel: $C_2H_9BaO_{7,5}S_2$

Molare Masse: 354,55 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 6,77, H: 2,56, S: 18,08; gefunden (gemittelt): C: 7,08, H: 2,48, S: 18,45.

IR (cm^{-1}): 3465 (ν(O−H), m), 3397 (ν(O−H), m), 3034 (ν_{as}(C−H), w), 3014 (ν_{as}(C−H), w), 2960 (ν_s(C−H), w), 2941 (ν_s(C−H), w), 1655 ($\delta(OH_2)$, sh, w), 1634 (δ(O−H), w), 1436 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1417 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1340 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1318 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1197 (ν_{as}(S−O), s), 1168 (ν_{as}(S−O), s), 1061 (ν_s(S−O), s), 1048 (ν_s(S−O), s), 968 ($\rho(CH_3)$, w), 955 ($\rho(CH_3)$, w), 779 (ν(C−S), m), 595 ($\delta_s(SO_3)$, w), 556 ($\delta(SO_3)$, m), 548 ($\delta_{as}(SO_3)$, m).

Raman (cm^{-1}): 3035 (ν_{as}(C−H), m), 2958 (ν_s(C−H), s), 1436 ($\delta_{as}(CH_3)$, m), 1423 ($\delta_{as}(CH_3)$, m), 1220 (ν_{as}(S−O), sh, m), 1188 (ν_{as}(S−O), m), 1169 (ν_{as}(S−O), sh, m), 1067 (ν_s(S−O), vs), 963 ($\rho(CH_3)$, w), 950 ($\rho(CH_3)$, sh, w), 793 (ν(C−S), s), 561 ($\delta_s(SO_3)$, m), 525 ($\delta_{as}(SO_3)$, m), 365 ($\rho(SO_3)$, m), 345 ($\rho(SO_3)$, m), 131 (w), 108 (w).

DTA/TG: Die Abgabe des Kristallwassers findet zwischen 104 und 121 °C statt. Das resultierende, wasserfreie Bariummethansulfonat zersetzt sich bei 445 °C und lässt Bariumcarbonat als Produkt zurück.

5.4.6 Aluminium(III)-methansulfonat-hexahydrat (**5**)

1,00 g (1,50 mmol) Aluminiumsulfat-octakaidecahydrat wird in 5 ml Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung aus 1,60 g (4,50 mmol) Bariummethansulfonat-sesquihydrat in 5 ml Wasser versetzt. Nach Entfernen des ausgefallenen Bariumsulfats bilden sich nach einigen Tagen dünne, farblose, hygroskopische Plättchen von **5** im farblosen Filtrat. Des Weiteren entstehen halbkugelförmige Aggregate farbloser, feiner Nadeln, deren Zusammensetzung noch ungeklärt ist. Es ließen sich bis jetzt keine größeren Exemplare zur Einkristallstrukturbestimmung züchten oder ausreichende Mengen zur Elementaranalyse separieren.

Chemische Formel: $[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$

Summenformel: $C_3H_{21}AlO_{15}S_3$

Molare Masse: 420,39 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 8,57, H: 5,04, S: 22,88; gefunden (gemittelt): C: 7,34, H: 5,05, S: 21,12. Die Mittelung erfolgte aufgrund überdurchschnittlich großer Schwankungen innerhalb einer Messreihe.

IR (cm^{-1}): 3600-2400 (ν(O−H), w-m), 3021 (ν_{as}(C−H), w), 2944 (ν_s(C−H), w), 2506 (m), 1681 ($\delta(OH_2)$, m), 1652 ($\delta(OH_2)$, m), 1428 ($\delta_{as}(CH_3)$, sh, w), 1420 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1341 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1190 (ν_{as}(S−O), s), 1158 (ν_{as}(S−O), s), 1132 (ν_{as}(S−O), s), 1040 (ν_s(S−O), s), 990 ($\rho(CH_3)$, w), 966 ($\rho(CH_3)$, w), 928 ($\rho(OH_2)$, m), 779 (ν(C−S), m), 704 ($\omega(OH_2)$, m), 635 ($\omega(OH_2)$, m), 558 ($\delta_s(SO_3)$, w), 549 ($\delta(SO_3)$, m), 538 ($\delta_{as}(SO_3)$, m).

Raman (cm^{-1}): 3026 (ν_{as}(C−H), m), 2944 (ν_s(C−H), m), 1426 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1203 (ν_{as}(S−O), w), 1165 (ν_{as}(S−O), w), 1132 (ν_s(S−O), w), 1053 (ν_s(S−O), s), 996 ($\rho(CH_3)$, w), 969 ($\rho(CH_3)$, w), 790 (ν(C−S), s), 550 ($\delta_s(SO_3)$, m), 540 ($\delta(SO_3)$, sh, m), 357 ($\rho(SO_3)$, w), 342 ($\rho(SO_3)$, w), 150 (w), 99 (w).

DTA/TG: Die schrittweise Dehydratisierung beginnt bei 143 °C unter Abgabe eines Wassermoleküls. Nach Verlust dreier weiterer Wassermoleküle bis 212 °C entsteht Aluminium(III)-methansulfonat-dihydrat. Ab 306 °C liegt die Verbindung als Anhydrat vor, das sich bei 415 °C zersetzt.

5.4.7 Gallium(III)-methansulfonat-hexahydrat (**6**)

Zu 0,10 g (1,43 mmol) Gallium wird eine Lösung aus 0,41 g (4,30 mmol) MSA in 5 ml Wasser gegeben. Nach Erwärmen auf ca. 50 °C setzt eine starke Gasentwicklung ein, die mit der vollständigen Auflösung des Galliums endet. Aus der farblosen Lösung können im Laufe mehrerer Tage farblose, dünne, sehr hygroskopische Plättchen von **6** erhalten werden. Wenn die Lösung erhitzt wird, nimmt sie mit der Zeit eine gelartige Konsistenz an.

Chemische Formel: $[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$

Summenformel: $C_3H_{21}GaO_{15}S_3$

Molare Masse: 463,12 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 7,78, H: 4,57, S: 20,77; gefunden: C: 7,82, H: 4,22, S: 20,71.

IR (cm^{-1}): 3600-2200 (ν(O−H), w-m), 3040 (ν_{as}(C−H), w), 3029 (ν_{as}(C−H), w), 2947 (ν_s(C−H), w), 1657 ($\delta(OH_2)$, sh, w), 1644 ($\delta(OH_2)$, w), 1632 ($\delta(OH_2)$, sh, w), 1421 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1337 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1281 (ν_{as}(S−O), m), 1195 (ν_{as}(S−O), m), 1140 (ν_{as}(S−O), m), 1099 (ν_s(S−O), m), 1079 (ν_s(S−O), m), 1032 (ν_s(S−O), s), 993 ($\rho(CH_3)$, m), 965 ($\rho(CH_3)$, m), 783 (ν(C−S), m), 696 ($\omega(OH_2)$, sh, w), 586 ($\delta_s(SO_3)$, m), 557 ($\delta_s(SO_3)$, w), 538 ($\delta_{as}(SO_3)$, m).

Raman (cm^{-1}): 3029 (ν_{as}(C−H), m), 2945 (ν_s(C−H), s), 2850 ($A_1 + E$, $2 \cdot 1422$, w), 1422 ($\delta_{as}(CH_3)$, m), 1280 (ν_{as}(S−O), w), 1142 (ν(S−O), w), 1093 (ν_s(S−O), s), 1052 (ν_s(S−O), s), 986 ($\rho(CH_3)$, w), 891 (w), 788 (ν(C−S), s), 550 ($\delta_s(SO_3)$, m), 524 ($\delta_s(SO_3)$, w), 436 (ν(Ga−O), w), 347 ($\rho(SO_3)$, w), 228 (w), 146 (w), 90 (w).

DTA/TG: Bei Luftkontakt bindet **6** im Laufe mehrerer Tage weiteres Wasser und verflüssigt sich. Gemäß thermogravimetrischer Untersuchungen beinhaltet das resultierende Hydrat etwa acht Wasser-Moleküle pro Formeleinheit. Die beiden nicht-komplexierenden Wasser-Moleküle werden bereits vor 100 °C entfernt. Die Abspaltung der Wasser-Liganden beginnt bei etwa 128 °C und ist bei 150 °C vollständig abgeschlossen. Intermediäre Zustände werden im Rahmen der Messung nur schwach angedeutet, zeigen aber keine ausgeprägte Stabilität. Die Zersetzung des Anhydrats beginnt um 395 °C und ist bei 414 °C abgeschlossen.

5.4.8 Indium(III)-methansulfonat (**7**)

0,20 g (0,72 mmol) Indium(III)-oxid werden zusammen mit 0,5 g (5,20 mmol) MSA und 0,2 g (1,15 mmol) MSAA in einer Duran®-Glasampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Das Gemisch wird 72 h lang auf 230 °C erhitzt − bei niedrigeren Temperaturen setzt keine Reaktion ein − und anschließend mit 2 °C·h^{-1} abgekühlt. Es entstehen feuchtigkeitsempfindliche, farblose Plättchen von **7**. Bei der Auswahl geeigneter Einkristalle muss beachtet werden, dass MSAA ebenfalls in Form farbloser Plättchen auskristallisieren kann.

Chemische Formel: $In(CH_3SO_3)_3$

Summenformel: $C_3H_9InO_9S_3$

Molare Masse: 400,104 g·mol^{-1}

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 9,01, H: 2,27, S: 24,04; gefunden: C: 8,81, H: 2,18, S: 24,30.

Raman (cm^{-1}): 3036 (ν_{as}(C−H$_3$), m), 2943 (ν_s(C−H$_3$), s), 2829 (A$_1$ + E, 2 · 1413, w), 1413 (δ_{as}(CH$_3$), w), 1376 (δ_s(CH$_3$), w), 1263 (ν_{as}(S−O), w), 1186 (ν_{as}(S−O), w), 1092 (ν_{as}(S−O), w), 1070 (ν_s(S−O), s), 1052 (ν_s(S−O), w), 983 (ρ(CH$_3$), w), 791 (ν(C−S), s), 550 (δ_s(SO$_3$), m), 425 (ν(In−O), w), 369 (ρ(SO$_3$), w), 348 (ρ(SO$_3$), w), 224 (w), 123 (w).

5.4.9 Indium(III)-hydroxidomethansulfonat-dihydrat (**8**)

Zu 0,10 g (0,87 mmol) Indium werden eine Lösung aus 0,25 g (2,61 mmol) MSA in 5 ml Wasser gegeben. Nach Erwärmen auf ca. 50 °C setzt eine starke Gasentwicklung ein, die mit der vollständigen Auflösung des Indiums endet. Aus der farblosen Lösung können im Laufe mehrerer Tage farblose, dünne, hygroskopische Plättchen von **8** erhalten werden.

Chemische Formel: $[InCH_3SO_3(OH)(H_2O)_2]CH_3SO_3$

Summenformel: $C_2H_{11}InO_9S_2$

Molare Masse: 358,05 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 6,71, H: 3,10, S: 17,91; gefunden: C: 7,88, H: 3,15, S: 20,78. Auch nach wiederholter Durchführung ließ sich keine bestätigende Elementaranalyse von Verbindung **8** erhalten. Vor der Messung wurden die Proben bei 30 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Ergebnisse entsprechen eher einem binären Indium(III)-methansulfonat mit drei Teilen Wasser (berechnet: C: 7,93, H: 3,33, S: 21,18).

IR (cm^{-1}): 3400-2800 (ν(O−H), w-m), 3029 (ν_{as}(C−H), w), 2944 (ν_s(C−H), w), 1643 (δ(OH_2), w), 1423 (δ_{as}(CH_3), w), 1416 (δ_{as}(CH_3), sh, w), 1406 (δ_{as}(CH_3), w), 1340 (δ_s(CH_3), w), 1332 (δ_s(CH_3), sh, w), 1233 (ν_{as}(S−O), s), 1161 (ν_{as}(S−O), s), 1131 (ν_{as}(S−O), s), 1059 (ν_s(S−O), s), 1026 (ν_s(S−O), s), 974 (ρ(CH_3), m), 880 (δ(OH_2), w), 789 (ν(C−S), m), 644 (ω(OH_2), w), 553 (δ_s(SO_3), m), 546 (δ(SO_3), m), 536 (δ_{as}(SO_3), m).

Raman (cm^{-1}): 3029 (ν_{as}(C−H_3), m), 2944 (ν_s(C−H_3), s), 2822 (A_1 + E, 2 · 1419, w), 1419 (δ_{as}(CH_3), w), 1267 (ν_{as}(S−O), w), 1234 (ν_{as}(S−O), w), 1166 (ν_{as}(S−O), w), 1138 (ν_{as}(S−O), w), 1070 (ν_s(S−O), s), 1042 (ν_s(S−O), w), 1023 (ν_s(S−O), w), 975 (ρ(CH_3), w), 788 (ν(C−S), s), 548 (δ_s(SO_3), m), 532 (δ_{as}(SO_3), m), 445 (ν(In−O), w), 420 (ν(In−O), w), 383 (ρ(SO_3), w), 341 (ρ(SO_3), m), 264 (w), 207 (w), 151 (w), 119 (w), 79 (w).

5.4.10 Blei(II)-methansulfonat-monohydrat (**9**)

1,00 g (3,74 mmol) Blei(II)-carbonat wird in 10 ml Wasser suspendiert und unter Rühren langsam mit 0,72 g (7,48 mmol) MSA versetzt. Innerhalb weniger Tage kristallisieren farblose Plättchen von **9** aus der farblosen Lösung.

Chemische Formel: $[Pb(CH_3SO_3)_2H_2O]$

Summenformel: $C_2H_8O_7PbS_2$

Molare Masse: 415,42 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 5,78, H: 1,94, S: 15,44; gefunden: C: 5,86, H: 1,88, S: 15,35.

IR (cm^{-1}): 3526 (ν(O−H), sh, w), 3335 (ν(O−H), m), 3217 (ν(O−H), m), 3030 (ν_{as}(C−H), w), 3021 (ν_{as}(C−H), w), 2945 (ν_s(C−H), sh, w), 2939 (ν_s(C−H), w), 1634 (δ(OH_2), w), 1616 (δ(OH_2), w), 1421 (δ_{as}(CH_3), sh, w), 1414 (δ_{as}(CH_3), w), 1338 (δ_s(CH_3), w), 1325 (δ_s(CH_3), w), 1192 (ν_{as}(S−O), sh, s), 1180 (ν_{as}(S−O), s), 1150 (ν_{as}(S−O), sh, s), 1132 (ν_{as}(S−O), s), 1040 (ν_s(S−O), s), 1024 (ν_s(S−O), s), 974 (ρ(CH_3), m), 967 (ρ(CH_3), m), 776 (ν(C−S), m), 555 (δ_s(SO_3), m), 545 (δ_s(SO_3), m), 537 (δ_{as}(SO_3), m).

Raman (cm^{-1}): 3024 (ν_{as}(C−H), m), 2942 (ν_s(C−H), s), 1438 (δ_{as}(CH_3), sh, w), 1427 (δ_{as}(CH_3), w), 1222 (ν_{as}(S−O), sh, w), 1185 (ν_{as}(S−O), w), 1146 (ν_{as}(S−O), w), 1054 (ν_s(S−O), s), 975 (ρ(CH_3), w), 789 (ν(C−S), s), 559 (δ_s(SO_3), m), 541 (δ_s(SO_3), m), 519 (δ_{as}(SO_3), m), 352 (ρ(SO_3), m), 344 (ρ(SO_3), sh, m), 161 (sh, w), 128 (m), 110 (sh, w), 81 (w).

DTA/TG: Das Kristallwasser von **9** wird bereits bei 71 °C abgespalten und verflüchtigt sich durch den Stickstoffstrom. Bei 320 °C findet eine Phasenumwandlung des entstandenen Anhydrats statt, das sich ab 410 °C in einem zweistufigen Prozess zersetzt (DTA-Peaks bei 413 und 456 °C). Das verbleibende Produkt (M = 243,85 $g \cdot mol^{-1}$) lässt sich thermogravimetrisch als Blei(II)-sulfid (M = 239,27 $g \cdot mol^{-1}$) identifizieren. Zwischen 610 und etwa 740 °C tritt ein geringer Massenverlust von 2,6 % (M = 10,77 $g \cdot mol^{-1}$) auf. Danach zersetzt sich das Blei(II)-sulfid stufen- und rückstandslos bis ca. 1060 °C.

Das sechsstündige Erhitzen von **9** an Luft führt zu einem Feststoffgemisch, das gemäß pulverdiffraktometrischer Untersuchungen aus etwa 73 % Diblei(II)-oxosulfat, Pb_2OSO_4 (Lanarkit), und 27 % Bleisulfat besteht.

5.4.11 Antimon(III)-methansulfonat (**10**)

0,20 g (0,69 mmol) Antimon(III)-oxid werden zusammen mit 0,5 g (5,20 mmol) MSA und 0,2 g (1,15 mmol) MSAA in einer Duran®-Glasampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Das Gemisch wird 36 Stunden lang auf 150 °C erhitzt und anschließend mit 2 °C·h^{-1} abgekühlt. Es entstehen feuchtigkeitsempfindliche, farblose Nadeln von **10**. MSAA kann ebenfalls in Form farbloser Plättchen auskristallisieren.

Chemische Formel: $Sb(CH_3SO_3)_3$

Summenformel: $C_3H_9O_9S_3Sb$

Molare Masse: 407,06 g·mol^{-1}

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 8,85, H: 2,23, S: 23,63; gefunden: C: 8,86, H: 2,40, S: 23,61.

5.4.12 Mangan(II)-methansulfonat-dihydrat (**11**)

1,00 g (8,70 mmol) Mangan(II)-carbonat wird unter Rühren in 10 ml Wasser suspendiert und langsam mit 1,67 g (17,40 mmol) MSA versetzt. Innerhalb weniger Tage kristallisieren rosa Plättchen von **11** aus der rosafarbenen Lösung.

Chemische Formel: $[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$

Summenformel: $C_2H_{10}MnO_8S_2$

Molare Masse: 281,17 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 8,54, H: 3,58, S: 22,8; gefunden: C: 8,75, H: 3,49, S: 23,06.

IR (cm^{-1}): 3479 (ν(O−H), m), 3358 (ν(O−H), m), 3248 (ν(O−H), m), 3028 (ν_{as}(C−H), w), 3021 (ν_{as}(C−H), sh, w), 2948 (ν_s(C−H), sh, w), 2942 (ν_s(C−H), sh, w), 1644 ($\delta(OH_2)$, m), 1416 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1341 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1329 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1198 (ν_{as}(S−O), s), 1171 (ν_{as}(S−O), s), 1062 (ν_s(S−O), s), 978 ($\rho(CH_3)$, w), 786 (ν(C−S), m), 592 ($\delta_s(SO_3)$, w), 555 ($\delta_s(SO_3)$, m), 548 ($\delta_{as}(SO_3)$, m), 539 ($\delta_{as}(SO_3)$, m).

Raman (cm^{-1}): 3024 (ν_{as}(C−H), m), 2941 (ν_s(C−H), m), 2825 ($A_1 + E$, $2 \cdot 1424$, w), 1434 ($\delta_{as}(CH_3)$, sh, w), 1424 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1218 (ν_{as}(S−O), w), 1216 (ν_{as}(S−O), sh, w), 1164 (ν_{as}(S−O), sh, w), 1162 (ν_{as}(S−O), w), 1070 (ν_s(S−O), s), 974 ($\rho(CH_3)$, w), 796 (ν(C−S), m), 548 ($\delta_s(SO_3)$, m), 518 ($\delta_{as}(SO_3)$, w), 345 ($\rho(SO_3)$, m), 167 (w), 94 (w).

DTA/TG: Die Abspaltung der Wassermoleküle beginnt bei 118 °C und ist bei 164 °C abgeschlossen. Das resultierende Anhydrat zersetzt sich ab 468 °C zu Mangansulfid.

5.4.13 Eisen(II)-methansulfonat-tetrahydrat (**12**)

Ein Zweihalskolben wird mit 0,5 g (8,95 mmol) Eisenpulver befüllt und anschließend sekuriert. Im Stickstoffgegenstrom wird eine vorher mit Stickstoffgas geflutete Lösung aus 1,72 g (17,91 mmol) MSA in 5 ml Wasser hinzugegeben. Nachdem die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen ist, wird die hellblaue Lösung im Stickstoffgegenstrom auf ca. 3 ml eingeengt. Im Laufe weniger Tage bilden sich hellblaue, plättchenförmige Kristalle von **12**. Während diese an Luft über mehrere Tage hinweg stabil bleiben, werden die in der Lösung befindlichen Fe(II)-Kationen hingegen sehr zügig durch Luftsauerstoff zu Fe(III)-Ionen oxidiert. Dieser Vorgang macht sich durch eine Orangefärbung der Lösung bemerkbar.

Chemische Formel: $[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$

Summenformel: $C_2H_{14}FeO_{10}S_2$

Molare Masse: 318,09 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 7,55, H: 4,44, S: 20,16; gefunden: C: 7,58, H: 4,10, S: 19,78.

IR (cm^{-1}): 3538 (ν(O−H), w), 3386 (ν(O−H), w), 3206 (ν(O−H), w), 3038 (ν_{as}(C−H), w), 3023 (ν_{as}(C−H), w), 2945 (ν_s(C−H), w), 1625 (δ(OH_2), m), 1428 (δ_{as}(CH_3), w), 1420 (δ_{as}(CH_3), sh, w), 1410 (δ_{as}(CH_3), sh, w), 1332 (δ_s(CH_3), w), 1199 (ν_{as}(S−O), m), 1127 (ν_s(S−O), s), 1033 (ν_s(S−O), s), 988 (ρ(CH_3), m), 916 (ρ(CH_3), m), 779 (ν(C−S), m), 668 (ω(OH_2), m), 562 (δ_s(SO_3), m), 554 (δ(SO_3), m), 545 (δ_{as}(SO_3), m).

Raman (cm^{-1}): 3040 (ν_{as}(C−H), m), 3024 (ν_s(C−H), m), 2944 (ν_s(C−H), s), 1420 (δ_{as}(CH_3), m), 1222 (ν_{as}(S−O), w), 1071 (ν_s(S−O), s), 1053 (ν_s(S−O), sh, w), 991 (ρ(CH_3), w), 970 (ρ(CH_3), w), 793 (ν(C−S), s), 658 (w), 582 (sh, w), 559 (δ_s(SO_3), w), 522 (δ_{as}(SO_3), w), 391 (ρ(SO_3), w), 356 (ρ(SO_3), w), 173 (w), 154 (w), 128 (w), 82 (w).

DTA/TG: Die Aufbewahrung einer Probe von **12** an Luft führt zu einem thermogravimetrisch eindeutig charakterisierbaren Pentahydrat, das schon durch leichte Temperaturerhöhung unter 50 °C zum entsprechen Tetrahydrat entwässert werden kann. Bei ca. 60 °C werden zwei Wasser-Moleküle abgespalten, bei etwa 130 °C ein weiteres. Der letzte Dehydratisierungsschritt beginnt bei etwa 153 °C und ist bei 160 °C abgeschlossen. Zwischen 300 und 400 °C tritt ein geringer Massenverlust von 1,12 % bzw. 3,76 $g \cdot mol^{-1}$ auf, der keine Entsprechung innerhalb der DTA-Messung findet. Das wasserfreie Eisen(II)-methansulfonat $Fe(CH_3SO_3)_2$ zersetzt sich bei 472 °C und hinterlässt Eisen(II)-sulfid als Thermolyseprodukt.

5.4.14 Nickel(II)-methansulfonat-nonahydrat (**13**)

Eine Suspension von 1,00 g (13,39 mmol) Nickel(II)-oxid in einer Lösung aus 10 ml Wasser und 2,57 g (26,78 mmol) MSA wird unter Rühren auf etwa 75 °C erhitzt. Wenn sich das Nickel(II)-oxid vollständig gelöst hat, wird die smaragdgrüne Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt. Bei Raumtemperatur kristallisiert die gesättigte Lösung über Nacht vollständig durch. Aus dem Festkörper lassen sich smaragdgrüne, plättchenförmige Kristalle von **13** separieren.

Chemische Formel: $[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$

Summenformel: $C_2H_{24}NiO_{15}S_2$

Molare Masse: 411,03 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 5,84, H: 5,89, S: 15,60; gefunden: C: 5,36, H: 6,14, S: 13,60.

IR (cm^{-1}): 3353 (ν(O−H), s), 3243 (ν(O−H), s), 1660 ($\delta(OH_2)$, m), 1653 ($\delta(OH_2)$, sh, m), 1420 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1330 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1165 (ν_{as}(S−O), m), 1050 (ν_s(S−O), m), 782 (ν(C−S), m), 695 ($\rho(OH_2)$, m), 604 ($\omega(OH_2)$, m), 576 ($\delta_s(SO_3)$, m), 551 ($\delta_{as}(SO_3)$, m).

Raman (cm^{-1}): Die Aufnahme eines Raman-Spektrums war nicht möglich, da sich die Probe während der Laser-Bestrahlung in ihrem Hydratwasser auflöste.

DTA/TG: Verbindung **13** löst sich bereits bei etwa 28-30 °C in ihrem eigenen Hydratwasser auf. Die endotherme Abspaltung des ersten Hydratwasser-Moleküls folgt bei 39 °C; die des zweiten bei 89 °C. Das resultierende Nickel(II)-methansulfonat-heptahydrat zersetzt sich ab etwa 105 °C einstufig unter Abgabe von fünf Wasser-Molekülen. Zwischen 205 und 238 °C findet der letzte Dehydratisierungsschritt statt. Die DTA-Kurve zeigt während des darauffolgenden Aufheizprozesses zwei geringfügig exotherme Peaks bei 397 und 446 °C, die sich nicht in der TG-Messung widerspiegeln. Im Anschluss an den zweiten Peak beginnt die exotherme Zersetzung des Anhydrats von **13**. Ab 505 °C liegt nur noch Nickel(II)-sulfid vor.

5.4.15 Palladium(II)-methansulfonat-tetrahydrat (**14**)

Die Synthese von **14** erfolgt analog zur Herstellung des Palladium(II)-acetats[212] mit zusätzlicher Verwendung von Stickstoff als Schutzgas. 0,5 g (4,70 mmol) Palladiumpulver werden in einer Lösung aus 22,2 g (230,99 mmol) MSA und 0,695 g (11,03 mmol) 65-prozentiger Salpetersäure unter Rückfluss auf 100 °C erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr aufsteigen. Es sollte noch etwas Palladiumpulver im Kolben verbleiben, damit eine Verunreinigung durch Nitrat- oder Nitritionen ausgeschlossen werden kann. Die gelb bis gelbbraune Lösung wird abfiltriert und das Volumen im Vakuum bei 100 °C auf die Hälfte eingeengt. Bei langsamem Abkühlen kristallisieren hellgelbe, hydrolyseempfindliche Plättchen von **14** aus. Die Lösung färbt sich bei Raumtemperatur im Laufe mehrerer Tage zunehmend braun, da das Palladiumkation hydrolysiert wird. Bei einer Lagerungstemperatur von etwa −10 °C lässt sich die Lösung hingegen für mindestens ein Jahr aufbewahren, ohne dass eine Zersetzung des Tetraaquakomplexes auftritt.

Chemische Formel: $[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$

Summenformel: $C_2H_{14}O_{10}PdS_2$

Molare Masse: 368,68 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 6,52, H: 3,83, S: 17,39; gefunden: C: 6,64, H: 3,72, S: 17,45.

IR (cm^{-1}): 3600-2400 (ν(O−H), w-m), 3124 (sh, s), 3021 (ν_{as}(C−H), sh, s), 2939 (ν_s(C−H), sh, vs), 2913 (ν_s(C−H), s), 2598 (sh, m), 2312 (w), 2186 (w), 2103 (w), 1921 (w), 1557 ($\delta(OH_2)$, sh, w), 1541 ($\delta(OH_2)$, m), 1425 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1415 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1338 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1323 ($\delta_s(CH_3)$, sh, w), 1187 (ν_{as}(S−O), s), 1144 (ν_{as}(S−O), s), 1036 (ν_s(S−O), s), 987 ($\rho(CH_3)$, m), 973 ($\rho(CH_3)$, m), 864 ($\rho(OH_2)$, m), 832 ($\rho(OH_2)$, m), 774 (ν(C−S), s), 673 ($\omega(OH_2)$, m), 597 ($\delta_s(SO_3)$, m), 572 ($\delta_s(SO_3)$, m), 564 ($\delta_s(SO_3)$, m), 543 ($\delta_{as}(SO_3)$, s).

Raman (cm^{-1}): Ein Ramanspektrum konnte nicht aufgenommen werden, da sich die Verbindung während der Messungen stets zersetzte. Vermutlich wird durch die Energiezufuhr eine Autohydrolyse des Aquakomplexes induziert.

DTA/TG: Aufgrund der oben beschriebenen Wärmeempfindlichkeit von **14** ließen sich keine Untersuchungen des thermischen Verhaltens durchführen.

5.4.16 Tetraamminpalladium(II)-methansulfonat (**15**)

0,10 g (0,38 mmol) Tetraamminpalladium(II)-chlorid-monohydrat werden in 5 ml Wasser gelöst und unter Rühren langsam mit einer Lösung aus 0,15 g (0,76 mmol) Silber(I)-methansulfonat in 5 ml Wasser versetzt. Nachdem das ausgefallene Silberchlorid entfernt worden ist, kristallisieren im Laufe mehrere Tage blassgelbe, notorisch verzwillingte Plättchen von **15** aus der blassgelben Lösung.

Chemische Formel: $[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$

Summenformel: $C_2H_{18}N_4O_6PdS_2$

Molare Masse: 364,74 $g \cdot mol^{-1}$

Elementaranalyse (%): berechnet: C: 6,59, H: 4,97, N: 15,36, S: 17,58; gefunden: C: 6,05, H: 4,79, N: 14,79, S: 17,54.

IR (cm^{-1}): 3278 (ν_{as}(N−H), s), 3226 (ν_s(N−H), m), 3015 (ν_{as}(C−H), w), 1652 ($\delta_{as}(NH_3)$, w), 1599 ($\delta_{as}(NH_3)$, w), 1575 ($\delta_{as}(NH_3)$, w), 1462 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1436 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1425 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1340 ($\delta_s(CH_3)$, w), 1307 ($\delta_s(NH_3)$, m), 1293 ($\delta_s(NH_3)$, m), 1250 ($\rho(NH_3)$ + ν_{as}(Pd−N), w), 1171 (ν_{as}(S−O), s), 1120 (ν_{as}(S−O), sh, w), 1041 (ν_s(S−O), s), 976 ($\rho(CH_3)$, w), 844 ($\rho(NH_3)$, m), 776 (ν(C−S), m), 555 ($\delta_s(SO_3)$, m), 536 ($\delta_{as}(SO_3)$, m).

Raman (cm^{-1}): 3328 (ν_{as}(N−H), sh, w), 3281 (ν_{as}(N−H), w), 3235 (ν_s(N−H), w), 3173 (ν_s(N−H), w), 3012 (ν_{as}(C−H), w), 2930 (ν_s(C−H), w), 1441 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1427 ($\delta_{as}(CH_3)$, w), 1318 ($\delta_s(NH_3)$, w), 1281 (ν_{as}(S−O), w), 1246 (ν_{as}(S−O), w), 1191 (ν_{as}(S−O), w), 1166 (ν_{as}(S−O), w), 1115 (ν_{as}(S−O), w), 1044 (ν_s(S−O), s), 981 ($\rho(CH_3)$, w), 969 ($\rho(CH_3)$, sh, w), 779 (ν(C−S), m), 558 ($\delta_s(SO_3)$, m), 542 ($\delta_{as}(SO_3)$, m), 504 (ν(Pd−N), s), 479 (m), 344 ($\rho(SO_3)$, m), 292 (δ(N−Pd−N), m), 222 ($\delta(PdN_4)$, w), 175 (w), 118 (sh, w), 94 (m).

DTA/TG: Die Abspaltung zweier Ammin-Liganden findet zwischen 243 °C und 304 °C statt. Die Pyrolyse des resultierenden $[Pd(CH_3SO_3)_2(NH_3)_2]$-Komplexes beginnt bei 338 °C und ist bei 359 °C abgeschlossen. Im Einklang mit der Literatur verbleibt ein Palladium(II)-oxid der Zusammensetzung PdO_x ($x < 1$), da das Kation durch den Methyl-Rest und/oder die Ammin-Liganden partiell reduziert wurde. Ein endothermer DTA-Peak bei 507 °C geht mit einem Masseverlust von 0,50 % einher und ist wahrscheinlich auf eine geringfügige Sauerstoff- oder Wasserabspaltung einschließlich Strukturänderung zurückzuführen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche, teils unbekannte Methansulfonate von Haupt- und Nebengruppenmetallen synthetisiert und umfassend beschrieben (Tabelle 73). Zu den gewählten Charakterisierungsmethoden gehörten insbesondere die Einkristallröntgenstrukturanalyse, die IR- und Raman-Spektroskopie, die Elementaranalyse und die Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie. Im Zuge dieser Forschung wurden erstmalig ein Tetraaquapalladium(II)- und ein Nickel(II)-nonahydrat-Salz kristallografisch und schwingungsspektroskopisch untersucht.

Tabelle 73: In dieser Arbeit beschriebene Metallmethansulfonate.

Verbindung	**Nr.**	**Kapitel**
$LiCH_3SO_3$	1	3.1.1
$[Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$	2	3.1.2
$Ba(CH_3SO_3)_2$	3	3.1.3
$[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1,5}]$	4	3.1.4
$[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	5	3.1.5
$[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	6	3.1.6
$In(CH_3SO_3)_3$	7	3.1.7
$[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$	8	3.1.8
$[Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$	9	3.1.9
$Sb(CH_3SO_3)_3$	10	3.1.10
$[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$	11	3.2.1
$[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$	12	3.2.2
$[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	13	3.2.3
$[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$	14	3.2.4
$[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$	15	3.2.5

Vor allem durch die Charakterisierung weiterer Methansulfonate der ersten fünf Hauptgruppen konnten klassenspezifische Tendenzen und Querbeziehungen innerhalb des Periodensystems herausgearbeitet werden.

DTA/TG-Untersuchungen in Stickstoff haben eine für organische Salze verhältnismäßig hohe thermische Belastbarkeit der wasserfreien Methansulfonate ergeben. Die Zersetzungstemperaturen liegen im Einklang mit der Literatur[81-82] zwischen 400 und 500 °C; Mangan(II)- (468 °C) und Eisen(II)-methansulfonat (472 °C) zeigen die größte Beständigkeit. Bemerkenswert ist der distinktive Schmelzpunkt des Lithiummethansulfonats bei 378 °C, da der Schmelzvorgang aller anderen bekannten Methansulfonate mit Ausnahme des Silber-Salzes[82] direkt zur Zersetzung führt.

Der Festkörperaufbau von Metallmethansulfonaten wird in den meisten Fällen durch ionische Metall−Sauerstoff-Bindungen geprägt, die durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen und ferner elektrostatische C−H···O-Kontakte unterstützt werden. Einfache oder doppelte Stränge aus Metallkationen und SO_3-Gruppen bilden für gewöhnlich das Rückgrat, auf dessen Grundlage eine weitere Assoziation in Form von Schichten oder Netzwerken erfolgt.

Bei einer Kristallisation aus wässrigem Medium werden oft Hydrate gebildet, da die Wasser-Moleküle die ungleich schwächer koordinierenden Methansulfonat-Anionen aus der Koordinationssphäre des jeweiligen Kations verdrängen. Im Vergleich zu den Hauptgruppenmetallsalzen anderer einfacher, (an)organischer Säuren werden häufig niedrigere Wassergehalte vorgefunden. Dies kann z. B. im Vergleich zur Essigsäure auf eine zusätzliche Koordinationsstelle oder bei Gegenüberstellung mit der Schwefelsäure auf die hydrophobe Methyl-Gruppe zurückgeführt werden. Im Falle niedrigerer Hydratisierungsgrade zeigen Metallmethansulfonate hauptsächlich eine schichtartige Struktur, deren Errichtung durch schwache bis mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen unterstützt wird. Ab einer Hydratisierung durch sechs Wasser-Moleküle findet grundsätzlich ein Wechsel zu einem netzwerkbasierten Aufbau statt, da elektrostatische Wechselwirkungen überwiegen.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellte strukturelle Vielfalt von Metallmethansulfonaten macht sie zu einem vielversprechenden Baustein im Rahmen des *crystal engineering*, der leicht in Systeme mit amphiphilem Charakter integriert werden kann.[106, 111]

Berechnungen der Bindungsordnungssummen für die untersuchten Verbindungen haben fast durchweg zu Ergebnissen geführt, die über den theoretischen Werten lagen. In Tabelle 74 werden die erhaltenen Werte und ihre prozentuale Abweichung vom jeweiligen Idealwert angegeben.

Tabelle 74: Durchschnittliche Bindungsordnungssummen der innerhalb dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen und Messtemperatur der jeweiligen Einkristallstrukturbestimmung [°C]. Falls nicht anders angegeben, wurden die von Brown 2009[141] angegebenen *bond valence*-Parameter verwendet.

Verbindung	**Temperatur**	**Bindungsordnungssumme**	
$LiCH_3SO_3$	20	1,08 (8,0 %)	
$[Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$	20	2,09 (4,5 %)	
$Ba(CH_3SO_3)_2$	−150	2,09 (4,5 %)[140]	
$[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1,5}]$	20	2,10 (5,0 %)[140]	
$[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	20	3,00 (0,0 %)	
$[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	20	3,33 (11,0 %)	
$In(CH_3SO_3)_3$	−100	3,21 (7,0 %)	
$[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$	−100	3,22 (7,3 %)	
$[Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$	−100	2,09 (4,5 %)	
$Sb(CH_3SO_3)_3$	−100	2,96 (−1,3 %)[140]	2,81 (−6,3 %)
$[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$	20	2,20 (10,0 %)	
$[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$	−150	2,00 (0,0 %)[199]	
$[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	−100	2,10 (5,0 %)[140]	2,22 (11,1 %)
$[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$	−150	2,28 (14,0 %)	
$[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$	−100	2,16 (8,0 %)	

Wie im Laufe der Arbeit angedeutet, kann diese Überschreitung zahlreiche Ursachen haben. Die von Brown und Altermatt 1985 ermittelten r_0- und b-Werte sind durch Mittelung zahlreicher Kristallstrukturen erhalten worden – unabhängig u. a. von der Strukturqualität, der Messtemperatur der Einkristallstrukturbestimmungen oder der sterischen Aktivität eines möglicherweise vorhandenen *lone pairs*. Während höhere Temperaturen und eine schlechtere Strukturqualität für gewöhnlich zu geringeren Atomabständen und damit größeren Bindungsordnungssummen führen, weitet ein aktives *lone pair* die Koordinationssphäre des Kations auf und verlängert benachbarte Metall−Ligand-Bindungen, sodass niedrigere Bindungsordnungssummen resultieren. Obwohl der größere Teil der hier vorgestellten Verbindungen sowohl bei tiefen Temperaturen untersucht wurde als auch eine gute bis sehr gute Qualität der Kristallstruktur aufweist, liegen die meisten berechneten Bindungsordnungssummen dennoch über den idealen Werten. Im Falle reiner Aqua-Komplexe ist dies besonders bedenklich und bedarf wahrscheinlich konzeptioneller Nachbesserung. Bei einer teilweisen

bis vollständigen Koordination durch Methansulfonat-Anionen spielen sicherlich Packungseffekte eine Rolle. Aufgrund der Dreizähnigkeit des Anions und des Raumbedarfs der Methyl-Gruppen wird die Länge der Metall−Sauerstoff-Bindung auf einen bestimmten Bereich limitiert. Dies resultiert vermutlich in tendenziell kürzeren Bindungen und damit größeren Bindungsordnungssummen. Derartige Phänomene lassen sich schlecht mit dem *bond valence*-Konzept erfassen, sollten aber bei der Anwendung berücksichtigt werden. Um diese prinzipiell gut geeignete Methode generell auf ein besseres theoretisches Fundament zu stellen, müssten eine Aufteilung der Verbindungen in unterschiedliche Gruppen (s. o. für mögliche Faktoren) und eine separate Berechnung der r_0- und b-Werte erfolgen.

7 Summary

Within this work, numerous methanesulfonates of main group and transition metals have been synthesised and extensively characterized (Table 75). The chosen methods have essentially been single-crystal X-ray diffraction, elemental analysis, differential thermal analysis/ thermogravimetry as well as infrared and Raman spectroscopy. In the course of this research, a tetraaquapalladium(II) and a nickel(II) nonahydrate salt have been characterised by X-ray crystallography and vibrational spectroscopy for the first time.

Table 75: Metal methanesulfonates characterised within this work.

Compound	**No.**	**Chapter**
$LiCH_3SO_3$	1	3.1.1
$[Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$	2	3.1.2
$Ba(CH_3SO_3)_2$	3	3.1.3
$[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1.5}]$	4	3.1.4
$[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	5	3.1.5
$[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	6	3.1.6
$In(CH_3SO_3)_3$	7	3.1.7
$[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$	8	3.1.8
$[Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$	9	3.1.9
$Sb(CH_3SO_3)_3$	10	3.1.10
$[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$	11	3.2.1
$[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$	12	3.2.2
$[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	13	3.2.3
$[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$	14	3.2.4
$[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$	15	3.2.5

Especially, the synthesis of methanesulfonates of the first five main groups allowed the elaboration of class specific tendencies and cross relations within the periodic table.

DTA/TG investigations in nitrogen resulted in comparatively high thermal stabilities for organic salts. In accordance with the literature,[81-82] the decomposition temperatures lie between 400 and 500 °C with manganese(II) (468 °C) and iron(II) methanesulfonate (472 °C)

showing the highest stability. Remarkably, lithium methanesulfonate has a distinct melting point of 378 °C while all other known metal methanesulfonates with exception of silver methanesulfonate[82] directly decompose after the melting process.

The solid state structures of metal methanesulfonates are basically dominated by ionic metal−oxygen bonds which are accompanied by *van der Waals* forces and – in some cases – electrostatic C−H···O contacts. Usually, single or double chains of metal cations and sulfonate groups build the structural backbone for a layered or three-dimensionally networked array.

If crystallised from aqueous media, metal methanesulfonates tend to form hydrates due to water being a better coordinating ligand than the anion. However, the resulting compounds show a lower grade of hydration than many main group metal salts of other simple acids. These findings might either be explained by an additional coordination site when compared to acetic acid or by the hydrophobic methyl group when contrasting with sulfuric acid, for example. Hydrated methanesulfonates usually exhibit layer-like structures in which the above mentioned chains are connected to each other by weak to medium strong hydrogen bonds. Higher hydration grades of six or more water molecules necessarily result in three-dimensional networks due to the increased amount of hydrogen bond donors and acceptors.

In terms of crystal engineering, the metal methanesulfonates presented in this work are promising building blocks which may be integrated in complex amphiphilic systems without difficulties.[106, 111]

Bond valence sum calculations for the investigated compounds mostly lead to values which are significantly higher than expected. Table 76 shows the experimentally determined sums and their deviation from the ideal ones.

Table 76: Average bond valence sums of the compounds investigated within this work, their deviation from the theoretical values and temperatures of the respective X-ray diffraction experiments [°C]. Unless otherwise stated, Brown's bond valence parameters from 2009 have been used.[141]

Compound	**Temperature**	**Bond valence sum**
$LiCH_3SO_3$	20	1.08 (8.0%)
$[Sr(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$	20	2.09 (4.5%)
$Ba(CH_3SO_3)_2$	−150	2.09 (4.5%)[140]
$[Ba(CH_3SO_3)_2(H_2O)_{1.5}]$	20	2.10 (5.0%)[140]
$[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	20	3.00 (0.0 %)

Compound	Temperature	Bond valence sum	
$[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	20	3.33 (11.0%)	
$In(CH_3SO_3)_3$	−100	3.21 (7.0%)	
$[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$	−100	3.22 (7.3%)	
$[Pb(CH_3SO_3)_2(H_2O)]$	−100	2.09 (4.5%)	
$Sb(CH_3SO_3)_3$	−100	2.96 (−1.3%)[140]	2.813 (−6.2%)
$[Mn(CH_3SO_3)_2(H_2O)_2]$	20	2.20 (10.0%)	
$[Fe(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$	−150	2.00 (0.0%)[199]	
$[Ni(H_2O)_6](CH_3SO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	−100	2.10 (5.0%)[140]	2.243 (12.2%)
$[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$	−150	2.28 (14.0%)	
$[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$	−100	2.16 (8.0%)	

As it has already been indicated at several occasions, this exceedance may have varied reasons. Brown and Altermatt have determined their r_0 and b values by averaging numerous crystal structure data – independent of the structure quality, the temperature during the X-ray diffraction experiment or the sterical activity of a possibly present lone pair. While higher temperatures or a lower quality of the crystal structure determination usually result in smaller interatomic distances and therefore larger bond valence sums, a stereochemically active lone pair widens the cation's coordination sphere and prolongates neighbouring metal−ligand bonds which leads to smaller bond valence sums. Although the majority of the investigated compounds have been measured at low temperatures and show very good figures of merit, most of the calculated bond valence sums are higher than expected. For pure aqua complexes, an improvement of the determined constants seems to be inevitable. In case of a partial or complete coordination by methanesulfonate anions, effects of packing should not be neglected. Due to the anion being a threedentate ligand and the steric demand of its methyl group, the lengths of the metal−oxygen bonds are limited to a certain scope. Probably, this results in rather shorter bonds and therefore larger bond valence sums. Beforehand, it is difficult to include these phenomena within the bond valence sum concept but they should be considered when utilising it. In order to improve the theoretical fundament of this already elaborated method, the collected crystal structure data would have to be classified into different kind of categories followed by a separate calculation of the r_0 and b values.

8 Literaturverzeichnis

[1] J. H. R. Clarke, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 2226-2233.

[2] A. K. Covington, R. Thompson, *J. Solution Chem.* **1974**, *3*, 603-617.

[3] S. Muspratt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1848**, *65*, 251-263.

[4] A. Collmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1868**, *148*, 101-110.

[5] R. A. Craig, A. B. Garrett, M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 163-166.

[6] BASF SE, *Unveröffentlicht*.

[7] BASF SE, *The ideal acid for chemical synthesis*, BASF SE, Ludwigshafen am Rhein, **2007**.

[8] C. R. Paul, V. P. Kapila, R. Kumar, S. K. Gupta, S. K. Sharma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *471*, 203-207.

[9] R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions: The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes*, Butterworths Scientific Publications, London, **1955**.

[10] J. Barr, R. J. Gillespie, R. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1149-1156.

[11] E. A. Robinson, J. A. Ciruna, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1719-1725.

[12] S. C. Baker, D. P. Kelly, J. C. Murrell, *Nature* **1991**, *350*, 627-628.

[13] D. P. Kelly, S. C. Baker, J. Trickett, M. Davey, J. C. Murrell, *Microbiology* **1994**, *140*, 1419-1426.

[14] T. P. Higgins, M. Davey, J. Trickett, D. P. Kelly, J. C. Murrell, *Microbiology* **1996**, *142*, 251-260.

[15] D. P. Kelly, J. C. Murrell, *Arch. Microbiol.* **1999**, *172*, 341-348.

[16] BASF SE, *Die „grüne“ Säure für Reiniger*, BASF AG, Ludwigshafen am Rhein, **2005**.

[17] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, *Green Chem.* **1999**, *1*, 127-140.

[18] M. Finšgar, I. Milošev, *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2430-2438.

[19] K. Ebel, M. Eiermann, C. Tragut, Patent EP1133470B1, **2003**.

[20] W. Hesse, H. J. Sterzel, C. Tragut, Patent EP1133472B1, **2005**.

[21] A. B. Velichenko, R. Amadelli, E. V. Gruzdeva, T. V. Luk'yanenko, F. I. Danilov, *J. Power Sources* **2009**, *191*, 103-110.

[22] F. I. Danilov, E. A. Vasil'eva, T. E. Butyrina, V. S. Protsenko, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2010**, *46*, 697-703.

[23] E. A. Efimov, L. D. Tok, *Prot. Met.* **2000**, *36*, 609-610.

[24] V. N. Kudryavtsev, S. A. Maksimenko, I. S. Chernyshova, *Proc. AESF Annu. Tech. Conf.* **1996**, *83*, 837-841.

[25] N. M. Martyak, R. Seefeldt, *Plat. Surf. Finish.* **2004**, *91*, 32-37.

[26] K. N. Srinivasan, S. John, *J. Alloys Compd.* **2009**, *486*, 447-450.

[27] F. I. Danilov, I. V. Sknar, Y. E. Sknar, *Russ. J. Electrochem.* **2014**, *50*, 293-296.

[28] D. Guhl, F. Honselmann, Metallmethansulfonate - Anwendungen und Chancen in *Metalloberfläche* (Hrsg.: L. Zobel), I.G.T. Informationsgesellschaft Technik mbH München, **2000**, *54*, S. 34-37.

[29] J. W. Chevalier, M. D. Gernon, P. K. Janney, Patent US6251249B1, **2001**.

[30] E. Huttunen-Saarivirta, *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *160*, 288-294.

[31] N. M. Martyak, R. Seefeldt, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4303-4311.

[32] N. M. Martyak, R. Seefeldt, *Plat. Surf. Finish.* **2004**, *91*, 30-33.

[33] N. M. Martyak, R. Seefeldt, *Galvanotechnik* **2006**, *97*, 48-55.

[34] N. M. Martyak, R. Seefeldt, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2005**, *83*, 43-50.

[35] F. I. Danilov, T. E. Butyrina, V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, *Russ. J. Appl. Chem.* **2010**, *83*, 752-754.

[36] J. M. Long, Z. Zhang, Z. C. Guo, X. Y. Zhu, H. Huang, *Adv. Mater. Res.* **2012**, *460*, 7-10.

[37] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.

[38] W. Levason, D. Pletcher, A. M. Smith, A. R. Berzins, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 18-26.

[39] C. T. Mangunda, O. Kuipa, T. R. Sithole, P. K. Kuipa, *Int. J. ChemTech Res.* **2014**, *6*, 2404-2413.

[40] Z. Wu, D. B. Dreisinger, H. Urch, S. Fassbender, *Hydrometallurgy* **2014**, *142*, 23-35.

[41] Z. Wu, D. B. Dreisinger, H. Urch, S. Fassbender, *Hydrometallurgy* **2014**, *142*, 121-130.

[42] S. Piesslinger-Schweiger, O. Böhme, Patent EP1911862A2, **2007**.

[43] R. Clarke, S. Harrison, B. Dougherty, Patent US20050239632A1, **2005**.

[44] J. S. Notay, S. M. Dahiwale, S. S. Bhagade, *Indian J. Chem. Technol.* **2003**, *10*, 324-325.

[45] J. Russell, A. J. Stevenson, Patent EP158499A2, **1985**.

[46] L. Schmerling, Patent US3474131A, **1969**.

[47] T. L. Scala, Jr., Patent US4322545A, **1982**.

[48] B. S. Wininger, Patent US4329446A, **1982**.

[49] R. J. Brewer, B. S. Wininger, Patent US4329447A, **1982**.

[50] R. Jansen, Patent DE19920907A1, **2000**.

[51] J. Debenham, C. Buchanan, M. Wood, M. Malcolm, M. K. Moore, Patent WO2002018400A2, **2002**.

[52] F. F. Day, W. J. Powers, III; , E. D. Ewen, G. L. Piper, Patent US4548754A, **1985**.

[53] W. D. Schroeder, R. J. Lawn, Patent US3354176, **1967**.

[54] R. P. Chavan, V. V. Mahajani, *Indian J. Technol.* **1993**, *31*, 499-502.

[55] S. B. Smith, Patent US4353994A, **1982**.

[56] D. A. Hutchings, J. L. Mills, K. Bourlier, Patent US5889137A, **1999**.

[57] D. J. Kemmish, B. Wilson, Patent GB2355464A, **2001**.

[58] K. H. Gharda, P. D. Trivedi, V. S. Iyer, U. M. Vakil, S. C. Limaye, Patent EP1170318A1, **2002**.

[59] S. D. Hollis, Patent US4339377A, **1982**.

[60] A. Oftring, G. Braun, Patent DE10259708A1, **2004**.

[61] T. Fukumoto, K. Ujita, T. Mori, K. Nakao, H. Tamai, Patent US5621146A, **1997**.

[62] A. Behr, W. Ritter, W. Krause, Patent DE19736905C1, **1998**.

[63] H. Sharghi, M. H. Sarvari, *J. Chem. Res.* **2001**, *2001*, 446-449.

[64] P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4071-4073.

[65] J. Cassel, A. Olivero, A. Bomhard, Patent DE4301555C1, **1997**.

[66] L. A. Gutman, E. Shkolnik, B. Tishin, G. Nisnevich, I. Zaltzman, Patent WO2000009483A2 **2000**.

[67] J. Kanter, C. Marlowe, J. J. G. Mullins, A. Pandey, R. Scarborough, G. Butke, B. Jacobsen, D. Walker, Patent WO2001092249A2, **2001**.

[68] M. G. Kelly, Y. H. Kang, Patent WO2001057039A1, **2001**.

[69] W. Belzer, R. Dach, V. Fachinger, M. Heitzmann, H. Schmidt, Patent WO2003059890A1, **2003**.

[70] Carl Roth GmbH & Co. KG, "Sicherheitsdatenblatt Methansulfonsäure ≥ 99,5 %, zur Synthese", zu finden unter www.carlroth.com/media/_de-ch/sdpdf/4090.pdf, **2014**, zugegriffen: 10. Oktober 2014.

[71] M. Stanga, *Sanitation: cleaning and disinfection in the food industry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

[72] I. Rozas, D. F. Weaver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 461-465.

[73] E. Damian Risberg, L. Eriksson, J. Mink, L. G. M. Pettersson, M. Y. Skripkin, M. Sandström, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8332-8348.

[74] N. O. Johnson, J. T. Turk, W. E. Bull, H. G. Mayfield, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, 235-239.

[75] R. C. Paul, V. P. Kapila, N. Palta, S. K. Sharma, *Indian J. Chem.* **1974**, *12*, 825-826.

[76] L. B. Zinner, *An. Assoc. brasil. Quira* **1979**, *30*, 27-32.

[77] L. B. Zinner, *An. Acad. Bras. Cienc.* **1980**, *52*, 715-722.

[78] E. M. Aricó, L. B. Zinner, C. Apostolidis, E. Dornberger, B. Kanellakopulos, J. Rebizant, *J. Alloys Compd.* **1997**, *249*, 111-115.

[79] E. M. Aricó, L. B. Zinner, B. Kanellakopulos, E. Dornberger, J. Rebizante, C. Apostolidis, *J. Alloys Compd.* **2001**, *323-324*, 39-44.

[80] M. d. F. V. de Moura, J. d. R. Matos, R. F. de Farias, *Thermochim. Acta* **2004**, *414*, 159-166.

[81] M. Wang, Z. Song, H. Jiang, H. Gong, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *98*, 801-806.

[82] F. Charbonnier, *Thermochim. Acta* **1979**, *33*, 31-39.

[83] T. Trella, W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2367.

[84] C. Wei, *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1839-1842.

[85] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 2693-2694.

[86] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 400-401.

[87] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 694-695.

[88] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 493-494.

[89] S. K. Sharma, R. K. Mahajan, B. Kapila, V. P. Kapila, *Polyhedron* **1983**, *2*, 973-975.

[90] E. Hochberg, E. H. Abbott, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 506-510.

[91] S. Gagelmann, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2012**.

[92] J. S. Forrester, G. H. Ayres, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1979-1981.

[93] S. E. Livingstone, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5091-5092.

[94] J. Vicente, A. Arcas, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1135-1154.

[95] L. I. Elding, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *20*, 65-69.

[96] M. Wang, H. Jiang, H. Gong, R. Wang, L.-j. Liu, *Sci. Technol. Chem. Ind.* **2003**, *5*, 40-43.

[97] H.-j. Zhang, *China Surfactant Deterg. Cosmet.* **2007**, *37*, 348-350.

[98] M. Wang, Z.-G. Song, H. Jiang, *Org. Prep. Proced. Int.* **2009**, *41*, 315-321.

[99] Z. Song, L. Liu, Y. Wang, X. Sun, *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38*, 1091-1099.

[100] M. Wang, H. Jiang, H. Gong, R. Wang, *Ind. Catal.* **2003**, *11*, 22-25.

[101] M. Wang, Z.-C. Wang, Z.-L. Sun, H. Jiang, *Transition Met. Chem.* **2005**, *30*, 792-796.

[102] M. Wang, Z. G. Song, H. Gong, H. Jiang, *Chin. Chem. Lett.* **2008**, *19*, 897-900.

[103] M. Koel, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2005**, *35*, 177-192.

[104] BASF SE, Patent US20120006688A1, **2010**.

[105] U. Betke, K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12784-12801.

[106] J. O. Yu, A. P. Côté, G. D. Enright, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 582-583.

[107] Y.-Y. Zhang, Y. Wang, X. Tao, N. Wang, Y.-Z. Shen, *Polyhedron* **2008**, *27*, 2501-2505.

[108] C. Pettinari, J. Ngoune, A. Marinelli, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3225-3230.

[109] Y. V. Kokunov, Y. E. Gorbunova, G. A. Razgonyaeva, *Russ. J. Coord. Chem.* **2009**, *35*, 879-884.

[110] Y. V. Kokunov, Y. E. Gorbunova, V. V. Kovalev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2010**, *55*, 883-888.

[111] Y. V. Kokunov, Y. E. Gorbunova, V. V. Kovalev, *Russ. J. Coord. Chem.* **2011**, *37*, 95-99.

[112] V. Verheyen, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2008**.

[113] C. Logemann, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1468-1472.

[114] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-112; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116.

[115] D. J. Cram, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009-1020; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041-1052.

[116] C. J. Pedersen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021-1027; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053-1059.

[117] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304-1319; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347-1362.

[118] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.

[119] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400-2403.

[120] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151-160.

[121] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.

[122] W. M. Keesom, *Phys. Z.* **1921**, *22*, 129-141.

[123] P. Debye, *Polar molecules*, Dover, New York, **1929**.

[124] W. Heitler, F. London, *Z. Physik* **1927**, *44*, 455-472.

[125] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Physik* **1930**, *60*, 491-527.

[126] F. London, *Z. Physik* **1930**, *63*, 245-279.

[127] G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, *412*, 397-400.

[128] G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342-8356; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8492-8508.

[129] G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **2010**, *122*, 667-675.

[130] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120-126.

[131] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* **1990**, *B46*, 256-262.

[132] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555-1573; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689-1708.

[133] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010-1026.

[134] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542-553.

[135] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925-946.

[136] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1970**, *B26*, 1046-1048.

[137] I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1973**, *A29*, 266-282.

[138] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 1957-1959.

[139] I. D. Brown, The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding in *Structure and Bonding in Crystals* (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press New York, **1981**, S. 1-30.

[140] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244-247.

[141] I. D. Brown, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6858-6919.

[142] N. V. Sidgwick, *The Electronic Theory of Valency*, Clarendon Press, Oxford, **1927**.

[143] H. G. Grimm, A. Sommerfeld, *Z. Physik* **1926**, *36*, 36-59.

[144] R. S. Drago, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 353-357.

[145] P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7518-7527.

[146] R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1939**, *14*, 101-106.

[147] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339-380.

[148] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 295.

[149] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 18.

[150] R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 59-69.

[151] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 495-514; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539-560.

[152] H. Smith, S. Peterson, H. Levy, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 5561-5565.

[153] B. Morosin, D. Smith, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 906-910.

[154] M. Bolte, H.-W. Lerner, *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, m231-m232.

[155] A. Sequeira, I. Bernal, I. D. Brown, R. Faggiani, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 1735-1739.

[156] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1466-1468.

[157] D. W. Berreman, *Phys. Rev.* **1963**, *130*, 2193.

[158] R. J. Capwell, K. H. Rhee, K. S. Seshadri, *Spectrochim. Acta, Part A* **1968**, *24*, 955-958.

[159] H. Bürger, K. Burczyk, A. Blaschette, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 102-119.

[160] W. K. Thompson, *Spectrochim. Acta, Part A* **1972**, *28*, 1479-1484.

[161] Alfa Aesar GmbH & Co. KG, zu finden unter www.alfa.com, **2014**, zugegriffen: 06. Oktober 2014.

[162] J. K. Brandon, I. D. Brown, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 1385-1390.

[163] C. H. Wei, B. E. Hingerty, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 1992-1997.

[164] J. Volk, W. Frank, *Z. Krist. Suppl.* **2012**, *32*, 111.

[165] S. Sharma, *Bachelorthesis*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2011**.

[166] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290-296.

[167] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1675-1681.

[168] M. S. Wickleder, I. Müller, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 33-36.

[169] R. Dinnebier, N. Sofina, L. Hildebrandt, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **2006**, *B62*, 467-473.

[170] N. van Gellecom, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2013**.

[171] M. Đorđević, D. Jeremić, G. N. Kaluđerović, S. Gómez-Ruiz, B. Anđelković, D. Radanović, I. Brčeski, *Polyhedron* **2014**, *80*, 282-289.

[172] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.

[173] R. W. James, W. A. Wood, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1925**, *109*, 598-620.

[174] P. Held, L. Bohaty, *Acta Crystallogr.* **2004**, *C60*, i97-i100.

[175] Y. Garaud, F. Charbonnier, R. Faure, *J. Appl. Crystallogr.* **1980**, *13*, 190.

[176] L. Manojlovic-Muir, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 135-139.

[177] F. E. Genceli Guner, M. Lutz, T. Sakurai, A. L. Spek, T. Hondoh, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4327-4333.

[178] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 1478-1481.

[179] T. Trella, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, m1136-m1137.

[180] I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*, Oxford University Press, Oxford, **2002**.

[181] D. R. Buchanan, P. M. Harris, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 954-960.

[182] T. S. Cameron, W. J. Chute, G. Owen, J. Aherne, A. Linden, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 231-235.

[183] D. Lazar, B. Ribar, B. Prelesnik, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 2282-2285.

[184] K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Private Mitteilung* **2012**.

[185] W. W. Rudolph, R. Mason, C. C. Pye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5030-5040.

[186] W. W. Rudolph, C. C. Pye, G. Irmer, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 177-190.

[187] W. W. Rudolph, C. C. Pye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4319-4327.

[188] W. W. Rudolph, D. Fischer, M. R. Tomney, C. C. Pye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5145-5155.

[189] S. A. Wood, I. M. Samson, *Ore Geol. Rev.* **2006**, *28*, 57-102.

[190] R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 250-255.

[191] L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1853-1867.

[192] R. K. Rajaram, J. K. M. Rao, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1982**, *160*, 225-233.

[193] W. Frank, G. J. Reiss, J. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2416-2417; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2572-2573.

[194] A.-M. Preda, P. Kitschke, T. Rüffer, H. Lang, M. Mehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2367.

[195] V. S. Urusov, *Dokl. Phys. Chem.* **2006**, *408*, 152-155.

[196] M. S. Wickleder, *Private Mitteilung* **2012**.

[197] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 1845-1848.

[198] W. Frank, S. Wallus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2038.

[199] S. M. Kanowitz, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2086-2088.

[200] J. S. Haynes, J. R. Sams, R. C. Thompson, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 669-678.

[201] J. S. Haynes, J. R. Sams, R. C. Thompson, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *75*, 596-598.

[202] T. Trella, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2010**.

[203] I. D. Brown, *Private Mitteilung*.

[204] R. Aakesson, L. G. M. Pettersson, M. Sandstroem, U. Wahlgren, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8691-8704.

[205] R. Funk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1899**, *20*, 393-418.

[206] A. Sieverts, L. Schreiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *219*, 105-112.

[207] F. Paulik, J. Paulik, M. Arnold, *Thermochim. Acta* **1987**, *121*, 137-149.

[208] H. Goldblum, F. Terlikowski, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1912**, *11*, 146.

[209] I. N. Bol'shakov, *Zh. Obshch. Khim.* **1897**, *29*, 326.

[210] W. Frank, *Private Mitteilung*.

[211] F. Charbonnier, *Thermochim. Acta* **1973**, *7*, 217-224.

[212] T. Stephenson, S. Morehouse, A. R. Powell, J. Heffer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3632-3640.

[213] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192-197.

[214] W. J. Moore, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1392-1394.

[215] P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Crystallographica Section C* **1989**, *45*, 208-210.

[216] C. H. Perry, D. P. Athans, E. F. Young, J. R. Durig, B. R. Mitchell, *Spectrochim. Acta, Part A* **1967**, *23*, 1137-1147.

[217] R. Eskenazi, J. Raskovan, R. Levitus, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 521-526.

[218] L. Wöhler, J. König, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1905**, *46*, 323-349.

[219] O. Glemser, G. Peuschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *281*, 44-53.

[220] W. W. Wendlandt, L. A. Funes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 1879-1884.

[221] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1848-1852.

[222] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1294-1301.

[223] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 2824-2826.

[224] K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Frameworking with methanesulfonates: The three thallium examples $Tl(CH_3SO_3)_3$, $TlCl_2(CH_3SO_3)$ and $TlBr_2(CH_3SO_3)$*, First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, Manchester, **2011**.

[225] A. Wilson, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 2302-2303.

[226] P. Lindqvist-Reis, I. Persson, M. Sandstrom, *Dalton Trans.* **2006**, 3868-3878.

[227] G. B. Andreev, N. A. Budantseva, I. G. Tananaev, B. F. Myasoedov, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m3159.

[228] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1504-1506.

[229] R. Bala, R. P. Sharma, A. D. Bond, *J. Mol. Struct.* **2007**, *830*, 198-203.

[230] W. Frank, S. Wallus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2155.

[231] *Callidus 2E3*, HEKAtech, Wegberg, Deutschland, **1999**.

[232] *Win-IR Pro 2.97*, Bio-Rad, Hercules, Kalifornien, **1993**.

[233] *Opus 6.5*, Bruker, Billerica, Massachusetts, **2009**.

[234] *STARe 9.20*, Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz, **2007**.

[235] *NETZSCH Proteus - Thermal Analysis - Version 4.2*, NETZSCH-Gerätebau, Selb, Deutschland, **2002**.

[236] W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 301-303.

[237] STOE & Cie, *IPDS Software*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **2000**.

[238] Oxford Diffraction, *Xcalibur CCD System. CRYSALISPRO*, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, England, **2009**.

[239] STOE & Cie, *X-RED 1.20, STOE Data Reduction Program*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **2000**.

[240] STOE & Cie, *STOE X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **1999**.

[241] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.

[242] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **2010**.

[243] T. Trella, W. Frank, *Unveröffentlicht*.

[244] G. Andreev, N. Budantseva, I. Tananaev, B. Myasoedov, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 679-682.

[245] G. B. Andreev, N. A. Budantseva, I. G. Tananaev, B. F. Myasoedov, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 802-804.

[246] C. R. Paul, V. P. Kapila, S. K. Sharma, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1933-1936.

[247] R. Feld, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3963-3965.

[248] J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 429-441.

[249] R. P. Sharma, R. Bala, R. Sharma, P. Venugopalan, *J. Mol. Struct.* **2004**, *694*, 229-234.

[250] J. Han, H. Wu, S. Zhi, Y. Li, Y. Pan, *Anal. Sci.: X-Ray Struct. Anal. Online* **2006**, *22*, x299-x300.

[251] G. Doyle, K. A. Eriksen, D. Van Engen, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2892-2895.

[252] J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 420-426.

[253] R. C. Paul, V. Kapila, R. Mahajan, S. Sharma, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 281-282.

[254] H. Schmidbaur, L. Sechser, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 77-87.

[255] L. M. Mayol, *Masterthesis*, University of Windsor (Canada), **1982**.

[256] H. H. Anderson, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 910-912.

[257] H. H. Anderson, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 108-109.

[258] P. A. Yeats, J. R. Sams, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1877-1881.

[259] R. Gelius, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *351*, 42-47.

[260] R. Kapoor, P. Wadhawan, P. Kapoor, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1195-1199.

[261] D. Chwaleba, M. M. Ilczyszyn, M. Ilczyszyn, Z. Ciunik, *J. Mol. Struct.* **2007**, *831*, 119-134.

[262] D. Chwaleba, Z. Ciunik, M. M. Ilczyszyn, M. Ilczyszyn, *J. Mol. Struct.* **2006**, *791*, 61-69.

[263] G. J. Reiss, M. K. Meyer, *Acta Crystallogr.* **2011**, *E67*, o2169.

[264] V. A. Russell, M. C. Etter, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1941-1952.

[265] C.-M. Wei, M. Ji, S.-J. Zhi, D. Ke, W.-F. Wang, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **2009**, *224*, 519-520.

[266] A. Ienco, C. Mealli, P. Paoli, N. Dodoff, Z. Kantarci, N. Karacan, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1253-1260.

[267] G. R. Goward, K. Saalwächter, I. Fischbach, H. W. Spiess, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2003**, *24*, 150-162.

[268] M. Bolte, C. Griesinger, P. Sakhaii, *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, o458-o460.

[269] O. Lehtonen, J. Hartikainen, K. Rissanen, O. Ikkala, L.-O. Pietilä, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2417-2424.

[270] J. Zaleski, Z. Daszkiewicz, J. B. Kyziol, *Acta Crystallogr.* **2001**, *C57*, 754-757.

[271] J. Luo, J. Hu, W. Saak, R. Beckhaus, G. Wittstock, I. F. J. Vankelecom, C. Agert, O. Conrad, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10426-10436.

[272] F. R. Fronczek, R. J. Johnson, R. M. Strongin, *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, o447-o448.

9 Anhang

9.1 Literaturübersicht

Tabelle 77: Übersicht aller bereits publizierten, dem Autor bekannten Methansulfonate von Metallen und kurzkettigen Alkylammonium/-sulfonium-Verbindungen. Mit RG = Raumgruppe, FE = Formeleinheiten, Fl. = Flüssigkeit, FS = Feststoff und P = Pulverdiffraktometrie.

	RG	***a* [Å]**	***b* [Å]**	***c* [Å]**	***α* [°]**	***β* [°]**	***γ* [°]**	***V* [Å^3]**	**FE**	**Anmerkungen**
$(CH_3SO_2)_2O$ (MSA-Anhydrid)	$P2_1/c$	18,075(4)	8,3498(17)	13,915(3)	90	110,60(3)	90	1965,8(7)	12	Farbl., hgrsk. Plätt.[243]
Lithium										
$LiCH_3SO_3$	$C2/m$	7,8586(16)	7,4889(15)	6,5454(13)	90	90,234(15)	90	385,21(13)	4	Farbl., verzw. Plätt.
Natrium										
$NaCH_3SO_3$	*Pbma*	17,0713(6)	22,0217(6)	5,6058(3)	90	90	90	2107,4	20	Farbl. Plätt.[163]
$H_5O_2[Na_5(CH_3SO_3)_6]$	$P\bar{1}$	5,5627(11)	14,563(3)	17,139(3)	83,63(3)	89,5(3)	87,74(3)	1378,8(5)	2	Farbl. Plätt.[165]
Kalium										
KCH_3SO_3	$I4/m$	21,820(3)	21,820(3)	6,0555(12)	90	90	90	2882,5(8)	8	Farbl. Nadeln.[164]
Rubidium										
$Rb_2(CH_3SO_3)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/c$	6,1409(2)	19,8624(7)	8,9295(3)	90	89,243(3)	90	1089,07(6)	4	Farbl. Nadeln.[164]
Caesium										
$CsCH_3SO_3$	*Pnma*	9,526(5)	6,264(6)	8,692(8)	90	90	90	518,7(7)	4	Farbl., hgrsk. Plätt.[162]
Magnesium										
$Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 12\ H_2O$	$R\bar{3}$	9,27150(8)	9,27150(8)	21,1298(4)	90	90	120	1572,99(4)	3	Farbl. Plätt.[177]
Calcium										
$Ca(CH_3SO_3)_2$	*Pbca*	17,323(3)	10,129(1)	9,220(2)	90	90	90	1617,8	8	Farbl. Stäbchen.[178]
Strontium										
$Sr(CH_3SO_3)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/m$	8,6204(17)	6,0665(12)	9,0885(18)	90	113,10(3)	90	437,18(15)	2	Farbl. Stäbchen.
Barium										
$Ba(CH_3SO_3)_2$	$Cmc2_1$	6,2657(13)	16,522(3)	7,5009(15)	90	90	90	776,51(9)	4	Farbl. Plätt.
$Ba(CH_3SO_3)_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$	$P2_1/c$	22,6619(5)	12,0413(3)	15,0111(3)	90	108,828(2)	90	3877,03(15)	4	Farbl. Plätt.

	RG	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*α* [°]	*β* [°]	*γ* [°]	*V* [Å^3]	FE	Anmerkungen
Scandium										
$[Sc(H_2O)_6][Sc(CH_3SO_3)_6]$	$R\bar{3}$	14,019(2)	14,019(2)	25,3805(5)	90	90	90	4319,7(12)	12	Farbl., hgrsk. Krist.[226]
$ScOH(CH_3SO_3)_2 \cdot H_2O$	$Pmc2_1$	7,4392(8)	14,977(3)	15,401(2)	90	90	90	1715,9(4)	8	Farbl. Nadeln.[168]
Lanthan										
$La(CH_3SO_3)_3$	$P6_3/m$	9,9826(6)	9,9826(6)	5,9797(6)	90	90	120	516,06	–	(P) Weißer FS.[167]
$La(CH_3SO_3)_3 \cdot 2\ H_2O$	$P\bar{1}$	5,2499(8)	10,153(2)	12,980(2)	98,62(2)	91,12(2)	104,612(2)	660,739	2	Farbl. Nadeln.[167]
$La(CH_3SO_3)_3 \cdot 2\ H_2O$	$P\bar{1}$	5,247(4)	10,114(7)	12,73(5)	98,73(5)	90,92(9)	104,55(8)	654,28	2	Farbl. Nadeln.[79]
Cer										
$Ce(CH_3SO_3)_3 \cdot 2\ H_2O$	$P2_1/c$	9,489(1)	14,319(2)	9,837(1)	90	91,22(2)	90	1336,3(5)	4	Farblose Krist.[78]
Neodym										
$Nd(CH_3SO_3)_3 \cdot 2\ H_2O$	$P2_1/c$	9,415(2)	14,224(2)	9,718(1)	90	91,18(1)	90	1301,15	4	Rosa Krist.[79]
Uran										
$U(CH_3SO_3)_4$	$P\bar{1}$	9,4388(2)	9,5424(2)	9,5971(2)	64,8306(8)	78,0756(8)	75,0646(8)	751,23(3)	2	–[196]
$U^{IV}U^{VI}O_2(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)$	$P\bar{1}$	11,1020(3)	8,4917(10)	10,6814(11)	97,922(1)	86,229(13)	79,883(14)	755,37(14)	2	–[196]
$UO_2(CH_3SO_3)_2$	$P2_1/c$	13,204(1)	10,1441(6)	15,337(1)	90	112,80(1)	90	1893,7(3)	4	Gelbe Plätt.[105]
$UO_2(CH_3SO_3)_2 \cdot H_2O$	$Pbcn$	8,330(2)	8,2178(19)	14,3896(34)	90	90	90	985	4	Gelbe Krist.[225]
$[UO_2(CH_3SO_3)_2(H_2O)]_n$	$P2_1/c$	11,2613(4)	7,9178(3)	10,9061(3)	90	99,261(1)	90	959,76(6)	4	Gelbe Prismen.[227]
Neptunium										
$[NpO_2(CH_3SO_3)(Methylimidazol)(H_2O)]$	$P2_1/c$	11,2404(5)	5,6451(2)	16,9293(8)	90	99,369(2)	90	1059,89	4	–[244]
$ImidazolH[Np(C_2O_4)(CH_3SO_3)_3(H_2O)_2]$	$P\bar{1}$	9,0520(4)	12,0280(4)	11,6053(5)	77,244(1)	74,089(1)	73,361(1)	959,03(7)	2	–[245]
Samarium										
$Sm(CH_3SO_3)_3 \cdot 2\ H_2O$	$P2_1/c$	9,381(l)	14,179(2)	9,73(3)	90	91,19(2)	90	1295,70(7)	4	Gelbe Krist.[78]
Terbium										
$Tb(CH_3SO_3)_3 \cdot 2\ H_2O$	$P2_1/c$	9,313(3)	14,072(3)	9,664(3)	90	91,09(3)	90	1266,2(11)	4	Farblose Krist.[78]
Erbium										
$Er(CH_3SO_3)_3 \cdot 2\ H_2O$	$P2_1/c$	9,224(7)	13,948(9)	9,560(7)	90	91,00(6)	90	1229,17	4	Rosa Krist.[79]

	RG	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*α* [°]	*β* [°]	*γ* [°]	*V* [Å^3]	FE	Anmerkungen
Ytterbium										
$Yb(CH_3SO_3)_3$	$P2_1$	9,798(5)	5,094(2)	11,837(5)	90	107,16(4)	90	564,6(9)	2	Farblose Krist.[78]
Titan										
$Ti(CH_3SO_3)_4$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[246]
$Ti(CH_3SO_3)_4 \cdot 2$ Pyridin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS. [246]
$Ti(CH_3SO_3)_4 \cdot 2$ Butylamin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS. [246]
$[(i\text{-}C_3H_7O)Ti](CH_3SO_3)_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[247]
$[(i\text{-}C_3H_7O)_2Ti](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[247]
$[(n\text{-}C_4H_9O)_2Ti](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[247]
$TiCl(CH_3SO_3)_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Blassglb., hgrsk. FS.[246]
$TiCl(CH_3SO_3)_3 \cdot 2$ Pyridin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Blassglb., hgrsk. FS.[246]
$TiCl(CH_3SO_3)_3 \cdot 2$ Butylamin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Blassglb., hgrsk. FS.[246]
$TiCl_2(CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Blassglb., hgrsk. FS.[247]
$TiCl_2(CH_3SO_3)_2 \cdot 2$ Pyridin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Blassglb., hgrsk. FS.[246]
$TiCl_2(CH_3SO_3)_2 \cdot 2$ Butylamin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Blassglb., hgrsk. FS.[246]
$TiCl_3(CH_3SO_3)$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Gelber, hgrsk. FS.[246]
$TiCl_3(CH_3SO_3) \cdot 2$ Pyridin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Blassglb., hgrsk. FS.[246]
$TiCl_3(CH_3SO_3) \cdot 2$ Chinolin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Blassglb., hgrsk. FS.[246]
Zirkonium										
$Zr(CH_3SO_3)_4 \cdot CH_3SO_3H$	$P\bar{1}$	14,6693(3)	16,3841(3)	27,1901(5)	74,304(1)	75,129(1)	65,895(1)	5662,7(2)	12	–[196]
Hafnium										
$Hf(CH_3SO_3)_4 \cdot CH_3SO_3H$	$P2_1/c$	8,6678(9)	25,988(1)	8,9644(4)	90	111,209(2)	90	1882,5(2)	4	–[196]
Vanadium										
$V(CH_3SO_3)_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Hellgrüner FS.[75]
$VO(CH_3SO_3)_2$	$P2_1/c$	11,365(1)	8,6987(7)	9,155(1)	90	113,66(1)	90	829,0(2)	4	Blaue Plätt.[105]
$V_2O_3(CH_3SO_3)_4$	$I2/a$	16,452(3)	5,831(1)	16,702(3)	90	102,58(3)	90	1563,7(5)	4	Orange Krist.[105]

	RG	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*α* [°]	*β* [°]	*γ* [°]	*V* [Å^3]	FE	Anmerkungen
Chrom										
$Cr(CH_3SO_3)_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Dunkelgrüner FS.[75]
Molybdän										
$Mo_2(CH_3SO_3)_4$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Rosa, hgrsk. Krist.[90]
$MoO_2(CH_3SO_3)_2$	*Pbca*	14,8705(4)	7,5255(2)	15,4961(5)	90	90	90	1734,14(9)	8	Farbl. Krist.[105]
Mangan										
$Mn(CH_3SO_3)_2$	*C*2/*c*	9,9463(12)	8,8804(11)	9,6121(11)	90	118,24(1)	90	747,93(16)	4	Farblose Krist.[196]
$Mn(CH_3SO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$	$P\bar{1}$	5,1395(10)	5,6805(11)	8,5402(17)	77,79(3)	75,14(3)	89,07(3)	235,36(8)	1	Rosa Plätt.
$Mn(CH_3SO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$	Triklin.	5,146(8)	5,675(12)	9,20(3)	114,83(18)	103,21(20)	90,93(20)	235(2)	1	(P) Rosa Plätt.[86]
Rhenium										
$ReO_3(CH_3SO_3)$	$P\bar{1}$	5,740(1)	12,796(3)	16,419(3)	102,08(2)	96,11(2)	99,04(2)	1152,3(4)	8	Gelbe, hgrsk. Krist.[105]
Eisen										
$Fe(CH_3SO_3)_2$	*C*2/*c*	9,7359(12)	8,7496(11)	9,5163(13)	90	117,87(1)	90	716,63(16)	4	Farbl. Krist.[196]
$Fe(CH_3SO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$	$P2_1/c$	7,9668(16)	10,004(2)	7,1918(14)	90	103,19(3)	90	558,1(2)	2	Hellbl., hgrsk. Krist.
$Fe(CH_3SO_3)_2 \cdot 4$ Pyridin	*Pn*	16,542(2)	9,1127(6)	18,684(2)	90	109,903(6)	90	2654,36	4	–[248]
Cobalt										
$Co(CH_3SO_3)_2$	*C*2/*c*	9,608(2)	8,713(11)	9,440(1)	90	117,52(1)	90	700,8(1)	4	(P).[196]
$Co(CH_3SO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$	$P\bar{1}$	4,6300(9)	5,9800(12)	8,2600(17)	85,280(30)	84,240(30)	86,38(3)	226,42	1	–[210]
$Co(CH_3SO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$	$P2_1/c$	7,927(1)	9,914(2)	7,197(1)	90	103,35(2)	90	550,3(2)	2	–[196]
$Co(CH_3SO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	$Cmc2_1$	6,731(1)	18,229(7)	11,790(2)	90	90	90	1446,8(6)	4	–[210]
$Co(CH_3SO_3)_2 \cdot 2\ CH_3SO_3H$	*Pccn*	10,709(2)	12,864(2)	10,491(1)	90	90	90	1445,2(3)	4	Fliederfarb. Krist.[91]
$Co_3(CH_3SO_3)_6 \cdot 2\ CH_3SO_3H$	$P\bar{1}$	7,976(1)	9,541(1)	10,397(2)	89,39(2)	87,51(2)	67,2(2)	728,6(2)	1	–[91]
$[Co(NH_3)_6](CH_3SO_3)_3$	*Pnnm*	10,8521(9)	21,7808(17)	7,4848(6)	90	90	90	1769,2(2)	4	Orange Krist.[229]
$[Co(NH_3)_6](CH_3SO_3)_2Cl$	*P*3*m*1	7,624(1)	7,624(2)	8,045(1)	90	90	120	404,97(9)	1	Orange-rote Krist.[249]
Nickel										
$Ni(CH_3SO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$	$P2_1/c$	7,926(1)	9,898(1)	7,153(1)	90	102,65(2)	90	547,6(1)	2	Hellgrüne Plätt.[196]
$Ni(CH_3SO_3)_2 \cdot 9\ H_2O$	$P\bar{3}c1$	8,8040(3)	8,8040(3)	11,7136(6)	90	90	120	786,29(8)	2	Dunkelgrüne Krist.

	RG	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*α* [°]	*β* [°]	*γ* [°]	*V* [Å^3]	FE	Anmerkungen
$Ni(CH_3SO_3)_2 \cdot 2\ CH_3SO_3H$	*Pccn*	10,687(3)	12,848(3)	10,418(3)	90	90	90	1430,4(9)	4	(P).[91]
Palladium										
$Pd(CH_3SO_3)_2$	$P2_1/n$	4,8044(1)	10,8553(3)	7,3978(2)	90	102,785(1)	90	376,25(2)	2	Gelbe, hgrsk. Plätt.[222]
$[Pd(H_2O)_4](CH_3SO_3)_2$	$P2_1/c$	10,039(2)	7,5074(15)	7,5813(15)	90	103,76(3)	90	555,0(2)	2	Gelbe, hgrsk. Plätt.
$[Pd(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$	$P2_1/c$	10,2520(19)	7,5964(9)	7,7904(14)	90	105,741(14)	90	583,95(17)	2	Blassgelbe Plätt.
Platin										
$[Pt(NH_3)_4](CH_3SO_3)_2$	$C2/m$	7,822(2)	7,626(1)	10,331(3)	90	106,27(2)	90	591,5(3)	2	Blassgelbe Plätt.[215]
Kupfer										
$Cu_2(dae)(CH_3SO_3)_2$	$P2_1/n$	9,033(3)	15,985(6)	9,598(6)	90	90,314(6)	90	1385,9(9)	4	Farbl. Krist.[250]
$Cu(CO)(CH_3SO_3)$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Farbl. Krist.[251]
$Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$	$P2_1/c$	9,3064(9)	9,632(2)	7,3076(8)	90	122,18(1)	90	555	2	Blaue Nadeln.[197]
$Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 4$ Pyridin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Dunkelblauer FS.[252]
$Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 2$ Pyrazin	*Pnnm*	8,199(1)	13,130(1)	6,913(1)	90	90	90	744,20	2	Blassblaue Krist.[252]
Silber										
$Ag(CH_3SO_3)$	$P2_1/c$	8,6986(6)	5,7776(5)	8,2665(6)	90	100,21(3)	90	408(1)	4	Farbl. Stäbchen.[223]
$[Ph_3PAg(CH_3SO_3)]_4 \cdot 4\ CH_2Cl_2$	$I4_1/a$	23,993(1)	23,993(1)	15,702(1)	90	90	90	9039,2(8)	4	Farbl., hgrsk. Krist.[107]
$[(Ph_3P)_2AgCH_3SO_3] \cdot CH_2Cl_2$	$P2_1/c$	9,381(1)	20,165(1)	19,653(1)	90	92,58	90	3714,1(4)	4	Farbl., hgrsk. Krist.[107]
$[Ag(C_4H_{10}N_2)]CH_3SO_3$	$P2_1/c$	6,280(1)	11,781(1)	12,112(1)	90	97,21(1)	90	889,0(2)	4	Farbl. Krist.[111]
$[Ag_2(Me_4\text{-Pyrazin})(CH_3SO_3)_2] \cdot 2\ H_2O$	$P2_1/n$	11,821(1)	4,906(1)	15,782(1)	90	94,34(1)	90	912,5(2)	2	Farbl. Krist.[109]
$[Ag(CH_3SO_3)(2,3\text{-}Et_2\text{-Pyrazin})] \cdot H_2O$	$P\bar{1}$	7,212(1)	8,446(1)	11,394(1)	107,58(1)	100,35(1)	99,52(1)	632,7(1)	2	Farbl. Prismen.[110]
Gold										
$Li[Au(CH_3SO_3)_4]$	$I\bar{4}$	9,3864(2)	9,3864(2)	9,1701(3)	90	90	90	807,93(4)	2	Gelbe, hgrsk. Krist.[113]
$Na[Au(CH_3SO_3)_4]$	$P\bar{1}$	5,0404(2)	8,6375(2)	9,7329(3)	72,694(2)	75,605(2)	77,687(2)	415,05(2)	1	Gelbe, hgrsk. Krist.[113]
$Rb[Au(CH_3SO_3)_4]$	$P\bar{4}2_1c$	9,4673(13)	9,4673(13)	8,8990(10)	90	90	90	797,62(18)	2	Gelbe, hgrsk. Krist.[113]
Zink										
$Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$	$P2_1$/c	8,0364(8)	9,9363(7)	7,2139(7)	90	103,21(1)	90	560,80(9)	2	Farbl. Plätt.[198]
$Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 2\ CH_3SO_3H$	*Pccn*	10,6669(4)	12,8387(5)	10,4320(4)	90	90	90	1428,65(9)	4	Farbl., hgrsk. Nadeln.[91]

	RG	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*α* [°]	*β* [°]	*γ* [°]	*V* [Å^3]	FE	Anmerkungen
Cadmium										
$Cd(CH_3SO_3)_2$	*I*2/*a*	9,7634(6)	8,9984(4)	9,9359(4)	90	117,634(1)	90	773,34(7)	4	Farbl. Krist.[91]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$	$P\bar{1}$	4,777(1)	6,098(1)	9,993(2)	124,71(1)	91,90(2)	94,35(2)	237,6	1	Farbl. Krist.[228]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot 2\ CH_3SO_3H$	$P\bar{1}$	8,4779(9)	8,492(1)	10,681(1)	89,53(1)	86,23(1)	79,88(1)	755,4(1)	2	Farbl., hgrsk. Nadeln.[91]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot 2$ Pyridin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot 2$ Chinolin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot 2$ β-Picolin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot 3$ Pyridin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot$ Dimethylformamid				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot$ DMSO				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot$ 8-Hydroxychinolin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot 2$ 8-Hydroxychinolin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot$ Bipyridin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
$Cd(CH_3SO_3)_2 \cdot 2$ Bipyridin				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Flockiger FS.[253]
Quecksilber										
$Hg_2(CH_3SO_3)_2$	*I* 2/*a*	8,832(2)	8,540(2)	11,889(2)	90	92,55(2)	90	895,843	4	Farbl. Nadeln.[221]
$Hg(CH_3SO_3)_2$	*Pca*2$_1$	14,5735(9)	5,0396(2)	19,908(1)	90	90	90	1462,1(1)	5	Farbl. Quader.[91]
$Hg(CH_3SO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$	$P\bar{1}$	4,7130(3)	6,1837(2)	8,0157(4)	88,935(4)	87,147(4)	85,510(4)	232,58(2)	1	Farbl. Plätt.[171]
Aluminium										
$[Al(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	*P*2$_1$/*n*	16,4667(9)	6,4239(4)	17,4295(8)	90	117,035(5)	90	1642,9(6)	4	Farbl., hgrsk. Plätt.
Gallium										
$[Ga(H_2O)_6](CH_3SO_3)_3$	*P*2$_1$/*n*	16,635(3)	6,4517(13)	17,624(4)	90	117,15(3)	90	1683,1(6)	4	Farbl. Plätt.
Indium										
$In(CH_3SO_3)_3$	*P*2$_1$/*c*	8,8991(18)	13,267(3)	9,7302(19)	90	109,34(3)	90	1084,0(4)	4	Farbl., hgrsk. Plätt.
$In(CH_3SO_3)_3 \cdot 3\ H_2O$	$P\bar{1}$	7,5509(11)	7,5515(12)	13,0572(16)	78,81(2)	79,523(16)	85,96(2)	717,73(18)	1	–[184]
$[InOH(CH_3SO_3)(H_2O)_2]CH_3SO_3$	*P*2$_1$/*m*	7,4300(15)	7,7100(15)	9,2400(18)	90	97,33(3)	90	524,99(18)	2	Farbl. Plätt.

	RG	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*α* [°]	*β* [°]	*γ* [°]	*V* [Å^3]	FE	Anmerkungen
Thallium										
$Tl(CH_3SO_3)_3$	$P2_1/c$	8,9441(9)	13,2831(8)	9,8316(7)	90	109,39(1)	90	1101,8(2)	2	–[224]
$TlCl_2(CH_3SO_3)$	*Pbcm*	4,626(1)	14,972(3)	10,019(2)	90	90	90	693,8(2)	4	–[224]
$TlBr_2(CH_3SO_3)$	*Pbcm*	4,6529(5)	15,73(1)	10,246(1)	90	90	90	749,9(1)	4	–[224]
Silicium										
$[(CH_3)_3Ge]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Farbl., hgrsk. Fl.[254]
$[(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Farbl., hgrsk. Fl.[254]
$[ClCH_2(CH_3)_2Si]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Farbl., hgrsk. Fl.[254]
Germanium										
$Ge(CH_3SO_3)_2$	$P4_12_12$	7,2782(2)	7,2782(2)	14,0512(8)	90	90	90	744,3229	4	–[194]
$[CH_3Ge](CH_3SO_3)_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Gelbe, hgrsk. Fl.[255]
$[(CH_3)_2Ge](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[255]
$[(CH_3)_3Ge]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Ws., hgrsk. FS.[254-255]
$[CH_3GeH_2]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[255]
$[(CH_3)_2GeH]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[255]
$[(C_2H_5)_3Ge]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[256]
$[(i\text{-}C_3H_7)_2Ge](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[256]
$[(n\text{-}C_4H_9)_3Ge]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[256]
Zinn										
$Sn(CH_3SO_3)_2$	$P4_32_12$	7,4594(2)	7,4594(2)	13,9768(4)	90	90	90	777,71(4)	4	Farbl. Oktaeder.[91]
$SnCl_2(CH_3SO_3)_2$	*I*2/*a*	9,5016(7)	10,3637(7)	10,3637(7)	90	90,045(4)	90	963,28(12)	4	–[196]
$[(CH_3)_2Sn](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Gelbe, hgrsk. Fl.[254, 257]
$[(CH_3)_3Sn]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						W., hgrsk. FS.[254, 258]
$[(C_2H_5)_2Sn](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[257]
$[(n\text{-}C_3H_7)_2Sn](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[257]
$[(i\text{-}C_3H_7)_2Sn](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[257]
$[(i\text{-}C_3H_7)_3Sn]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[257]

	RG	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*α* [°]	*β* [°]	*γ* [°]	*V* [Å^3]	FE	Anmerkungen
$[(n\text{-}C_4H_9)_2Sn](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[257]
Blei										
$Pb(CH_3SO_3)_2$	$Pca2_1$	14,244(1)	5,3149(5)	20,122(2)	90	90	90	1523,4(2)	4	Farbl., hgrsk. Stäb.[91]
$Pb(CH_3SO_3)_2 \cdot H_2O$	$P\bar{1}$	8,7761(5)	9,8114(5)	10,6064(6)	87,903(4)	86,207(4)	71,418(4)	863,65(8)	4	Farbl. Plätt.
$[(CH_3)_2Pb](CH_3SO_3)_2$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[259]
$[(CH_3)_3Pb]CH_3SO_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[259]
Arsen										
$As(CH_3SO_3)_3$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[260]
$AsO(CH_3SO_3)$				*Keine Kristallstrukturbestimmung.*						Weißer, hgrsk. FS.[260]
Antimon										
$Sb(CH_3SO_3)_3$	$P2_1/c$	8,2906(1)	15,8960(1)	8,6559(1)	90	107,313(1)	90	1089,06(2)	4	Farbl., hgrsk. Nadeln.
Bismut										
$Bi(CH_3SO_3)_3$	$P21/c$	9,418(2)	12,939(2)	9,8391(19)	90	108,50(2)	90	1137,1(4)	4	Farbl., hgrsk. Krist.[196]
$BiOH(CH_3SO_3)_2 \cdot H_2O$	$P\bar{1}$	9,527(1)	10,555(1)	10,564(1)	76,27(1)	89,097(13)	65,89(1)	937,96	–	Farbl. Plätt.[230]
Ammonium-Verbindungen										
$[NH_4]CH_3SO_3$	$C2/m$	7,4993(6)	7,2882(6)	9,2342(8)	90	93,341(7)	90	503,85(7)	4	Blassgelbe Plätt.[84]
$[H_4NO]CH_3SO_3$	$P2_1/c$	8,6077(3)	7,5908(3)	8,059(3)	90	112,13(1)	90	487,77(3)	4	Farbl. Plätt.[243]
$[C_2H_5NO_2]CH_3SO_3$	$P2_1/n$	5,360(2)	8,634(2)	15,703(3)	90	98,06(3)	90	719,53(9)	4	–[261]
$[C_3H_7NO_2]CH_3SO_3$	$C2/c$	30,488(3)	6,0453(7)	16,120(2)	90	121,86(2)	90	2520,0(5)	8	–[262]
$[C_6H_{16}N]CH_3SO_3$	$P2_1/n$	8,8815(1)	8,5354(1)	14,5784(2)	90	101,816(2)	90	1081,73(3)	4	Farbl. Blöcke.[263]
Guanidinium-Verbindungen										
$[C(NH_2)_3]CH_3SO_3$	$C2/m$	12,778(5)	7,342(2)	9,998(2)	90	126,96(2)	90	749,493	4	Farbl. Plätt.[264]
$[C_7H_9FN_3]CH_3SO_3$	$P2_1/c$	5,967(1)	13,460(2)	14,275(2)	90	99,232(7)	90	1131,7	4	Farbl. Prismen.[265]
Hydrazinium-Verbindungen										
$[NHNH_2]CH_3SO_3$	$P\bar{1}$	5,427(5)	5,828(5)	7,649(5)	91,970(5)	95,840(5)	107,410(5)	229,1(3)	2	Farbl. Prismen.[266]
Imidazolium-Verbindungen										
$[C_3H_4N_2]CH_3SO_3$	*Pbca*	7,918	11,040	16,086	90	90	90	1406,15	–	–[267]

	RG	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*α* [°]	*β* [°]	*γ* [°]	*V* [Å^3]	FE	Anmerkungen
Pyridinium-Verbindungen										
$[C_5H_6N]CH_3SO_3$	$Pna2_1$	11,0853(9)	8,1425(7)	8,4530(8)	90	90	90	762,99(12)	4	Farbl. Blöcke.[268]
$[C_5H_6N]CH_3SO_3$	*Pbca*	7,658	11,629	17,288	90	90	90	1538,581	8	–[269]
$[C_5H_6N_3O_2]CH_3SO_3$	$P2_1/n$	11,824(2)	8,138(2)	20,125(4)	90	97,36(3)	90	906,4(3)	4	Farbl. Prismen.[270]
Triazole										
$[C_2H_3N_3]CH_3SO_3$	$P2_1/c$	5,4497(4)	7,4823(7)	16,781(1)	90	95,212(8)	90	681,45(10)	4	–[271]
Sulfonium-Verbindungen										
$[C_3H_9S]CH_3SO_3$	*Pnma*	12,6157(4)	8,2419(4)	7,5397(8)	90	90	90	783,96(9)	4	Farbl. Plätt.[272]
Komplexe ternäre Verbindungen										
$Na_5[RhCl_2(H_2O)_4](CH_3SO_3)_8$	$P\bar{1}$	5,5491(6)	16,167(2)	17,532(2)	103,89(1)	90,57(1)	93,68(1)	700,8(1)	2	Gelbe Plätt.[112]
$(H_{13}O_6)Na_{15}[IrCl_6](CH_3SO_3)_{12} \cdot 10\ H_2O$	$C2/c$	30,311(6)	16,710(3)	17,012(3)	90	103,64(3)	90	8374(3)	4	Rote Plätt.[112]

9.2 Anhang zu Lithiummethansulfonat (**1**)

Tabelle 78: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **1**.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
Li1	0,5000	0,3063(7)	0,5000	0,027(1)
S1	0,6985(1)	0,0000	0,2640(1)	0,021(1)
O1	0,6001(2)	0,1617(2)	0,2917(2)	0,032(1)
O2	0,8525(3)	0,0000	0,3902(3)	0,031(1)
C1	0,7667(4)	0,0000	0,0093(5)	0,032(1)
H1A	0,668(5)	0,0000	−0,075(7)	0,050(12)
H1B	0,830(3)	−0,102(4)	−0,008(4)	0,045(7)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 79: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **1**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Li1	0,032(2)	0,021(2)	0,029(2)	0,000	−0,0016(19)	0,000
S1	0,0218(5)	0,0180(5)	0,0223(5)	0,000	−0,0009(3)	0,000
O1	0,0360(9)	0,0282(10)	0,0317(8)	0,0002(7)	0,0025(6)	0,0111(6)
O2	0,0298(12)	0,0251(11)	0,0386(13)	0,000	−0,0132(9)	0,000
C1	0,0341(18)	0,0331(18)	0,0291(16)	0,000	0,0074(14)	0,000

9.3 Anhang zu Strontiummethansulfonat-monohydrat (**2**)

Tabelle 80: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **2**.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{eq}{}^a/U_{iso}{}^b$
Sr1	0,51300(5)	0,035260(16)	0,81783(4)	0,0167(2)
S1	0,73298(13)	0,5350(7)	0,90061(12)	0,0173(3)
O1	0,6093(4)	0,535(3)	0,9747(4)	0,0418(11)
O2	0,7182(12)	0,7351(12)	0,8056(9)	0,0277(17)
O3	0,7177(11)	0,3378(12)	0,8075(9)	0,0275(17)
C1	0,9315(6)	0,537(3)	1,0568(6)	0,0267(11)
H1A	0,9494	0,6758	1,1116	0,040
H1B	1,0163	0,5160	1,0142	0,040
H1C	0,9385	0,4200	1,1303	0,040
S2	0,22419(13)	0,5357(6)	0,73226(13)	0,0175(3)
O4	0,2903(12)	0,3363(14)	0,6897(9)	0,0329(19)
O5	0,2417(4)	0,534(2)	0,8981(4)	0,0283(8)
O6	0,2906(12)	0,7349(13)	0,6892(9)	0,309(18)
C2	0,0058(6)	0,536(3)	0,6163(6)	0,0290(13)
H2A	−0,0409	0,6759	0,6260	0,043
H2B	−0,0471	0,4215	0,6535	0,043
H2C	−0,0139	0,5095	0,5063	0,043
O7	0,4915(8)	0,036(2)	0,5284(5)	0,0438(11)
H3	0,572(13)	−0,01(3)	0,507(15)	0,13(6)
H4	0,436(12)	0,112(16)	0,450(9)	0,08(4)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 81: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **2**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sr1	0,0163(3)	0,0206(3)	0,0157(3)	−0,0004(5)	0,009(1)	−0,0001(5)
S1	0,0132(5)	0,0231(7)	0,0176(5)	0,002(1)	0,008(1)	−0,001(2)
O1	0,0194(17)	0,088(3)	0,0255(19)	−0,004(6)	0,017(2)	0,003(6)
O2	0,034(4)	0,023(4)	0,026(4)	0,003(3)	0,012(3)	−0,001(4)
O3	0,027(4)	0,020(4)	0,034(4)	−0,006(3)	0,010(3)	−0,010(3)
C1	0,018(2)	0,027(3)	0,030(2)	−0,005(6)	0,004(2)	−0,010(7)
S2	0,0148(5)	0,0185(6)	0,0180(5)	−0,002(1)	0,005(1)	0,002(2)
O4	0,028(4)	0,037(5)	0,031(4)	−0,004(4)	0,010(3)	0,011(4)
O5	0,0224(17)	0,040(2)	0,0220(17)	−0,001(5)	0,009(1)	−0,002(5)
O6	0,031(4)	0,022(4)	0,034(4)	0,009(3)	0,006(4)	−0,005(4)
C2	0,016(2)	0,032(3)	0,031(3)	0,010(6)	0,001(2)	−0,005(7)
O7	0,070(3)	0,039(3)	0,024(2)	−0,001(6)	0,021(2)	−0,010(7)

9.4 Anhang zu Bariummethansulfonat (**3**)

Tabelle 82: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **3**.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
Ba1	0,5000	0,777563(11)	0,56214(5)	0,00760(8)
S1	0,0000	0,90783(6)	0,40484(15)	0,00750(19)
O1	0,1950(4)	0,89100(14)	0,5043(3)	0,0130(4)
O2	0,0000	0,86827(19)	0,2311(4)	0,0113(7)
C1	0,0000	1,0122(3)	0,3652(6)	0,0101(8)
H1A	0,0000	1,0409	0,4788	0,015
H1B	−0,1277	1,0266	0,2967	0,015
S2	0,0000	0,66732(7)	0,51573(13)	0,0082(2)
O3	0,1917(4)	0,68203(14)	0,4071(3)	0,0122(4)
O4	0,0000	0,7129(2)	0,6823(6)	0,0172(8)
C2	0,0000	0,5637(2)	0,5732(11)	0,0135(8)
H2A	0,0000	0,5582	0,7035	0,020
H2B	0,1277	0,5377	0,5243	0,020

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 83: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **3**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,0096(1)	0,0074(1)	0,0058(1)	0,0003(1)	0,000	0,000
S1	0,0099(4)	0,0065(4)	0,0061(4)	0,0000(4)	0,000	0,000
O1	0,0136(10)	0,0135(10)	0,0120(9)	−0,0006(8)	−0,0042(9)	0,0032(9)
O2	0,0184(17)	0,0072(14)	0,0083(14)	−0,003(1)	0,000	0,000
C1	0,015(2)	0,0047(19)	0,0105(17)	0,002(1)	0,000	0,000
S2	0,0090(4)	0,0091(5)	0,0064(5)	−0,0003(3)	0,000	0,000
O3	0,0097(9)	0,0159(9)	0,0110(10)	0,0022(9)	0,0004(9)	−0,0027(8)
O4	0,032(2)	0,0134(16)	0,0064(16)	−0,003(1)	0,000	0,000
C2	0,0123(16)	0,0074(15)	0,021(2)	−0,001(2)	0,000	0,000

9.5 Anhang zu Bariummethansulfonat-sesquihydrat (**4**)

Tabelle 84: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **4**.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{eq}{}^{a}/U_{iso}{}^{b}$
Ba1	0,55113(1)	0,46293(3)	0,73389(2)	0,0076(1)
Ba2	0,54416(1)	0,26447(3)	0,99576(2)	0,0071(1)
Ba3	0,94392(1)	0,53008(3)	0,68151(2)	0,0077(1)
Ba4	0,95645(1)	0,73360(3)	0,95034(2)	0,0070(1)
S1	0,57799(6)	0,56779(11)	0,52409(9)	0,0084(4)
O1	0,55625(18)	0,6192(3)	0,5969(3)	0,0118(11)
O2	0,58354(19)	0,4480(3)	0,5369(3)	0,0161(12)
O3	0,53979(18)	0,6024(3)	0,4304(3)	0,0140(11)
C1	0,6534(3)	0,6180(5)	0,5403(4)	0,0147(17)
H111	0,66900	0,58610	0,49380	0,0220
H112	0,68030	0,59800	0,60190	0,0220
H113	0,65220	0,69730	0,53410	0,0220
S2	0,58881(6)	0,17545(11)	0,77344(9)	0,0090(4)
O4	0,56775(17)	0,2433(3)	0,6882(2)	0,0112(11)
O5	0,60073(18)	0,2446(3)	0,8570(3)	0,0158(12)
O6	0,54699(19)	0,0847(4)	0,7718(3)	0,0221(14)
C2	0,6600(3)	0,1154(5)	0,7776(4)	0,0142(17)
H21	0,67330	0,06510	0,82980	0,0210
H22	0,69070	0,17260	0,78510	0,0210
H23	0,65500	0,07580	0,72020	0,0210
S3	0,59390(6)	0,54026(11)	1,00775(9)	0,0083(4)
O7	0,58154(18)	0,4665(3)	0,9268(3)	0,0114(11)
O8	0,56747(18)	0,6509(3)	0,9829(3)	0,0128(11)
O9	0,57465(18)	0,4892(3)	1,0820(3)	0,0129(12)
C3	0,6756(2)	0,5557(5)	1,0513(4)	0,0141(17)
H31	0,68660	0,60380	1,10510	0,0210
H32	0,68990	0,58730	1,00330	0,0210

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}^{a}/U_{iso}^{b}
H33	0,69460	0,48450	1,06910	0,0210
S4	0,73334(6)	0,23068(12)	1,11209(9)	0,0115(4)
O10	0,67131(18)	0,2752(3)	1,0932(3)	0,0153(12)
O11	0,7820(2)	0,3048(4)	1,1666(4)	0,0347(16)
O12	0,7406(2)	0,1188(4)	1,1521(3)	0,0293(17)
C4	0,7453(3)	0,2176(7)	1,0029(5)	0,035(2)
H41	0,71960	0,15900	0,96750	0,0510
H42	0,78830	0,20060	1,01260	0,0510
H43	0,73470	0,28610	0,96880	0,0510
S5	0,92123(6)	0,43586(11)	0,44163(9)	0,0088(4)
O13	0,93856(18)	0,3819(3)	0,5337(3)	0,0120(11)
O14	0,91520(19)	0,5554(3)	0,4501(3)	0,0172(12)
O15	0,96248(18)	0,4027(3)	0,3897(3)	0,0138(12)
C5	0,8466(3)	0,3886(5)	0,3767(4)	0,0145(17)
H51	0,83520	0,41800	0,31400	0,0220
H52	0,81730	0,41300	0,40640	0,0220
H53	0,84670	0,30900	0,37420	0,0220
S6	1,08682(6)	0,31861(11)	0,81226(9)	0,0089(4)
O16	1,0407(2)	0,4026(4)	0,7689(3)	0,0233(14)
O17	1,06931(17)	0,2514(3)	0,8807(2)	0,0113(11)
O18	1,10190(18)	0,2475(3)	0,7436(3)	0,0150(11)
C6	1,1553(3)	0,3894(5)	0,8740(4)	0,0154(17)
H61	1,14810	0,43350	0,92270	0,0230
H62	1,16740	0,43670	0,83150	0,0230
H63	1,18780	0,33670	0,90150	0,0230
S7	0,90814(6)	0,45456(11)	0,91869(9)	0,0081(4)
O19	0,91591(19)	0,5275(3)	0,8459(3)	0,0145(11)
O20	0,93048(18)	0,5080(3)	1,0108(3)	0,0120(11)
O21	0,93566(18)	0,3448(3)	0,9181(3)	0,0117(11)

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{eq}{}^{a}/U_{iso}{}^{b}$
C7	0,8278(3)	0,4337(5)	0,8921(4)	0,0166(17)
H71	0,82040	0,38550	0,93830	0,0250
H72	0,81130	0,40030	0,83100	0,0250
H73	0,80770	0,50370	0,89240	0,0250
S8	0,76856(6)	0,74959(12)	0,88896(10)	0,0128(4)
O22	0,83163(18)	0,7085(3)	0,9185(3)	0,0161(12)
O23	0,72288(19)	0,6610(4)	0,8691(3)	0,0232(14)
O24	0,7570(2)	0,8296(5)	0,9534(4)	0,048(2)
C8	0,7578(4)	0,8212(8)	0,7840(6)	0,054(3)
H81	0,76340	0,77140	0,73760	0,0800
H82	0,78760	0,88040	0,79460	0,0800
H83	0,71640	0,85140	0,76210	0,0800
O25	0,47041(17)	0,3470(3)	0,8149(3)	0,0109(12)
H1	0,448(2)	0,399(3)	0,821(5)	0,03(2)
H2	0,446(2)	0,298(3)	0,786(4)	0,02(2)
O26	0,59360(19)	0,6839(3)	0,8094(3)	0,0129(12)
H3	0,6321(6)	0,689(5)	0,826(3)	0,012(17)
H4	0,584(2)	0,692(5)	0,858(2)	0,011(16)
O27	0,67586(19)	0,4679(4)	0,7652(3)	0,0210(14)
H5	0,693(3)	0,444(6)	0,728(4)	0,04(3)
H6	0,699(3)	0,515(5)	0,797(5)	0,05(3)
O28	0,8196(2)	0,5269(4)	0,5934(4)	0,0310(16)
H7	0,790(2)	0,500(8)	0,606(7)	0,11(5)
H8	0,805(3)	0,576(4)	0,554(3)	0,018(18)
O29	1,02750(17)	0,6472(3)	0,8390(3)	0,0103(12)
H9	1,048(3)	0,601(5)	0,878(4)	0,05(3)
H10	1,053(2)	0,689(5)	0,828(5)	0,04(2)
O30	0,90136(19)	0,3027(3)	0,7190(3)	0,0136(12)
H11	0,914(2)	0,299(5)	0,7774(8)	0,018(18)

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
H12	0,8669(17)	0,271(6)	0,702(4)	0,04(2)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 85: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **4**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,0081(2)	0,0065(2)	0,0075(2)	0,0000(1)	0,0017(1)	0,0003(1)
Ba2	0,0076(2)	0,0061(2)	0,0073(2)	0,0004(1)	0,0017(1)	−0,0001(1)
Ba3	0,0084(2)	0,0066(2)	0,0082(2)	0,0002(1)	0,0028(1)	0,0002(1)
Ba4	0,0070(2)	0,0062(2)	0,0076(2)	−0,0002(1)	0,0021(1)	−0,0002(1)
S1	0,0081(7)	0,0065(6)	0,0099(6)	0,0005(5)	0,0020(5)	−0,0007(5)
O1	0,014(2)	0,0083(19)	0,0124(19)	−0,001(2)	0,003(2)	0,001(2)
O2	0,014(2)	0,005(2)	0,027(2)	0,002(2)	0,003(2)	−0,001(2)
O3	0,015(2)	0,014(2)	0,0107(19)	0,000(2)	0,001(2)	−0,001(2)
C1	0,009(3)	0,014(3)	0,020(3)	−0,001(2)	0,003(2)	−0,001(2)
S2	0,0087(7)	0,0085(7)	0,0105(6)	0,0013(5)	0,0040(5)	0,0002(5)
O4	0,015(2)	0,0086(19)	0,0099(19)	0,002(2)	0,004(2)	0,005(2)
O5	0,016(2)	0,018(2)	0,014(2)	−0,002(2)	0,006(2)	0,005(2)
O6	0,011(2)	0,019(2)	0,032(3)	0,008(2)	0,001(2)	−0,007(2)
C2	0,015(3)	0,018(3)	0,009(3)	0,001(2)	0,003(2)	0,006(2)
S3	0,0091(7)	0,0058(6)	0,0094(6)	−0,0003(5)	0,0020(5)	−0,0002(5)
O7	0,016(2)	0,0069(19)	0,0107(19)	0,001(2)	0,004(2)	−0,000(2)
O8	0,016(2)	0,0060(19)	0,017(2)	0,002(2)	0,006(2)	−0,000(2)
O9	0,018(2)	0,009(2)	0,014(2)	0,001(2)	0,008(2)	0,002(2)
C3	0,005(3)	0,018(3)	0,016(3)	0,002(2)	−0,001(2)	0,001(2)
S4	0,0087(7)	0,0145(7)	0,0110(6)	−0,0007(5)	0,0026(5)	0,0006(5)
O10	0,012(2)	0,017(2)	0,016(2)	−0,001(2)	0,003(2)	0,003(2)
O11	0,014(2)	0,035(3)	0,044(3)	−0,019(2)	−0,006(2)	0,000(2)
O12	0,022(3)	0,025(3)	0,046(3)	0,017(2)	0,018(2)	0,010(2)
C4	0,030(4)	0,058(5)	0,018(3)	−0,001(3)	0,011(3)	0,010(4)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S5	0,0084(7)	0,0074(6)	0,0107(6)	−0,0007(5)	0,0033(5)	−0,0014(5)
O13	0,015(2)	0,014(2)	0,0075(18)	−0,001(2)	0,004(2)	0,003(2)
O14	0,017(2)	0,006(2)	0,028(2)	−0,001(2)	0,006(2)	−0,002(2)
O15	0,015(2)	0,013(2)	0,016(2)	−0,002(2)	0,009(2)	−0,003(2)
C5	0,010(3)	0,014(3)	0,017(3)	−0,002(2)	0,001(2)	−0,004(2)
S6	0,0084(7)	0,0090(7)	0,0093(6)	0,0005(5)	0,0027(5)	−0,0005(5)
O16	0,018(2)	0,020(2)	0,031(3)	0,015(2)	0,007(2)	0,009(2)
O17	0,013(2)	0,0104(19)	0,0107(18)	−0,001(2)	0,004(2)	−0,005(2)
O18	0,017(2)	0,019(2)	0,0103(19)	−0,006(2)	0,006(2)	−0,005(2)
C6	0,016(3)	0,014(3)	0,016(3)	−0,006(2)	0,005(2)	−0,009(2)
S7	0,0074(7)	0,0063(6)	0,0105(6)	−0,0001(5)	0,0026(5)	−0,0006(5)
C7	0,006(3)	0,013(3)	0,029(3)	−0,004(3)	0,003(2)	−0,003(2)
O19	0,023(2)	0,010(2)	0,0100(19)	−0,000(2)	0,005(2)	−0,001(2)
O20	0,013(2)	0,010(2)	0,0119(19)	−0,003(2)	0,002(2)	−0,000(2)
O21	0,014(2)	0,0084(19)	0,0129(19)	−0,000(2)	0,005(2)	0,001(2)
S8	0,0089(7)	0,0140(7)	0,0158(7)	−0,0019(6)	0,0045(5)	0,0001(6)
O22	0,007(2)	0,025(2)	0,015(2)	0,001(2)	0,002(2)	−0,001(2)
O23	0,010(2)	0,018(2)	0,041(3)	0,000(2)	0,008(2)	−0,001(2)
O24	0,018(3)	0,056(4)	0,073(4)	−0,046(3)	0,020(3)	−0,010(2)
C8	0,038(5)	0,074(7)	0,052(5)	0,050(5)	0,019(4)	0,021(4)
O25	0,010(2)	0,007(2)	0,015(2)	−0,001(2)	0,003(2)	0,000(2)
O26	0,011(2)	0,016(2)	0,012(2)	0,002(2)	0,004(2)	0,000(2)
O27	0,011(2)	0,025(3)	0,027(2)	−0,008(2)	0,006(2)	−0,002(2)
O28	0,012(2)	0,033(3)	0,043(3)	0,015(2)	0,002(2)	0,001(2)
O29	0,008(2)	0,012(2)	0,011(2)	−0,001(2)	0,003(2)	0,000(2)
O30	0,012(2)	0,016(2)	0,012(2)	−0,004(2)	0,003(2)	−0,002(2)

9.6 Anhang zu Aluminium(III)-methansulfonat-hexahydrat (**5**)

Tabelle 86: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **5**.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{eq}{}^a/U_{iso}{}^b$
Al1	0,59239(4)	0,50961(11)	0,37580(5)	0,01734(17)
S1	0,42486(4)	0,07708(9)	0,14732(4)	0,02005(16)
O1	0,47670(12)	−0,0109(3)	0,23435(11)	0,0270(4)
O2	0,40427(12)	0,2956(2)	0,15149(11)	0,0267(4)
O3	0,34515(11)	−0,0492(3)	0,09627(12)	0,0278(4)
C1	0,4976(2)	0,0604(5)	0,0999(2)	0,0355(7)
H1A	0,4669(7)	0,111(3)	0,0418(10)	0,051(10)
H1B	0,5151(10)	−0,082(2)	0,0997(10)	0,034(8)
H1C	0,5510(11)	0,143(3)	0,1321(8)	0,037(8)
S2	0,65617(4)	0,97454(9)	0,60472(4)	0,02049(16)
O4	0,67367(12)	1,0148(3)	0,53116(11)	0,0274(4)
O5	0,59731(12)	0,7901(3)	0,58804(12)	0,0309(5)
O6	0,62196(12)	1,1551(3)	0,62981(13)	0,0349(5)
C2	0,76073(18)	0,9109(4)	0,69268(18)	0,0298(6)
H2A	0,8019(8)	1,022(2)	0,7039(8)	0,029(7)
H2B	0,7846(7)	0,790(3)	0,6798(5)	0,039(8)
H2C	0,7517(3)	0,886(3)	0,7415(9)	0,039(9)
S3	0,82913(4)	0,04636(9)	0,38082(4)	0,02131(16)
O7	0,82038(12)	0,2633(3)	0,40091(12)	0,0297(4)
O8	0,89366(12)	0,0213(3)	0,34588(11)	0,0278(4)
O9	0,74081(12)	−0,0488(3)	0,32608(12)	0,0300(4)
C3	0,87409(18)	−0,0882(4)	0,47970(17)	0,0296(6)
H3A	0,9326(10)	−0,0398(19)	0,5152(7)	0,032(8)
H3B	0,8764(10)	−0,230(2)	0,4698(2)	0,037(8)
H3C	0,8370(8)	−0,066(2)	0,5063(7)	0,022(7)
O10	0,65563(13)	0,4196(3)	0,31723(13)	0,0235(4)
H1	0,644(2)	0,450(5)	0,266(2)	0,036(9)

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
H2	0,709(3)	0,375(5)	0,345(2)	0,054(11)
O11	0,53554(13)	0,2484(3)	0,36416(13)	0,0214(4)
H3	0,5226(19)	0,168(5)	0,322(2)	0,029(8)
H4	0,4966(19)	0,230(4)	0,3798(18)	0,021(8)
O12	0,49533(12)	0,5926(3)	0,27037(12)	0,0217(4)
H5	0,489(2)	0,707(4)	0,254(2)	0,037(9)
H6	0,471(2)	0,496(5)	0,234(2)	0,035(9)
O13	0,68364(12)	0,4112(3)	0,48197(12)	0,0231(4)
H7	0,7314(18)	0,462(5)	0,511(2)	0,048(10)
H8	0,678(2)	0,282(6)	0,498(2)	0,056(11)
O14	0,64698(13)	0,7730(3)	0,39399(14)	0,0236(4)
H9	0,675(2)	0,819(6)	0,371(3)	0,055(12)
H10	0,650(2)	0,852(5)	0,436(2)	0,044(10)
O15	0,52616(14)	0,6042(3)	0,43396(13)	0,0218(4)
H11	0,481(2)	0,666(5)	0,411(2)	0,046(11)
H12	0,554(2)	0,651(5)	0,487(3)	0,053(11)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 87: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **5**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Al1	0,0179(4)	0,0166(4)	0,0179(4)	−0,0005(3)	0,0084(3)	−0,0002(3)
S1	0,0225(3)	0,0177(3)	0,0182(3)	0,0007(2)	0,0077(3)	−0,0005(2)
O1	0,0356(10)	0,0181(9)	0,0206(9)	0,0014(7)	0,0068(8)	−0,0008(7)
O2	0,0331(10)	0,0183(9)	0,0243(10)	0,0036(7)	0,0093(8)	−0,0012(7)
O3	0,0254(9)	0,0235(9)	0,0273(10)	−0,0007(7)	0,0058(8)	−0,0025(8)
C1	0,0380(16)	0,0380(17)	0,0393(18)	−0,008(1)	0,0253(14)	−0,008(1)
S2	0,0203(3)	0,0211(3)	0,0199(3)	0,0000(2)	0,0089(3)	−0,0015(2)
O4	0,0362(10)	0,0225(9)	0,0250(10)	−0,0050(8)	0,0150(8)	−0,0011(8)
O5	0,0334(10)	0,0349(11)	0,0307(11)	−0,0126(8)	0,0200(9)	−0,0100(8)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O6	0,0296(10)	0,0349(11)	0,0329(11)	0,0088(8)	0,0079(9)	−0,0100(9)
C2	0,0254(13)	0,0299(14)	0,0294(16)	0,004(1)	0,0084(12)	0,00 3(1)
S3	0,0220(3)	0,0238(3)	0,0200(3)	0,0004(2)	0,0111(3)	0,0012(2)
O7	0,0287(10)	0,0273(10)	0,0322(11)	0,0042(8)	0,0132(9)	−0,0020(8)
O8	0,0279(9)	0,0335(10)	0,0247(10)	0,0028(8)	0,0145(8)	0,0025(8)
O9	0,0275(9)	0,0356(11)	0,0261(10)	−0,0073(8)	0,0114(8)	0,0002(8)
C3	0,0312(15)	0,0337(16)	0,0256(15)	0,003(1)	0,0143(13)	0,006(1)
O10	0,0244(10)	0,0282(10)	0,0203(11)	0,0064(8)	0,0123(9)	0,0036(8)
O11	0,0248(10)	0,0212(9)	0,0211(10)	−0,0032(7)	0,0129(9)	−0,0028(8)
O12	0,0245(9)	0,0148(9)	0,0203(10)	0,0005(8)	0,0054(8)	0,0009(8)
O13	0,0216(10)	0,0204(10)	0,0225(10)	−0,0023(8)	0,0058(8)	0,0028(8)
O14	0,0287(10)	0,0213(9)	0,0248(11)	−0,0058(7)	0,0157(9)	−0,0025(8)
O15	0,0215(9)	0,0245(9)	0,0205(10)	0,0019(8)	0,0106(8)	−0,0026(8)

9.7 Anhang zu Gallium(III)-methansulfonat-hexahydrat (**6**)

Tabelle 88: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **6**.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{eq}{}^a/U_{iso}{}^b$
Ga1	0,40896(1)	0,51037(3)	0,12576(1)	0,0203(1)
S1	0,65574(4)	0,02635(9)	0,10370(4)	0,0257(2)
O1	0,59642(13)	0,2068(3)	0,08627(12)	0,0455(7)
O2	0,67329(14)	−0,0148(3)	0,03084(13)	0,0400(6)
O3	0,62392(12)	−0,1531(3)	0,13051(13)	0,0501(6)
C1	0,75860(18)	0,0945(5)	0,18868(18)	0,0468(9)
H1A	0,7991(10)	−0,016(3)	0,2017(11)	0,0700
H1B	0,7499(4)	0,126(4)	0,2363(11)	0,0700
H1C	0,7821(10)	0,211(3)	0,1738(7)	0,0700
S2	0,57539(4)	1,07794(9)	0,35378(3)	0,0252(2)
O4	0,52782(15)	0,9895(3)	0,26780(12)	0,0400(6)
O5	0,59462(12)	1,2961(3)	0,35023(11)	0,0398(6)
O6	0,65397(12)	0,9547(3)	0,40669(12)	0,0410(6)
C2	0,5003(2)	1,0575(6)	0,3976(2)	0,0545(11)
H2A	0,5299(9)	1,112(4)	0,4578(14)	0,0820
H2B	0,4834(13)	0,908(3)	0,3981(14)	0,0820
H2C	0,4442(14)	1,141(4)	0,3623(11)	0,0820
S3	0,17168(4)	1,04652(10)	0,11952(4)	0,0287(2)
O7	0,25872(13)	0,9510(4)	0,17352(13)	0,0477(7)
O8	0,18107(12)	1,2613(3)	0,09984(12)	0,0451(6)
O9	0,10845(13)	1,0226(3)	0,15469(12)	0,0398(6)
C3	0,12570(19)	0,9128(5)	0,02207(17)	0,0456(9)
H3A	0,0641(14)	0,961(3)	−0,0137(9)	0,0680
H3B	0,1247(13)	0,764(3)	0,0326(3)	0,0680
H3C	0,1627(11)	0,938(3)	−0,0070(9)	0,0680
O10	0,34401(12)	0,4179(3)	0,18571(12)	0,0351(6)
H4	0,2917(18)	0,367(6)	0,158(2)	0,075(12)

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
H5	0,357(2)	0,465(5)	0,235(2)	0,050(10)
O11	0,35456(12)	0,7840(3)	0,10761(12)	0,0323(5)
H6	0,322(2)	0,825(6)	0,131(2)	0,076(12)
H7	0,344(3)	0,856(7)	0,062(3)	0,085(13)
O12	0,50943(11)	0,5942(3)	0,23353(11)	0,0299(5)
H8	0,5178(19)	0,709(4)	0,2488(19)	0,043(9)
H9	0,533(3)	0,514(6)	0,272(3)	0,059(12)
O13	0,31598(11)	0,4113(3)	0,01615(11)	0,0319(5)
H10	0,321(2)	0,304(6)	0,000(2)	0,065(12)
H11	0,2668(19)	0,455(6)	−0,015(2)	0,068(12)
O14	0,46616(11)	0,2392(3)	0,13608(11)	0,0268(5)
H12	0,484(2)	0,172(5)	0,181(2)	0,048(9)
H13	0,504(2)	0,238(5)	0,122(2)	0,047(10)
O15	0,47750(12)	0,6073(3)	0,06640(12)	0,0279(5)
H14	0,522(2)	0,663(5)	0,091(2)	0,044(9)
H15	0,449(2)	0,658(6)	0,016(3)	0,071(11)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 89: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **6**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ga1	0,0220(2)	0,0194(2)	0,0200(2)	0,0001(1)	0,0101(1)	0,0001(1)
S1	0,0251(3)	0,0266(3)	0,0238(3)	0,0024(2)	0,0098(2)	0,0005(2)
O1	0,0502(11)	0,0527(12)	0,0448(11)	0,0202(9)	0,0313(9)	0,0261(9)
O2	0,0591(13)	0,0331(10)	0,0315(10)	0,0005(7)	0,0240(9)	0,0093(8)
O3	0,0407(10)	0,0505(12)	0,0483(11)	0,017(1)	0,0110(8)	−0,0143(9)
C1	0,0397(15)	0,0498(18)	0,0400(16)	−0,009(1)	0,0087(12)	−0,010(1)
S2	0,0289(3)	0,0201(3)	0,0216(3)	0,0019(2)	0,0072(2)	−0,0007(2)
O4	0,0596(13)	0,0242(9)	0,0220(9)	0,0001(6)	0,0062(9)	−0,0037(7)
O5	0,0531(11)	0,0217(9)	0,0336(9)	0,0021(7)	0,0103(8)	−0,0063(7)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O6	0,0320(10)	0,0342(9)	0,0412(11)	0,0068(8)	0,0031(8)	0,0003(8)
C2	0,063(2)	0,0553(19)	0,064(2)	0,020(2)	0,0453(17)	0,016(2)
S3	0,0287(3)	0,0342(3)	0,0265(3)	−0,0025(2)	0,0156(2)	−0,0024(2)
O7	0,0431(11)	0,0627(13)	0,0370(11)	−0,001(1)	0,0181(9)	0,016(1)
O8	0,0444(10)	0,0405(11)	0,0476(11)	0,0026(9)	0,0187(9)	−0,0097(8)
O9	0,0386(10)	0,0551(12)	0,0328(11)	−0,0023(8)	0,0224(9)	−0,0058(8)
C3	0,0485(15)	0,0561(18)	0,0329(14)	−0,013(1)	0,0193(12)	−0,007(1)
O10	0,0352(10)	0,0446(11)	0,0317(10)	−0,0083(9)	0,0207(8)	−0,0151(8)
O11	0,0420(9)	0,0266(9)	0,0354(9)	0,0056(8)	0,0239(8)	0,0120(7)
O12	0,0338(9)	0,0203(9)	0,0259(9)	0,0005(7)	0,0053(7)	−0,0017(7)
O13	0,0282(9)	0,0306(10)	0,0278(9)	−0,0070(8)	0,0050(7)	0,0030(7)
O14	0,0335(9)	0,0221(8)	0,0268(9)	0,0051(7)	0,0156(7)	0,0059(7)
O15	0,0258(9)	0,0315(9)	0,0285(9)	0,0055(7)	0,0142(7)	−0,0006(7)

9.8 Anhang zu Indium(III)-methansulfonat (**7**)

Tabelle 90: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **7**.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
In1	0,47471(2)	0,18317(1)	0,42715(2)	0,0112(1)
S1	0,25747(8)	−0,02828(5)	0,33570(7)	0,0128(2)
O1	0,3963(2)	0,03640(14)	0,3430(2)	0,0157(6)
O2	0,3147(2)	−0,11757(15)	0,4285(2)	0,0198(6)
O3	0,1318(2)	0,02231(16)	0,3673(3)	0,0261(7)
C1	0,1863(4)	−0,0743(2)	0,1567(3)	0,0244(9)
H1A	0,09450	−0,11840	0,14530	0,0370
H1B	0,27060	−0,11260	0,13620	0,0370
H1C	0,15390	−0,01770	0,08850	0,0370
S2	0,23454(8)	0,24187(5)	0,61208(7)	0,0131(2)
O4	0,3441(2)	0,17120(14)	0,5735(2)	0,0146(6)
O5	0,2808(2)	0,24303(15)	0,7741(2)	0,0165(6)
O6	0,2279(3)	0,33999(16)	0,5492(2)	0,0211(6)
C2	0,0462(3)	0,1860(2)	0,5536(3)	0,0209(9)
H2A	0,00880	0,17980	0,44730	0,0310
H2B	−0,02830	0,22790	0,58340	0,0310
H2C	0,05250	0,11890	0,59740	0,0310
S3	0,67259(8)	0,14927(5)	0,17207(7)	0,0128(2)
O7	0,6039(2)	0,19631(14)	0,2755(2)	0,0162(6)
O8	0,5720(2)	0,17450(14)	0,0205(2)	0,0151(5)
O9	0,8364(2)	0,17430(16)	0,2025(2)	0,0225(6)
C3	0,6550(4)	0,0182(2)	0,1853(3)	0,0231(9)
H3A	0,71270	−0,00350	0,28520	0,0350
H3B	0,70020	−0,01530	0,11810	0,0350
H3C	0,54230	0,00000	0,16000	0,0350

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 91: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **7**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
In1	0,0137(1)	0,0110(1)	0,0093(1)	0,0000(1)	0,0043(1)	−0,0010(1)
S1	0,0138(3)	0,0108(3)	0,0130(3)	−0,0005(2)	0,0035(2)	−0,0004(2)
O1	0,0176(10)	0,0133(10)	0,0170(9)	−0,0015(8)	0,0069(8)	−0,0024(8)
O2	0,0182(10)	0,0176(10)	0,0193(10)	0,0063(8)	0,0005(8)	−0,0025(8)
O3	0,0192(10)	0,0210(11)	0,0404(13)	−0,008(1)	0,0131(9)	0,0010(9)
C1	0,0322(17)	0,0231(16)	0,0141(13)	−0,004(1)	0,0024(13)	−0,007(1)
S2	0,0155(3)	0,0137(3)	0,0103(3)	−0,0014(2)	0,0047(2)	−0,0007(2)
O4	0,0164(10)	0,0152(10)	0,0141(9)	−0,0009(7)	0,0078(8)	−0,0009(7)
O5	0,0181(10)	0,0213(11)	0,0108(9)	−0,0026(8)	0,0056(8)	−0,0041(8)
O6	0,0305(12)	0,0161(10)	0,0184(10)	0,0016(8)	0,0103(9)	0,0022(9)
C2	0,0156(14)	0,0252(17)	0,0207(15)	−0,007(1)	0,0043(12)	−0,002(1)
S3	0,0152(3)	0,0128(3)	0,0117(3)	0,0024(2)	0,0061(3)	0,0021(2)
O7	0,0209(10)	0,0157(10)	0,0148(9)	−0,0001(8)	0,0097(8)	0,0003(8)
O8	0,0210(10)	0,0129(9)	0,0113(9)	0,0007(7)	0,0052(8)	0,0021(7)
O9	0,0167(10)	0,0306(12)	0,0212(11)	0,0031(9)	0,0076(9)	0,0020(8)
C3	0,0371(17)	0,0112(14)	0,0244(15)	0,005(1)	0,0148(13)	0,004(1)

9.9 Anhang zu Indium(III)-hydroxidomethansulfonat-dihydrat (**8**)

Tabelle 92: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **8**.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
In1	0,5000	0,5000	0,0000	0,0140(1)
S1	0,8822(2)	0,7500	−0,00059(18)	0,0156(5)
O1	0,7775(4)	0,5925(4)	0,0226(4)	0,0220(11)
O2	1,0566(6)	0,7500	0,0905(5)	0,0211(16)
C1	0,9202(10)	0,7500	−0,1837(8)	0,029(3)
H1A	0,98830	0,85150	−0,20270	0,0440
H1B	0,80630	0,7500	−0,24570	0,0440
S2	0,2112(2)	0,7500	0,46421(19)	0,0190(5)
O3	0,2617(6)	0,7500	0,6232(5)	0,0230(16)
O4	0,2689(5)	0,5918(5)	0,3984(4)	0,0294(11)
C2	−0,0288(9)	0,7500	0,4368(9)	0,028(2)
H2A	−0,07030	0,7500	0,33410	0,0410
H2B	−0,07320	0,64830	0,48070	0,0410
O5	0,5175(5)	0,4908(6)	0,2344(4)	0,0294(11)
H3	0,436(8)	0,536(8)	0,283(6)	0,027(16)
H4	0,577(9)	0,419(9)	0,281(7)	0,035(18)
O6	0,6062(7)	0,7500	0,0005(6)	0,0190(17)
H5	0,678(10)	0,7500	−0,024(9)	0,01(2)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 93: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **8**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
In1	0,0132(2)	0,0112(2)	0,0180(2)	0,0004(3)	0,0034(1)	0,0006(2)
S1	0,0111(8)	0,0155(8)	0,0204(9)	0,0000	0,0031(6)	0,0000
O1	0,0126(16)	0,0188(19)	0,035(2)	0,000(2)	0,0046(14)	−0,001(1)
O2	0,011(2)	0,031(3)	0,021(3)	0,0000	0,001(2)	0,0000
C1	0,029(4)	0,040(5)	0,020(4)	0,0000	0,006(3)	0,0000
S2	0,0176(8)	0,0213(9)	0,0184(8)	0,0000	0,0036(6)	0,0000
O3	0,023(2)	0,028(3)	0,018(3)	0,0000	0,003(2)	0,0000
O4	0,0303(19)	0,030(2)	0,029(2)	−0,005(2)	0,0076(16)	0,004(2)
C2	0,024(4)	0,035(4)	0,024(4)	0,0000	0,005(3)	0,0000
O5	0,0348(19)	0,038(2)	0,0160(16)	0,007(2)	0,0057(14)	0,020(2)
O6	0,008(3)	0,015(3)	0,035(3)	0,0000	0,007(2)	0,0000

9.10 Anhang zu Blei(II)-methansulfonat-monohydrat (**9**)

Tabelle 94: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **9**.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{eq}{}^a/U_{iso}{}^b$
Pb1	0,55280(4)	0,44058(3)	0,82021(3)	0,0276(1)
Pb2	0,57682(4)	-0,00596(3)	0,79891(3)	0,0279(1)
S1	0,2589(3)	0,3207(2)	0,95742(18)	0,0265(5)
O1	0,2464(8)	0,2364(7)	1,0696(6)	0,0315(17)
O2	0,4029(7)	0,2504(7)	0,8735(6)	0,0303(17)
O3	0,2564(8)	0,4664(7)	0,9835(7)	0,0355(19)
C1	0,0950(12)	0,3311(11)	0,8679(9)	0,037(3)
H1A	−0,00480	0,38910	0,91240	0,0560
H1B	0,09000	0,23410	0,85560	0,0560
H1C	0,10780	0,37590	0,78550	0,0560
S2	0,7568(3)	0,1607(2)	0,57567(18)	0,0277(6)
O4	0,6220(8)	0,2458(7)	0,6588(6)	0,0328(19)
O5	0,7444(10)	0,2090(9)	0,4449(6)	0,044(2)
O6	0,7697(10)	0,0089(8)	0,5924(8)	0,045(2)
C2	0,9323(12)	0,1787(11)	0,6288(9)	0,036(3)
H2A	1,02540	0,11730	0,57910	0,0550
H2B	0,94110	0,14970	0,71810	0,0550
H2C	0,92940	0,27920	0,61900	0,0550
S3	0,2873(3)	0,8291(2)	0,94828(18)	0,0265(5)
O7	0,2342(8)	0,8227(8)	1,0806(6)	0,0344(19)
O8	0,4066(8)	0,6947(7)	0,9050(6)	0,0335(17)
O9	0,3480(9)	0,9515(7)	0,9244(6)	0,0373(19)
C3	0,1204(13)	0,8575(12)	0,8580(9)	0,040(3)
H3A	0,08100	0,77470	0,86780	0,0590
H3B	0,15140	0,86960	0,76880	0,0590
H3C	0,03520	0,94440	0,88660	0,0590
S4	0,7362(3)	0,6586(2)	0,60629(18)	0,0273(5)

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
O10	0,7451(9)	0,6678(8)	0,4676(6)	0,035(2)
O11	0,6108(8)	0,7789(7)	0,6647(6)	0,0339(17)
O12	0,7214(9)	0,5203(7)	0,6504(6)	0,0377(19)
C4	0,9219(11)	0,6602(10)	0,6537(8)	0,033(3)
H4A	0,91880	0,66300	0,74620	0,0500
H4B	0,94520	0,74530	0,61760	0,0500
H4C	1,00620	0,57330	0,62410	0,0500
O13	0,3424(9)	0,5238(8)	0,6746(6)	0,039(2)
H1	0,365(16)	0,592(9)	0,638(8)	0,0470
H2	0,333(16)	0,474(10)	0,615(7)	0,0470
O14	0,3641(10)	0,0635(8)	0,6496(7)	0,0405(19)
H3	0,377(16)	0,001(8)	0,596(7)	0,0480
H4	0,346(16)	0,140(6)	0,607(8)	0,0480

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 95: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **9**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pb1	0,0329(2)	0,0264(2)	0,0235(2)	−0,0007(1)	−0,0001(1)	−0,0096(1)
Pb2	0,0319(2)	0,0271(2)	0,0244(2)	−0,0002(1)	0,0011(1)	−0,0097(1)
S1	0,0303(10)	0,0252(9)	0,0234(8)	0,0007(7)	0,0004(7)	−0,0083(8)
O1	0,029(3)	0,036(3)	0,030(3)	0,000(2)	0,009(2)	−0,013(3)
O2	0,029(3)	0,036(3)	0,027(3)	−0,004(2)	0,006(2)	−0,013(3)
O3	0,038(3)	0,023(3)	0,043(4)	−0,004(2)	−0,001(3)	−0,006(3)
C1	0,035(5)	0,042(5)	0,032(4)	0,000(4)	−0,003(4)	−0,009(4)
S2	0,0329(10)	0,0290(10)	0,0225(9)	−0,0036(7)	0,0026(7)	−0,0121(8)
O4	0,041(4)	0,031(3)	0,027(3)	−0,004(2)	0,004(3)	−0,013(3)
O5	0,053(4)	0,055(4)	0,020(3)	−0,001(3)	0,000(3)	−0,014(4)
O6	0,049(4)	0,031(3)	0,059(5)	−0,004(3)	0,010(3)	−0,021(3)
C2	0,040(5)	0,041(5)	0,029(4)	0,000(4)	−0,003(4)	−0,014(4)
S3	0,0306(10)	0,0270(9)	0,0222(8)	0,0006(7)	0,0008(7)	−0,0103(8)
O7	0,035(3)	0,046(4)	0,023(3)	0,006(3)	−0,001(2)	−0,015(3)
O8	0,034(3)	0,031(3)	0,035(3)	−0,008(2)	0,004(3)	−0,010(3)
O9	0,044(4)	0,031(3)	0,039(3)	0,002(3)	0,008(3)	−0,017(3)
C3	0,040(5)	0,051(6)	0,028(4)	0,002(4)	−0,004(4)	−0,014(4)
S4	0,0316(10)	0,0267(9)	0,0239(9)	−0,0001(7)	0,0022(7)	−0,0106(8)
O10	0,040(4)	0,042(4)	0,026(3)	0,004(3)	−0,005(3)	−0,016(3)
O11	0,029(3)	0,034(3)	0,038(3)	−0,008(3)	0,003(3)	−0,009(3)
O12	0,048(4)	0,029(3)	0,039(3)	0,002(3)	0,005(3)	−0,018(3)
C4	0,035(4)	0,039(5)	0,025(4)	0,009(3)	−0,007(3)	−0,012(4)
O13	0,047(4)	0,036(4)	0,032(3)	−0,001(3)	−0,002(3)	−0,011(3)
O14	0,047(4)	0,036(3)	0,035(3)	−0,002(3)	−0,008(3)	−0,007(3)

9.11 Anhang zu Antimon(III)-methansulfonat (**10**)

Tabelle 96: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **10**.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{eq}{}^a/U_{iso}{}^b$
Sb1	0,09099(2)	0,14815(1)	0,40933(2)	0,0073(1)
S1	−0,07947(10)	0,15111(5)	0,04242(9)	0,0097(2)
O1	0,0708(3)	0,11183(14)	0,1713(2)	0,0110(6)
O2	−0,0180(3)	0,19002(14)	−0,0793(3)	0,0170(7)
O3	−0,1687(3)	0,20358(14)	0,1248(3)	0,0172(7)
C1	−0,2063(4)	0,0661(2)	−0,0478(4)	0,0141(9)
H1A	−0,304(3)	0,0863(5)	−0,130(3)	0,0210
H1B	−0,242(3)	0,0362(11)	0,0325(18)	0,0210
H1C	−0,1432(17)	0,0291(11)	−0,095(3)	0,0210
S2	0,28391(9)	−0,01845(5)	0,59304(9)	0,0087(2)
O4	0,2532(3)	0,04764(13)	0,4594(3)	0,0115(6)
O5	0,1349(3)	−0,02502(14)	0,6481(3)	0,0130(6)
O6	0,4387(3)	−0,00105(14)	0,7172(3)	0,0159(7)
C2	0,3056(4)	−0,1109(2)	0,4908(4)	0,0149(9)
H2A	0,325(3)	−0,1559(11)	0,5621(18)	0,0220
H2B	0,396(3)	−0,1055(6)	0,449(3)	0,0220
H2C	0,208(3)	−0,1203(8)	0,407(3)	0,0220
S3	0,35235(9)	0,28990(5)	0,32959(9)	0,0084(2)
O7	0,3072(3)	0,20815(13)	0,3989(3)	0,0110(6)
O8	0,5031(3)	0,27758(14)	0,2846(3)	0,0132(6)
O9	0,2058(3)	0,31932(14)	0,2013(3)	0,0128(6)
C3	0,3934(4)	0,3609(2)	0,4908(4)	0,0127(9)
H3A	0,421(3)	0,4135(13)	0,4567(11)	0,0190
H3B	0,484(3)	0,3413(8)	0,576(2)	0,0190
H3C	0,297(2)	0,3660(11)	0,526(2)	0,0190

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 97: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **10**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sb1	0,0074(1)	0,0069(1)	0,0079(1)	0,0001(1)	0,0026(1)	−0,0002(1)
S1	0,0111(4)	0,0086(3)	0,0086(3)	0,0002(3)	0,0018(3)	−0,0008(3)
O1	0,0092(10)	0,0135(11)	0,0093(10)	−0,0001(9)	0,0014(8)	0,0010(9)
O2	0,0222(13)	0,0162(12)	0,0120(11)	0,0033(9)	0,004(1)	−0,005(1)
O3	0,0196(12)	0,0148(12)	0,0157(11)	−0,0040(9)	0,003(1)	0,006(1)
C1	0,0145(16)	0,0129(16)	0,0135(16)	−0,004(1)	0,002(1)	−0,004(1)
S2	0,0088(4)	0,0073(3)	0,0096(4)	0,0009(3)	0,0020(3)	0,0000(3)
O4	0,0132(11)	0,0094(10)	0,0137(11)	0,0033(9)	0,0069(9)	0,0020(9)
O5	0,0131(11)	0,0132(11)	0,0141(11)	0,0013(9)	0,0064(9)	−0,0011(9)
O6	0,0108(11)	0,0180(12)	0,0151(11)	−0,0014(9)	−0,0019(9)	−0,0006(9)
C2	0,0170(16)	0,0101(15)	0,0182(16)	−0,000(1)	0,006(1)	0,002(1)
S3	0,0091(4)	0,0080(3)	0,0080(3)	0,0004(3)	0,0026(3)	−0,0011(3)
O7	0,0110(11)	0,0083(10)	0,0133(11)	0,0018(8)	0,0029(9)	−0,0016(8)
O8	0,0119(11)	0,0148(11)	0,0144(11)	−0,0009(9)	0,0062(9)	−0,0023(9)
O9	0,0128(11)	0,0143(11)	0,0102(11)	0,0020(9)	0,0016(9)	0,0002(9)
C3	0,0148(16)	0,0112(15)	0,0135(15)	−0,003(1)	0,007(1)	−0,001(1)

9.12 Anhang zu Mangan(II)-methansulfonat-dihydrat (**11**)

Tabelle 98: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **11**.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{eq}{}^a/U_{iso}{}^b$
Mn1	0,0000	0,5000	0,5000	0,0258(3)
S1	0,92030(12)	0,18158(9)	0,72635(7)	0,0261(3)
O1	0,7985(4)	0,2946(3)	0,5954(2)	0,0402(6)
O2	0,8676(4)	−0,0765(3)	0,7744(2)	0,0483(7)
O3	1,2074(4)	0,2384(4)	0,6830(3)	0,0504(7)
C1	0,7756(8)	0,2996(6)	0,9004(4)	0,0555(10)
H1A	0,835(5)	0,467(6)	0,8796(15)	0,0830
H1B	0,831(5)	0,209(4)	0,995(3)	0,0830
H1C	0,581(6)	0,288(5)	0,923(2)	0,0830
O4	0,4502(5)	0,7321(4)	0,6754(2)	0,0445(7)
H2	0,590(8)	0,801(7)	0,689(5)	0,059(11)
H3	0,327(11)	0,846(10)	0,690(6)	0,087(14)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 99: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **11**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0,0260(6)	0,0241(5)	0,0284(6)	−0,0047(3)	−0,0101(3)	0,0022(3)
S1	0,0248(6)	0,0225(6)	0,0292(6)	−0,0024(3)	−0,0067(3)	0,0019(3)
O1	0,0332(12)	0,0453(10)	0,0421(10)	−0,0028(8)	−0,0154(8)	0,0084(8)
O2	0,0655(16)	0,0247(10)	0,0569(12)	−0,0047(8)	−0,023(1)	−0,0012(8)
O3	0,0256(12)	0,0621(12)	0,0532(12)	0,0135(9)	−0,0128(9)	−0,0032(8)
C1	0,077(2)	0,0505(17)	0,0404(14)	−0,018(1)	−0,012(2)	0,018(2)
O4	0,0553(15)	0,0393(11)	0,0525(11)	−0,0242(9)	−0,027(1)	0,018(1)

9.13 Anhang zu Eisen(II)-methansulfonat-tetrahydrat (**12**)

Tabelle 100: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **12**.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
Fe1	0,5000	0,5000	0,5000	0,0107(2)
S1	0,76070(8)	0,49872(5)	0,17879(9)	0,0117(2)
O1	0,7042(2)	0,52875(19)	0,3543(2)	0,0157(5)
O2	0,6562(2)	0,39559(17)	0,0632(2)	0,0159(5)
O3	0,7733(2)	0,61973(17)	0,0690(2)	0,0149(5)
C1	0,9701(3)	0,4335(3)	0,2509(4)	0,0198(8)
H1A	1,01250	0,40860	0,13800	0,0300
H1B	0,96830	0,35430	0,33060	0,0300
H1C	1,04650	0,50110	0,32440	0,0300
O4	0,3965(2)	0,34043(18)	0,3184(3)	0,0148(5)
H2	0,337(4)	0,280(4)	0,350(4)	0,022(8)
H3	0,356(4)	0,356(4)	0,203(5)	0,031(9)
O5	0,3388(2)	0,63483(19)	0,3174(3)	0,0150(5)
H4	0,348(4)	0,715(4)	0,351(4)	0,021(8)
H5	0,351(4)	0,634(4)	0,210(4)	0,027(9)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 101: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **12**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0,0110(3)	0,0122(4)	0,0098(3)	0,0000(2)	0,0043(2)	0,0001(2)
S1	0,0116(4)	0,0147(4)	0,0099(4)	0,0002(2)	0,0047(3)	0,0001(2)
O1	0,0161(9)	0,0211(9)	0,0119(9)	−0,0023(7)	0,0076(7)	−0,0021(8)
O2	0,0187(9)	0,0159(9)	0,0130(8)	−0,0021(7)	0,0034(7)	−0,0035(7)
O3	0,0179(9)	0,0144(9)	0,0138(8)	0,0011(7)	0,0063(7)	−0,0007(7)
C1	0,0150(12)	0,0270(15)	0,0186(12)	0,004(1)	0,0065(10)	0,006(1)
O4	0,0187(9)	0,0146(9)	0,0117(9)	−0,0008(7)	0,0046(7)	−0,0041(8)
O5	0,0181(9)	0,0149(10)	0,0119(9)	−0,0005(7)	0,0033(7)	0,0008(7)

9.14 Anhang zu Nickel(II)-methansulfonat-nonahydrat (**13**)

Tabelle 102: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **13**.

Atom	*x*	*y*	*z*	$U_{eq}{}^a/U_{iso}{}^b$
Ni1	1,00000	1,00000	0,00000	0,0053(4)
S1	0,33333	0,66667	1,08036(9)	0,0063(4)
O1	0,37244(17)	0,53099(17)	1,11801(14)	0,0109(5)
C1	0,33333	0,66667	0,9319(4)	0,0130(11)
H1A	0,3073	0,7562	0,9040	0,0190
H1B	0,2438	0,5512	0,9040	0,0190
H1C	0,4488	0,6927	0,9040	0,0190
O2	0,9553(2)	0,7903 (18)	0,09817(16)	0,0113(5)
H2	1,021(4)	0,746(4)	0,104(3)	0,034(8)
H3	0,883(4)	0,756(4)	0,148(3)	0,040(11)
O3	0,00000	0,3186(2)	0,25000	0,0089(6)
H4	0,053(4)	0,400(4)	0,208(2)	0,020(8)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 103: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **13**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni1	0,0018(4)	0,0018(4)	0,0123(9)	0,0000	0,0000	0,0009(2)
S1	0,0023(4)	0,0023(4)	0,0144(11)	0,0000	0,0000	0,0011(2)
O1	0,0087(8)	0,0068(7)	0,0188(12)	−0,0002(6)	−0,0037(6)	0,0051(6)
C1	0,0108(13)	0,0108(13)	0,017 (4)	0,0000	0,0000	0,0054(7)
O2	0,0088(8)	0,0099(7)	0,0190(14)	0,0065(6)	0,0054(6)	0,0074(6)
O3	0,0085(11)	0,0059(8)	0,0131(18)	0,0024(5)	0,0047(9)	0,0043(5)

9.15 Anhang zu Palladium(II)-methansulfonat-tetrahydrat (**14**)

Tabelle 104: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **14**.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
Pd1	0,00000	0,00000	0,00000	0,0106(2)
S1	0,28463(10)	0,52679(13)	0,06560(14)	0,0118(3)
O1	0,2655(3)	0,3945(4)	−0,0822(4)	0,0158(9)
O2	0,3244(3)	0,6994(4)	0,0036(4)	0,0165(9)
O3	0,1661(3)	0,5354(4)	0,1438(4)	0,0186(9)
C1	0,4231(4)	0,4499(6)	0,2380(6)	0,0186(12)
H1A	0,44420	0,53640	0,33390	0,0280
H1B	0,50180	0,43220	0,18880	0,0280
H1C	0,39850	0,33920	0,28530	0,0280
O4	−0,2051(3)	0,0038(4)	−0,0746(4)	0,0141(9)
H2	−0,232(5)	−0,020(7)	−0,183(4)	0,015(13)
H3	−0,240(6)	0,097(5)	−0,052(8)	0,026(15)
O5	0,0161(3)	0,2171(4)	−0,1470(4)	0,0154(9)
H4	0,096(3)	0,244(8)	−0,104(7)	0,029(16)
H5	−0,039(6)	0,294(7)	−0,133(9)	0,042(19)

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 105: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **14**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0,0110(3)	0,0084(3)	0,0132(3)	−0,0003(2)	0,0044(2)	0,0009(2)
S1	0,0109(5)	0,0099(4)	0,0159(5)	0,0022(4)	0,0058(4)	0,0006(4)
O1	0,0176(15)	0,0124(14)	0,0183(16)	0,000(1)	0,0061(12)	0,0001(12)
O2	0,0186(15)	0,0108(14)	0,0237(16)	0,003(1)	0,0122(13)	0,0002(11)
O3	0,0176(16)	0,0178(15)	0,0236(16)	0,004(1)	0,0113(13)	0,0047(12)
C1	0,016(2)	0,020(2)	0,019(2)	0,005(2)	0,0027(17)	0,0008(17)
O4	0,0153(14)	0,0122(15)	0,0160(16)	−0,001(1)	0,0062(12)	0,0013(11)
O5	0,0117(16)	0,0144(15)	0,0209(16)	0,002(1)	0,0055(12)	0,0011(12)

9.16 Anhang zu Tetraamminpalladium(II)-methansulfonat (**15**)

Tabelle 106: Atomortskoordinaten und isotrope oder äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å^2] von **15**.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}[a]/U_{iso}[b]
Pd1	0,0000	0,0000	0,0000	0,01144(12)
S1	0,28421(7)	−0,49502(7)	0,05855(9)	0,01537(17)
O1	0,1664(2)	0,4653(3)	0,1256(3)	0,0274(4)
O2	0,3081(2)	0,3490(3)	−0,0513(3)	0,0232(4)
O3	0,2772(2)	0,2772(2)	−0,0358(3)	0,0248(4)
C1	0,4268(3)	0,5080(4)	0,2445(4)	0,0263(7)
H1A	0,5065	0,5276	0,2049	0,039
H1B	0,4363	0,3999	0,3105	0,039
H1C	0,4154	0,6037	0,3196	0,039
N1	−0,0106(2)	0,2031(3)	−0,1742(3)	0,0172(4)
H2	0,0008	0,3045	−0,1149	0,026
H3	−0,0913	0,2025	−0,2541	0,026
H4	0,0541	0,1908	−0,2299	0,026
N2	−0,2062(2)	−0,0145(3)	−0,0665(3)	0,0171(5)
H5	−0,2397	0,0869	−0,0400	0,026
H6	−0,2312	−0,1014	−0,0057	0,026
H7	−0,2377	−0,0352	−0,1829	0,026

[a] Äquivalente isotrope *U*-Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.
[b] Betreffend Wasserstoff-Atome.

Tabelle 107: Atomauslenkungsparameter [Å^2] von **15**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0,0132(2)	0,0112(2)	0,0105(2)	−0,0005(1)	0,0043(1)	−0,0002(1)
S1	0,0156(3)	0,0150(3)	0,0159(3)	−0,0001(2)	0,0049(3)	−0,0004(2)
O1	0,0203(10)	0,0317(10)	0,0337(12)	−0,0008(9)	0,0132(9)	−0,0017(9)
O2	0,0308(10)	0,0182(9)	0,0232(9)	−0,0033(7)	0,0119(8)	−0,0016(8)
O3	0,0318(10)	0,0172(9)	0,0229(9)	−0,0033(8)	0,0034(8)	0,0011(8)
C1	0,0209(15)	0,0351(17)	0,0203(15)	0,002(1)	0,001(1)	−0,001(1)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0,0202(10)	0,0162(9)	0,0158(10)	0,0044(8)	0,0057(8)	0,0001(8)
N2	0,0177(12)	0,0181(10)	0,0161(11)	0,0005(7)	0,0054(9)	0,0000(7)

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung, die stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie den mir gewährten Freiraum bei der Ausgestaltung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich dafür, das Korreferat ohne zu zögern übernommen zu haben.

Herzlichen Dank an Frau Eleonore Hammes für die Aufnahme unzähliger Schwingungsspektren, Geduld und Zuversicht bei der Auswahl meiner Züchtungsversuche sowie nicht zuletzt den musikalischen Austausch.

Frau Katarzyna Skierkowska danke ich für zahlreiche thermische Untersuchungen, ausführliche Hilfe und unterhaltsame Laborpraktika.

Herrn Peter Roloff danke ich für meine Laborausstattung, viele Elementaranalysen, rege Diskussionen und die ganzen schnippischen Kommentare, die meinen Arbeitsalltag auf amüsante Weise bereichert haben.

Ich danke Herrn Dr. Guido Reiß für die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten und viele fachliche Hilfestellungen.

Frau Athina Stefanidou, Herrn Dieter Dethmann und Herrn Dr. Wolfgang Poll danke ich für ihre zuvorkommende fachliche Hilfe während meiner ganzen Arbeit.

Ich danke Marion Flatken für die gute Zusammenarbeit – es hat mir ebenfalls viel Freude bereitet!

Vielen Dank an Julia Volk und Sascha Schloots für diverse Pulvermessungen, die sie immer irgendwie dazwischen geschoben haben.

Meinem hochgeschätzten Bürokollegen Herrn Martin van Megen danke ich ausdrücklich für die äußerst gründliche Korrektur meiner Arbeit(en) und viele lustige Stunden in den letzten Jahren. Ebenso danke ich Bernd Bredenhagen, Artem Davydov, Melanie Seidemann und Vivian Verheyen für das Vergnügen, mit ihnen ein Büro teilen zu dürfen.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei allen anderen Kollegen der AC2 für eine schöne Zeit inner- und außerhalb der Universität.

Meinen Eltern und meiner Schwester danke ich für ihre allgegenwärtige Unterstützung zu jeder Zeit. Ihr habt den Grundstein für alles gelegt.

Mini, mein größter und innigster Dank gilt Dir. Auf zu neuen Abenteuern!