

Polyiodide komplexer Übergangsmetalle

Mit einem Anhang über Ga(I)- und Ga(II)-Kronenether-Komplexe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Christoph Fiolka

aus Köln

Köln 2010

Vorsitzender: Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer

Berichterstatter: Prof. Dr. Axel Klein

Tag der mündlichen Prüfung: 18.11.2010

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Januar 2009 bis September 2010 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Für meine verstorbene Mutter, meinen Vater und meine Schwester

“So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären,
wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat.”

Johann Wolfgang von Goethe

1. Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war zum einen die Darstellung neuer Polyiodid-Anionen komplexer Kronenether-Übergangsmetalle, wobei insbesondere Augenmerk auf Iod-reiche Verbindungen gelegt wurde, da bislang diese Polyiodid-Anionen in der Literatur selten beschrieben wurden.

Es konnten neue Triiodid-, Pentaiodid-, Dodecaiodid und Heptaiodid-Anionen, wie z. B. in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(12\text{K}4)_5](\text{I}_5)_2$, $[\text{Mn}(\text{B}12\text{K}4)_2]_2(\text{I}_5)_3(\text{I}_5)$, $[\text{Mn}(\text{B}15\text{K}5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_{12}$ und $[\text{Co}(\text{B}15\text{K}5)(\text{NCCH}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{B}15\text{K}5)](\text{I}_7)_2$ dargestellt werden.

Das strukturell bislang unbekannte planare Octadecaoidid-Anion $[\text{Co}(12\text{K}4)_2]_2\text{I}_{18}$ wird beschrieben.

Die besonders Iod-reichen Verbindungen $[(\text{H}_5\text{O}_2)(12\text{K}4)]_4\text{I}_{26}$, $[\text{M}(12\text{K}4)_2]\text{I}_{16}$ mit $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Ni^{2+} und $[\text{Na}(15\text{K}5)]_2\text{I}_{16}$ konnten strukturell charakterisiert werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen mit Hilfe der Aufbauregeln für Polyiodid-Anionen nach *Tebbe* beschrieben werden können.

Eine weitere Motivation war die Synthese von Metalliodid-Iod-Strukturen, welche mit der Darstellung von $[(\text{B}15\text{K}5)\text{Bi}_3(\text{I}_2)]$ erfolgreich war. Überraschenderweise wurde mit $[(\text{K}(\text{Db}18\text{K}6))_3\text{I}][\text{Pd}_2\text{I}_6]$ eine Verbindung erhalten, in der ein Iodid-Anion als Templat für das komplexe Kronenether-Kation $[(\text{K}(\text{Db}18\text{K}6))_3\text{I}]^+$ dient. Diese Kationen liegen in der Kristallstruktur als hexagonal gepackte Helices vor.

Ebenfalls war die erstmalige Synthese von Gallium(I)-Kronenether-Komplexen eine Aufgabenstellung dieser Arbeit. Mit den Ga(I)-Kronenether-Komplexen $\text{Ga}(12\text{K}4)[\text{GaCl}_4]$ und $[\text{Ga}(\text{Db}18\text{K}6)][\text{GaCl}_4]$ konnte dieses Ziel erreicht werden. Mit dem Komplex $[\text{Ga}_2\text{Cl}_2(\text{Krypt-2,2,2})][\text{Ga}_2\text{Cl}_6]$ konnte eine Gallium(II)-Verbindung erhalten werden, in der das bislang unbekannte komplexe Kation $[\text{Ga}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ vorliegt.

2. Abstract

The major goal of this doctoral thesis was the structural characterisation of new polyiodide anions with emphasis on highly iodine-rich compounds.

New triiodide, pentaiodide, dodecaiodide and heptaiodide anions, as the compounds $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(12\text{c}4)_5](\text{I}_5)_2$, $[\text{Mn}(\text{b}12\text{c}4)_2]_2(\text{I}_5)_3(\text{I}_5)$ and $[\text{Mn}(\text{b}15\text{c}5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_{12}$ could be obtained.

The compound $[\text{Co}(12\text{c}4)_2]_2\text{I}_{18}$ exhibits a new structural motif for the octadecaiodide anion.

The especially iodine-rich compounds $[(\text{H}_5\text{O}_2)(12\text{c}4)]_4\text{I}_{26}$, $[\text{M}(12\text{c}4)_2]\text{I}_{16}$ with $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Ni^{2+} and $[\text{Na}(15\text{c}5)]_2\text{I}_{16}$ were obtained. All polyiodide anions obey *Tebbes* principal building scheme.

Another subject was the synthesis of metal-iodide-iodine-structures; one compound of this type could be obtained, $[(\text{b}15\text{c}5)\text{BiI}_3(\text{I}_2)]$. In the case of $[(\text{K}(\text{db}18\text{c}6))_3\text{I}][\text{Pd}_2\text{I}_6]$ the anticipated metal-iodide-iodine-structure could not be observed, but the extraordinary and elusive iodide templated cation $[(\text{K}(\text{db}18\text{c}6))_3\text{I}]^+$ was first detected. In the crystal structure the cations forms hexagonally staggered helices.

Another aim of this work was the first-time synthesis of gallium(I) crown compounds. Indeed, $[\text{Ga}(12\text{c}4)][\text{GaCl}_4]$ and $[\text{Ga}(\text{db}18\text{c}6)][\text{GaCl}_4]$ are described for the first time. The hitherto unknown $[\text{Ga}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ -cation was also obtained.

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzfassung	7
2. Abstract	8
3. Einleitung^[1]	14
3.1. Polyiodid-Anionen	16
3.2. Metalliodide als Bausteine in Polyiodid-Anionen	22
3.3. Komplexe Kronenether-Kationen	25
4. Zielsetzung	28
5. Ergebnisse und Diskussion	29
5.1. Polyiodid-Anionen	29
5.1.1. Triiodid-Anionen	29
5.1.2. Octadecaiodid-Anion	30
5.1.3. Pentaiodid-Anionen	31
5.1.4. Dodecaiodid-Anion	33
5.1.5. Hexacosaiodid-Anion	33
5.1.6. Heptaiodid-Anion	35
5.1.7. Hexadecaiodid-Anionen	36
5.2. Metalliodide	37
5.2.1. Metalliodid-Iod-Struktur	37
5.2.2. Halogenopalladate	38
5.3. Kronenetherkomplexe	40
6. Ausblick	42

7. Synthese und Analytik	44
7.1. [(Li(12K4)) ₂ PdCl ₄] (1)	46
7.1.1. Synthese	46
7.1.2. Beschreibung der Kristallstruktur	46
7.2. [(Na(15K5)) ₂ PdCl ₄] (2)	50
7.2.1. Synthese	50
7.2.2. Beschreibung der Kristallstruktur	50
7.3. [(K(Db18K6)(DMF)) ₂ PdCl ₄] (3)	54
7.3.1. Synthese	54
7.3.2. Beschreibung der Kristallstruktur	54
7.4. [Li(12K4) ₂] ₂ [Pd ₂ I ₆] (4)	58
7.4.1. Synthese	58
7.4.2. Beschreibung der Kristallstruktur	58
7.5. [Na ₂ (B15K5) ₃ (H ₂ O)][Pd ₂ I ₆] (5)	63
7.5.1. Synthese	63
7.5.2. Beschreibung der Kristallstruktur	63
7.6. [(K(Db18K6)) ₃ (DMF) ₂ I][Pd ₂ I ₆] (6)	68
7.6.1. Synthese	68
7.6.2. Beschreibung der Kristallstruktur	68
7.7. [Rb(Db24K8)(DMSO)] ₂ [Pd ₂ I ₆] (7)	74
7.7.1. Synthese	74
7.7.2. Beschreibung der Kristallstruktur	74
7.8. [(B15K5)BiI ₃ (I ₂)] (8)	79
7.8.1. Synthese	79
7.8.2. Beschreibung der Kristallstruktur	79
7.9. [ZnI(H ₂ O) ₄ (18K6)]I ₃ (9)	84
7.9.1. Synthese	84
7.9.2. Beschreibung der Kristallstruktur	84
7.10. [M(12K4) ₂](12K4)(I ₃) ₂ mit M = Mn (10Mn), Co (10Co)	89
7.10.1. Synthese	89
7.10.2. Beschreibung der Kristallstruktur	89
7.11. [Co(12K4) ₂] ₂ I ₁₈ (11)	94
7.11.1. Synthese	94

7.11.2. Beschreibung der Kristallstruktur	94
7.12. $[M(12K4)_2](I_5)_2$ mit $M = Mn^{2+}$ (12Mn), Ni^{2+} (12Ni)	101
7.12.1. Synthese	101
7.12.2. Beschreibung der Kristallstruktur	101
7.13. $[Cu(H_2O)_6(12K4)_5](I_5)_2$ (13)	107
7.13.1. Synthese	107
7.13.2. Beschreibung der Kristallstruktur	107
7.14. $[Mn(B12K4)_2]_2(I_5)_3(I_5)$ (14)	113
7.14.1. Synthese	113
7.14.2. Beschreibung der Kristallstruktur	113
7.15. $[Co(B12K4)_2](I_5)_2$ (15)	119
7.15.1. Synthese	119
7.15.2. Beschreibung der Kristallstruktur	119
7.16. $[Pb(15K5)_2]I_5$ (16)	124
7.16.1. Synthese	124
7.16.2. Beschreibung der Kristallstruktur	124
7.17. $[Mn(B15K5)_2(H_2O)_2]I_{12}$ (17)	129
7.17.1. Synthese	129
7.17.2. Beschreibung der Kristallstruktur	129
7.18. $[(H_5O_2)(12K4)]_4I_{26}$ (18)	134
7.18.1. Synthese	134
7.18.2. Beschreibung der Kristallstruktur	134
7.19. $[Co(B15K5)(NCCH_3)(H_2O)(B15K5)](I_7)_2$ (19)	141
7.19.1. Synthese	141
7.19.2. Beschreibung der Kristallstruktur	141
7.20. $[M(12K4)_2]I_{16}$ mit $M = Mn^{2+}$ (20Mn), Fe^{2+} (20Fe), Co^{2+} (20Co)	148
7.20.1. Synthese	148
7.20.2. Beschreibung der Kristallstruktur	148
7.21. $[Na(15K5)]_2I_{16}$ (21)	155
7.21.1. Synthese	155
7.21.2. Beschreibung der Kristallstruktur	155

A. Ga(I)- und Ga(II)- Kronenether-Komplexe	161
A.1. Einleitung	161
A.2. Zielsetzung	165
A.3. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	165
A.4. Ausblick	167
A.5. Synthese und Analytik	168
A.5.1. Synthese von Ga[GaCl ₄] (22) nach <i>Kleinberg</i> ^[2]	168
A.5.2. [Ga(12K4)][GaCl ₄] (23)	170
A.5.3. [Ga(Db18K6)][GaCl ₄] (24)	176
A.5.4. [GaCl ₂ (Krypt-2,2,2)][Ga ₂ Cl ₆] (25)	184
A.5.5. [Ga(Toluol)] ₂ [Ga ₂ (OTf) ₆] (26)	190
B. Anhang Methoden^[1]	196
B.1. Röntgenstrukturanalyse	196
B.1.1. Der Kristall	196
B.1.2. Röntgenbeugung	199
B.1.3. Strukturfaktor und Strukturlösung	201
B.1.4. Image Plate Diffraction System (IPDS)	203
B.2. Infrarot-Spektroskopie	204
B.3. Elementaranalyse	206
C. Anhang Daten	207
C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen	207
C.2. NMR-Spektren	300
D. Anhang	302
D.1. Verwendete Computerprogramme	302
D.2. Verwendete Geräte	303
Abkürzungsverzeichnis	304
Abbildungsverzeichnis	305
Tabellenverzeichnis	310

Literaturverzeichnis

316

3. Einleitung^[1]

Die Chemie des Iods und der Polyiodid-Anionen sowie deren Anwendung hat bereits sehr früh die Aufmerksamkeit der Forscher erregt. Nachdem Iod 1811 von *Courtois* entdeckt und später von *Gay-Lussac* und *Davy* als Element erkannt wurde, begründeten *Pelletier* und *Caventou* nur acht Jahre später die Polyiodidchemie mit der Entdeckung des Strychnintriiodids.^{[3][4][5]} Kurze Zeit später fand eine Lösung aus Kaliumiodid und Iod als Heilmittel gegen den Kropf Anwendung. Ein Mangel an Iod führt dazu, dass das Schilddrüsenhormon Thyroxin **1** nicht vom Körper synthetisiert werden kann (Abb. 3.1).^[6] Die gleiche Lösung wurde nachher auch als Antidot gegen eine Strychninvergiftung verwendet.^[7]

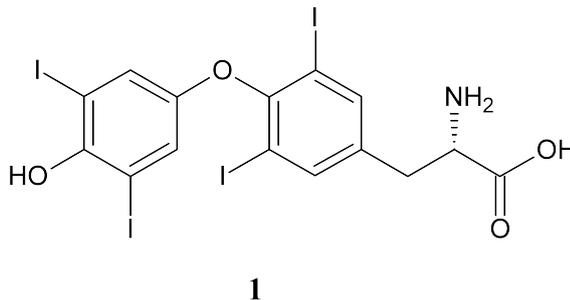


Abb. 3.1.: Das Schilddrüsenhormon Thyroxin

Ebenso weckte die Beobachtung, dass sich Iod in Wasser schlecht, aber in einer wässrigen Kaliumiodidlösung sehr gut löst, das Interesse der Chemiker. Dies führte frühzeitig zu der Annahme, dass die erhöhte Löslichkeit eine Folge der Bildung von Triiodid-Ionen sei (Gl. 3.1). Jedoch lehnten viele Forscher diese Erklärung zunächst ab.^[8]



Die ersten systematischen Untersuchungen wurden 1839 von *Jørgensen* durchgeführt.^[7] Die erste komplette Strukturlösung eines Polyiodids $(\text{NH}_4)_3\text{I}_3$ gelang *Mooney* im Jahre

1933.^[9] Bis heute wurde eine große Vielfalt von Polyiodid-Anionen synthetisiert, die von I_3^- bis zu I_{29}^{3-} (in Fc_3I_{29} , Fc = Ferrocen) reichen.^{[8][10][11]} Die gezielte Veränderung der Polyiodid-Anionen wird zum einen durch die Variation der Kationen erreicht. Zum anderen können auch in die Polyiodid-Anionen selber geeignete Bausteine eingefügt werden. Jedoch gibt es bis heute keine systematische Vorgehensweise, um gezielt Iod-reiche Spezies zu erzeugen. Zudem werden Polyiodide instabiler, je mehr Iod sie enthalten, welches die Synthese Iod-reicher Verbindungen zusätzlich erschwert.

Polyiodide werden heute in einer Vielzahl von technischen Anwendungen eingesetzt, unter anderem in der Elektronik, als Batterien, Solarzellen oder Brennstoffzellen.^[8] Großes Interesse haben mit Iod dotierte Polymere erregt, bei denen die Polyiodide via Charge-Transfer gebildet werden. *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shikarakawa* wurden für ihre Arbeit auf diesem Gebiet im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis geehrt.^[12]

In jüngster Zeit konnten unter anderem *Tebbe* und *Pantenburg* zeigen, dass komplexe Kronenether-Kationen nützlich für die Synthese von Polyiodid-Anionen sind. Komplexe Kronenether zeichnen sich durch ihre Variabilität bezüglich ihrer Größe, Symmetrie und Ladung aus. Aufgrund ihres räumlichen Anspruchs, ihrer abgeschirmten Ladung und der geringen Polarisierbarkeit sind sie zur Stabilisierung von Polyiodid-Anionen besonders geeignet.^{[8][13]}

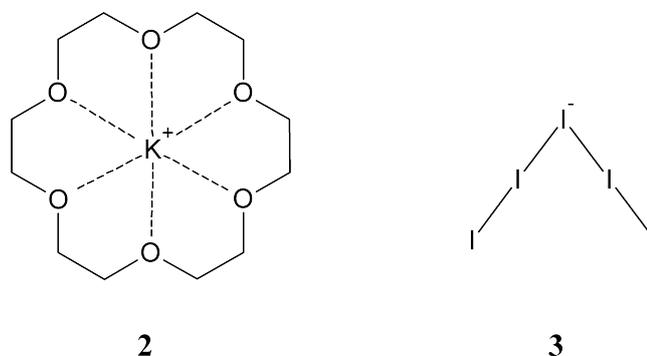


Abb. 3.2.: Das von 18-Krone-6 komplexierte Kalium-Kation und I_5^- als Anion^[14]

Bislang sind vor allem komplexe Kationen der ersten und zweiten Hauptgruppe untersucht worden. Abbildung 3.2 zeigt einen typischen Vertreter dieser Verbindungsklasse, welcher von *Pantenburg et al.* hergestellt wurde. Bei dieser Verbindung wird Kalium von 18-Krone-6 komplexiert (2) und man findet das Penta-iodid-Anion 3. Ebenfalls finden sich viele Beispiele

komplexierter Oxonium-Kationen in der Literatur.^[15]

Auf dem Gebiet der Übergangsmetalle finden sich hingegen weniger Arbeiten. Einige Kobalt-, Nickel-, Palladium- und Platin-Thia-Kronenether sind von *Blake et. al.* synthetisiert worden.^{[16][17]} Daneben finden sich Beispiele von Kupfer-Oxa-Kronenethern in der Literatur.^[15] Die isotypen Verbindungen $[M(H_2O)_2(B15K5)_3]I_5(I_8)_{1/2}$ mit $M = Cu, Mn, Fe$ sowie $[Zn(H_2O)_2(B15K5)_3](I_3)_2$, $[Zn(H_2O)_5(18K6)_2](I_3)_2$ und $[Fe(H_2O)_6(12K4)_6](I_3)_2$ wurden erst kürzlich dargestellt.^{[18][19]} Des Weiteren konnten zwei Iod-Addukte $[M(B18K6)]I_2(I_2)$ mit $M = Cd, Hg$ hergestellt werden.^[20]

Die Darstellung der Einschlussverbindung $[(H_2O_5)(DB24K8)]_2[I_2@Pd_2I_6]$ ist besonders bemerkenswert, da bei dieser Verbindungen $[Pd_2I_6]^{2-}$ -Anionen über Iodmoleküle zu unendlichen Ketten verknüpft werden. Dieses Strukturmotiv wurde bislang nur äußerst selten beschrieben und ist speziell für die $[Pd_2I_6]^{2-}$ -Anionen noch nie beobachtet worden (Abb. 3.3).^[21]

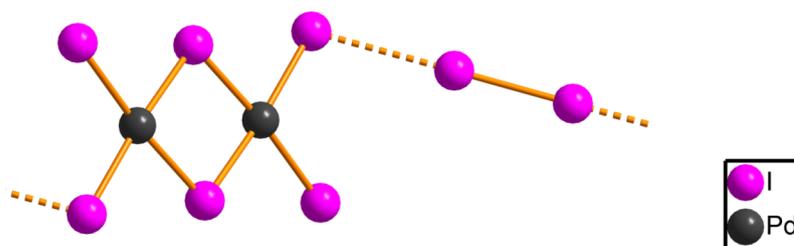


Abb. 3.3.: Unendliche Kette von $[I_2@Pd_2I_6]^{2-}$ -Einheiten

3.1. Polyiodid-Anionen

Polyiodid-Anionen sind hypervalent, da sie die Oktettregel verletzen. Die zwei grundlegenden Bausteine der Polyiodidchemie sind die Lewis-Base Iodid und die Lewis-Säure Iod. Über Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen werden fast alle Polyiodidverbände vom einfachsten Triiodid bis hin zum bisher Iod-reichsten Vertreter I_{29}^{3-} aufgebaut. Es existieren nur wenige Ausnahmen, die nicht auf die beiden fundamentalen Bausteine zurückgeführt werden können. Dies trifft beispielsweise auf das Tetraiodid-Anion in Tl_6PbI_{10} zu, welches nahezu identische Bindungslängen aufweist.^[22]

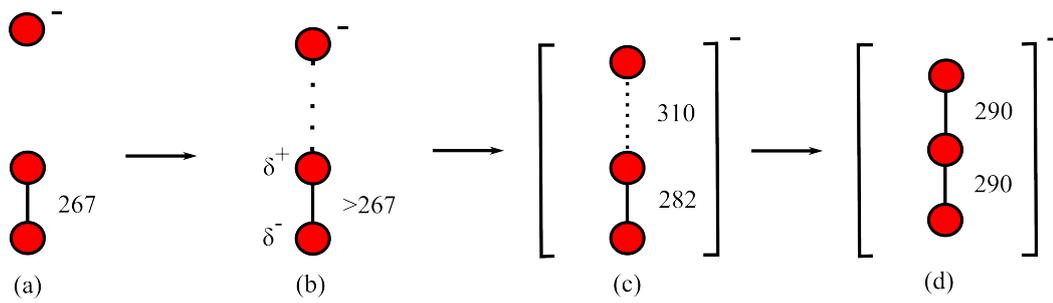


Abb. 3.4.: Die Bildung des Triiodid-Anions: (a) Anlagerung eines Iodid-Anions an ein I_2 -Molekül (b) durch das sich anlagernde I^- , induzierter Dipol, (c) unsymmetrisches Triiodid- (z.B. in NH_4I_3), (d) symmetrisches Triiodid-Anion (z.B. in $AsPh_4I_3$; Bindungslängen in pm)^[23]

Obgleich das Triiodid-Anion das einfachste Polyiodid und das weitaus am häufigsten dargestellte Polyiodid-Anion überhaupt ist, gelang es fast über anderthalb Jahrhunderte nicht, die Bindungsverhältnisse des Triiodid-Anions zufriedenstellend zu erklären. Zuerst wurde die Bildung des Triiodid-Anions als eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen Iodid und einem induzierten Dipol gedeutet (Abb. 3.4 (b)). Jedoch kann dieses Modell die symmetrischen Triiodid-Anionen nicht erklären.

Heutzutage werden zwei Bindungsmodelle vorgeschlagen. Nach dem einen Modell wird ein Elektron in die freien d-Orbitale des Iods angehoben, welches dann zur Bindungsbildung zur Verfügung steht. Das wesentliche Argument gegen dieses Erklärungsmodell ist die sehr hohe Promotionsenergie. Nach dem anderen Modell liegt eine $4e3c$ -Bindung im Triiodid-Ion vor. Dabei entsteht aus der Linearkombination der drei beteiligten Atomorbitale, ein bindendes, ein nicht-bindendes und ein anti-bindendes Molekülorbital. Das bedeutet aber, dass die Bindungsordnung in I_3^- eins ist, wenn man das sogenannte nicht-bindende MO mit Null zählt (Abb. 3.5). Es ist jedoch unstrittig, dass ein gewisser Ionenbindungsanteil zur Stabilisierung der Polyiodid-Anionen beiträgt.^[23]

Triiodid-Anionen können im sowohl symmetrisch (C_{2v} und D_{ih}) als auch asymmetrisch (C_s und C_{iv}) sein. Dabei sind Triiodid-Anionen mit einem großen Kation normalerweise symmetrisch (Abb. 3.4 (d)), während kleine Kationen asymmetrische Anionen erzeugen (Abb. 3.4 (c)). Dennoch ist die Größe des Kations nicht der einzige Faktor, der die Symmetrie der Anionen bedingt. Daneben spielen Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkungen und Packungseffekte eine Rolle.

Bis heute sind 758 Kristallstrukturen mit Triiodid-Anionen in der Cambridge Structural

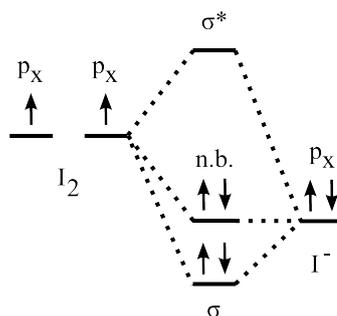


Abb. 3.5.: Vereinfachtes MO-Diagramm des I_3^- -Moleküls^[24]

Database registriert worden, so dass eine solide Grundlage vorliegt, um sichere Aussagen über die Strukturparameter zu treffen. Die Abstände r_1 und r_2 (Abb. 3.6) variieren in einem großen Bereich. Jedoch ist die Summe der beiden Parameter ($r_1 + r_2$) nahezu konstant, wenn die Abweichung $\Delta d = |r_1 + r_2| \leq 10$ pm beträgt. Wenn Δd groß ist, so nimmt auch die Gesamtlänge des Triiodid-Anions zu. Der durchschnittliche Iod-Iod-Abstand $d(I-I)$ beträgt 292 pm.^[15]

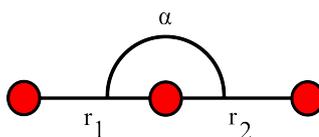


Abb. 3.6.: Winkel und Abstände im Triiodid-Anion

Der Winkel α reicht von 180° für symmetrische bis etwa 170° für gewinkelte Anionen, wobei man bezüglich der Häufigkeit ein Maximum für symmetrische Anionen und ein zweites Maximum für einen Winkel von 178° beobachtet.^[8]

Typischerweise treten Triiodid-Anionen im Festkörper gestapelt oder geschichtet auf. Sie können dabei isoliert vorliegen, aber auch über schwache Kontakte lineare, unendliche Ketten, Zick-Zack-Ketten oder T-förmige Netze aufbauen (Abb. 3.7). Man beobachtet für die schwachen $I_3^- - I_3^-$ -Wechselwirkungen der Triiodide Abstände von ≥ 360 pm. Die bevorzugte Orientierung beträgt für das terminale Iod-Atom 90° oder 180° und für das zentrale Iod-Atom 90° .

Das Triiodid-Anion ist der erste Vertreter der Serie I_{2n+1}^- . Darauf folgt das Pentaiodid-Anion, welches in der Regel ein V/L-förmiges Anion bildet, wobei der Übergang zwischen L- und V-Form fließend ist. Diese Form entsteht durch die Koordination zweier I_2 -Moleküle an ein apikales Iodid, $[(I^-) \cdot 2 I_2]$ bzw. durch die Anlagerung eines Iod-Moleküls

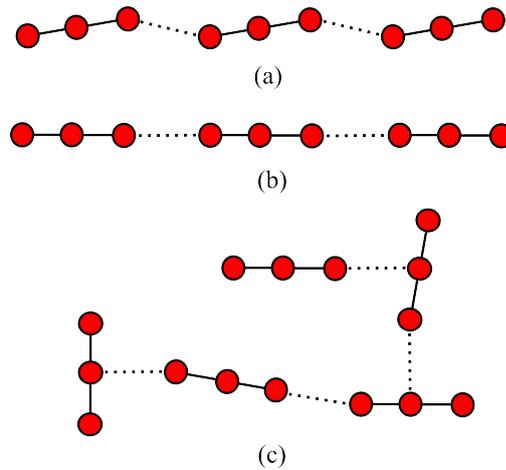


Abb. 3.7.: Vernetzung der Triiodide: (a) Zick-Zack-Kette, (b) lineare Kette und (c) T-förmige Vernetzung

an ein Triiodid, $[(I_3^-) \cdot I_2]$. Daneben wird noch eine lineare Form des Pentaoidid-Anions beobachtet mit der Konfiguration $[(I^-) \cdot 2 I_2]$. Das Pentaoidid-Anion findet sich häufig als Baustein höherer Polyiodid-Anionen wieder. In einem geeignet gewählten Ausschnitt einer *trans*-Pentaoidid-Kette lassen sich beispielsweise die Struktur motive von Heptaoidid- und Dodecaoidid-Anionen erkennen (Abb. 3.9).

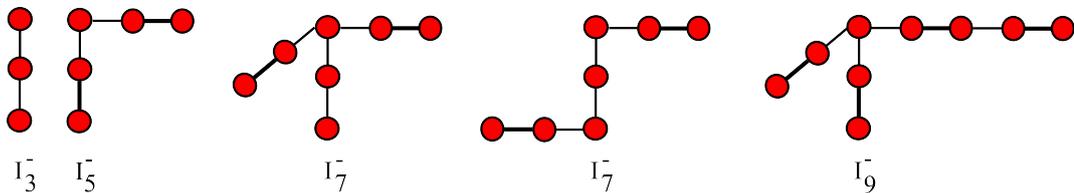


Abb. 3.8.: Schematischer Aufbau der Polyiodid-Anionen der Serie I_{2n+1}^{-1} [25]

Das Heptaoidid-Anion mit den Konfigurationen $[(I_3^-) \cdot 2 I_2]$, $[(I^-) \cdot 3 I_2]$ und $[(I_5^-) \cdot I_2]$ ist das nächst höhere Glied der Reihe. Die Struktur des Heptaoidid-Anions ist mehr oder weniger verzerrt pyramidal oder Z-förmig. Der bislang höchste Vertreter dieser Serie ist das Nonaiodid-Anion, welches als $[(I_3^-) \cdot 3 I_2]$, $[(I_5^-) \cdot 2 I_2]$ oder $[(I_7^-) \cdot I_2]$ beschrieben wird (Abb. 3.8). [8]

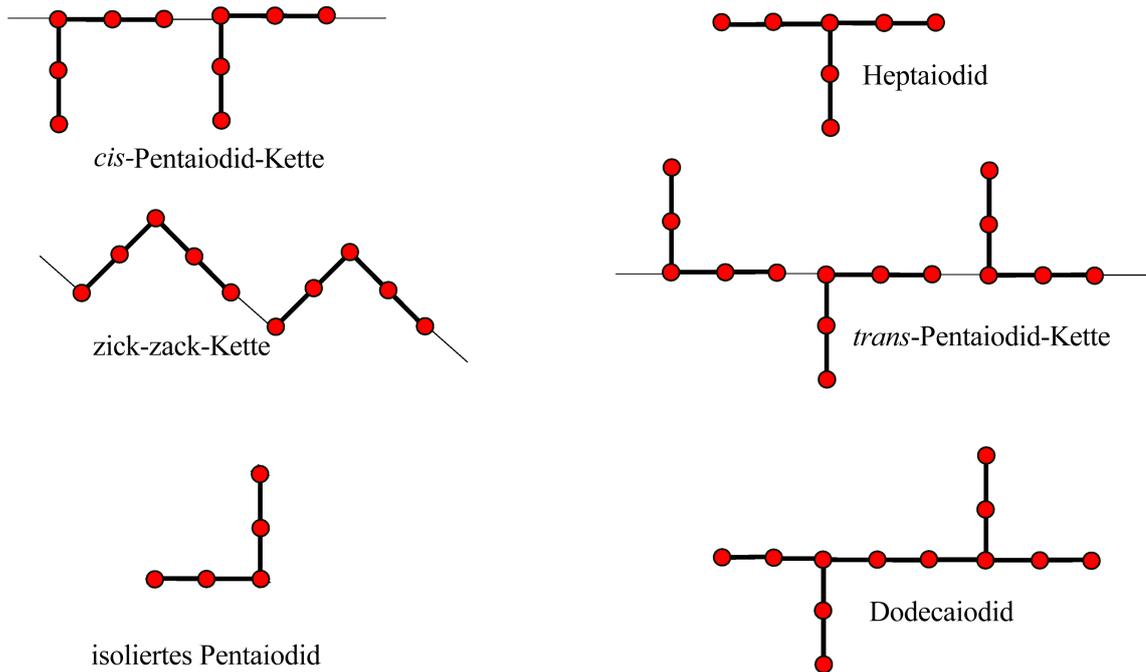
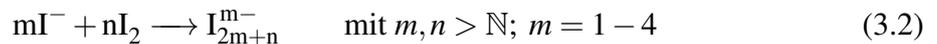


Abb. 3.9.: Schematische Darstellung bekannter Pentaiodid-Anionen und ein Vergleich mit den Hepta- sowie Dodecaiodid-Anionen

Neben der Reihe I_{2n+1}^- existieren weitere Serien (Tab. 3.1), welche alle durch die Reaktionsgleichung



zu Stande kommen. Ihnen allen ist gemein, dass sich das Iod-Molekül bevorzugt orthogonal an das Iodid-Anion anlagert, während sich die Iod-Moleküle bevorzugt linear zueinander anordnen. Besonders die Iod-reichen Polyiodid-Anionen zeigen einen polymeren Charakter, so dass sich im Festkörper Ketten, Schichten und dreidimensionale Netze ausbilden.^[26]

Polyiodid-Anionen höherer Serien lassen sich nach *Tebbe* mit Hilfe der niedrigeren Serien wie I_{4n}^{2-} und im wesentlichen I_{2n+1}^{1-} beschreiben. So setzt sich beispielsweise das bekannte Oktadecaiodid-Anion I_{18}^{4-} aus zwei Oktaiodid-Anionen zusammen, die über ein Iod-Molekül verbrückt werden.^[28] Die bekannten Hexadecaiodid-Anionen lassen sich in die Bausteine I_2 , I_3^- , I_5^- und I_7^- zerlegen.^{[29][30][31][32]} Das Hexacosaiodid-Anion I_{26}^{4-} konnte hingegen nur in die beiden fundamentalen Bausteine I^- und I_2 unterteilt werden.^[33]

Die große Variabilität der Iod-Iod-Kontakte macht es notwendig, die Abstände genauer zu

3.1. Polyiodid-Anionen

Tab. 3.1.: Die Reihen der Polyiodid-Anionen^[27]

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
I_{2n+1}^{1-}	I_3^-	I_5^-	I_7^-	I_9^-	
I_{4n}^{2-}	I_4^{2-}	I_8^{2-}	I_{12}^{2-}	I_{16}^{2-}	
I_{6n-13}^{3-}		I_{11}^{3-}			I_{29}^{3-}
I_{6n+13}^{3-}	I_7^{3-}	I_{13}^{3-}			
I_{8n-2}^{4-}		I_{14}^{4-}	I_{22}^{4-}		
I_{8n+2}^{4-}	I_{10}^{4-}	I_{18}^{4-}	I_{26}^{4-}		

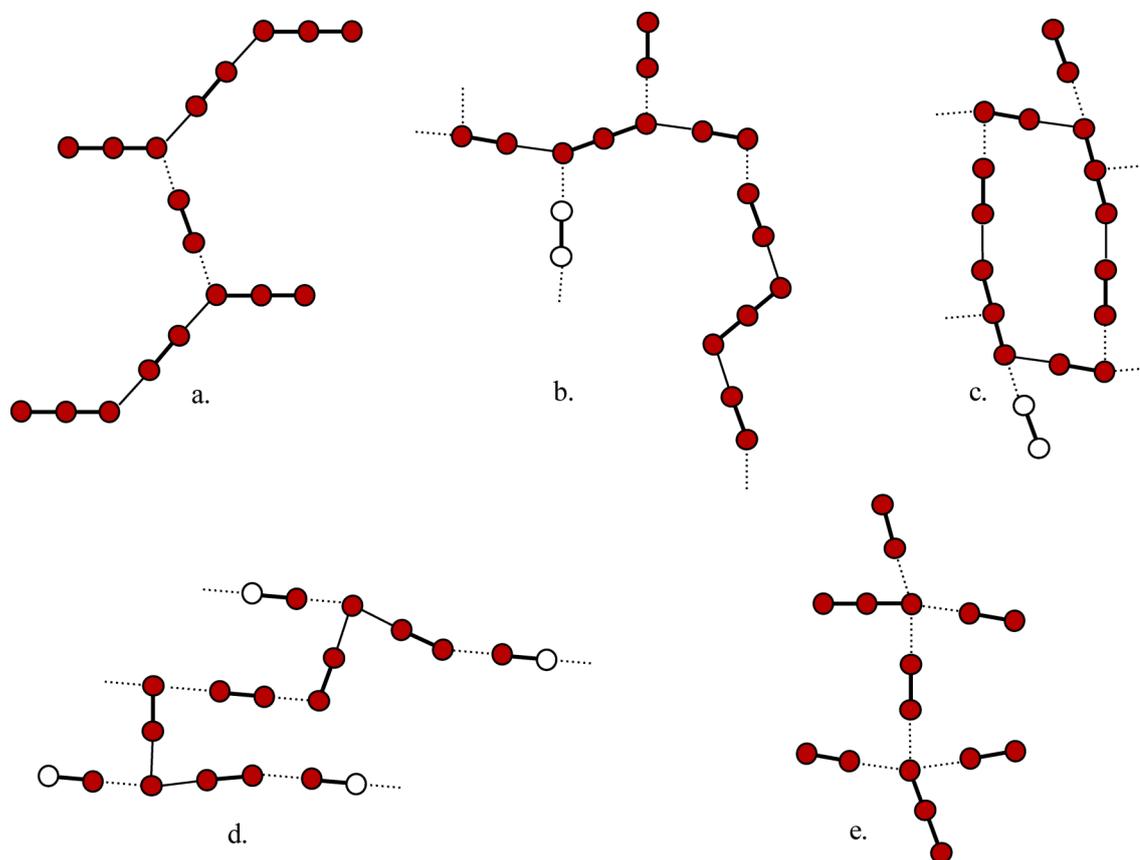


Abb. 3.10.: Schematischer Aufbau von a.) dem in der Literatur bekanntem Octadecaiddid-Anion und b.) bis e.) den vier bekannten Hexadecaiddid-Anionen.

klassifizieren. Vor allem um zwischen einem Iod-Molekül und einem Polyiodid-Anion, aber auch um zwischen intramolekularen Bindungen, intermolekularen Kontakten und diskreten Anionen zu unterscheiden.

Der intramolekulare Iod-Iod-Abstand in den Polyiodid-Anionen ist gegenüber der kovalenten Iod-Iod-Bindung im I_2 aufgeweitet. Im festen Iod beträgt der intramolekulare Abstand 272 gegenüber 292 pm für symmetrische Triiodid-Anionen. Die Bindungslänge im unsymmetrischen Triiodid ist deutlich variabler und liegt im Bereich von 285 bis 320 pm. Ab etwa 320 pm fangen intermolekulare Kontakte zwischen I^- und I_2 bzw. I_3^- und I_2 an und ab 340 pm beobachtet man vernetzende Kontakte zwischen I_2 und I_2 bzw. I_3^- und I_3^- .

Tab. 3.2.: Wichtige intramolekulare und intermolekulare Abstände für Polyiodid-Anionen^[27]

d(I-I) [pm]	Bindungsart
266	Bindungslänge im gasförmigen Iod
272	Bindungslänge im festen Iod bei 110 K
275	gedehnte Iodmoleküle
292	symmetrische Triiodid-Anionen
285-320	unsymmetrische Triiodid-Anionen
370	“sekundäre” Bindung nach <i>Alcock</i>
430	doppelter van-der-Waals-Abstand

Coppens schlug vor, die Grenze zwischen intra- und intermolekularen Abständen bei 330 pm zu ziehen. Dies erschwert jedoch die Beschreibung vieler Polymere. Um dieser Problematik zu begegnen, führte *Alcock* den Begriff der sekundären Bindungen ein. Im allgemeinen sind sekundäre Bindungen in einem Bereich von 320 bis 370 pm anzusiedeln. Bis etwa 390 pm finden schwache van- der- Waals-Wechselwirkungen statt. Ab dem doppelten van- der- Waals-Abstand von 430 pm liegen diskrete Moleküle vor. Dennoch ist die Einordnung der Iod-Iod-Abstände und damit die Beschreibung der Polyiodid-Anionen zu einem gewissen Grad beliebig.^[8]

3.2. Metalliodide als Bausteine in Polyiodid-Anionen

Neben den beiden fundamentalen Bausteinen I^- und I_2 können auch Gast-Bausteine in die Polyiodid-Verbindungen eingefügt werden. Neben den Donatoren der 5. und 6. Hauptgruppe

sind das vor allem Übergangsmetalliodide. Die stabilsten Metalliodid- I_2 -Bindungen beobachtet man bei den späten Übergangsmetallen. Darunter nimmt Gold eine Sonderstellung ein, da es dem Iod sehr ähnlich ist. Jedoch ist die Wechselwirkung zwischen dem Donor und dem Akzeptor generell schwächer als in reinen Polyiodid-Anionen. In der Literatur wird zwischen binären Metalliodid-Iod-Strukturen (BMII) und über Liganden stabilisierte Metalliodid-Iod-Strukturen (nicht-binäre Metalliodid-Iod-Strukturen (NBMII)) unterschieden. In nicht-binären Metalliodid-Iod-Strukturen ist die Iod-Iod-Wechselwirkung stärker als in binären Systemen. Die Zahl der bekannten NBMII-Verbindungen ist um ein Vielfaches größer als die der BMII-Verbindungen.^[8]

Ein häufig beobachtetes Merkmal der Metalliodid-Iod-Strukturen sind überbrückende Tetraiodid-Einheiten. Die Beschreibung der Brücken als Tetraiodid-Anionen ist jedoch formaler Natur. In der Verbindung $[Et_3S][Hg_2I_6]_{1/2} \cdot 3 I_2$ wird eine unendliche Kette gebildet, indem I_2 -Moleküle über alle vier terminalen Iodid-Ionen die dimeren $Hg_2I_6^{2-}$ -Anionen verknüpfen (Abb. 3.11 (a)).^[34]

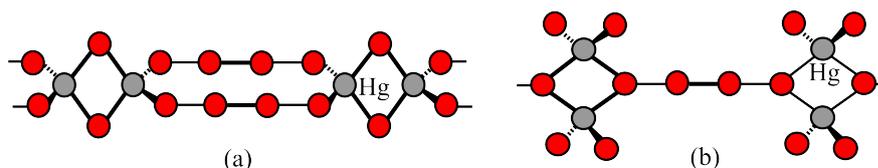


Abb. 3.11.: Über I_2 -Moleküle verknüpfte $Hg_2I_6^{2-}$ -Anionen in (a) $[Et_3S][Hg_2I_6]_{1/2} \cdot 3 I_2$ und (b) $[hmtH]_2[Hg_2I_6]_{1/2}(HgI_3) \cdot \frac{1}{2} I_2$

Im Gegensatz zu der Palladium-Verbindung $[(H_2O_5)(Db24K8)]_2[I_2@Pd_2I_6]$ (s. Seite 16, Abb. 3.3) bilden sich dadurch, dass alle terminalen Iodide an der Verknüpfung teilhaben, Doppelstränge aus. Darüber hinaus unterscheiden sich die beiden anionischen Polymere dadurch, dass Quecksilber tetraedrisch umgeben ist, während Pd^{2+} als d^8 -System quadratisch-planar koordiniert ist.

Die Quecksilber-Verbindung $[hmtH]_2[Hg_2I_6]_{1/2}(HgI_3) \cdot \frac{1}{2} I_2$ ist zwar ebenfalls über Iod zu Ketten verknüpft, jedoch nehmen diesmal die das Dimer verbrückenden Iod-Atome an den Tetraiodid-Einheiten teil (Abb. 3.11 (b)). Gegenüber $[Et_3S][Hg_2I_6]_{1/2} \cdot 3 I_2$ sind die dimeren Metalliodide also um 90° verdreht (Abb. 3.11 (a)).^[35]

Unendliche, doppelte Zick-Zack-Ketten werden in $[Et_3S][AuI_4] \cdot 2 I_2$ ausgebildet, indem zwei Tetraiodoaurat-Komplexanionen über zwei I_2 -Moleküle verbunden werden (Abb. 3.12 (a)). Ein ähnliches Motiv konnte bei $[Pd(C_{18}H_{14}S_2)I_2] \cdot I_2$ beobachtet werden, wobei jedoch

nur eine einzelne, unendliche Zick-Zack-Kette ausgebildet wird. Des weiteren existieren Kontakte zwischen 370 und 390 pm, die die Zick-Zack-Ketten zu einem 3D-Netzwerk verknüpfen (Abb. 3.12 (b)). Die Palladium-Verbindung wird über Schwefel-Liganden stabilisiert und gehört damit zu den nicht-binären Systemen (NBMII).

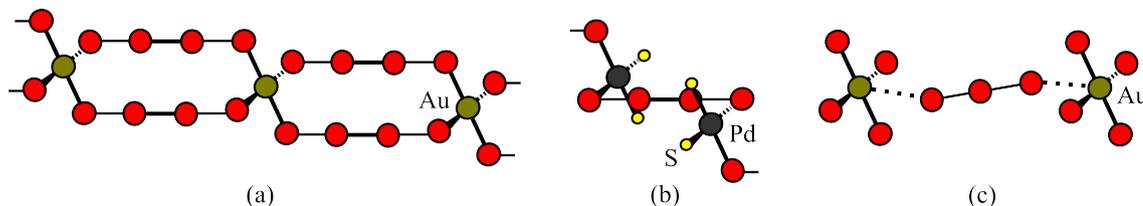


Abb. 3.12.: Über Iod verbrücktes quadratisch-planares (a) Gold in $[\text{Et}_3\text{S}](\text{AuI}_4) \cdot 2 \text{I}_2$ und (b) Palladium in $[\text{Pd}(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_2)\text{I}_2] \cdot \text{I}_2$, sowie (c) über Triiodid-Anionen schwach vernetzte Tetraiodoaurate in $[\text{Me}_3\text{S}]_2(\text{AuI}_4)(\text{I}_3)$

Neben den Tetraiodid-Brücken existieren weitere Verknüpfungsmuster. In der Kristallstruktur von $[\text{Me}_3\text{S}][\text{Cd}_2\text{I}_6]_{1/2} \cdot 3 \text{I}_2$ sind die $[\text{Cd}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anionen durch Decaiodid-Anionen zu Ketten verknüpft. Allerdings ist die Beschreibung der Decaiodid-Anionen analog zu den Tetraiodid-Brücken rein formal. In $[\text{BEDT}-\text{TTF}]_4[\text{Hg}_2\text{I}_6](\text{I}_8)$ werden die Quecksilber-Dimere über Z-förmige I_8^{2-} -Anionen schwach vernetzt (370 pm).^{[36][37]}

In der Kristallstruktur von $[\text{Me}_3\text{S}]_2[\text{AuI}_4](\text{I}_3)$ verbinden Triiodid-Anionen die quadratisch-planaren Tetraiodoaurat-Anionen. Allerdings ist der Gold-Iod-Abstand mit 388 pm zu groß, um von einer Bindung sprechen zu können. Es handelt sich somit um eine elektrostatische Wechselwirkung des partiell negativ geladenen terminalen Iod-Atoms mit dem partiell positiv geladenen zentralen Goldatom (Abb. 3.12 (c)).

Die ähnliche Elektronenkonfiguration und die vergleichbare Elektronegativität von Gold und Iod lassen dem Gold eine Sonderstellung innerhalb der Metalliodide zukommen. Beiden, Gold und Iod, fehlt ein Elektron, um eine abgeschlossene Valenzschale zu erreichen ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ und $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$). Folglich haben die Anionen Au^- ($d^{10}s^2$) und I^- (s^2p^6) eine abgeschlossene Valenzschale. Die Elektronegativität von Gold beträgt 2,4 und die von Iod 2,5. Aus diesem Grund wird dem Gold in manchen Komplexen ein den Halogenen vergleichbares chemisches Verhalten zugeschrieben. Goldiodide sollten deswegen den Polyiodid-Anionen ähnlich sein.

Das Anion AuI_2^- ist wie das Triiodid-Anion linear aufgebaut. Das gleiche gilt für AuCl_2^- und ICl_2^- . Das Tetrachloroaurat AuCl_4^- und das Tetrachloroiodat ICl_4^- sind beide quadra-

Tab. 3.3.: Vergleich von Gold- und Iod-Ionen^[8]

Oxidationsnr.	Goldhalogenid	Polyhalogenid	Geometrie
-I	Au^-	I^-	
+I	AuI_2^-	I_3^-	linear
	AuCl_2^-	ICl_2^-	linear
+III	AuI_4^-	I_5^-	quadratisch-planar; linear, V-, L-förmig
	AuCl_4^-	ICl_4^-	quadratisch-planar

tisch-planar. Das Tetraiodaurat AuI_4^- ist ebenfalls quadratisch-planar. Jedoch ist eine quadratisch-planare Koordination für das Pentaiodid-Anion unbekannt (Tab. 3.3). Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass für beide Ionen, AuI_4^- und I_5^- , die V/L-Form gegenüber der quadratisch-planaren Anordnung die bevorzugte Konfiguration sein sollte.

Insgesamt zeigen die Berechnungen, dass AuI_2^- und I_3^- , sowie AuI_4^- und I_5^- eng miteinander verwandt sind. Beide komplexen Anionen, AuI_2^- und AuI_4^- , sollten ausgesprochen gut geeignet sein, um in Polyiodid-Netzwerke eingebaut zu werden.^{[8][38]}

3.3. Komplexe Kronenether-Kationen

Zyklische Polyether wurden erstmal 1937 von *Lüttringhausen* und *Ziegler* synthetisiert. Jedoch wurde erst 1967 von *Pedersen* die herausragende Eigenschaft dieser Verbindungsklasse, nämlich eine Vielfalt von Kationen zu komplexieren, zufällig entdeckt. Bei dem Versuch Bisphenol, zu synthetisieren, erhielt *Pedersen* eine weiße, faserige Substanz, die er als Dibenzo-18-Krone-6 (**5**) charakterisierte. Der Name Kronenether rührt von den Kalottenmodellen der zyklischen Polyether her. Die Struktur **4** lässt die Ähnlichkeit zu Kronen erkennen. Zusammen mit *Cram* und *Lehn* erhielt *Pedersen* im Jahr 1987 für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Makroheterocyclenchemie den Nobelpreis für Chemie.^{[39][40]}

Die Kronenether stellen ein bemerkenswertes Bindeglied zwischen anorganischer, organischer Chemie und der Biochemie dar. Viele natürlich vorkommenden Makroheterocyclen, wie z.B. das Antibiotikum Valinomycin, zeigen ähnliche Eigenschaften bzgl. der Komplexierung von Kationen. Kronenether bilden besonders stabile Chelatkomplexe mit den Alkali- und Erdalkalimetallen. Bekannt sind aber auch Komplexe mit Kationen der Elemente Cd, Hg, La, Tl, Ce und Pb.^[40]

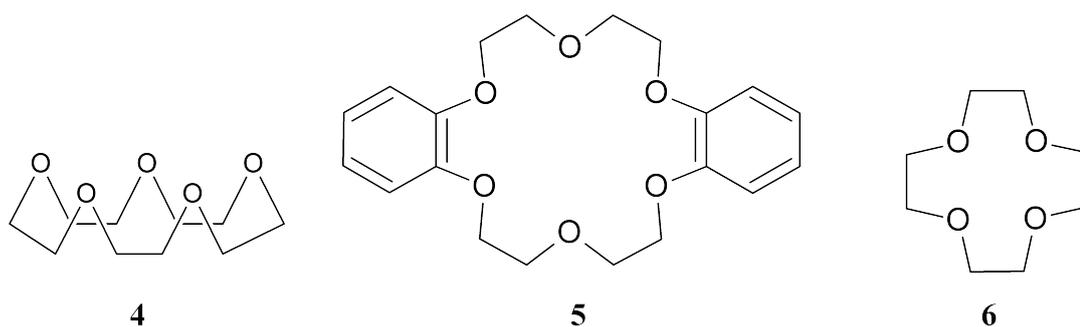


Abb. 3.13.: 18-Krone-6 **4**, Dibenzo-18-Krone-6 **5** und 12-Krone-4 **6**

Nach *Pedersen* wird die Stabilität der Komplexe durch die Größe des Ions und des Hohlraums des Kronenethers bestimmt. Daneben ist die Zahl der Sauerstoff-Atome, ihre Koplana-rität, die symmetrische Verteilung und die Basizität für die Stabilität der Komplexe von Bedeutung. Ebenso ist sterische Hinderung im Kronenether-Ring, die Tendenz des Kations, Assoziat mit dem Lösungsmittel einzugehen und die Ladung des Kations von Bedeutung.^[39] Danach bildet das Kalium-Kation mit 18-Krone-6 **4**, das Lithium-Kation mit 12-Krone-4 **6**, das Natrium-Kation mit 15-Krone-5 und das Cäsium- und Rubidium-Kation mit 21-Krone-7 starke Komplexe, da das jeweilige Kation perfekt in den Hohlraum des Kronenethers passt (Abb. 3.14 (b)).^[41]

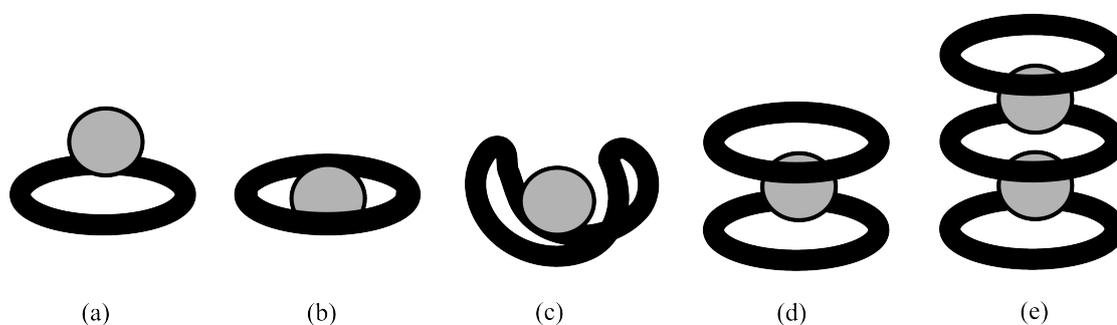


Abb. 3.14.: Durch Kronenether komplexierte Kationen: Das Kation liegt (a) über (Sunrise-Konformation) und (b) im Kronenether, (c) wird vom Kronenether eingehüllt, oder bildet einen (d) Sandwich bzw. (e) Clubsandwich^[41]

Ist das Kation zu groß für den Hohlraum des Kronenethers, kann es außerhalb des Polyethers liegen (Abb. 3.14 (a)), oder es bildet ein Sandwich (2 Kronenether : 1 Kation) (Abb. 3.14 (d)) bzw. ein Clubsandwich (3 : 2) (Abb. 3.14 (e)). Ist das Kation hingegen zu klein, wird

3.3. Komplexe Kronenether-Kationen

es vom Kronenether eingehüllt, indem sich der Kronenether mehr oder weniger verdreht und verbiegt (Abb. 3.14 (c)). Wenn der Kronenether die Koordinationssphäre des Kations nicht absättigen kann, wird beobachtet, dass Wasser- oder Lösungsmittel-Moleküle das Kation zusätzlich oder sogar gänzlich umgeben.^{[41][42][43]}

4. Zielsetzung

Polyiodid-Anionen mit Kronenether-Übergangsmetall-Komplexen sollten im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert werden. Von besonderem Interesse waren dabei Iod-reiche Polyiodid-Anionen, da diese bislang selten in der Literatur beschrieben worden sind.

Daneben sollten Metalliodid-Iod-Strukturen mit Übergangsmetallen untersucht werden, wobei auch die Hauptgruppenelemente Blei und Bismut mit einbezogen wurden, da von diesen beiden Elementen eine vielfältige Metalliodid-Chemie bekannt ist und deswegen zu erwarten ist, dass sie Metalliodid-Iod-Strukturen ausbilden können.

5. Ergebnisse und Diskussion

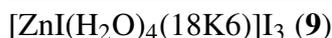
5.1. Polyiodid-Anionen

Die Kristallstrukturen der synthetisierten Polyiodid-Anionen zeigen in keinem Fall besondere Wechselwirkungen zwischen dem Polyiodid-Anion und den kationischen Kronenether-Komplexen, so dass für den Aufbau der Kristallstrukturen wahrscheinlich im wesentlichen Packungseffekte verantwortlich sind. Deswegen werden die anionischen Teilstrukturen getrennt von den kationischen diskutiert.

Der Aufbau der Kristallstrukturen von Verbindungen mit Polyiodid-Anionen lässt sich in solche mit Iod-armen Polyiodid-Anionen und in Verbindungen mit Iod-reichen Polyiodiden einteilen. Während vornehmlich die Iod-ärmeren Phasen Schichtstrukturen ausbilden, wie zum Beispiel das planare Octadecaoidid-Anion in **11**, weisen Iod-reiche Verbindungen Kanäle auf, in denen die Kationen liegen, wie in **20** oder **18**.

5.1.1. Triiodid-Anionen

Tab. 5.1.: Neue Verbindungen mit Triiodid-Anionen



Die neue Verbindung mit einem Triiodid-Anion, $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K}6)]\text{I}_3$ (**9**), sowie zwei isotype Triiodide in $[\text{M}(12\text{K}4)_2](12\text{K}4)(\text{I}_3)_2$ mit M = Mn (**10Mn**), Co (**10Co**) konnten im Rahmen dieser Arbeit erhalten werden. Strukturell zeigen die neu synthetisierten Triiodide keine Überraschungen. Das Triiodid-Anion in **9** ist symmetrisch und ungewinkelt, während das Anion in **10** symmetrisch und gewinkelt ist. Die Triiodid-Anionen weisen wie zu erwarten keinerlei Vernetzung untereinander auf.

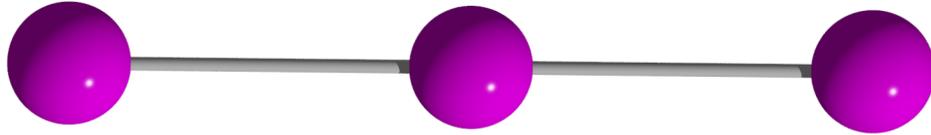


Abb. 5.1.: Das Triiodid-Anion in **9**.

Bemerkenswert ist, dass in **9** neben dem Triiodid-Anion ein Iodid vorliegt, welches an den Zink-Aqua-Kronenether-Komplex koordiniert. Die Sandwich-artig koordinierenden 18K6-Moleküle sind aus diesem Grund zum Iodid in einem Winkel von etwa 35° geöffnet.

5.1.2. Octadecaiodid-Anion

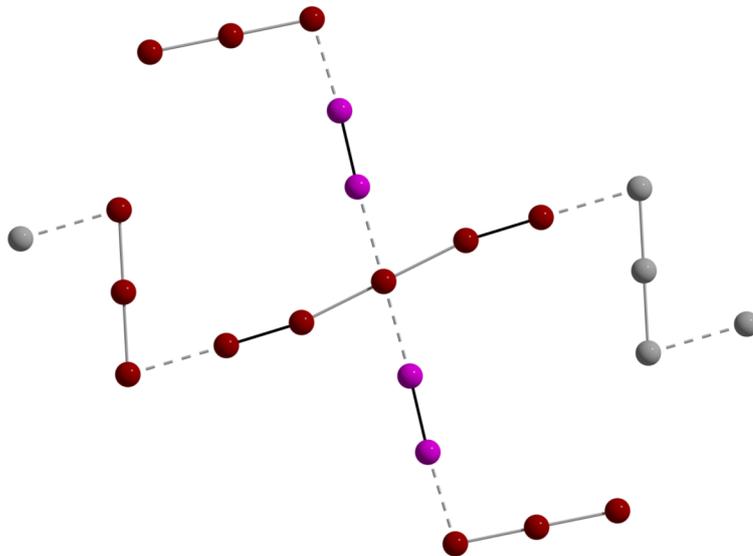
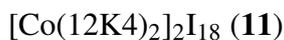


Abb. 5.2.: Das polymere Octadecaiodid-Anion in **11** bildet eine Kette. Die Iod-Moleküle sind pink, die formal ladungstragenden Triiodid- und Pentaiodid-Anionen dunkelrot dargestellt. Die angrenzenden Polyiodide sind grau gezeichnet.

$[\text{Co}(\text{12K4})_2]_2\text{I}_{18}$ (**11**) stellt das zweite jemals beschriebene Octadecaiodid-Anion dar,

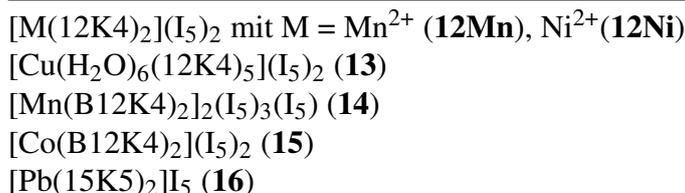
Tab. 5.2.: Neue Verbindung mit einem Octadecaiodid-Anion



besitzt jedoch keinerlei strukturelle Verwandtschaft zum bekannten I_{18}^{4-} .^[28] In der Literatur wird das Octadecaiodid-Anion als zwei Oktaiodid-Anionen I_8^{2-} , welche über ein Iod-Molekül verbrückt werden, beschrieben. **11** hingegen setzt sich aus einem linearen Pentaiodid-Anion zusammen, an welches kreuzförmig Iod-Moleküle sowie Triodid-Anionen koordinieren.

5.1.3. Pentaiodid-Anionen

Tab. 5.3.: Neue Verbindungen mit Pentaiodid-Anionen



Pentaiodid-Anionen konnten in den neuen Verbindungen $[\text{M}(\text{12K4})_2](\text{I}_5)_2$ mit $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ (**12Mn**), Ni^{2+} (**12Ni**), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{12K4})_5](\text{I}_5)_2$ (**13**), $[\text{Mn}(\text{B12K4})_2]_2(\text{I}_5)_3(\text{I}_5)$ (**14**), $[\text{Co}(\text{B12K4})_2](\text{I}_5)_2$ (**15**) und $[\text{Pb}(\text{15K5})_2]\text{I}_5$ (**16**) synthetisiert und charakterisiert werden. Alle fünf neuen Pentaiodid-Anionen lassen sich in die bekannte I_5^- -Strukturfamilie einordnen (Abb. 5.3).

Das Pentaiodid-Anion in der Kristallstruktur von **12** liegt als Zick-zack-Kette vor, welche mit einer zweiten Pentaiodid-Kette dimerisiert. Das Anion in **13** stellt eine *trans*-Pentaiodid-Kette dar, während I_5^- in **16** eine *cis*-Pentaiodid-Kette bildet. In **14** liegt ebenfalls eine *trans*-Pentaiodid-Kette vor, an welche ein weiteres Pentaiodid angelagert wird. Zusätzlich liegt in der Kristallstruktur von **14** ein bis auf van-der-Waals-Kontakte isoliertes Pentaiodid vor. In **15** findet man - bis auf van-der-Waals-Kontakte - ausschließlich isolierte Pentaiodid-Anionen.

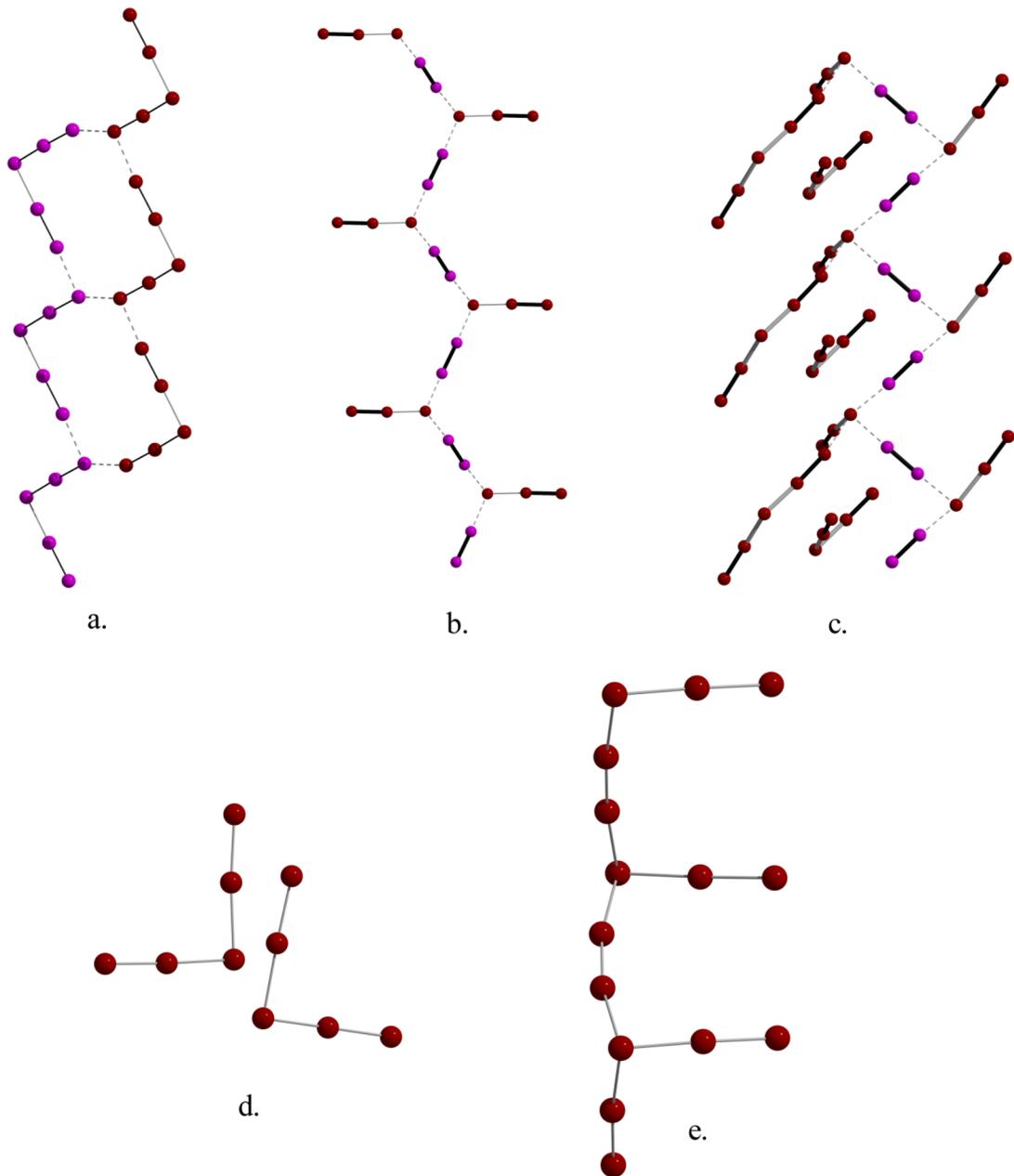


Abb. 5.3.: Neue Pentaiodid-Anionen: a.) Dimerisierte Zick-zack-Kette in **12**, b.) *trans*-Kette in **13**, c.) isoliertes I_5^- und *trans*-Kette mit einem zusätzlich koordinierten Pentaiodid in **14**, d.) isolierte Pentaiodide in **15** und e.) *cis*-Kette in **16**.

Während polymere Ketten-Strukturen für Pentaiodid-Anionen typisch sind, sind isolierte I_5^- -Anionen eher die Ausnahme, aber durchaus bekannt.

5.1.4. Dodecaiodid-Anion

Tab. 5.4.: Neue Verbindung mit einem Dodecaiodid-Anion

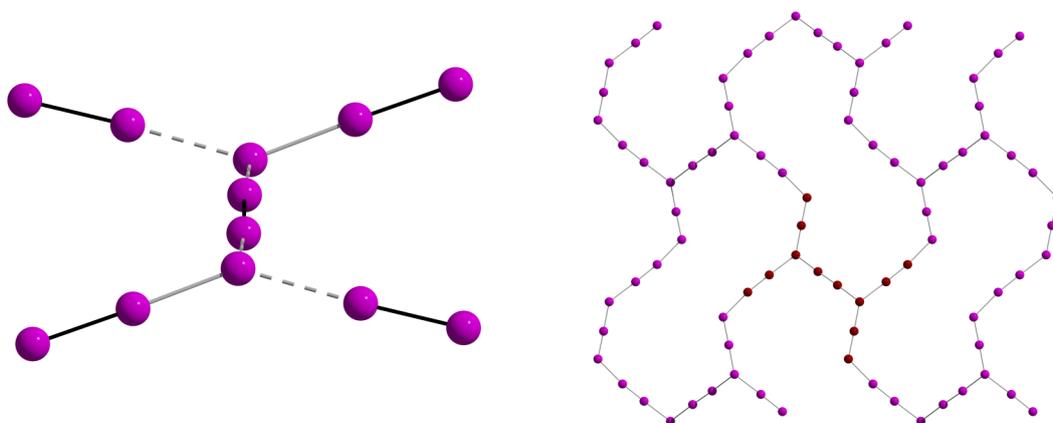
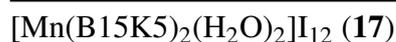


Abb. 5.4.: Neues Dodecaiodid-Anion in **17**.

Mit $[Mn(B15K5)_2(H_2O)_2]I_{12}$ (**17**) konnte ein neues Dodecaiodid-Anion synthetisiert werden, welches sich in die I_{12}^- -Strukturfamilie einordnen lässt. Das Anion in **17** zeigte die typische verdrehte Sägebock-Konformation, die in **17** ein wenig abgeflacht ist, so dass das I_{12}^- in **17** topologisch auch mit dem planaren Dodecaiodid in $[Cu(dafone)_3]I_{12}$ verwandt ist.^{[44][45]}

5.1.5. Hexacosaiodid-Anion

Tab. 5.5.: Neue Verbindung mit einem Hexacosaiodid-Anion



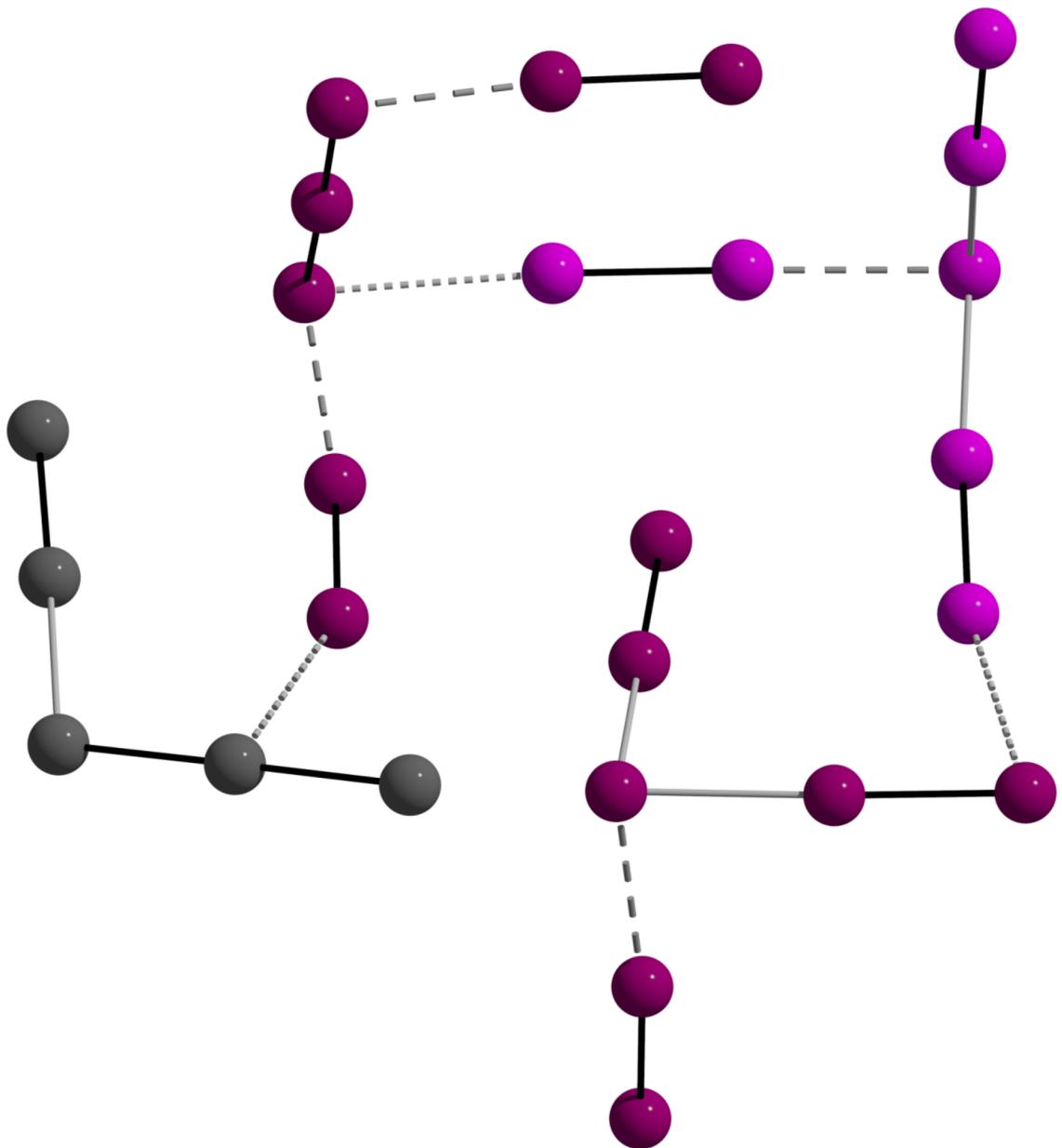


Abb. 5.5.: Neues Hexacosaiodid-Anion in **18**.

Mit $[(\text{H}_5\text{O}_2)(12\text{K}4)]_4\text{I}_{26}$ (**18**) konnte ein Hexacosaiodid-Anion synthetisiert werden, welches bislang nur einmal als dreidimensionales Iod-verbrücktes kubisch-primitives Gitter aus Iodiden beschrieben worden ist. Jedoch konnten die Autoren keinerlei (bis auf Iodid und Iod-Moleküle) diskrete Polyiodid-Bausteine identifizieren.^[33]

Das Anion **18** besteht im Gegensatz zur bekannten Modifikation des Hexacosaiodid-Anions, aus einem z-förmigen und zwei pyramidalen Heptaiodid-Anionen sowie einem Pentaiodid-Anion, welches eine zick-zack-Kette in der Kristallstruktur von **18** ausbildet.

5.1.6. Heptaiodid-Anion

Tab. 5.6.: Neue Verbindung mit einem Heptaiodid-Anion

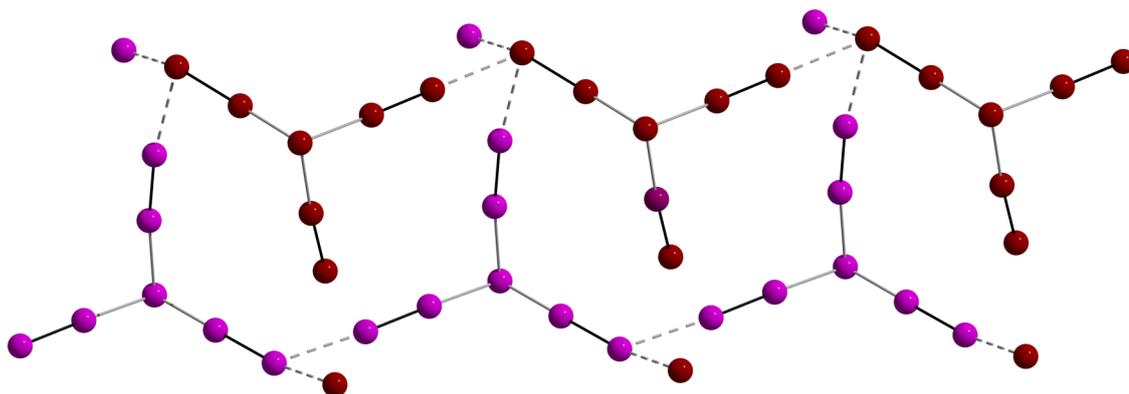
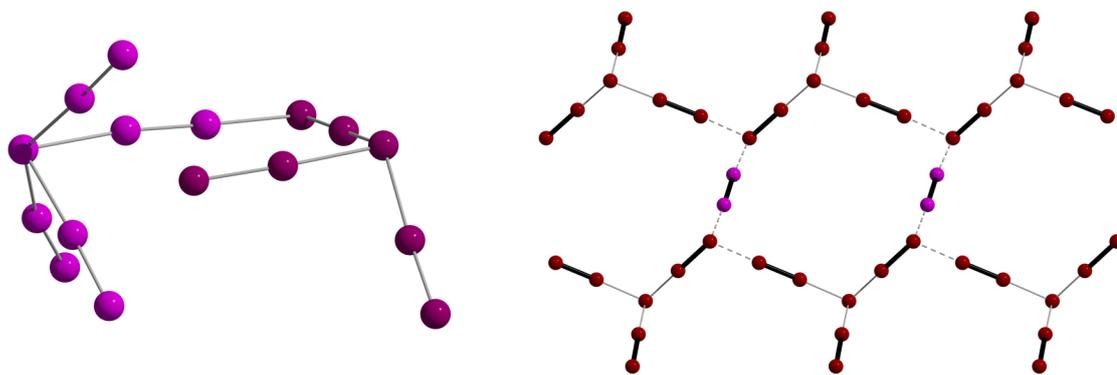


Abb. 5.6.: Neues Heptaiodid-Anion in **19**.

Das polymere I_7^- in $[\text{Co}(\text{B}15\text{K}5)(\text{NCCH}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{B}15\text{K}5)](\text{I}_7)_2$ (**19**) lässt sich als ein typischer Vertreter der Heptaiodid-Anionen auffassen und kann als ein Triiodid-Anion beschrieben werden, an das sich pyramidal zwei Iod-Moleküle anlagern. Das Heptaiodid formt in der Kristallstruktur von **19** ein dreidimensionales Polyiodid-Netzwerk.

Tab. 5.7.: Neue Verbindungen mit Hexadecaiodid-Anionen

$[M(12K4)_2]I_{16}$ mit $M = Mn^{2+}$ (**20Mn**), Fe^{2+} (**20Fe**), Co^{2+} (**20Ni**)
 $[Na(15K5)]_2I_{16}$ (**21**)

**Abb. 5.7.:** Neues Hexadecaiodid-Anionen in **20** (links) und in **21** (rechts).

5.1.7. Hexadecaiodid-Anionen

Mit $[M(12K4)_2]I_{16}$ mit $M = Mn^{2+}$ (**20Mn**), Fe^{2+} (**20Fe**), Co^{2+} (**20Co**) und $[Na(15k5)]_2I_{16}$ (**21**) konnten zwei neue Hexadecaiodid-Anionen charakterisiert werden. Das I_{16}^{2-} in **20** lässt sich als ein pyramidales I_9^- beschreiben, an welches über terminale Iod-Atome ein pyramidales Heptaiodid-Anion koordiniert. Das zweite Hexadecaiodid-Anion in **21** besteht aus zwei pyramidalen Heptaiodid-Anionen, welche über ein Iod-Molekül verbrückt werden.

Bislang sind lediglich vier weitere I_{16}^{2-} in der Literatur beschrieben worden, die jedoch alle eine eine andere Konfiguration, wie auch andere interionische Verknüpfung aufweisen.

Tebbe et al. haben insgesamt drei Hexadecaiodid-Anionen strukturell charakterisieren können. Zwei davon, $(Me_2Ph_2N)_2I_{16}$ und $[i-PrMe_2PhN]_2I_{16}$, sind nach $[(I_7^-)_2I_2]$ konfiguriert, wobei die Heptaiodid-Teilstrukturen Z-förmig aufgebaut sind. In der Kristallstruktur liegen in der ersten Verbindung offene anionische Ketten vor, während die zweite Verbindung eine ringförmige Vernetzung der anionischen Teilstruktur aufweist.

Die dritte Verbindung, Fc_2I_{16} , enthält ein Hexadecaiodid-Anion, welches nach $[(I_5^-)_2(I_2)_3]$ konfiguriert ist und ein räumliches Netzwerk ausbildet. In $[(C_5Me_5)_2Cr_2I_3]_2I_{16}$ schließlich liegen nahezu isolierte, spindelförmige Hexadecaiodid-Anionen der Konfiguration $[(I_7)_2I_2]$ vor, wobei die Heptaiodid-Einheiten trigonal-pyramidal aufgebaut sind.^{[29][30][31][32]}

5.2. Metalliodide

5.2.1. Metalliodid-Iod-Struktur

Tab. 5.8.: Metalliodid-Iod-Struktur

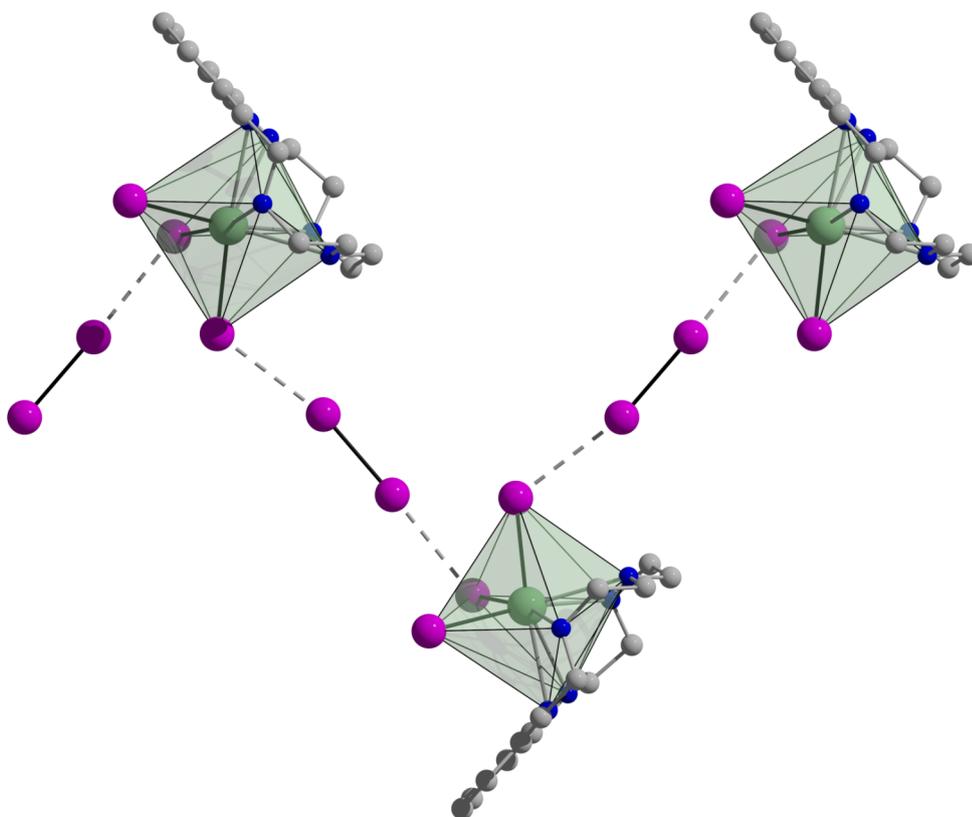


Abb. 5.8.: Zick-zack-Kette aus komplexen Bismut-Kationen und formalen Tetraiodid-Anionen in **8**.

Mit $[(B15K5)BiI_3(I_2)]$ (**8**) konnte eine Metalliodid-Iod-Struktur erhalten werden, die im Rahmen dieser Arbeit allerdings die einzige Verbindung dieser Topologie darstellt. Als wesentliches Merkmal der Metalliodid-Iod-Strukturen zeigt auch **8** formale Tetraiodid-Anionen, I_4^{2-} , die das Bismut zu einer Zick-zack-Kette verbindet.

5.2.2. Halogenopalladate

Tab. 5.9.: Neue Halogenopalladate

$[(\text{Li}(12\text{K}4))_2\text{PdCl}_4]$ (1)
$[(\text{Na}(15\text{K}5))_2\text{PdCl}_4]$ (2)
$[(\text{K}(\text{DB}18\text{K}6)(\text{DMF}))_2\text{PdCl}_4]$ (3)
$[\text{Li}(12\text{K}4)_2]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (4)
$[\text{Na}_2(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})][\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (5)
$[(\text{K}(\text{DB}18\text{K}6))_3\text{I}][\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (6)
$[\text{Rb}(\text{DB}24\text{K}8)(\text{DMSO})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (7)

Die Verbindung $[(\text{K}(\text{Db}18\text{K}6))_3\text{I}][\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (**6**), welche bei dem Versuch, weitere Metalliodid-Iod-Strukturen zu erhalten, charakterisiert werden konnte, stellt ein außergewöhnliches Strukturmotiv dar, wobei ein Iodid-Anion als Templat für ein komplexes Kronenether-Kation dient. Dies ist bislang nur noch bei dem Kation $[(\text{Na}(15\text{-Krone-5}))_2\text{Br}]^{3+}$ beobachtet worden.^[46]

Auf der Suche nach weiteren Halogeno-Templaten wurden $[(\text{Li}(12\text{K}4))_2\text{PdCl}_4]$ (**1**), $[(\text{Na}(15\text{K}5))_2\text{PdCl}_4]$ (**2**), $[(\text{K}(\text{Db}18\text{K}6)(\text{DMF}))_2\text{PdCl}_4]$ (**3**), $[\text{Li}(12\text{K}4)_2]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (**4**) und $[\text{Na}_2(15\text{K}5)_3(\text{H}_2\text{O})][\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (**5**) sowie $[\text{Rb}(\text{Db}24\text{K}8)(\text{DMSO})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (**7**) erhalten.

Dabei können die Verbindungen in zwei Gruppen aufgeteilt werden: In **4**, **5** und **7** liegen die komplexen Kronenether getrennt von den Iodopalladaten vor, währenddessen in **1**, **2** und **3** zentrosymmetrische, hantelförmige Kronenether-Chloropalladat-Komplexe gebildet werden, wie sie auch von *Steinborn et al.* beschrieben wurden.^[47]

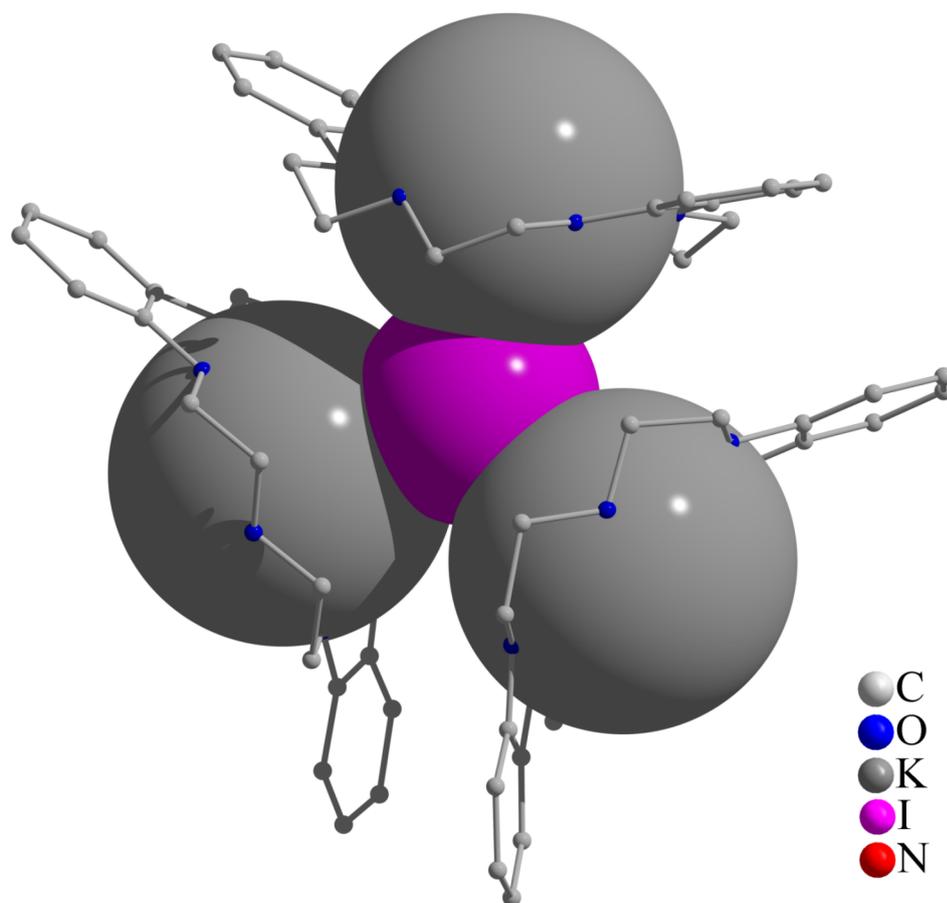


Abb. 5.9.: Das Iodid-Templat in **6** formt ein komplexes Kronenether-Kation. Die Sauerstoff- und Kohlenstoff-Atome des Kronenethers sind verkleinert und das Iod- und die Kalium-Atome raumfüllend dargestellt.

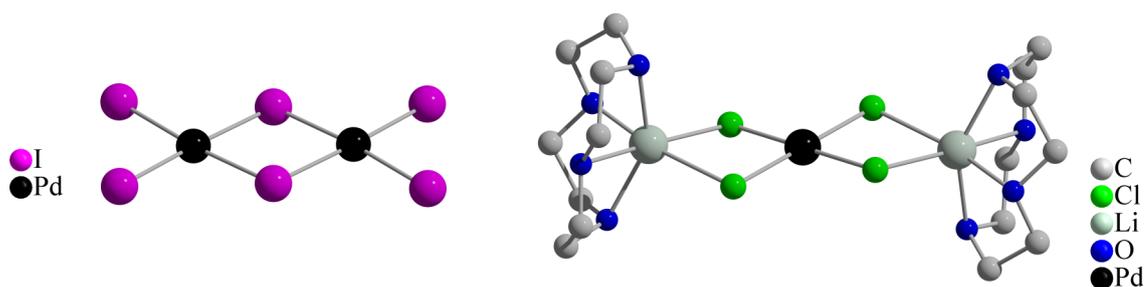


Abb. 5.10.: Für die Iodopalladate werden in den Komplexen von **4**, **5**, **6**, **7** keine relevanten Kontakte zu den Kationen beobachtet (links). Während in den Verbindungen **1**, **2**, **3** die Tetrachloropalladate die komplexen Kationen zu hantelförmigen Molekülen koordinieren (rechts, beispielhaft ist der Komplex in **1** gezeigt).

5.3. Kronenetherkomplexe

Viele der erhaltenen komplexen Kationen sind Sandwich-Verbindungen, da im wesentlichen 12-Krone-4, Benzo-12-krone-4 und 15-Krone-5 eingesetzt wurden, welche alle einen kleinen Hohlraum aufweisen. Eine Ausnahme ist die Verbindung **8**, wobei in diesem Fall das Bismut-Kation in Form eines *sunrise*-Komplexes über der Ausgleichsfläche durch die Kronenether-Sauerstoff-Atome liegt. Über die andere Hemisphäre des Bismuts koordinieren Tetraiodid-Anionen.

Da nicht absolute Lösungsmittel verwendet wurden stehen die Kronenether-Sauerstoff-Atome in Konkurrenz zu Wasser-Molekülen, so dass auch Kronenether-Aqua-Komplexe synthetisiert wurden, wie z.B. in **13**, bei dem ein Hexaquacuprat von sechs 12-Krone-4-Molekülen umgeben ist. Dabei wird eine erste Koordinationssphäre aus Wasser-Molekülen gebildet, welche über Wasserstoffbrückenbindungen die Kronenether-Moleküle in zweiter Sphäre koordinieren.^[48]

Damit vergleichbar ist der Aufbau der kationischen Teilstrukturen der Verbindungen $[\text{ZnI}_2(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{O})](18\text{K6})$ ^[49], **9** und $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(18\text{K6})_2](\text{I}_3)_2$ ^[1], wobei bei allen drei Verbindungen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aquakationen und dem Kronenether 18-Krone-6 zu beobachten sind (Abb. 5.11 und Tab. 5.10).

Tab. 5.10.: Vergleich des Aufbaus der kationischen Teilstrukturen von (a) $[\text{ZnI}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})](18\text{K6})$, (b) $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K6})]\text{I}_3$ und (c) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(18\text{K6})_2](\text{I}_3)_2$

	a	b	c
Koordinationzahl des Zinks	4	5	5
Anzahl der Wasser-Moleküle	3	4	5
d(Kronenether-Ebenen) [pm]	680,6(1)	671,03(5)	565,1(3)
\sphericalangle (Kronenether-Ebenen) [°]	45,6(1)	34,47(7)	7,2(1)
d(O...H) _{Wasserstoffbrücke} [pm]		211,8(6)*	
d(O...O) _{Wasserstoffbrücke} [°]	279,1(1)	298,2(5)*	273,8(9)*
\sphericalangle (O...H-O) _{Wasserstoffbrücke} [°]		151(5)*	

* der kleinste Wasserstoffbrückenbindungs-Abstand bzw. -Winkel ist angegeben

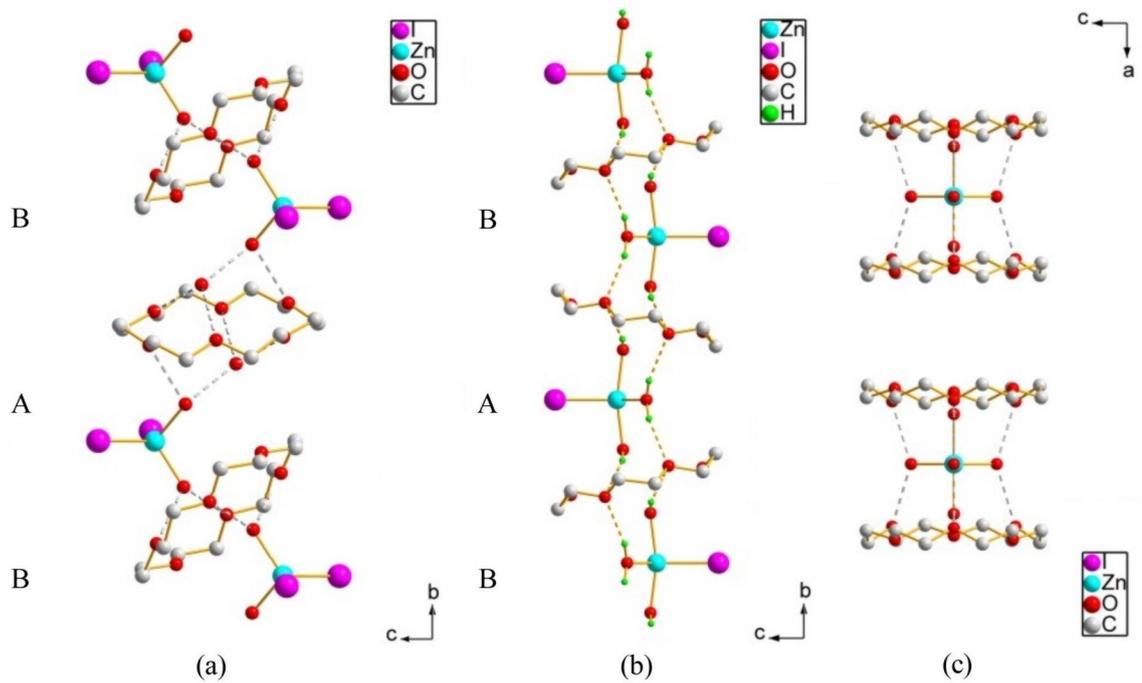


Abb. 5.11.: Vergleich des Aufbaus der kationischen Teilstrukturen von (a) $[\text{ZnI}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})](18\text{K}6)$, (b) $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K}6)]\text{I}_3$ (**9**) und (c) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(18\text{K}6)_2](\text{I}_3)_2$ (gestrichelte Linien \equiv Wasserstoffbrückenbindungen)^{[49][1]}

6. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Strukturmodelle für Polyiodid-Anionen beschrieben werden, jedoch sind gerade auf dem Gebiet der Iod-reichen Polyiodide die meisten Strukturen noch zu entdecken. Es konnte gezeigt, dass alle dargestellten Polyiodid-Anionen insbesondere auch die Iod-reichen Verbindungen nach den *Tebbe'schen* Aufbau-Prinzipien beschrieben werden können; so ist zu erwarten, dass die meisten noch zu entdeckenden Polyiodid-Anionen nach diesem Aufbau-Prinzip erklärt werden können.

Die Verwendung von komplexen Übergangsmetall-Kronenether hat sich zur Darstellung von Polyiodid-Anionen, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, bewährt. Jedoch haben Kronenether wie beispielsweise 12-Krone-4 und 15-Krone-5 den Nachteil, dass sie in den Kristallstrukturen fehlgeordnet vorliegen können. Es konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen von substituierten Kronenether, wie Benzo-12-Krone-4 keine Fehlordnung aufweisen. Jedoch werden dadurch strukturelle Veränderungen der Polyiodid-Anionen verursacht.

Kleinere Substituenten, wie beispielsweise eine Methyl-Gruppe könnten möglicherweise die Struktur des Polyiodid-Anions beibehalten, aber gleichzeitig keine Fehlordnung zeigen. Aus diesem Grunde wurde *S*-Methyl-12-Krone-4 synthetisiert, aber bislang konnte kein Komplex mit diesem Kronenether strukturell aufgeklärt werden, so dass dies Ziel nachfolgender Nachforschungen ist.

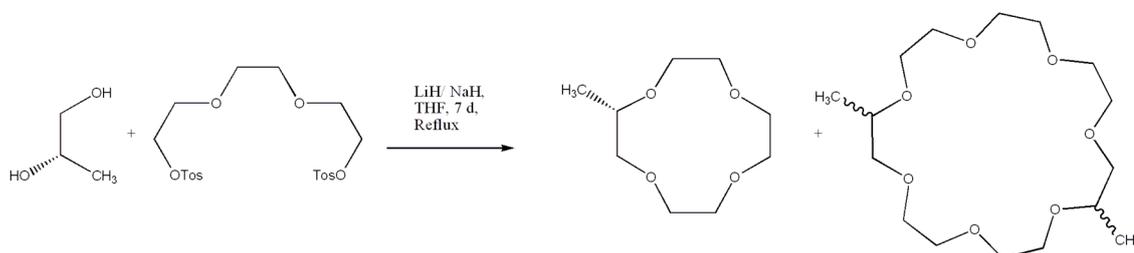


Abb. 6.1.: Synthese von *S*-Methyl-12-Krone-4.

Zwar konnte eine Metalliodid-Iod-Struktur erhalten werden, allerdings konnte kein allgemeiner Zugang zu diesen Strukturtypen gefunden werden. Dies ist vermutlich begründet in der schlechten Löslichkeit der Edukte, wie PdI_2 und den Iodoauraten $\text{Rb}_2[\text{AuI}_2][\text{AuI}_4]$ und $\text{Cs}_2[\text{AuI}_2][\text{AuI}_4]$. Lediglich in den polaren Lösungsmitteln DMF und DMSO konnte beispielsweise PdI_2 ausreichend gelöst werden, um geeignete Kristalle zur Strukturaufklärung zu erhalten.

Ein Ausweg könnte die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten sein, in denen sich die Edukte besser lösen sollten. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit wurde eine ionische Flüssigkeit erfolgreich zur Synthese von $[\text{CdI}_2(18\text{K6})\cdot 2\text{I}_2]$ verwendet.^[50] Des Weiteren ist anzunehmen, dass ionische Flüssigkeiten Metalliodid-Iod-Strukturen über die Bildung von nicht-binären Metalliodid-Iod-Strukturen (NBMII) stabilisieren können.

7. Synthese und Analytik

Anmerkungen zur Beschreibung der erhaltenen Verbindungen:

Auf Wasserstoffatome wird in Darstellungen der Kristallstrukturen bis auf begründete Ausnahmen der Übersicht halber verzichtet.

Die Grenze zwischen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb eines Polyiodid-Verbandes werden in Anlehnung an *Alcock* bei 370 pm gezogen. Dabei werden Iod-Iod-Abstände nach folgendem Schema diskutiert:

Tab. 7.1.: In dieser Arbeit verwendete Einteilung der Iod-Iod-Bindungslängen

Iod-Iod-Abstand [pm]	Einteilung
bis 320	eigenständige Strukturelemente, wie I, I ⁻ , symmetrisches und asymmetrisches I ₃ ⁻ , I ₅ ⁻
bis 370	“sekundäre” Bindungen
bis 430	van-der-Waals-Kontakte

Wasserstoffbrückenbindungen werden nach *Jeffrey* klassifiziert und diskutiert;^[51] auf schwache Wasserstoffbrückenbindungen wird aufgrund ihrer im Vergleich zu starken und mittelstarken Wasserstoffbrücken geringen Bindungsenergie (und damit putativ geringem Einfluss auf die Kristallstruktur) in dieser Arbeit nicht gesondert eingegangen. Des Weiteren werden C-H-Akzeptor-Wasserstoffbrücken aufgrund ihrer im Vergleich zu O-H-O-Brücken geringen Bindungsenergie nicht diskutiert.

Alle Arbeiten erfolgten, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, an der Umgebungsluft. Falls keine Angaben zur Reinheit der verwendeten Lösungsmittel gemacht werden, wurden Lösungsmittel technischer Qualität verwendet.

Pentaiodid-Anionen als eigenständiges Strukturmotiv sowie als Bausteine in komplexeren Polyiodid-Anionen werden in dieser Arbeit nicht in V- bzw. L-förmig differenziert, da der strukturelle Unterschied gering ist.

5.3. Kronenetherkomplexe

Tab. 7.2.: Einteilung und Eigenschaften von Wasserstoffbrückenbindungen nach Jeffrey^[51]

A-H···B	stark	mittelstark	schwach
Bindungslängen	$A-B \approx H \cdots B$	$A-B < H \cdots B$	$A-B \ll H \cdots B$
H-B [pm]	1.2 - 1.5	1.5 - 2.2	2.2 - 3.2
A···B [pm]	2.2 - 2.5	2.5 - 3.2	3.2 - 4.0
Bindungswinkel [°]	175 - 180	130 - 180	90 - 150
Bindungsenergie [kcal·mol ⁻¹]	14 - 22	< 14	< 4

A und B \neq H

7.1. [(Li(12K4))₂PdCl₄] (1)

7.1.1. Synthese



0,025 g (0,15 mmol, 1 eq) PdCl₂ werden zur Synthese von [(Li(12K4))₂PdCl₄] (1) in 5 ml DMF gegeben und auf 75 °C erwärmt. Anschließend werden 0,025 g (0,15 mmol, 1 eq) 12-Krone-4 und 0,006 g (0,15 mmol, 1 eq) LiCl hinzugegeben. Die Lösung wird mit Dichlormethan/Ethanol (1:1) auf 40 ml aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat wird mit einem perforierten Parafilm abgedeckt. Nachdem die Mutterlösung verdampft ist, kristallisieren braune Plättchen; ein geeigneter Einkristall wird zur Strukturbestimmung in einer Glaskapillare befestigt.

Elem.-Analyse berechnet C, 31,27; H, 5,25;; gefunden C, 29,92; H, 6,12.

7.1.2. Beschreibung der Kristallstruktur

[(Li(12K4))₂PdCl₄] (1) kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14). Die Gitterparameter der Elementarzelle betragen $a = 1121,6(5)$, $b = 914,6(0)$, $c = 1553,3(3)$ pm und $\beta = 129,41(3)^\circ$ bei einem Zellvolumen von $1231,1(4) \cdot 10^6$ pm³ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle.

Tab. 7.3.: Ausgewählte Bindungslängen in **1**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
O102	Li1	213(4)	Li1	Cl2	254(4)
Li1	O101	214,1(5)	Li1	Cl1	248,5(5)
Li1	O104	214,1(8)	Cl1	Pd1	229,7(4)
Li1	O103	206(3)	Pd1	Cl2	230,7(3)

1 besteht aus dem hantelförmigen zentrosymmetrischen Komplex [(Li(12K4))₂PdCl₄]. Dabei liegt das Palladium-Atom Pd1 auf dem Inversionszentrum (2a ($\bar{1}$), 0, 1, 1)) und wird quadratisch-planar von vier Chloro-Liganden umgeben. Die Chlor-Palladium-Abstände betragen $d(\text{Cl1-Pd1}) = 229,7(4)$ und $d(\text{Pd1-Cl2}) = 230,7(3)$ pm; die Cl-Pd-Bindungswinkel

Tab. 7.4.: Kristalldaten von **1**

Summenformel	C ₁₆ H ₃₂ O ₈ Li ₂ PdCl ₄
Molmasse	614,50 g·mol ⁻¹
Kristallform	Plättchen
Kristallfarbe	braun
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellparameter	$a = 1121,6(5)$, $b = 914,6(0)$, $c = 1553,3(3)$ pm $\beta = 129,41(3)^\circ$
Zellvolumen	1231,1(4)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	1,658 g·cm ⁻³
F(000)	624
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 26^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	103
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	5,6° / 54,58°
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-14 / 14, -11 / 11, -19 / 19
gesamte Reflexe	8112
unabhängige Reflexe	2640
beobachtete Reflexe	1776
R _{int}	0,0532
μ (MoK _α)	1,225 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	144
σ -Schranke	[$I_0 > 2\sigma(I_0)$]
R ₁ (beob./alle)	0,0300/ 0,0503
wR ₂ (beob./alle)	0,0442/ 0,1135
S (alle)	0,895
$\Delta\rho_{min/max}$	-2,051·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 0,821 ·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(\sum w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,017600 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,0011(3)|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

liegen mit $\varphi(\text{Cl2-Pd1-Cl1}) = 90,55(3)$ und $\varphi(\text{Cl1}'\text{-Pd1-Cl2}) = 89,45(3)$ pm nahe der Orthogonalität.

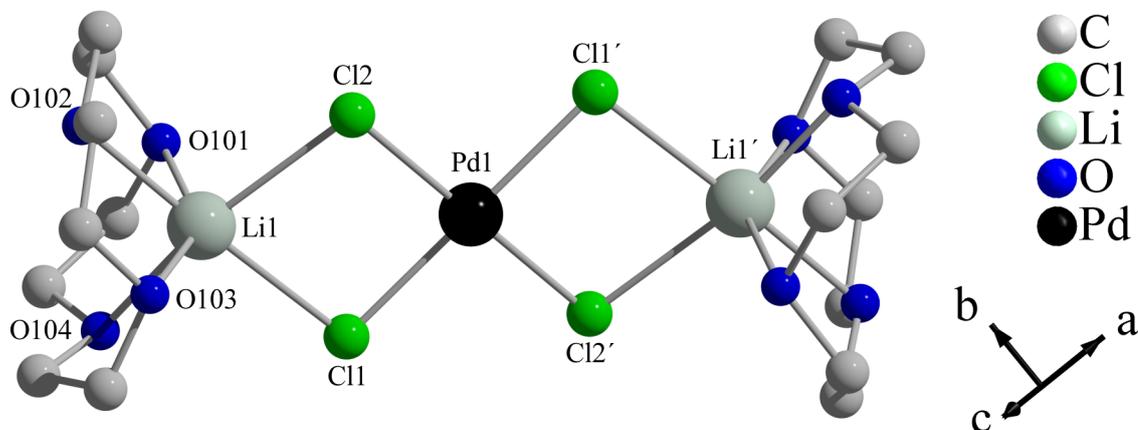


Abb. 7.1.: Ein zentrosymmetrische hantelförmiges $[\text{Li}(\text{12K4})_2][\text{PdCl}_4]$ -Molekül in **1**.

Die Chlor-Atome sind mit einem Abstand von 248,5(5) und 254(4) pm an das Lithium-Atom Li1 gebunden. Zusätzlich zu den zwei Chloro-Liganden wird die Koordinationssphäre des Lithiums durch vier Sauerstoff-Atome eines koordinierenden 12-Krone-4-Moleküls ergänzt. Das Lithium-Kation liegt 110,8(2) pm über der durch die Kronenether-Sauerstoffatome verlaufenden Ausgleichsebene. Insgesamt lässt sich **1** als Sandwich-Komplex auffassen.

Die durch $(\text{Li}_2\text{PdCl}_4)$, O101, O103, O101' und O103 verlaufende Ausgleichsebene steht mit $87,5(6)^\circ$ nahezu senkrecht auf einer durch die restlichen Kronenether-Sauerstoffatome (O102, O104, O102' und O104') verlaufenden Ausgleichsebene; bezüglich der Kronenether erfolgt demnach eine ekliptische Anordnung innerhalb von **1**.

Die durch die Lithium- und das Palladium-Atom verlaufende Achse des hantelförmigen $[(\text{Li}(\text{12K4}))_2\text{PdCl}_4]$ -Moleküls verläuft entlang [100]. In der *ac*-Ebene der Kristallstruktur von **1** verlaufen Schichten aus $[(\text{Li}(\text{12K4}))_2\text{PdCl}_4]$ -Molekülen bei $z = 0, \frac{1}{2}$ und 1.

Tab. 7.5.: Ausgewählte Bindungswinkel in **1**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O101	Li1	O103	93,6(4)	O101	Li1	Cl1	177,3(0)
Cl2	Li1	Cl1	80,1(9)	O103	Li1	Cl2	168,9(2)
Cl1	Pd1	Cl2	90,55(3)				

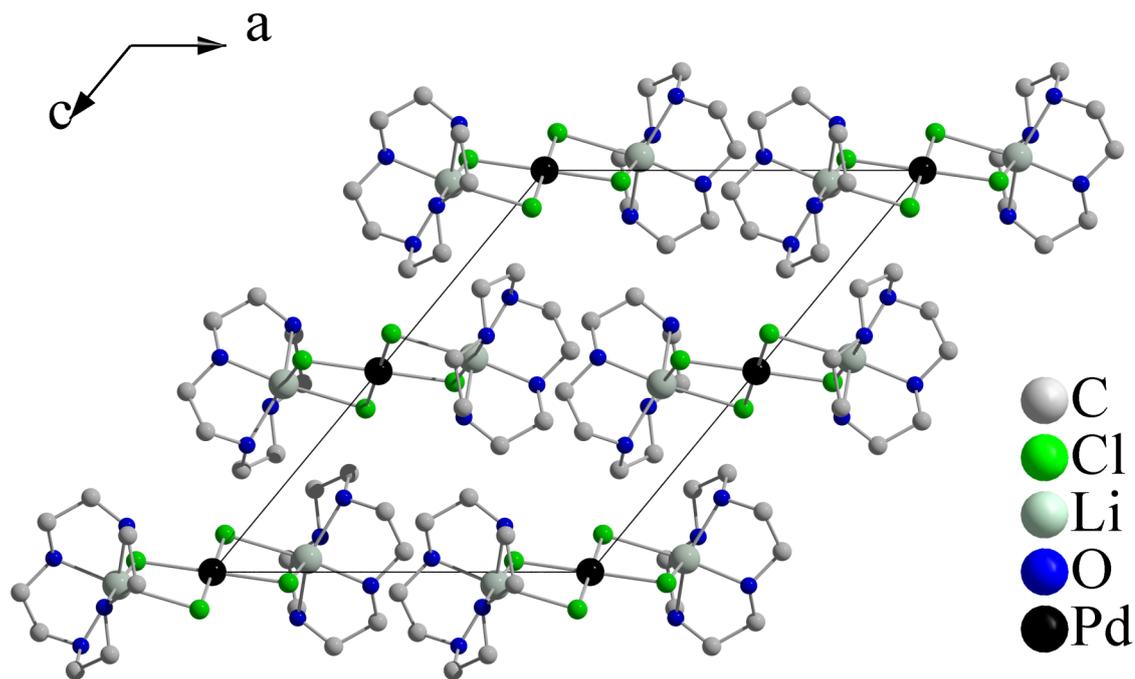


Abb. 7.2.: Schichtartiger Aufbau der Kristallstruktur von **1** mit Blick entlang [010].

7.2. [(Na(15K5))₂PdCl₄] (2)

7.2.1. Synthese



Zur Herstellung von [(Na(15K5))₂PdCl₄] (2) werden 0,025 g (0,1 mmol, 1 eq) PdCl₂ in einem Becherglas mit 5 ml DMF versetzt und auf 75 °C erwärmt. Anschließend werden 0,033 g (0,15 mmol, 1,5 eq) 15-Krone-5 und 0,009 g (0,15 mmol, 1,5 eq) NaCl hinzugegeben. Die Lösung wird mit Dichlormethan/Ethanol (1:1) auf 40 ml aufgefüllt und filtriert. Das Becherglas wird mit perforiertem Parafilm verschlossen. Nachdem die Mutterlösung vollständig verdampft ist, verbleiben braune Säulen. Ein geeigneter Kristall wird zur Röntgenstrukturanalyse in einer Glaskapillare befestigt. Die Datensammlung erfolgt bei Raumtemperatur.

7.2.2. Beschreibung der Kristallstruktur

[(Na(15K5))₂PdCl₄] (2) kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) mit den Zellparametern $a = 1148,9(0)$, $b = 926,3(6)$, $c = 1861,9(3)$ pm und $\beta = 128,101(5)^\circ$. Das Zellvolumen beträgt $1559,4(3) \cdot 10^6$ pm³ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle.

Tab. 7.6.: Ausgewählte Bindungslängen in 2

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Cl2	Pd1	231,3(2)	Na1	O104	252(1)
Pd1	Cl1	229,8(8)	Na1	O103	248,0(8)
Cl1	Na1	288,3(3)	Na1	O101	246,6(6)
Na1	Cl2	283,1(8)	Na1	O102	251,5(7)
Na1	O105	251,8(7)			

Die Strukturlösung in P2₁/c ist bezüglich der zigarrenförmigen Schwingungsellipsoide insbesondere der Kohlenstoffatome des Kronenethers 15-Krone-5 unbefriedigend. Aus diesem Grunde wurden Strukturmodelle in P2₁ und Pc erstellt, wobei im Gegensatz zum 12-Krone-4-Molekül beispielsweise in **10** die Reduktion der Symmetrie nicht dazu führt, dass

Tab. 7.7.: Kristalldaten von 2

Summenformel	$C_{20}H_{40}O_{10}Na_2PdCl_4$
Molmasse	$734,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallform	Säule
Kristallfarbe	braun
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellparameter	$a = 1148,9(0)$, $b = 926,3(6)$, $c = 1861,9(3) \text{ pm}$ $\beta = 128,101(5)^\circ$
Zellvolumen	$1559,4(3)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	$1,565 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
F(000)	752
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo- K_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 82^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	131
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	293(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$4,50^\circ / 59,22^\circ$
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$	-15 / 15, -12 / 12, -25 / 25
gesamte Reflexe	13416
unabhängige Reflexe	4233
beobachtete Reflexe	3143
R_{int}	0,0648
μ (Mo K_α)	$1,011 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung	SHELXS-97, Patterson
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	172
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R_1 (beob./alle)	0,0495/ 0,0495
wR_2 (beob./alle)	0,1404/ 0,1480
S (alle)	1,078
$\Delta\rho_{min/max}$	$-0,979\cdot e\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3} / 1,207\cdot e\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,086100 \cdot P)^2 + 0,333 \cdot P$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1 + 0,013319|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

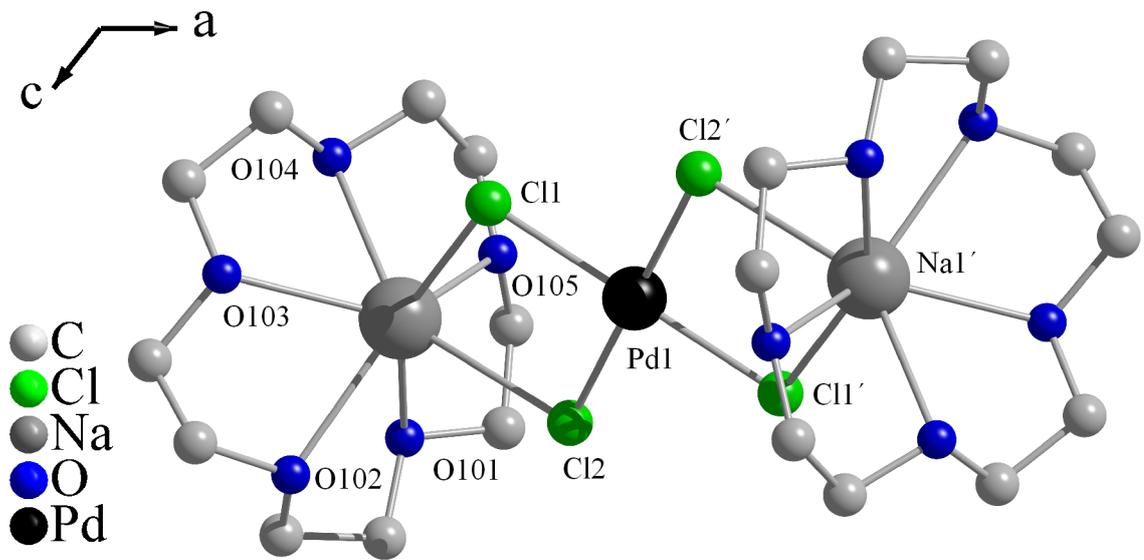


Abb. 7.4.: Hantelförmiges und zentrosymmetrisches $[(\text{Na}(15\text{K}5))_2\text{PdCl}_4]$ -Molekül in **2**.

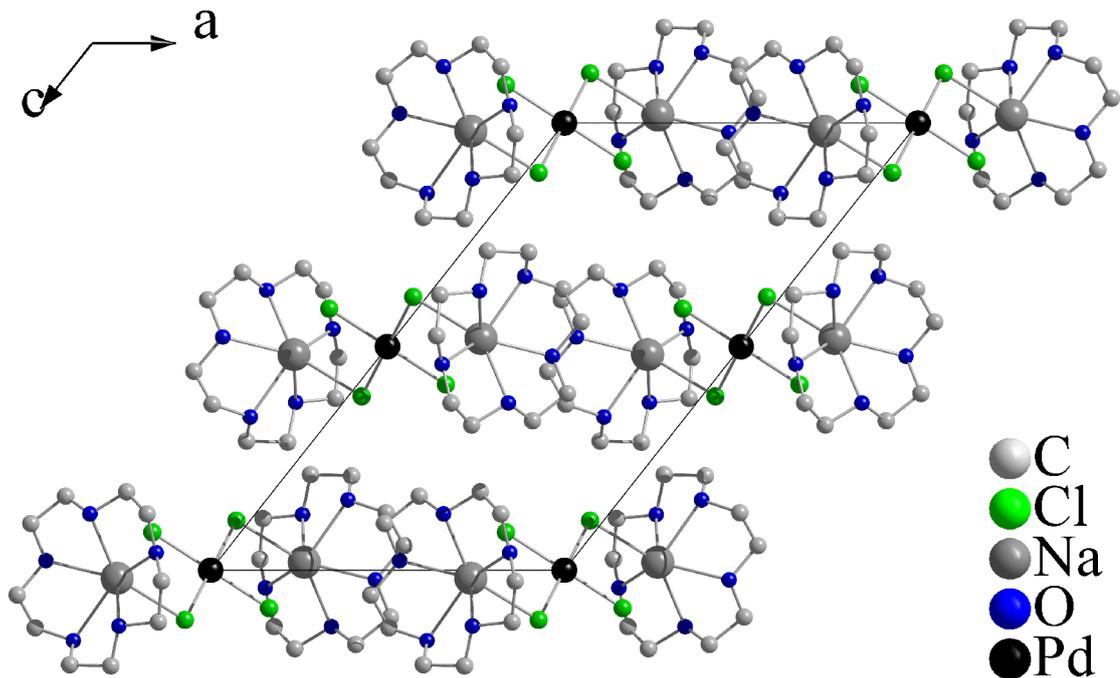
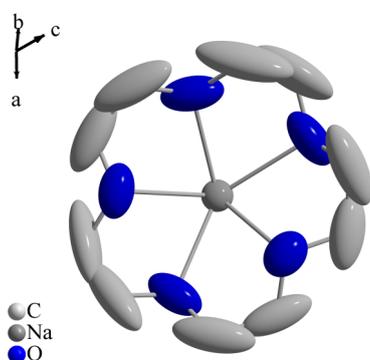


Abb. 7.5.: Schichten aus $[(\text{Na}(15\text{K}5))_2\text{PdCl}_4]$ in der Elementarzelle von **2** entlang $[010]$.

Tab. 7.8.: Ausgewählte Bindungswinkel in **2**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Cl2	Pd1	C11	89,03(5)	C11	Na1	Cl2	68,90(5)
Cl2	Pd1	C11	90,97(5)	O104	Na1	O102	122,7(0)
Pd1	C11	Na1	99,67(7)	O105	Na1	O103	127,8(2)
Pd1	Cl2	Na1	100,77(5)				

der Kronenether in **2** und die Schwingungsellipsoide des 15-Krone-5 besser beschrieben werden. Ebenfalls führt eine Beschreibung der Kohlenstoff-Lagen als Split-Lagen nicht zu einer Verbesserung des Strukturmodells (Abb. 7.3).

**Abb. 7.3.:** Schwingungsellipsoide des Natrium-15-Krone-Komplexes in **2**

Es konnten weder Hinweise auf eine falsche Raumgruppe noch auf eine fehlerhafte Absorptionskorrektur gefunden werden. Offenbar ist der Kronenether in **2** um seinen Mittelpunkt fehlgeordnet und führt deswegen zu entlang der Bindungsachse der Kohlenstoffatome elongierten Schwingungsellipsoiden. Für Kronenether ohne Substituenten wie beispielsweise eine Benzo-Gruppe ist dies kein ungewöhnlicher Befund.

Das hantelförmige komplexe $[(\text{Na}(15\text{K}5))_2\text{PdCl}_4]$ -Molekül ist zentrosymmetrisch. Das Pd1-Atom liegt auf dem Inversionszentrum $(2a(\bar{1}), 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und ist quadratisch-planar von den Chlorid-Liganden C11 und Cl2 umgeben ($d(\text{C11-Pd1}) = 229,8(8)$, $d(\text{Pd1-Cl2}) = 231,3(2)$ pm, $\varphi(\text{Cl2-Pd1-C11}) = 89,03(5)$ und $\varphi(\text{C11-Pd1-Cl2}) = 90,97(5)^\circ$; Abb. 7.4, Tab. 7.6 und 7.11).

Die Chlor-Atome sind über einen Abstand von $d(\text{Cl2-Na1}) = 283,1(8)$ und $d(\text{Na1-Cl1}) = 288,3(3)$ pm mit dem Natrium-Atom Na1 verbunden, welches in Form eines *sun-rise*-Komplexes von 15-Krone-5 koordiniert wird. Das Na1-Atom befindet sich 94,3(1) pm über der Ausgleichsebene durch die Sauerstoff-Atome O10x des Kronenethers. Die O-Na-Bindungslängen liegen zwischen 246,6(6) und 252(1) pm.

Die hantelförmigen $[(\text{Na}(15\text{K}5))_2\text{PdCl}_4]$ -Moleküle sind in der Kristallstruktur in Schichten bei $z = 0, \frac{1}{2}$ und 1 angeordnet (Abb. 7.5).

7.3. [(K(Db18K6)(DMF))₂PdCl₄] (3)

7.3.1. Synthese



Zur Synthese von [(K(Db18K6)(DMF))₂PdCl₄] (3) werden 0,025 g (0,1 mmol, 1 eq) PdCl₂ in einem Becherglas mit 5 ml DMF versetzt und auf 75 °C erwärmt. Anschließend werden 0,054 g (0,15 mmol, 1,5 eq) Dibenzo-18-Krone-6 und 0,011 g (0,15 mmol, 1,5 eq) KCl hinzugegeben. Die Lösung wird mit Dichlormethan/Ethanol (1:1) auf 40 ml aufgefüllt und filtriert. Das Becherglas wird mit perforiertem Parafilm verschlossen. Nachdem die Mutterlösung vollständig verdampft ist, verbleiben braune Polyeder. Ein geeigneter Kristall wird zur Röntgenstrukturanalyse in einer Glaskapillare befestigt.

7.3.2. Beschreibung der Kristallstruktur

[(K(Db18K6)(DMF))₂PdCl₄] (3) kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Zellparametern $a = 999,9(9)$, $b = 1036,3(9)$, $c = 1265,5(0)$ pm, $\alpha = 87,55(5)$, $\beta = 129,41(3)$ und $\gamma = 89,79(0)^\circ$. Das Volumen beträgt $1305,2(3) \cdot 10^6$ pm³ bei einer Formeleinheiten pro Zelle.

In der Kristallstruktur 3 liegt das Pd1-Atom auf einer speziellen Lage (1a ($\bar{1}$), 0, 0, 0) und ist quadratisch-planar von den Chloratomen Cl1 und Cl2 umgeben. [PdCl₄]²⁻ weicht praktisch nicht von der Orthogonalität ab ($d(\text{Cl1-Pd1-Cl2}) = 89,41(3)$ und $d(\text{Cl2-Pd1-Cl1}) = 90,59(3)$).

An die Chlor-Atome koordiniert das Kalium-Kation K1 mit einem Winkel von $\varphi(\text{Cl2-K1-Cl1}) = 61,08(2)^\circ$ und den Abständen $d(\text{Cl2-K1}) = 325(2)$ und $d(\text{Cl1-K1}) = 324(6)$ pm. Das Kalium-Kation liegt 116,9(9) pm über der durch die Sauerstoffatome des Db18K6-Moleküls verlaufenden Ausgleichsebene. Die O-K-Bindungslängen liegen in dem Bereich von 282(0) und 300(8) pm.

Der Kronenether zeigt eine deutliche, den Chloratomen entgegengesetzte, V-förmige Krümmung. Das resultierende hantelförmige und zentrosymmetrische [(K(Db18K6)(DMF))₂PdCl₄]-Molekül ist demnach bi-konkav.

7.3.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Der durch die Krümmung entstehende Hohlraum wird von einem DMF-Molekül gefüllt. Dabei konnten keinerlei relevante Kontakte zwischen dem DMF-Molekül und dem Kalium-Atom, noch mit den Sauerstoffatomen des Kronenethers festgestellt werden ($d(\text{N1-O103}) = 372(3)$ pm). Deswegen ist anzunehmen, dass die Einlagerung des DMF-Moleküls in **3** lediglich durch Packungseffekte begründet ist.

In der Kristallstruktur von **3** verlaufen die $[(\text{K}(\text{Db18K6})(\text{DMF}))_2\text{PdCl}_4]$ -Moleküle entlang der Winkelhalbierenden der ac -Ebene. In der Mitte der Elementarzelle bei $x = \frac{1}{2}$ und $z = \frac{1}{2}$ werden zwei DMF-Moleküle eingeschlossen.

Tab. 7.9.: Ausgewählte Bindungslängen in **3**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
K1	O104	298(8)	K1	Cl1	324(6)
K1	O103	294(8)	K1	Cl2	325(2)
K1	O102	282(0)	Cl2	Pd1	232,9(8)
K1	O101	300(8)	Pd1	Cl1	231,6(7)
K1	O106	299(9)	K1	N1	446(5)
K1	O105	288(4)			

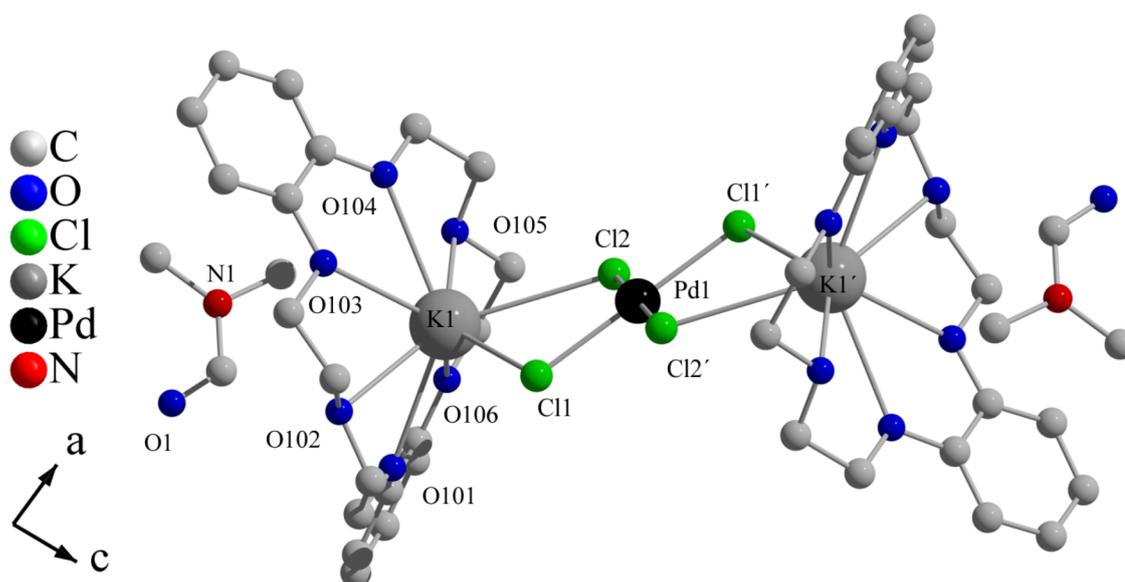


Abb. 7.6.: Hantelförmiges, zentrosymmetrisches $[(\text{K}(\text{Db18K6})(\text{DMF}))_2\text{PdCl}_4]$ -Molekül in der Kristallstruktur von **3**.

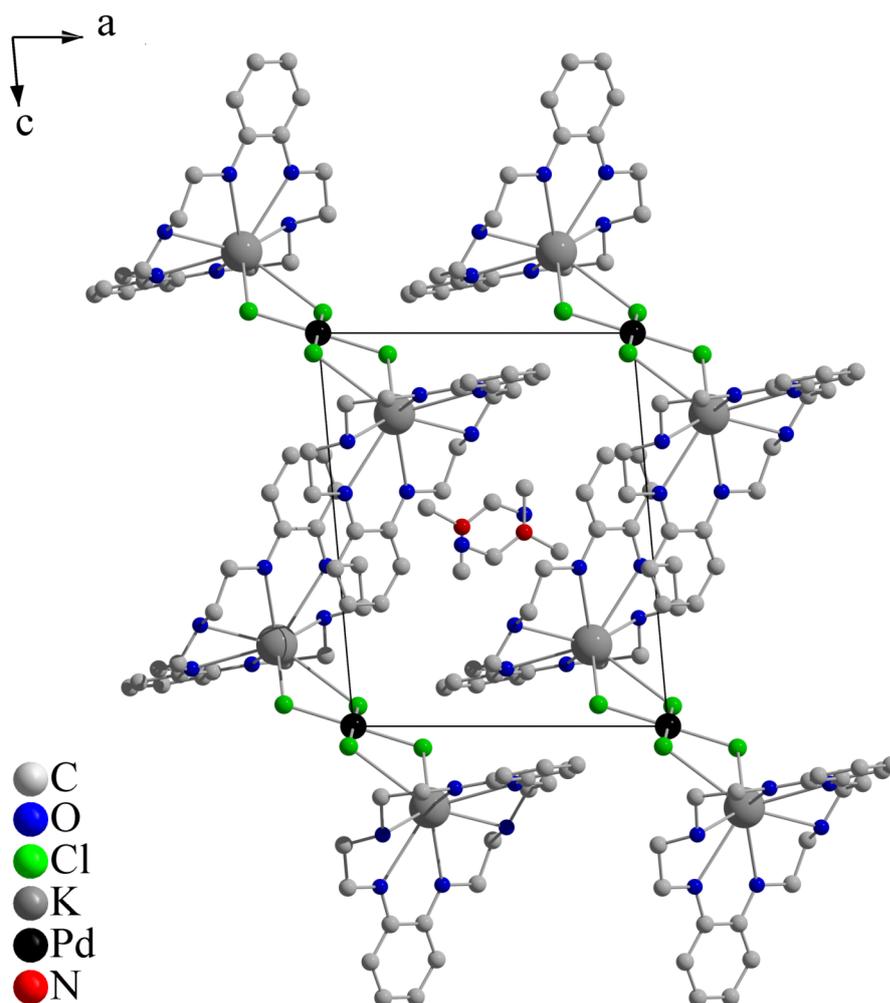
Tab. 7.10.: Kristalldaten von 3

Summenformel	C ₄₆ H ₆₂ O ₁₄ N ₂ K ₂ PdCl ₄
Molmasse	1193,38 g·mol ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	braun
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 999,9(9)$, $b = 1036,3(9)$, $c = 1265,5(0)$ pm $\alpha = 87,55(5)$, $\beta = 129,41(3)$, $\gamma = 89,79(0)^\circ$
Zellvolumen	1305,2(3)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet)	1,518 g·cm ⁻³
F(000)	616
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 114^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	147
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	293(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	3,24° / 54,61°
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$	-12 / 12, -13 / 12, -16 / 16
gesamte Reflexe	10118
unabhängige Reflexe	5794
beobachtete Reflexe	4170
R _{int}	0,0289
μ (MoK α)	0,784 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	321
σ -Schranke	[$I_0 > 2\sigma(I_0)$]
R ₁ (beob./alle)	0,0353/ 0,0542
wR ₂ (beob./alle)	0,0862/ 0,0951
S (alle)	0,960
$\Delta\rho_{min/max}$	-0,945·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 0,519 ·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,055200 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,009211|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Tab. 7.11.: Ausgewählte Bindungswinkel in **3**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O103	K1	O106	129,34(6)	Cl03	Pd1	Cl2	90,59(3)
O105	K1	O102	137,78(6)	Cl1	Pd1	Cl2	89,41(3)
Cl04	K1	Cl1	61,08(2)				

Abb. 7.7.: Elementarzelle von **3** entlang [010]. In der Mitte der Elementarzelle sind zwei DMF-Moleküle eingelagert.

7.4. [Li(12K4)₂]₂[Pd₂I₆] (4)

7.4.1. Synthese



0,036 g (0,1 mmol, 1 eq) PdI₂ werden zur Synthese von [Li(12K4)₂]₂[Pd₂I₆] (4) in 5 ml DMF gegeben und auf 75 °C erwärmt. Anschließend werden 0,026 g (0,15 mmol, 1,5 eq) 12-Krone-4 und 0,020 g (0,15 mmol, 1,5 eq) LiI hinzugegeben. Die Lösung wird mit Dichlormethan/Ethanol (1:1) auf 40 ml aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat wird mit Parafilm abgedeckt, welcher, um eine langsame Verdunstung zu gewährleisten, mit nur wenigen Löchern versehen wird. Aus der Mutterlösung kristallisieren schwarze Würfel; ein geeigneter Einkristall wird zur Strukturbestimmung in einer Glaskapillare befestigt. Elem.-Analyse berechnet C, 14,41; H, 2,42;; gefunden C, 15,33; H, 3,82.

7.4.2. Beschreibung der Kristallstruktur

[Li(12K4)₂]₂[Pd₂I₆] (4) kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Zellparametern $a = 10.282(0)$, $b = 10.512(9)$, $c = 12.529(1)$ pm, $\alpha = 100,97(0)$, $\beta = 90,27(1)$ und $\gamma = 105,47(7)^\circ$. Das Volumen der Einheitszelle ist $V = 1279,1(3) \cdot 10^6$ pm³ mit $Z = 1$. Alle Atome nehmen allgemeine Lagen ein.

Tab. 7.12.: Ausgewählte Bindungslängen in 4

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Li1	O102	242(1)	Li1	O204	233(4)
Li1	O103	244(5)	Li1	O201	234(3)
Li1	O104	232(4)	Pd1	I1	261(2)
Li1	O101	232(7)	Pd1	I2	260(9)
Li1	O202	241(0)	Pd1	I3	260,2(8)
Li1	O203	241(4)			

Das Lithium-Kation ist in Form eines Sandwich-Komplexes von zwei 12-Krone-4-Molekülen umgeben, so dass das Lithium quadratisch-antiprismatisch von acht Sauerstoffatomen

Tab. 7.13.: Kristalldaten von 4

Summenformel	$C_{32}H_{64}O_{16}Li_2Pd_2I_6$
Molmasse	$1692,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallform	Würfel
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 1028,2(0), b = 1051,2(9), c = 1252,9(1) \text{ pm}$ $\alpha = 100,97(0), \beta = 90,27(1), \gamma = 105,47(7)^\circ$
Zellvolumen	$1279,1(3)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet)	$2,198 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
F(000)	800
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 240^\circ, \Delta\varphi = 2^\circ$
Anzahl Bilder	125
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Messtemperatur	293(0) K
Messbereich $2\theta_{\min/\max}$	$5,44^\circ / 56,28^\circ$
$h_{\min/\max}, k_{\min/\max}, l_{\min/\max}$	-13 / 13, -13 / 13, -16 / 16
gesamte Reflexe	11234
unabhängige Reflexe	5724
beobachtete Reflexe	3924
R_{int}	0,0458
μ (MoK α)	$4,380 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	264
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R_1 (beob./alle)	0,0425/ 0,0611
wR_2 (beob./alle)	0,1067/ 0,1135
S (alle)	0,891
$\Delta\rho_{\min/\max}$	$-1,155\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3} / 1,166\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,01670 \cdot P)^2 + 4,1487 \cdot P$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1 + 0,00124|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Tab. 7.14.: Ausgewählte Bindungswinkel in 4

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O202	Li1	O203	69,3(4)	I1	Pd1	I2	94,05(2)
Li1	O103	O104	52,3(9)	I2	Pd1	I3	90,46(2)
O203	Li1	O101	145,3(4)	I3	Pd1	I3'	84,69(2)
O101	Li1	O103	-	O202	Li1	O204	44(9)*
O201	Li1	O203	-	O102	Li1	O104	44(7)*

ˆ 1-x, -y, 1-z * Winkel zwischen zwei Ebenen, welche durch die Atome (Ox0y-Li1-Oy0z) verlaufen

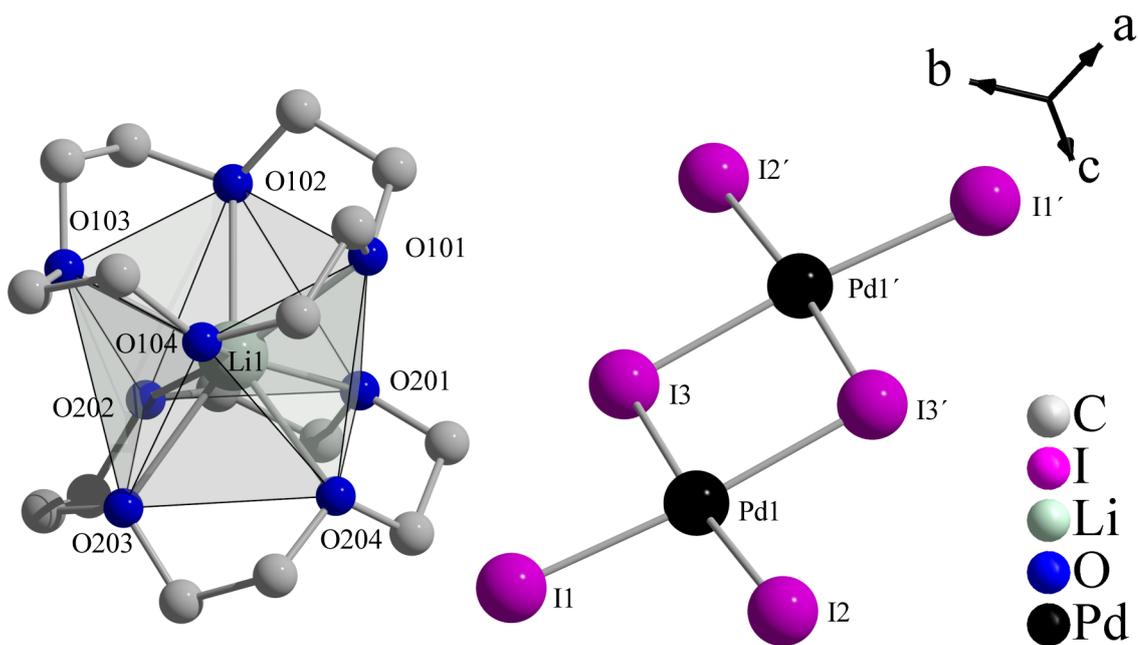


Abb. 7.8.: In 4 liegt das gestaffelte Sandwich-Kation $[\text{Li}(12\text{K}4)_2]^+$ neben einem zentrosymmetrischen $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ vor.

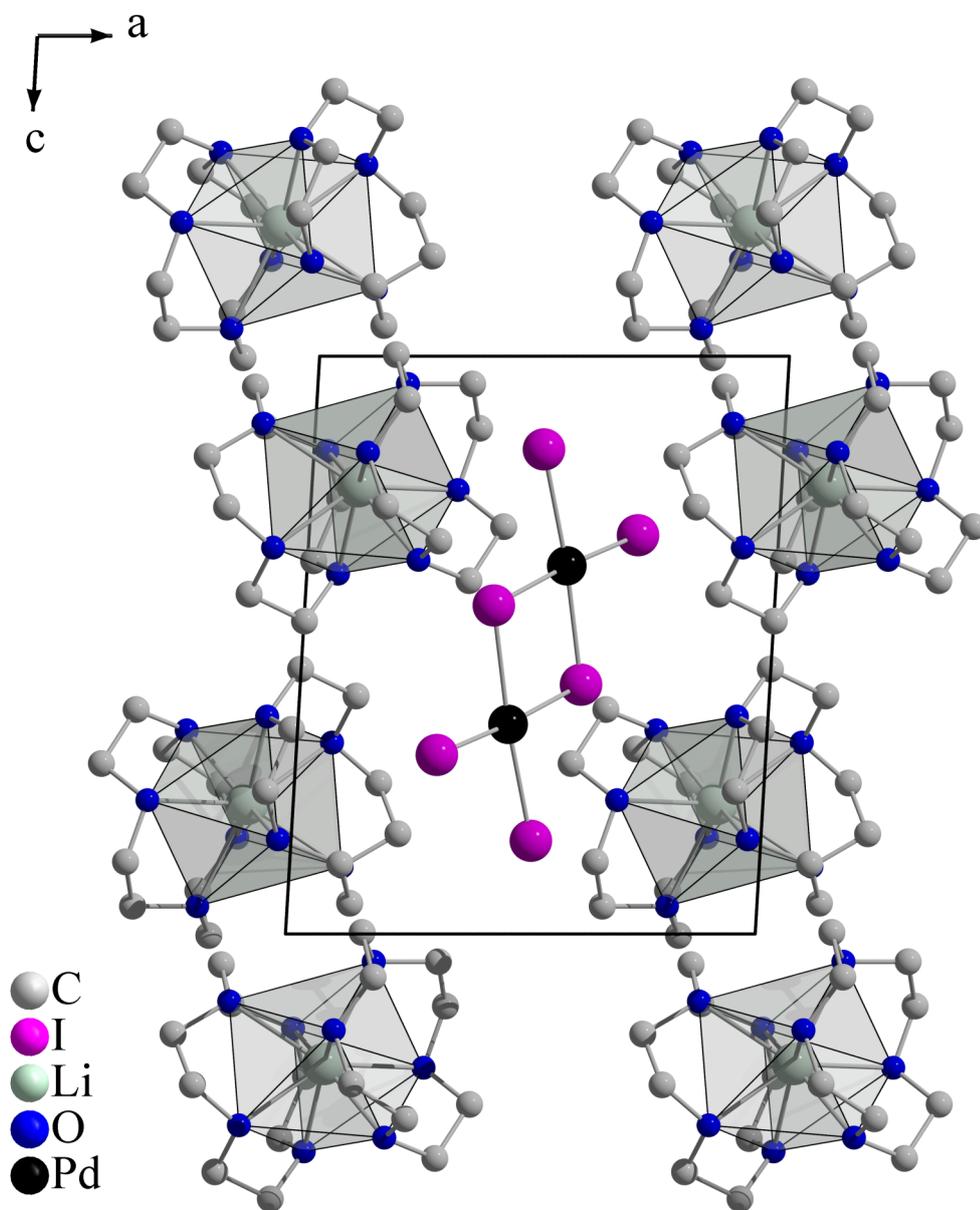


Abb. 7.9.: Schichtartiger Aufbau der Kristallstruktur von **4** mit Blick entlang [010].

koordiniert wird. Die Lithium-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 232(7) und 244(5) pm. Die Ausgleichsebene durch die Kronenether-Sauerstoffe befindet sich 136(5) pm (O10x) bzw. 136(9) pm (O20x) über bzw. unter der Lithium-Lage.

Die Struktur wird durch das zentrosymmetrische $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anion komplettiert. Die Bindungswinkel innerhalb des komplexen Anions weichen mit $\varphi(\text{I1-Pd1-I2}) = 94,05(2)$, $\varphi(\text{I2-Pd1-I3}) = 90,46(2)$ und $\varphi(\text{I3-Pd1-I3}) = 84,69(2)$ geringfügig von der Orthogonalität ab. Das Anion ist nahezu planar aufgebaut, wobei das Palladium-Atom 3,9(2) pm über der durch die Iod-Atome gebildeten Ebene liegt.

In der Kristallstruktur von **(4)** verlaufen kationische Schichten aus Lithium-Sandwichkomplexen bei $x = 0$ und 1. Dazwischen liegen anionische Schichten von $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ bei $z = \frac{1}{2}$.

7.5. $[\text{Na}_2(\text{B15K5})_3(\text{H}_2\text{O})][\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (**5**)

7.5.1. Synthese



Zur Darstellung von $[\text{Na}_2(\text{B15K5})_3(\text{H}_2\text{O})][\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (**5**) werden 0,036 g (0,1 mmol, 1 eq) PdI_2 in einem Becherglas mit 5 ml DMF versetzt und auf 75 °C erwärmt. Anschließend werden 0,040 g (0,15 mmol, 1,5 eq) Benzo-15-Krone-5 und 0,022 g (0,15 mmol, 1,5 eq) NaI hinzugegeben. Die Lösung wird mit Dichlormethan/ Ethanol (1:1) auf 40 ml aufgefüllt und filtriert. Das Becherglas wird mit perforiertem Parafilm verschlossen. Nachdem die Mutterlösung vollständig verdampft ist, verbleiben braune Plättchen. Ein geeigneter Kristall wird zur Röntgenstrukturanalyse in einer Glaskapillare befestigt.

Elem.-Analyse berechnet C, 21,21; H, 3,68;; gefunden C, 22,41; H, 2,72.

7.5.2. Beschreibung der Kristallstruktur

$[\text{Na}_2(\text{B15K5})_3(\text{H}_2\text{O})][\text{Pd}_2\text{I}_6]$ (**5**) kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{m}$ (Nr. 11) mit den Parametern $a = 1238,1(2)$, $b = 2073,4(4)$, $c = 1295,4(6)$ pm und $\beta = 116,885(7)^\circ$. Das Volumen der Einheitszelle ist $V = 2966,2(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ mit $Z = 2$.

Tab. 7.15.: Ausgewählte Bindungslängen in **5**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Na1	O1	221,5(7)	Na2	O202	246,0(5)
H1	O302	186(6)	Na2	O203	243(9)
Na1	O102	230,3(3)	Na2	O201	241,9(7)
Na1	O103	234,2(7)	I2	Pd1	260,7(1)
Na1	O101	234,1(6)	I3	Pd1	260,4(8)
Na2	O301	262,2(7)	I1	Pd1	260,3(9)

Die Natrium-Atome Na1 und Na2 liegen in **5** auf einer Spiegelebene ($2e$ (m), x , $\frac{1}{4}$, z), wie auch die Sauerstoffatome O103, O203 und O303. Dementsprechend befindet sich lediglich

Tab. 7.16.: Kristalldaten von 5

Summenformel	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₆ Na ₂ Pd ₂ I ₆
Molmasse	1843,10 g·mol ⁻¹
Kristallform	Plättchen
Kristallfarbe	braun
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /m (Nr. 11)
Zellparameter	$a = 1238,1(2)$, $b = 2073,4(4)$, $c = 1295,4(6)$ pm $\beta = 116,885(7)^\circ$
Zellvolumen	2966,2(5)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	2,064 g·cm ⁻³
F(000)	1748
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	180
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	293(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	3,52° / 54,62°
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$	-15 / 15, -26 / 26, -16 / 16
gesamte Reflexe	24884
unabhängige Reflexe	6811
beobachtete Reflexe	3990
R _{int}	0,0631
μ (MoK _α)	3,801 mm ⁻¹
Strukturlösung	SHELXS-97, Patterson
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	323
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0295/ 0,0574
wR ₂ (beob./alle)	0,0653/ 0,0731
S (alle)	0,845
$\Delta\rho_{min/max}$	-0,580·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 0,637 ·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,055200 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,009182|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

die Hälfte des pseudo-Tripeldecker-Komplexes $[\text{Na}_2(\text{B15K5})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in der asymmetrischen Einheit. Die Spiegelebene verläuft bei allen drei Benzo-15-Krone-5-Molekülen durch die Benzo-Gruppe und dem gegenüberliegenden Sauerstoffatom (Abb. 7.10 und 7.15).

Tab. 7.17.: Ausgewählte Bindungswinkel in **5**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O102	Na1	O1	93,69(9)	O202	Na2	O202	131,0(5)
O1	H1	O302	169	I3	Pd1	I2	94,00(2)
O301	Na2	O301	60,2(0)	I1	Pd1	I3	90,88(2)

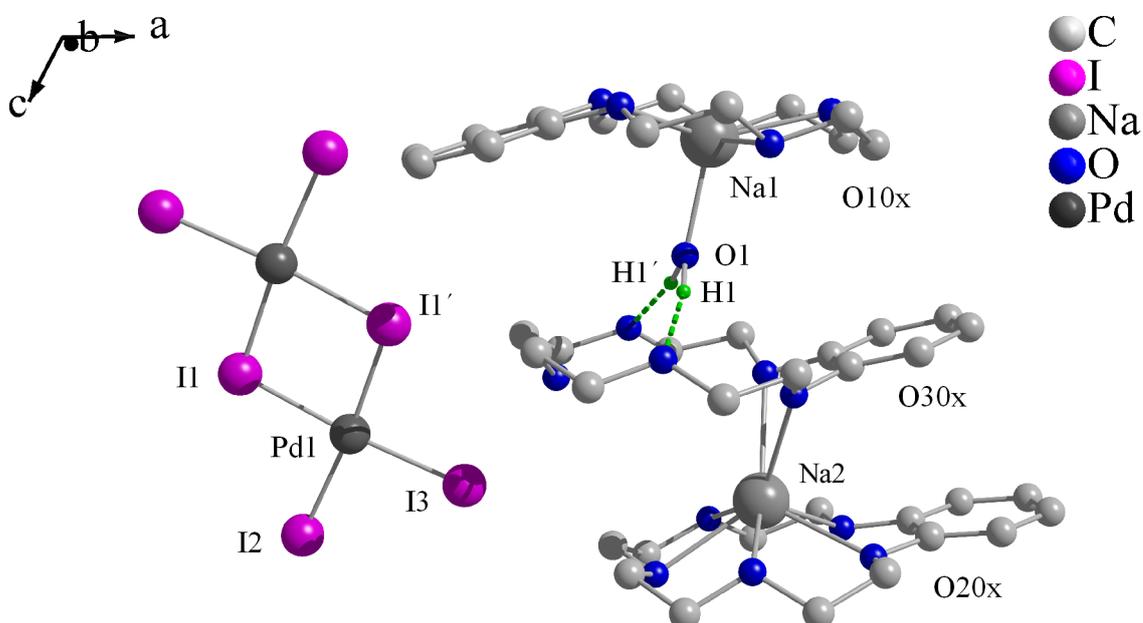


Abb. 7.10.: Das Pseudo-Tripeldecker-Kation $[\text{Na}_2(\text{B15K5})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ und das planare Iodopalladat-Anion $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ in **5**.

Das Sauerstoffatom O1 eines Wasser-Moleküls befindet sich ebenfalls auf der Spiegelebene ($2e(m), x, \frac{1}{4}, z$). Das Wasserstoffatom H1 konnte in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert werden. Die H1-O1-Bindungslänge wurde auf 97 pm festgelegt und das Wasserstoffatom wurde isotrop verfeinert.

Das Kation setzt sich aus einem *in-cavity*-Komplex des Natrium-Kations Na1 mit dem B15K5-Molekül zusammen. Dabei liegt Na1 31(4) pm über der durch die Sauerstoff-Atome

O10x verlaufenden Ausgleichsebene. Die O-Na-Bindungslängen liegen zwischen 230,3(3) und 234,2(7) pm. Das Na1-Atom wird zusätzlich durch das Wasser-Molekül O1 in einem Abstand von 221,5(7) pm koordiniert, so dass die Koordinationszahl für Na1 sechs ist (Tab. 7.15).

Das Wasser-Molekül O1 verbrückt den Na1-Kronenether-Komplex über eine mittelstarke Wasserstoffbrücke ($d(\text{H1-O302}) = 186(6)$ pm) zum B15K-5-Polyether O30x; der Kronenether O30x ist seinerseits über einen langen Sauerstoff-Natrium-Kontakt mit Na2 verbunden ($d(\text{Na2-O301}) = 262,2(7)$ pm).

Das Na2-Atom wird weiterhin vom B15K5-Kronenether O20x in Form eines *sun-rise*-Komplexes koordiniert. Die Bindungslängen zwischen Na1 und O20x bewegen sich zwischen 241,9(7) und 246,0(5); das Natrium-Atom Na2 liegt dabei mit 87(6) pm deutlich weiter über der durch die Sauerstoff-Atome O20x verlaufenden Ausgleichsebene als Na1. Insgesamt ergibt sich mit den beiden längeren Abständen ($d(\text{Na2-O301})$ und $d(\text{Na2-O301}')$) eine Koordinationszahl von sieben für das Na2-Atom.

Komplettiert wird die Verbindung **5** von dem zentrosymmetrischen $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anion. Das planare Anion weicht mit $\varphi(\text{I3-Pd1-I2}) = 94,00(2)$, $\varphi(\text{I1-Pd1-I3}) = 90,88(2)$ und $\varphi(\text{I1-Pd1-I1}) = 84,75(2)^\circ$ geringfügig von der Orthogonalität ab (Tab. 7.10).

In der Kristallstruktur von **5** befinden sich Schichten aus Iodopalladat-Anionen bei $y = 0$, $\frac{1}{2}$ und 0. Bei $y = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ verlaufen kationische Schichten (Abb. 7.12).

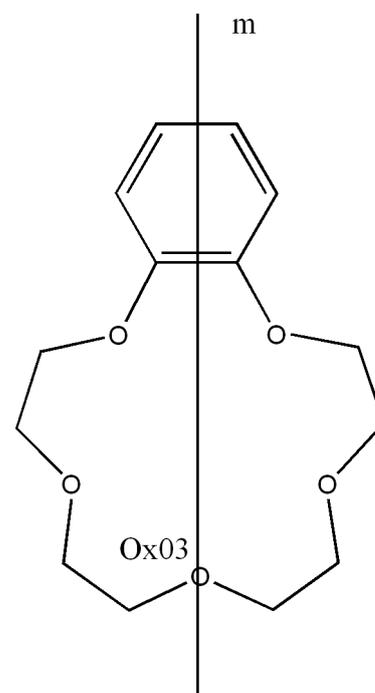


Abb. 7.11.: Spiegelsymmetrische Benzo-15-Krone-5-Moleküle in **5**

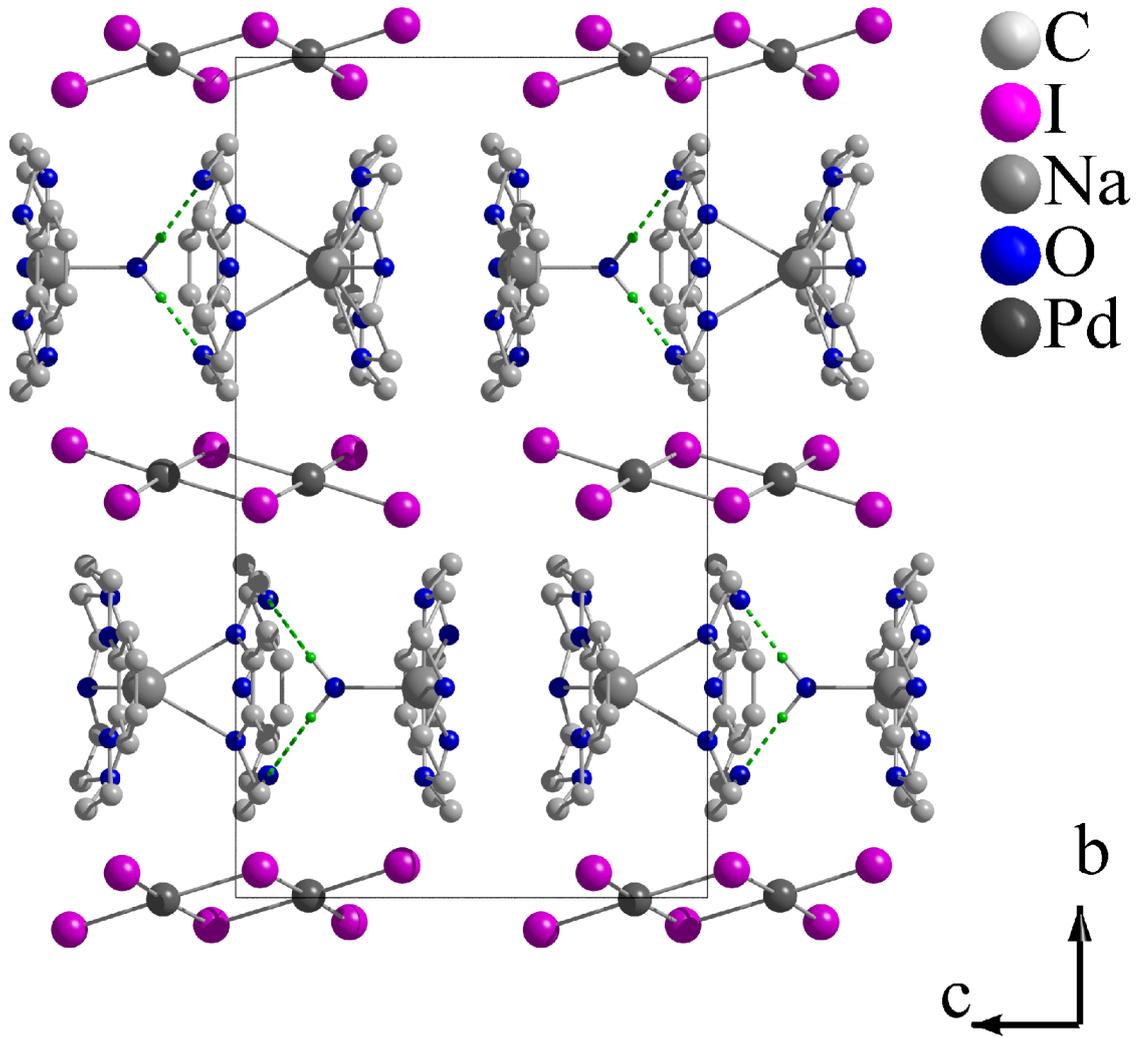
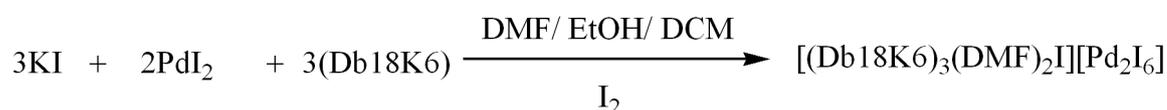


Abb. 7.12.: Schichtstruktur von **5** entlang $[100]$.

7.6. [(K(Db18K6))₃(DMF)₂I][Pd₂I₆] (6)

7.6.1. Synthese



Zur Synthese von [(K(Db18K6))₃I][Pd₂I₆] (6) werden 0,02 g (0,05 mmol, 1 eq) PdI₂, 0,02 g (0,05 mmol, 1 eq) Db18K6, 0,01 g (0,05 mmol, 1 eq) KI und 0,07 g (0,5 mmol; 1 eq) I₂ in 5 ml DMF gelöst. Die Lösung wird mit einem 1:1-Gemisch aus Ethanol und Dichlormethan auf 40 ml aufgefüllt und filtriert. Das Becherglas wird mit perforiertem Parafilm abgedeckt. Es kristallisieren, nachdem die Mutterlösung vollständig verdampft ist, schwarze Würfel bis Plättchen neben einem weißen amorphen Rückstand aus. Ein schwarzer Würfel wird zur Röntgenstrukturanalyse präpariert.

Elem.-Analyse berechnet N, 0,59; C, 32,70; H, 3,65; gefunden N, 0,68; C, 33,72; H, 4,16.

7.6.2. Beschreibung der Kristallstruktur

[(K(Db18K6))₃I][Pd₂I₆] (6) kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19) mit den Zellparametern $a = 1488,8(9)$, $b = 2169,0(2)$ und $c = 2569,0(2)$ pm. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $8296,5(8) \cdot 10^6$ pm³ mit einem Z von 4.

Tab. 7.18.: Ausgewählte Bindungswinkel in 6

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
K1	I1	K2	118,08(4)	I1	K2	O202	85,94(9)
K2	I1	K3	125,50(3)	O202	K2	O20	85,9(8)
K3	I1	K1	116,42(4)	K3	O20	O301	49,1(9)
O10	K1	I1	161,6(8)	O301	K3	I1	94,06(9)
I1	K2	O20	159,9(8)	I6	Pd2	I7	92,00(2)
I1	K3	O20	171,7(1)	I7	Pd2	I5	91,69(2)
K3	O20	K2	134,0(3)	Pd2	I5	Pd1	95,21(2)
O10	K1	O102	88,7(0)	I2	Pd1	I3	92,94(2)
O102	K1	I1	84,47(9)	I3	Pd1	I5	90,74(2)

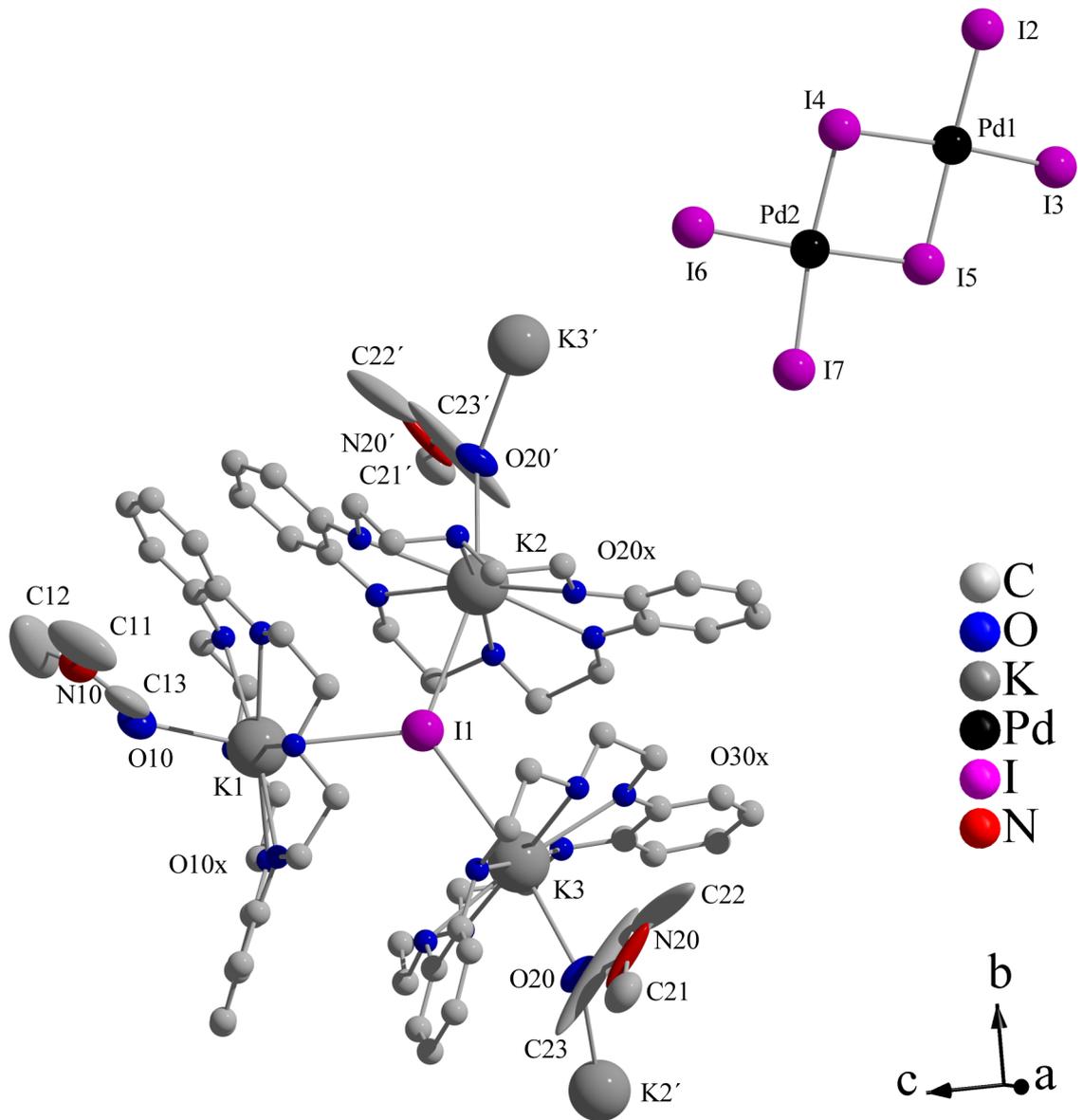


Abb. 7.13.: Von komplexen Kalium-Kationen trigonal koordiniertes Iodid-Ion und das Iodopalladat-Anion in **6**.

Tab. 7.19.: Kristalldaten von 6

Summenformel	$C_{66}H_{88}O_{20}N_2K_3Pd_2I_6$
Molmasse	$2447,78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallform	Würfel
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Zellparameter	$a = 1488,8(9), b = 2169,0(2), c = 2569,0(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$8296,5(8)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	$1,960 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
F (000)	1968
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo- K_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \varphi = 0^\circ, 0^\circ \leq \psi \leq 108^\circ, \varphi = 90^\circ, \Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	144
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$3,16^\circ / 55,16^\circ$
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-19 / 19, -27 / 27, -33 / 32
gesamte Reflexe	59118
unabhängige Reflexe	18531
beobachtete Reflexe	12101
R_{int}	0,0703
μ (Mo K_α)	$3,254 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	908
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R_1 (beob./alle)	0,0351/ 0,0698
wR_2 (beob./alle)	0,0492/ 0,0570
S (alle)	0,841
Absoluter Strukturparameter	-0.020(13)
$\Delta\rho_{min/max}$	$-1,540\cdot e\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3} / 0,960 \cdot e\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturparametern. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,01670 \cdot P)^2 + 4,1487 \cdot P$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1 + 0,000023(6)|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

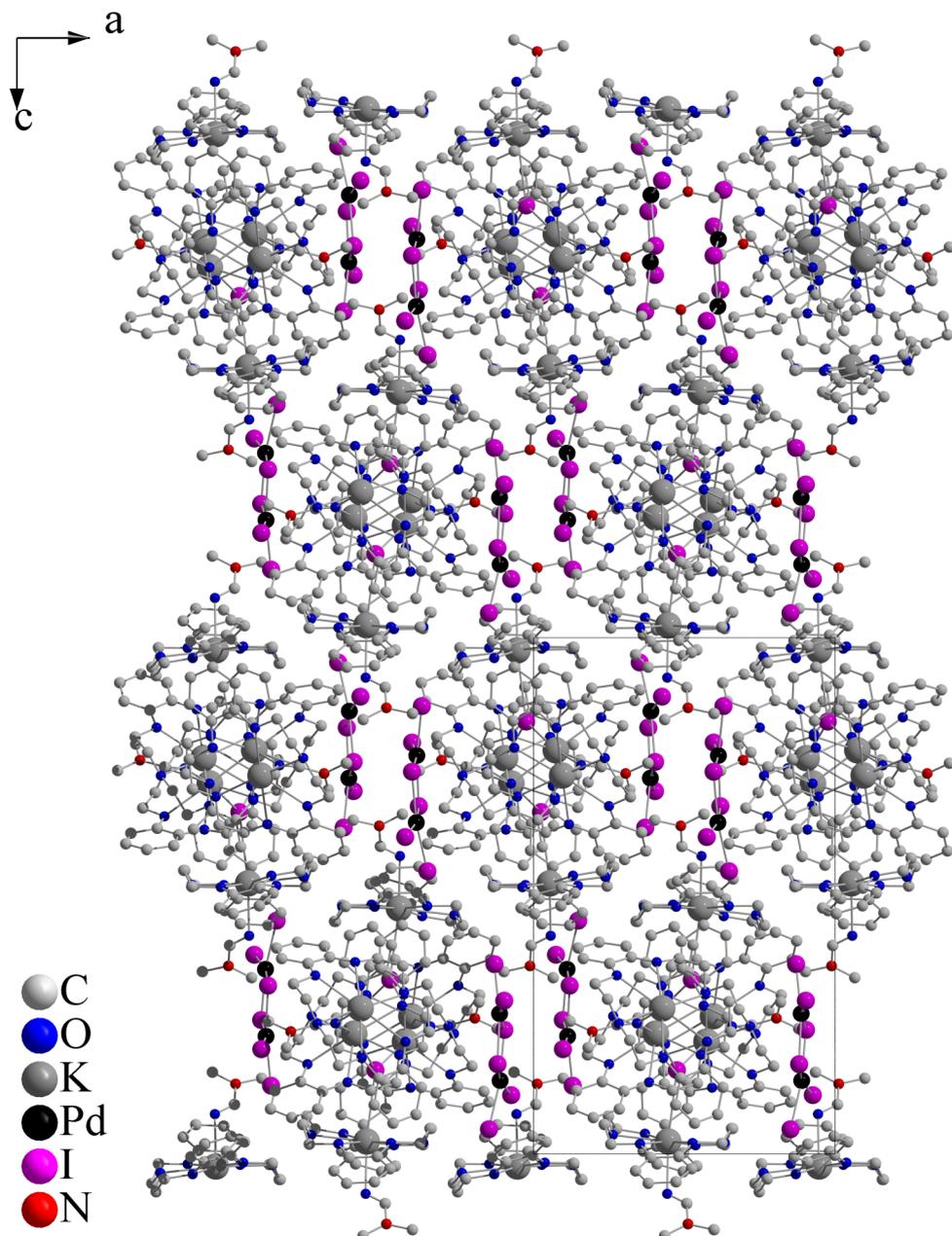


Abb. 7.14.: Ansicht der Elementarzelle von **6** entlang [010]: Eine hexagonale Packung der kationischen Helices ist zu erkennen. Dazwischen liegen die komplexen Iodopalladate.

Das Iodid-Anion I1 ist trigonal-planar von den drei Kalium-Kationen K1, K2, K3 in der Kristallstruktur von **6** umgeben. Die Bindungslängen betragen $d(\text{K1-I1}) = 357,4(2)$, $d(\text{K2-I1}) = 359,2(2)$ sowie $d(\text{K3-I1}) = 355,4(1)$ pm und die Bindungswinkel $\varphi(\text{K1-I1-K2}) = 118,08(4)$, $\varphi(\text{K2-I1-K3}) = 125,50(3)$ und $\varphi(\text{K3-I1-K1}) = 116,42(4)$ pm.

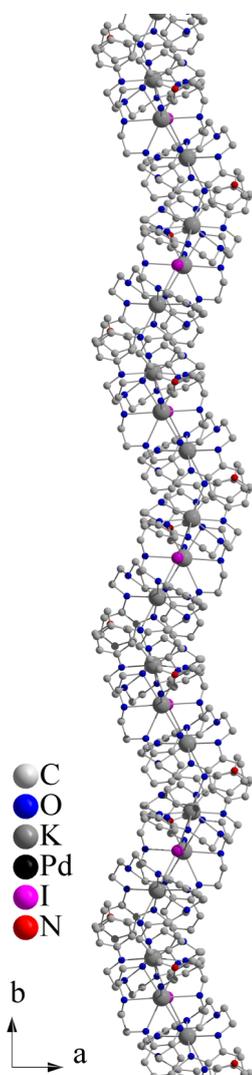


Abb. 7.15.: Linkshändige Helix entlang [001]

Die Kalium-Kationen K1, K2 und K3 werden in Form von *in-cavity*-Komplexen durch Dibenzo-18-Krone-6-Polyether koordiniert. Das K1-Atom liegt 5,1(4) pm über der Ausgleichsebene durch die Sauerstoff-Atome O10x, K2 17,3(1) pm über der Ebene durch O20x und K3 4,2(1) pm über der Ebene durch O30x.

Das Kalium-Atom K1 erhöht seine Koordinationssphäre durch das Sauerstoff-Atom O10 eines DMF-Lösemittelmoleküls ($d(\text{K1-O10}) = 272,8(6)$ pm). Die Koordinationssphäre der Kalium-Kationen K2 und K3 wird durch das Sauerstoff-Atom O20 eines zweiten DMF-Moleküls vergrößert. Die Bindungslängen betragen $d(\text{K2-O20}) = 279,4(5)$ und $d(\text{K3-O20}) = 284,0(5)$ pm. Die Koordinationszahl ist demnach für alle drei Kalium-Kationen acht.

Die Schwingungsellipsoide des DMF-Molekül O10 sind den Erwartungen entsprechend für ein endständiges Lösungsmittel-Molekül leicht vergrößert. Das DMF-Molekül O20 ist hingegen fehlgeordnet. Eine Verfeinerung der C23-Lage als Split-Lage war erfolgreich, jedoch konnten die Lagen C21 und C22 nicht zufriedenstellend als Split-Lagen beschrieben werden. Dies führte zu unplausiblen Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Aus diesem Grunde wurden zur Beschreibung der Fehlordnung die elongierten Schwingungsellipsoide belassen; die Bindungswinkel und -längen entsprechen jedoch auch nach dieser Beschreibung nicht vollständig den Erwartungen.

Das trimere komplexe $[(\text{K}(\text{Db18K6}))_3(\text{DMF})_2\text{I}]^+$ -Kation wird über das fehlgeordnete DMF-Molekül O20 entlang der [010]-Achse zu einer linkshändigen Helix verbrückt. In der Kristallstruktur von **6** lässt sich eine hexagonale Packung mit pseudo-dreizähliger Achse entlang der [010]-Achse erkennen.

7.6.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Zwischen den hexagonal gepackten Helices befinden sich Kanäle, in denen planare $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anionen liegen. Das Pd1-Atom befindet sich 1,44(6) und Pd2-Atom 7,98(5) pm über einer durch die Iod-Atome verlaufenden Ausgleichsebene. Die Winkel $\varphi(\text{I5}-\text{Pd2}-\text{I4}) = 85,24(2)$ und $\varphi(\text{Pd2}-\text{I4}-\text{Pd1}) = 94,11(2)$ weichen am deutlichsten von der Orthogonalität ab.

Tab. 7.20.: Ausgewählte Bindungslängen in **6**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
K1	I1	357,4(2)	K2	O202	274,3(5)
K2	I1	359,2(2)	K2	O201	273,5(4)
K3	I1	355,4(1)	K2	O206	277,2(5)
K3	O20	284,0(5)	K2	O205	281,9(5)
K1	O10	272,8(6)	K2	O203	274,7(5)
K2	O20	279,4(5)	K2	O204	275,3(5)
K1	O102	280,1(5)	K3	O301	277,5(5)
K1	O101	277,4(4)	K3	O302	278,0(4)
K1	O106	269,2(4)	K3	O303	274,5(4)
K1	O105	276,1(5)	K3	O304	276,6(4)
K1	O104	278,7(4)	K3	O305	269,4(4)
K1	O103	266,4(4)	K1	I1	357,4(2)
I1	K2	359,2(2)	Pd2	I4	263,4(1)
I1	K3	355,4(1)	I4	Pd1	260,6(1)
I6	Pd2	257,2(1)	Pd1	I5	260,8(1)
I7	Pd2	260,7(1)	Pd1	I3	259,0(1)
Pd2	I5	258,5(1)	Pd1	I2	259,9(1)

7.7. [Rb(Db24K8)(DMSO)]₂[Pd₂I₆] (7)

7.7.1. Synthese



Zur Synthese von [Rb(Db24K8)(DMSO)]₂[Pd₂I₆] (7) wird 0,04 g (0,1 mmol) PdI₂ in 18 ml DMSO gelöst. Anschließend werden 0,04 g (0,1 mmol) Db24K8, 0,02 g (0,1 mmol) RbI und 22 ml eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Dichlormethan hinzugegeben. Die Lösung wird filtriert und in ein Becherglas gegeben, welches mit einem perforierten Parafilm bedeckt wird. Nach drei Monaten kristallisieren schwarze Polyeder aus der Mutterlösung aus. Zur röntgenographischen Untersuchung wird ein schwarzer, würfelförmiger Einkristall präpariert.

Elem.-Analyse berechnet C, 28,63; H, 2,77; S, 2,94; gefunden C, 28,39; H, 3,36; S, 2,51.

7.7.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Die Verbindung [Rb(Db24K8)(DMSO)]₂[Pd₂I₆] (7) kristallisiert in der zentrosymmetrischen, triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 1315,5(2)$, $b = 1338,7(2)$ und $c = 1333,8(2)$ pm und den Winkeln $\alpha = 60,48(1)^\circ$, $\beta = 79,30(1)^\circ$ und $\gamma = 60,16(1)^\circ$. Das Volumen beträgt $V = 1767,5(4) \cdot 10^6$ pm³ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

In der Kristallstruktur liegt das von Db24K8 komplexierte Rubidium-Kation als das Dimer [Rb(Db24K8)(DMSO)]₂²⁺ vor (Abb. 7.16). Dabei werden die komplexen Rubidium-Kationen über zwei DMSO-Moleküle verbrückt, die jeweils über ihre Sauerstoff-Atome an das Rubidium-Kation koordinieren. Dadurch erreicht das Rubidium-Kation eine Koordinationszahl von zehn.

Die Abstände zwischen dem Rubidium-Kation und den Kronenether-Sauerstoff-Atomen liegen im Bereich von 292(4) bis 344(1) pm, während der Abstand zwischen dem Rubidium-Kation und dem DMSO-Sauerstoff-Atom 301,1(1) pm beträgt (Tab. 7.22). Zur Komplexierung des Rubidium-Kations nimmt das Kronenether-Molekül eine U-förmige Gestalt an, so dass eine Hälfte des Rubidium-Kations vollständig vom Kronenether-Molekül umgeben wird, während über die andere Seite des Rubidium-Kations die DMSO-Brücken koordinieren. Das Kronenether-Molekül ist zusätzlich noch verdreht, so dass die beiden Benzol-

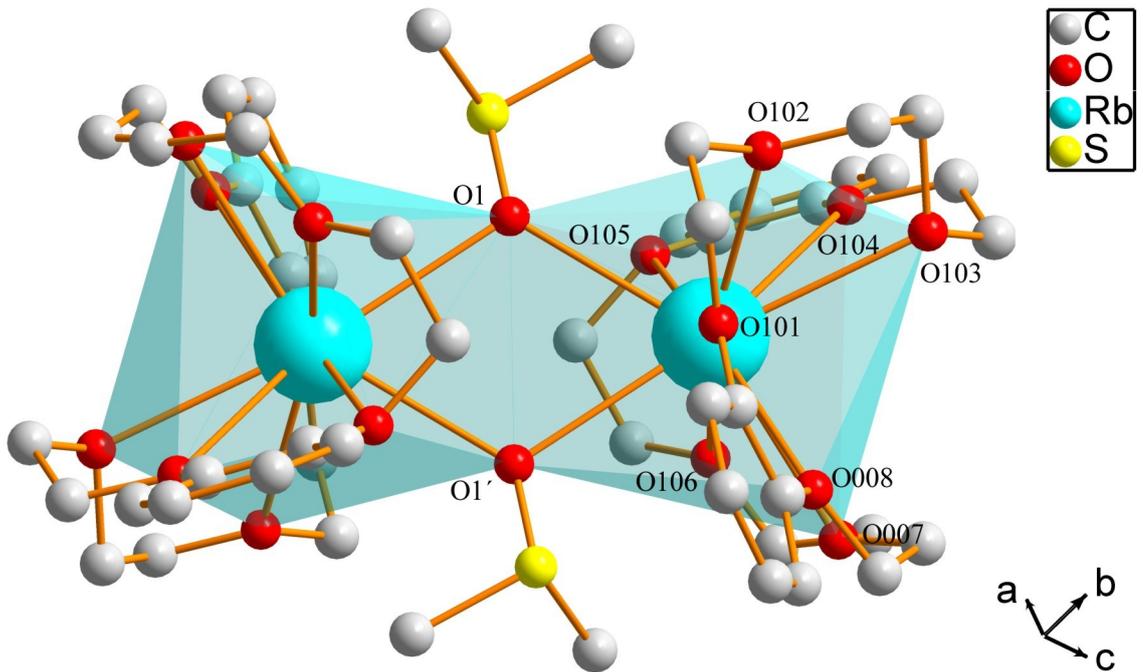


Abb. 7.16.: Das dimere Kation in der Kristallstruktur von $[\text{Rb}(\text{Db}24\text{K}8)(\text{DMSO})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$

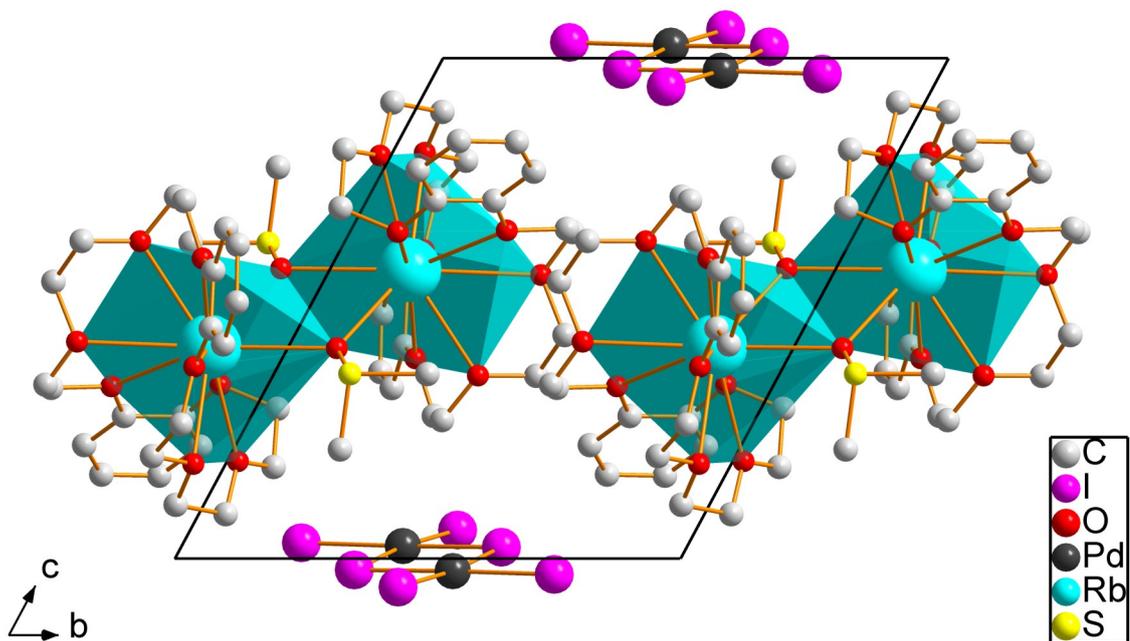


Abb. 7.17.: Ansicht der Elementarzelle von 7 entlang der a -Achse

Tab. 7.21.: Kristalldaten von 7

Summenformel	$C_{52}H_{76}O_{18}I_6Pd_2S_2$
Molmasse	$2198,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallform	Würfel
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 1315,5(2) \text{ pm}$, $b = 1338,7(2) \text{ pm}$, $c = 1333,8(2) \text{ pm}$, $\alpha = 60,48(1)^\circ$, $\beta = 79,30(1)^\circ$, $\gamma = 60,16(1)^\circ$
Zellvolumen	$1767,5(4)\cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet)	$2,065 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
F (000)	1080
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo- K_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 142^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	161
Belichtungszeit	6 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	293(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$1,91^\circ / 54,78^\circ$
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$	-16 / 16, -16 / 17, -16 / 17
gesamte Reflexe	24854
unabhängige Reflexe	7784
beobachtete Reflexe	5493
R_{int}	0,0445
μ (Mo K_α)	$4,616 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	394
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R_1 (beob./alle)	0,0260/ 0,0441
wR_2 (beob./alle)	0,0641/ 0,0763
S (alle)	0,740
$\Delta\rho_{min/max}$	$-0,772\cdot e\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3} / 0,730\cdot e\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,0610 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,001|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Substituenten eines Db24K8-Moleküls nahezu senkrecht in einem Winkel von 86° aufeinander stehen.

Tab. 7.22.: Ausgewählte Bindungslängen in **7**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Rb1	O1	295,5(3)	Rb1	O106	294,0(3)
Rb1	O1'	300,5(3)	Rb1	O107	308,9(3)
Rb1	O101	320,3(3)	Rb1	O108	321,8(3)
Rb1	O102	291,5(3)	Pd1	I1	260,8(1)
Rb1	O103	303,9(3)	Pd1	I1'	261,5(1)
Rb1	O104	343,6(3)	Pd1	I2	259,9(1)
Rb1	O105	328,2(3)	Pd1	I3	259,4(1)

Die Verbindung wird von dem dimeren $\text{Pd}_2\text{I}_6^{2-}$ -Anion komplettiert, welches nahezu unverzerrt ist (Abb. 7.17). Die Bindungsabstände zwischen Palladium und Iod liegen zwischen 259 und 262 pm. Der Bindungswinkel I1-Pd1-I1' weist mit $85,78(2)^\circ$ die größte Abweichung von der Orthogonalität auf (Tab. 7.23). In der Kristallstruktur werden keine besonderen Wechselwirkungen zwischen den Anionen bzw. zwischen Anion und Kation beobachtet ($d(\text{I3-I3}') = 542(1)$ und $d(\text{I1-C114}) = 377(4)$ pm).

Alle Atome in der Kristallstruktur von **7** nehmen allgemeine Lagen ein. Die dimeren Rubidium-Kationen liegen als Schichten bei $z = \frac{1}{2}$ und die dimeren $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anionen bei $z = 0, 1$ vor.

Tab. 7.23.: Ausgewählte Bindungswinkel in 7

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O1	Rb1	O1	65,29(9)	O103	Rb1	O104	51,38(9)
O1	Rb1	O103	123,37(9)	O103	Rb1	O105	96,58(9)
O1	Rb1	O103'	165,8(1)	O103	Rb1	O107	84,49(9)
O1	Rb1	O107	90,23(8)	O103	Rb1	O108	82,70(9)
O1	Rb1	O107'	149,70(8)	O105	Rb1	O104	45,59(8)
O1	Rb1	O101	83,42(8)	O106	Rb1	O101	150,78(8)
O1	Rb1	O101'	93,62(8)	O106	Rb1	O103	105,61(9)
O1	Rb1	O108	83,57(8)	O106	Rb1	O104	69,03(9)
O1	Rb1	O108'	134,07(8)	O106	Rb1	O105	51,80(8)
O1	Rb1	O105	65,47(8)	O106	Rb1	O107	53,98(8)
O1	Rb1	O105'	97,45(8)	O106	Rb1	O108	105,34(8)
O1	Rb1	O104	97,72(9)	O107	Rb1	O101	101,34(7)
O1	Rb1	O104'	142,17(9)	O107	Rb1	O104	91,1(1)
O101	Rb1	O104	133,08(8)	O107	Rb1	O105	102,80(8)
O101	Rb1	O105	155,84(7)	O107	Rb1	O108	53,43(7)
O101	Rb1	O108	47,93(7)	O108	Rb1	O104	126,11(9)
O102	Rb1	O101	53,56(8)	O108	Rb1	O105	156,23(7)
O102	Rb1	O103	54,74(9)	Pd1	I1	Pd1	94,22(2)
O102	Rb1	O104	84,13(9)	I1	Pd1	I1	85,78(2)
O102	Rb1	O105	108,00(8)	I2	Pd1	I1	90,63(2)
O102	Rb1	O106	153,14(9)	I3	Pd1	I1	174,83(2)
O102	Rb1	O107	130,57(9)	I3	Pd1	I1'	90,94(2)
O102	Rb1	O108	91,06(8)	I3	Pd1	I2	92,76(2)
O103	Rb1	O101	84,70(9)				

' -x, -y, -z

7.8. [(B15K5)BiI₃(I₂)] (8)

7.8.1. Synthese



Zur Synthese von [(B15K5)BiI₃(I₂)] (8) werden 0,059 g (0,1 mmol, 1 eq) BiI₃, 0,025 g (0,1 mmol, 1 eq) Benzo-15-Krone-5 und 0,888 g (3,5 mmol; 35 eq) I₂ in 40 ml eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Dichlormethan gelöst und anschließend filtriert. Aus der Mutterlösung kristallisieren innerhalb weniger Tage rote Polyeder, welche zur Strukturbestimmung in einer Glaskapillare befestigt werden.

7.8.2. Beschreibung der Kristallstruktur

[(B15K5)BiI₃(I₂)] (8) kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe P₂₁/c (Nr. 14). Die Metrik der Zelle ist $a = 1376,8(5)$, $b = 1172,7(4)$, $c = 1700,2(3)$ pm und $\beta = 115,197(6)^\circ$. Das Volumen der Zelle beträgt $2484,1(4) \cdot 10^6$ pm³ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Alle Atome nehmen allgemeine Lagen ein.

Tab. 7.24.: Ausgewählte Bindungslängen in 8

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Bi1	O102	286(4)	Bi1	I2	296,4(6)
Bi1	O103	285,4(6)	Bi1	I3	287,3(1)
Bi1	O104	282,4(7)	I2	I5	335,0(5)
Bi1	O101	288,1(6)	I5	I4	273,9(3)
Bi1	O105	291,1(5)	I4	I3	353,7(2)
Bi1	I1	287(9)			

Das Bismut(III)-Atom wird zum einen von drei Iod-Atomen sowie von einem Benzo-15-Krone-5-Molekül koordiniert. Das Koordinationspolyeder lässt sich als verzerrtes, zweifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben. Zum einen bilden die drei Iodide I1, I2 und I3 eine Grundfläche, zum anderen die Kronenether-Sauerstoffatome O101, O103 und O105 die andere Grundfläche des Prismas.

Tab. 7.25.: Ausgewählte Bindungswinkel in **8**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
I1	Bi1	I2	88,62(2)	O103	Bi1	O102	59,4(2)
I2	Bi1	I3	91,45(2)	I4	I5	I2	172,06(2)
I3	Bi1	C108	130,0(0)	I5	I4	I3	162,84(2)
O104	Bi1	O103	59,5(0)				

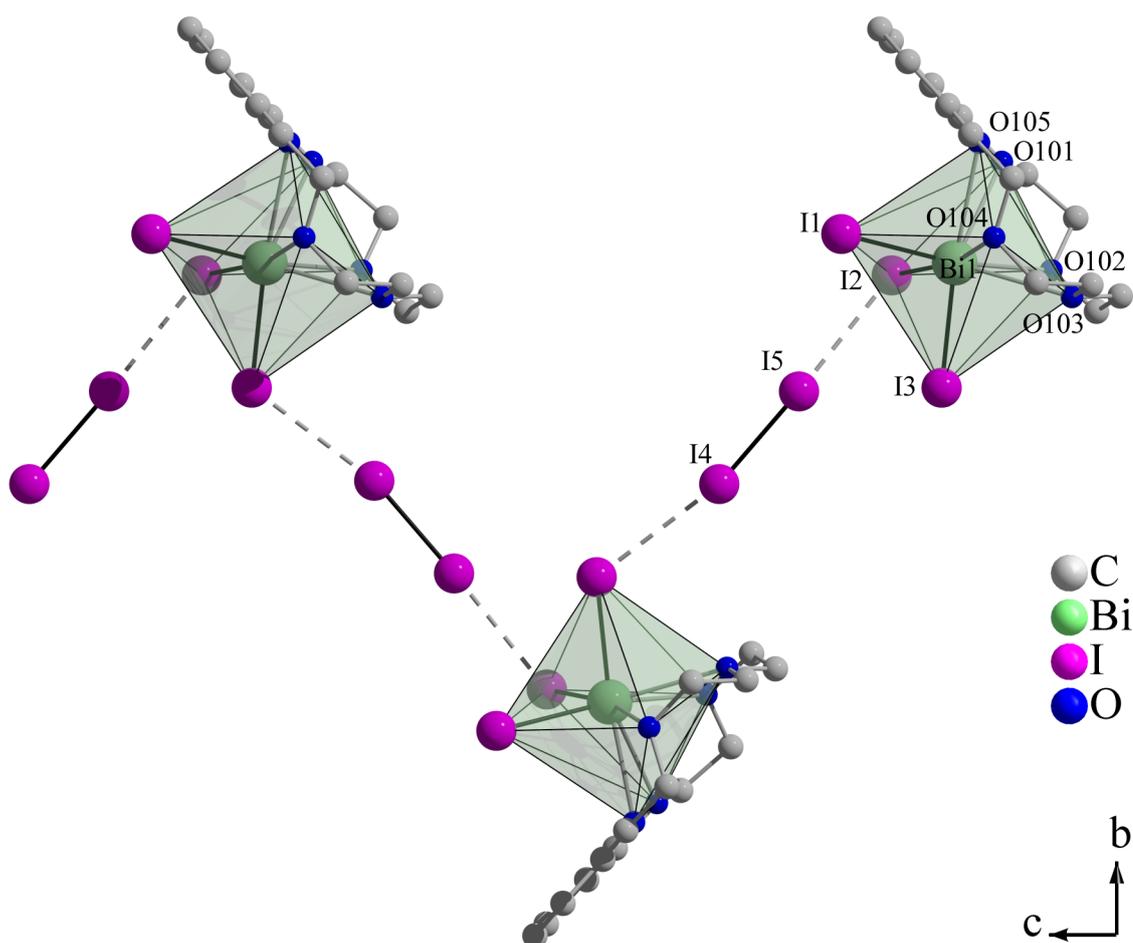


Abb. 7.18.: Die Koordinationssphäre des BiI_3 wird durch eine Benzo-15-Krone-5 vergrößert; über Iod-Moleküle verbrückt entsteht eine Zick-zack-Kette in **8**. Schwarze Bindungen bis 297 und gestrichelte bis 354 pm.

Tab. 7.26.: Kristalldaten von 8

Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ O ₅ I ₅ Bi
Molmasse	1111,78 g·mol ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellparameter	$a = 1376,8(5)$, $b = 1172,7(4)$, $c = 1700,2(3)$ pm $\beta = 115,197(6)^\circ$
Zellvolumen	2484,1(4)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	2,973 g·cm ⁻³
F (000)	1968
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 88^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	134
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	293(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	4,36° / 54,62°
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-17 / 15, -15 / 15, -21 / 21
gesamte Reflexe	17644
unabhängige Reflexe	5371
beobachtete Reflexe	4389
R _{int}	0,0470
μ (MoK _α)	13,330 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	229
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0290/ 0,0713
wR ₂ (beob./alle)	0,0637/ 0,0989
S (alle)	1,047
$\Delta\rho_{min/max}$	-1,236·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 1,515 ·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,034300 \cdot P)^2 + 4,1487 \cdot P$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,00115(6)|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

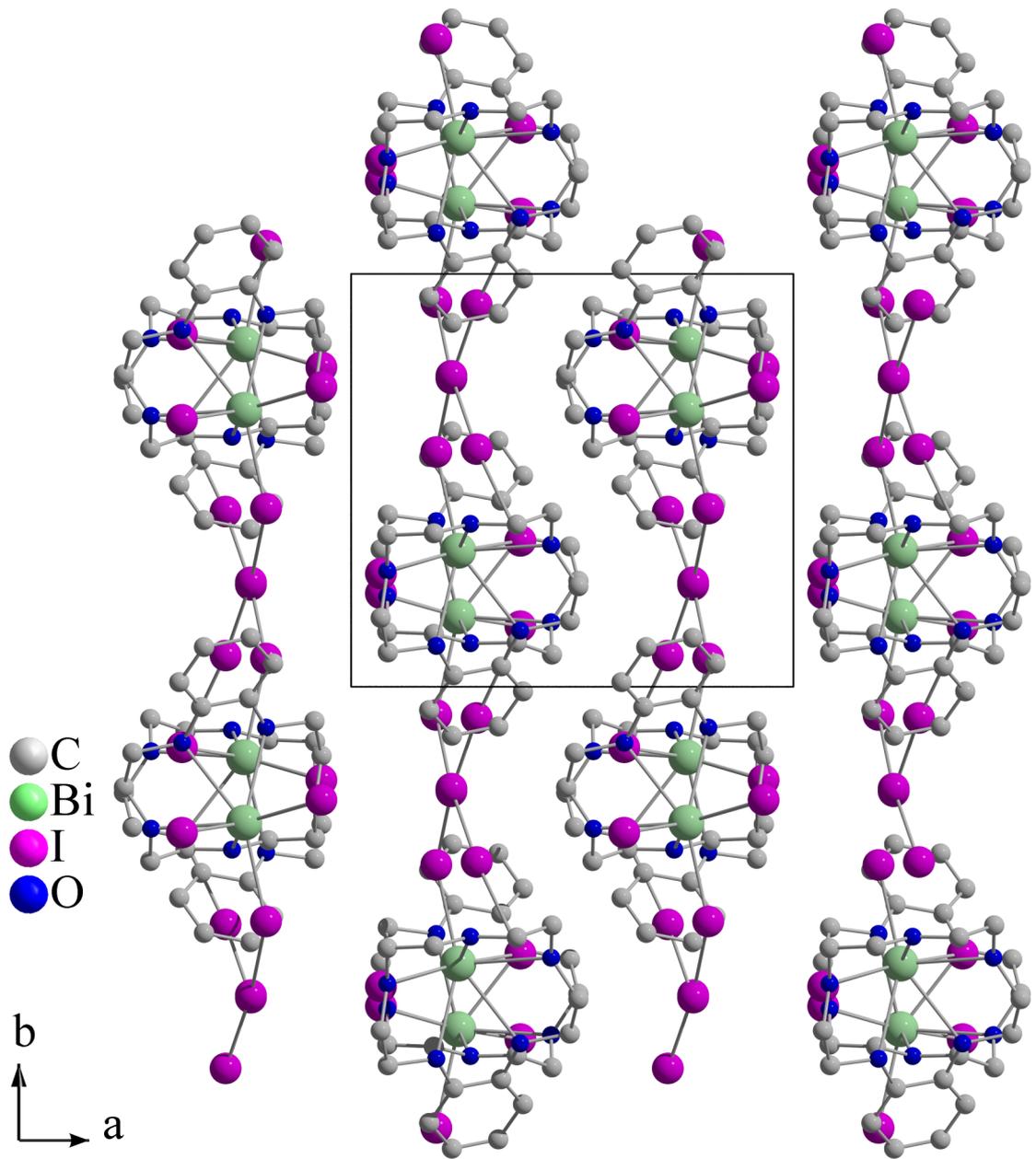


Abb. 7.19.: Elementarzelle von **8** mit Blick entlang [001]. Die Bismut-Komplexe sind hexagonal angeordnet.

Die Bismut-Iod-Abstände liegen im Bereich von 287,3(1) bis 296,4(6) pm; die Sauerstoff-Bismut-Abstände liegen im Bereich von 282,4(7) bis 291,1(5) pm.

In der der Kristallstruktur von **8** ist das Iod-Molekül (I4-I5) eingelagert, welches mit einem Abstand von 335,0(5) pm zum I2-Atom des Bismut-Komplexes verbunden ist; des Weiteren ist das Iod-Molekül über eine Bindungslänge von 353,7(2) mit I3 verbunden. Daraus resultiert eine Zick-zack-Kette aus Bismutiodid-Kronenether-Komplexen, welche über Iod-Moleküle verbrückt werden. Der Iod-Iod-Abstand innerhalb des Iod-Moleküls (I4-I5) liegt mit $d(\text{I4-I5}) = 273,9(3)$ pm in der Größe, die man im festen Iod vorfindet.

Die Zick-zack-Ketten verlaufen entlang der [001]-Achse; bezüglich der komplexen Bismut-Kronenether lässt sich eine hexagonale Packung erkennen.

7.9. $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K6})]\text{I}_3$ (**9**)

7.9.1. Synthese



Zur Synthese von $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K6})]\text{I}_3$ (**9**) werden 0,04 g (0,1 mmol) ZnI_2 , 0,07 g (0,3 mmol) 18K6 und 0,06 g (0,3 mmol) I_2 in 10 ml Dichlormethan gelöst. Die Dichlormethan-Lösung wird im Anschluss mit der vierfachen Menge Petrolether vorsichtig überschichtet. Bereits nach 5 Minuten kristallisieren grüne Nadeln an der Phasengrenze. Nach zwei Tagen bilden sich neben den grünen Kristallen braune Würfel. Zur röntgenographischen Untersuchung wird ein brauner Würfel präpariert.

Zur röntgenographisch Untersuchung geeignete grüne Kristalle bzw. Pulver konnten bislang nicht synthetisiert werden. Jedoch handelt es sich - aufgrund der Form und Farbe der Kristalle - vermutlich um $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(18\text{K6})_2](\text{I}_3)_2$.^[1]

7.9.2. Beschreibung der Kristallstruktur

$[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K6})]\text{I}_3$ (**9**) kristallisiert in der zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe *Imma* (Nr. 74) mit den Gitterparametern $a = 2041,8(2)$, $b = 1342,05(9)$ und $c = 973,76(8)$ pm. Das Zellvolumen beträgt $2668,3(4) \cdot 10^6$ pm³ bei einem *Z* von vier.

Das Zink-Kation wird in der Kristallstruktur von **9** von vier Wasser-Molekülen und einem Iod-Atom in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide umgeben (Abb. 7.22). Das Iod-Atom nimmt wie zu erwarten einen äquatorialen Platz ein, wobei der Winkel zu den äquatorialen Wasser-Molekülen $125.9(2)^\circ$ und zu den axialen Wasser-Molekülen $96.8(2)^\circ$ beträgt (Tab. 7.29). Die Bindungslänge zwischen dem Zink-Kation und den Sauerstoff-Atomen ist mit 204,3(6) und 206,8(5) pm geringfügig länger als in $[\text{ZnI}_2(\text{H}_2\text{O})_2](18\text{K6})(\text{H}_2\text{O})$ und $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(18\text{K6})_2](\text{I}_3)_2$ (Tab. 7.28). Der Iod-Zink-Abstand ist mit 252,7(1) pm ein wenig kürzer als in $[\text{ZnI}_2(\text{H}_2\text{O})_2](18\text{K6})(\text{H}_2\text{O})$.^[49]

Des Weiteren wird das $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Kation sandwichartig in einem Abstand von 345 pm zur Ausgleichsebene der Kronenether-Sauerstoffatome von zwei Kronenethern eingeschlossen. Die Kronenether-Moleküle sind jedoch nicht parallel zueinander ausgerichtet, wie in

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(18\text{K6})_2](\text{I}_3)_2$, sondern sind in einem Winkel von $34,5^\circ$ zum Iod-Atom I1 geöffnet. Der Abstand der Kronenether-Moleküle voneinander beträgt 671 pm.

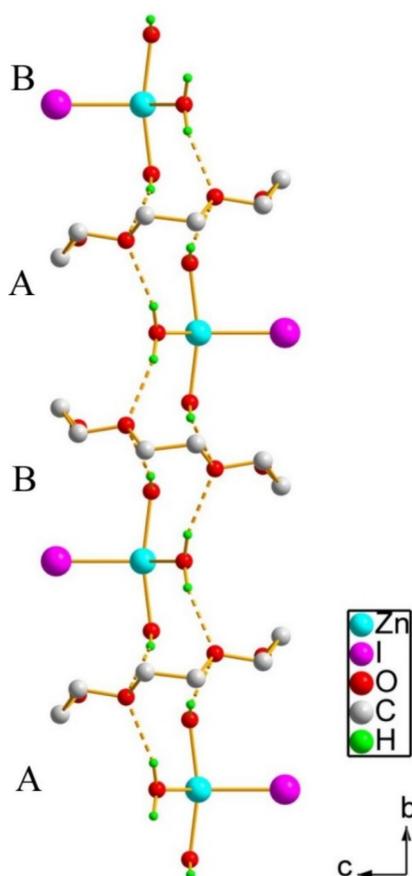


Abb. 7.20.: Aufbau der kationischen Teilstruktur von **9**

Die Aqua-Kationen liegen in der Kristallstruktur zusammen mit den Kronenether-Molekülen in Form von Strängen entlang der kristallographischen *b*-Achse vor (Abb. 7.20). Aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung des $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Kations entlang der *c*-Achse sind die Stränge nach der Abfolge ABAB... aufgebaut.

Innerhalb der Stränge liegen Wasserstoffbrückenbindungen vor. Aufgrund der Qualität des Einkristalls war es möglich, die Lage der Wasserstoffatome der Wasser-Moleküle in der Differenz-Fourier-Karte zu lokalisieren. Die O-H-Bindungslängen der Wasserstoffbrücken betragen 211,8(6) und 232,6(2) pm und die entsprechenden Winkel $\varphi(\text{O}102\text{-H}1\text{-O}1) = 150,8(5)^\circ$ und $\varphi(\text{O}102\text{-H}2\text{-O}2) = 157,8(1)^\circ$. Somit sind die Wasserstoffbrücken nach *Jeffrey* als mittlere bis schwache Bindungen zu klassifizieren.^[51]

Die Kristallstruktur von **9** enthält ein symmetrisches und ungewinkeltes Triiodid-Anion (D_{3h}). Die Iod-Iod-Bindungslänge hat mit 291,63(8) pm den für symmetrische Triiodid-Anionen zu erwartenden Wert.

Das Zink-Kation sowie das Iod-Atom I1 nehmen die spezielle Lage $(4e \text{ (mm}^2); 0, \frac{1}{4}, z)$ ein, während das Iod-Atom I3 die spezielle Lage $(4c \text{ (2/m)}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ besetzt. In der *bc*-Ebene liegen Schichten aus anorganischen Anionen und Kationen bei $y = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ und organische Kronenether-Moleküle bei $y = 0, \frac{1}{2}, 1$ vor. Diese Schichtstruktur wird auch in den Kristallstrukturen von $[\text{ZnI}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}](18\text{K6})$ und $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(18\text{K6})_2](\text{I}_3)_2$ beobachtet.

Tab. 7.27.: Kristalldaten von $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K6})]_3$.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{I}_4\text{Zn}$
Molmasse	$909,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallform	Würfel
Kristallfarbe	braun
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Imma (Nr. 74)
Zellparameter	$a = 2041,8(2), b = 1342,05(9), c = 973,76(8) \text{ pm}$
Zellvolumen	$2668,3(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	$2.264 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
F (000)	1704
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo- $\text{K}\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \varphi = 0^\circ, 0^\circ \leq \psi \leq 180^\circ, \varphi = 90^\circ, \Delta\omega = 1^\circ$
Anzahl Bilder	360
Belichtungszeit	10 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	293 K
Messbereich $2\theta_{\min/\max}$	$3,28^\circ / 54,78^\circ$
$h_{\min/\max}, k_{\min/\max}, l_{\min/\max}$	$-25 / 26, -17 / 16, -12 / 12$
gesamte Reflexe	19443
unabhängige Reflexe	1507
beobachtete Reflexe	1261
R_{int}	0,0514
μ (Mo $\text{K}\alpha$)	$5,586 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	83
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R_1 (beob./alle)	0,0356/ 0,0435
wR_2 (beob./alle)	0,0929/ 0,0967
S (alle)	1,038
$\Delta\rho_{\min/\max}$	$-0,944\cdot\text{e}\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3} / 1,071\cdot\text{e}\cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Struktur Faktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(\sum w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,0469 \cdot P)^2 + 8,7578 \cdot P$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_c^* = kF_c \left[\frac{1+0,001|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

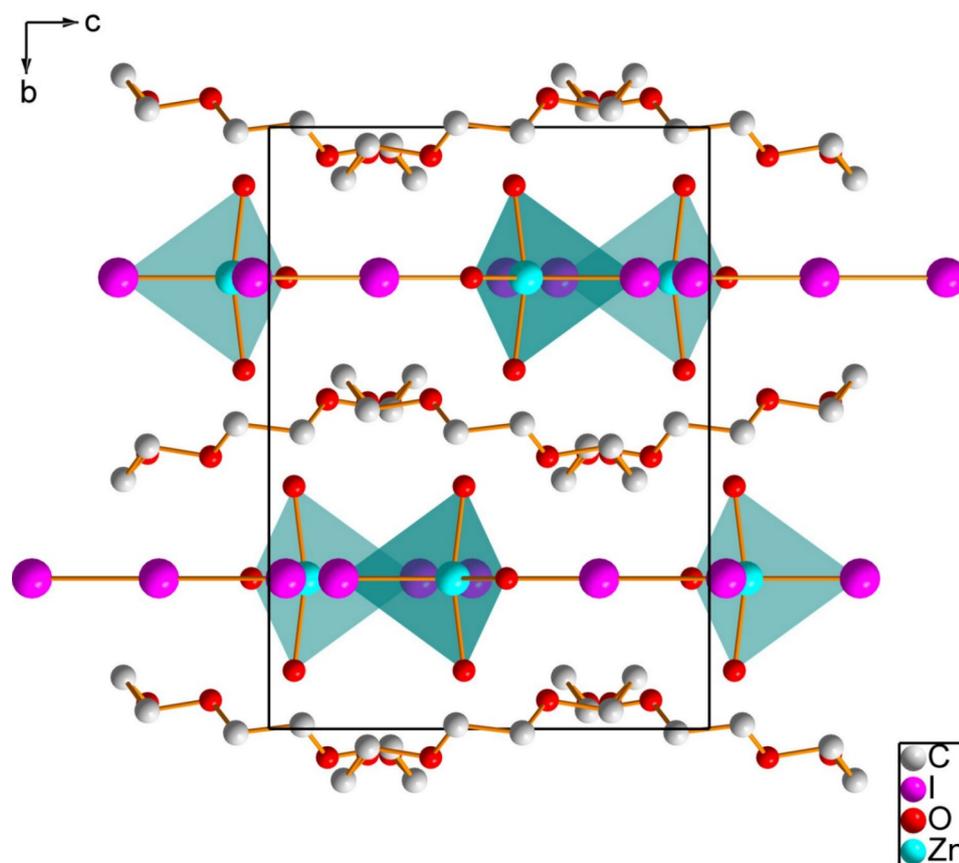


Abb. 7.21.: Ansicht der Elementarzelle von **9** entlang der a -Achse.

Tab. 7.28.: Ausgewählte Bindungslängen in **9**.

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Zn1	O1	204,3(6)	O2	O102	324,0(5)
Zn1	O2	206,8(5)	H1	O102	211,8(6)
Zn1	I1	252,7(1)	H2	O102	232,6(2)
O1	O102	298,2(5)	I2	I3	291,6(1)

Tab. 7.29.: Ausgewählte Bindungswinkel in **9**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O1	Zn1	O1	108.1(4)	O2	Zn1	I1	96.8(2)
O1	Zn1	O2	85.99(9)	O102	H1	O1	150.8(5)
O2	Zn1	O2	166.3(3)	O102	H2	O2	157.8(1)
O1	Zn1	I1	125.9(2)	I2	I3	I2	180.0

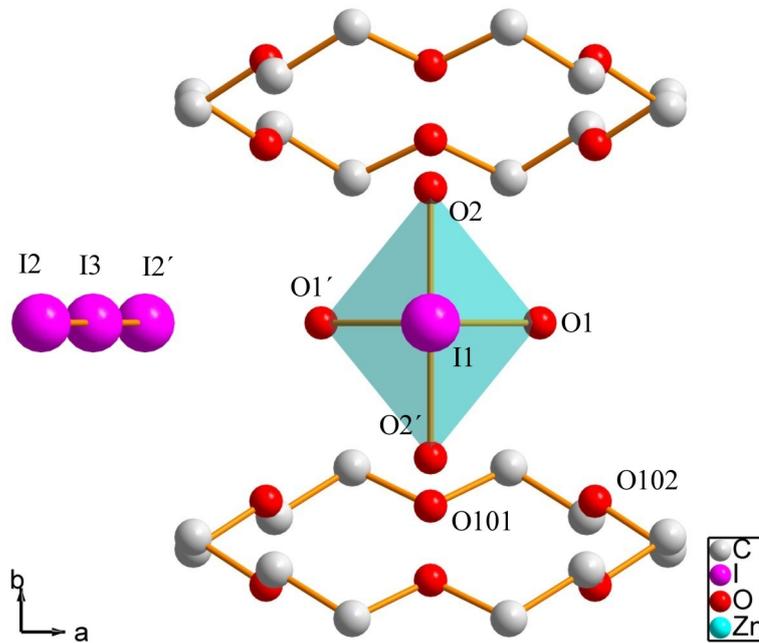
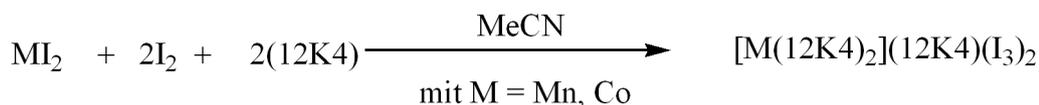


Abb. 7.22.: Kation und Anion in der Kristallstruktur von $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K}6)]\text{I}_3$ entlang der c -Achse.

7.10. $[M(12K4)_2](12K4)(I_3)_2$ mit $M = Mn$ (**10Mn**), Co (**10Co**)

7.10.1. Synthese



Zur Synthese von $[M(12K4)_2](12K4)(I_3)_2$ mit $M = Mn$ (**10Mn**), Co (**10Co**) werden 0,03 g (0,1 mmol, 1 eq) CoI_2 , bzw. 0,04 g (0,1 mmol, 1 eq) $MnI_2 \cdot H_2O$, 0,02 g (0,1 mmol, 1 eq) 12-Krone-4 und 0,05 g (0,2 mmol; 2 eq) I_2 in 40 ml Acetonitril gelöst. Nachdem die Mutterlösung vollständig verdampft ist, kristallisieren braune Würfel. Zur Röntgenstrukturanalyse wird ein geeigneter Kristall in einer Glaskapillare befestigt.

7.10.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Die zwei isotypen Verbindungen $[Mn(12K4)_2](12K4)(I_3)_2$ (**10Mn**) und $[Co(12K4)_2](12K4)(I_3)_2$ (**10Co**) kristallisieren in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit einem Z von 4. Das Volumen der Mangan-Verbindung beträgt $3948(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ mit den Gitterparametern $a = 1673,2(4)$, $b = 1539,4(6)$, $c = 1625,9(2) \text{ pm}$ und $\beta = 109,47(3)^\circ$. Die entsprechenden Daten für die Kobalt-Verbindung sind $a = 1678,4(3)$, $b = 1545,6(9)$, $c = 1619,8(1) \text{ pm}$, $\beta = 109,474(9)^\circ$, und $V = 3961,9(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$.

Tab. 7.30.: Ausgewählte Bindungslängen in **10Mn**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Mn1	O104	233,1(6)	O103	Mn1	234(3)
O101	Mn1	229(6)	I3	I2	286(8)
O102	Mn1	231(7)	I2	I1	293(8)

Die Mangan- bzw. Kobalt-Atome nehmen in der Kristallstruktur von **10** die spezielle Lage $(4e(2), 0, y, \frac{1}{4})$ ein, während alle anderen Atome allgemeine Lagen besetzen. Das Übergangsmetall-Kation wird quadratisch-antiprismatisch von 12-Krone-4 in Form eines Sandwich-

Tab. 7.31.: Ausgewählte Bindungslängen in **10Co**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Co1	O102	224(1)	Co1	O103	228,9(3)
Co1	O101	229,4(6)	I3	I2	

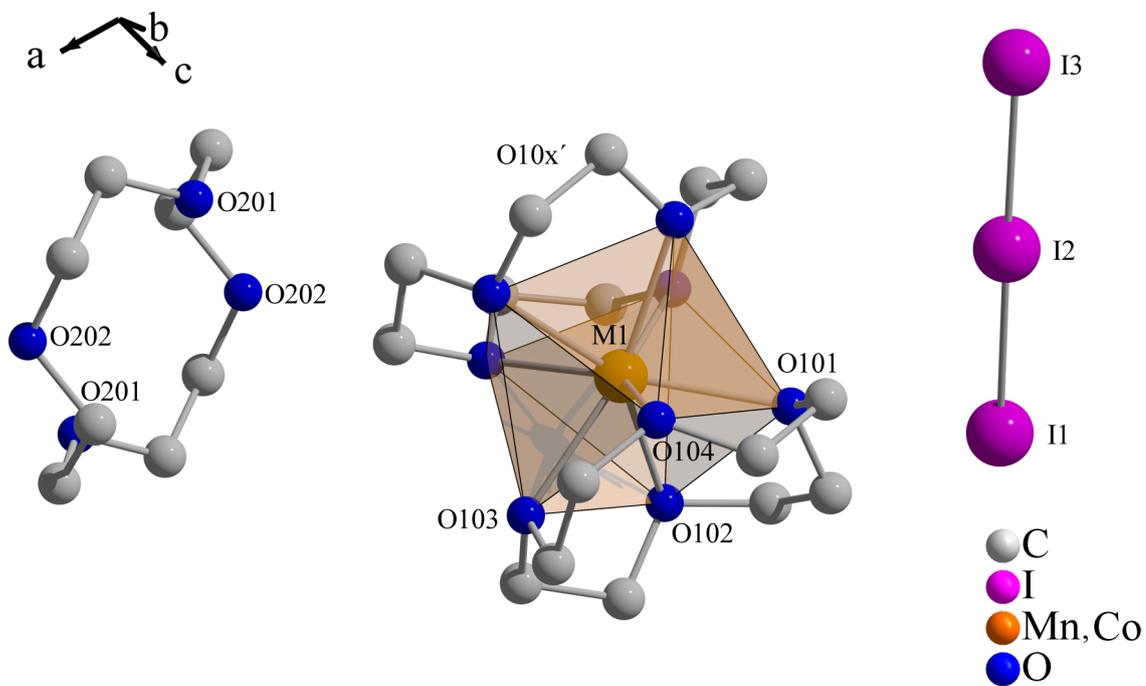


Abb. 7.23.: Die Struktur **10** besteht aus einem asymmetrischen und gewinkelten Triiodid-Anion und einem gestaffelten Sandwich-Komplex mit Mangan bzw. Kobalt als Zentralteilchen.

Tab. 7.32.: Kristalldaten von 10Mn und 10Co

Summenformel	C ₂₄ H ₄₈ O ₁₂ I ₆ Mn	C ₂₄ H ₄₈ O ₁₂ I ₆ Co
Molmasse	1344,96 g·mol ⁻¹	1348,95 g·mol ⁻¹
Kristallform	Würfel	Würfel
Kristallfarbe	braun	braun
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 1673,2(4)$, $b = 1539,4(6)$, $c = 1625,9(2)$ pm, $\beta = 109,47(3)^\circ$	$a = 1678,4(3)$, $b = 1545,6(9)$, $c = 1619,8(1)$ pm, $\beta = 109,47(4)^\circ$
Zellvolumen	$3948(5) \cdot 10^6$ pm ³	$3961,9(7) \cdot 10^6$ pm ³
Z	4	4
Dichte (berechnet)	2,262 g·cm ⁻³	2,261 g·cm ⁻³
F (000)	2524	2532
Messgerät	STOE IPDS I (Mo-K α)	STOE IPDS II (Mo-K α)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 200^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 98^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	100	139
Belichtungszeit	5 min	7 min
Detektorabstand	60 mm	120 mm
Messtemperatur	293(0) K	293(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$3,8^\circ / 56,3^\circ$	$2,0^\circ / 55,0^\circ$
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-21 / 22, -20 / 20, -21 / 21	-21 / 21, -19 / 18, -20 / 20
gesamte Reflexe	7749	14733
unabhängige Reflexe	2458	4429
beobachtete Reflexe	1541	3258
R _{int}	0,0510	0,0399
μ (MoK α)	5,075 mm ⁻¹	5,158 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Anzahl Parameter	197	197
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0430/ 0,0947	0,0316/ 0,0479
wR ₂ (beob./alle)	0,0807/ 0,1028	0,0767/ 0,0873
S (alle)	1,011	1,034
$\Delta\rho_{min/max}$	$-0,893e10^{-6}$ pm ⁻³ / $0,871e10^{-6}$ pm ⁻³	$-0,879e10^{-6}$ pm ⁻³ / $0,629e10^{-6}$ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,025900/0,044200 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1 + 0,000005/0,002061|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Komplexes umgeben. Zusätzlich liegt in der Kristallstruktur ein unkomplexierter 12-Krone-4-Polyether vor.

Die Bindungsabstände zwischen Zentralteilchen und Kronenether-Sauerstoffatomen betragen 229(6) bis 234(3) für **10Mn** und 225,8(7) bis 229,4(6) pm für **10Co**. Der Abstand des Mangan-Atom zur Ausgleichsebene durch die Sauerstoffatome der Krone beträgt 130,56(1) bzw. für Kobalt 126,5(4) pm.

Die Struktur wird durch das asymmetrische und gewinkelte Triiodid-Anion (I1-I2-I3) komplettiert. Die Iod-Iod-Bindungslängen betragen 286(8) und 293(8) für **10Mn** bzw. 287(8) und 296(8) pm für **10Co**. Der Winkel $\varphi(I1-I2-I3)$ beträgt 176,23(4) bzw. 176,43(2)°.

In der Kristallstruktur verlaufen Schichten aus Triiodid-Anionen entlang und parallel zur Winkelhalbierenden in der *ac*-Ebene wie Schichten aus komplexen Sandwich-Kationen und unkomplexierten Kronenethern. Es werden keine besonderen Abstände zwischen komplexen Kationen und Anionen in **10** beobachtet.

Tab. 7.33.: Ausgewählte Bindungswinkel in **10Mn**.

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
I3	I2	I1	176,23(4)	O101	Mn1	O101	146,3(0)
O101	Mn1	O102	71,2(7)				
O101	Co1	O103	-	O101'	Mn1	O103'	45(4)*
O102	Co1	O104	-	O102'	Mn1	O104'	49(5)*

' -x, y, 0.5-z * Winkel zwischen zwei Ebenen, welche durch die Atome (O10x-Co1-O10y) verlaufen

Tab. 7.34.: Ausgewählte Bindungswinkel in **10Co**.

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
I1	I2	I3	176.43(2)	O101	Co1	O102	71,8(8)
O101	Co1	O101	75,1(3)				
O101	Co1	O103	-	O101'	Co1	O103'	50,8(8)*
O102	Co1	O104	-	O102'	Co1	O104'	50,9(7)*

' -x, y, 0.5-z * Winkel zwischen zwei Ebenen, welche durch die Atome (O10x-Co1-O10y) verlaufen

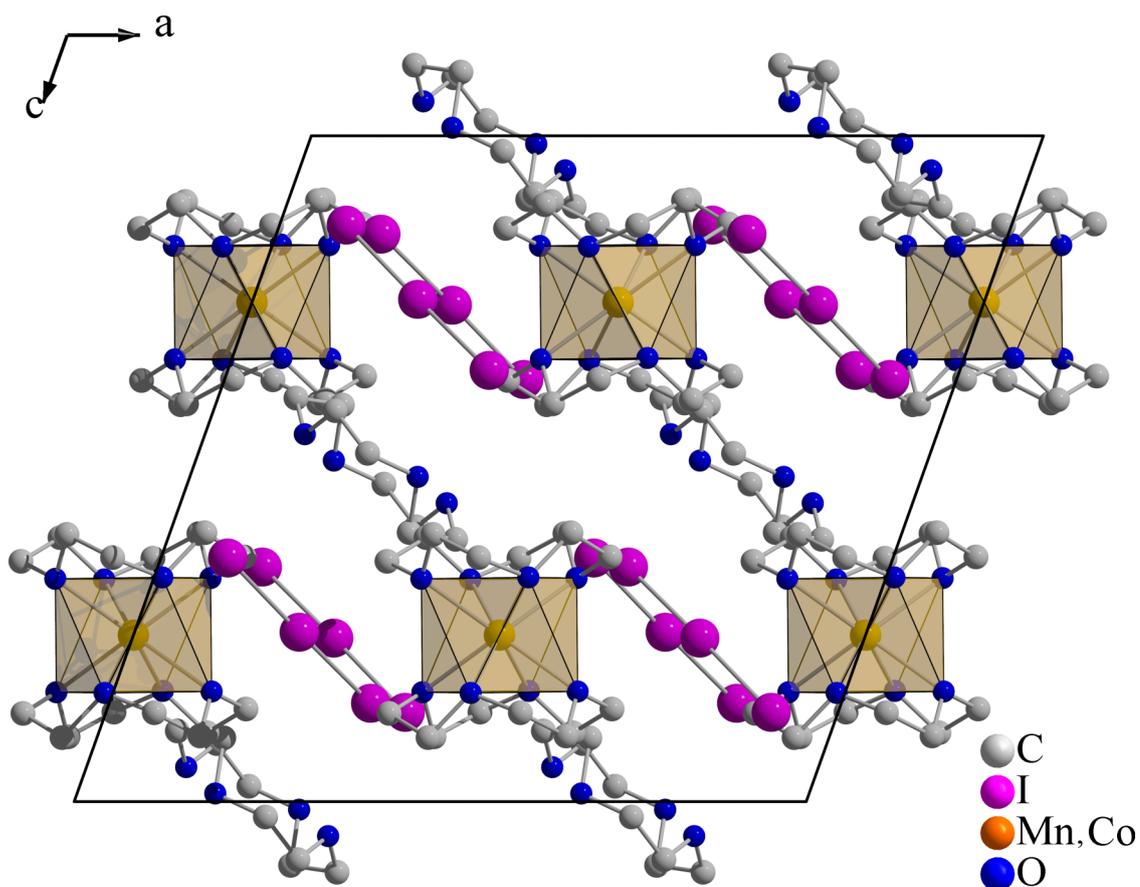
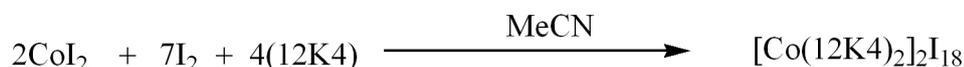


Abb. 7.24.: Die Elementarzelle von **10** entlang (010). Parallel zur Winkelhalbierenden in der *ac*-Eben verlaufen Schichten aus Triiodid-Anion bzw. Sandwich-Komplexen und unkomplexiertem Kronenether.

7.11. [Co(12K4)₂]₂I₁₈ (**11**)

7.11.1. Synthese



Zur Synthese von [Co(12K4)₂]₂I₁₈ (**11**) werden 0,03 g (0,1 mmol, 1 eq) CoI₂, 0,02 g (0,02 ml, 0,1 mmol, 1 eq) 12K4 und 0,13 g (0,5 mmol, 5 eq) I₂ in 40 ml Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Lösung filtriert und in ein Becherglas gegeben, welches mit einem perforierten Parafilm bedeckt wird. Nach einer Woche kristallisieren schwarze, an den Kanten rot-braun durchscheinende Säulen. Zur Kristallstrukturbestimmung wird ein geeigneter Kristall in einer Glaskapillare befestigt. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgt bei 170 K.

Elem.-Analyse berechnet C, 12,37; H, 2,08;; gefunden C, 12,86; H, 3,92.

7.11.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Die Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 4179,6(4)$, $b = 853,33(8)$, $c = 2258,6(3)$ pm, $\beta = 118,82(1)^\circ$. Das Volumen der Zelle beträgt $7057(5) \cdot 10^6$ pm³ bei einem Z von vier.

Eine Strukturlösung in einer kleineren Zelle ($a = 2268,1(7)$, $b = 869,6(9)$, $c = 1843,2(1)$ pm und $\beta = 94,44(1)^\circ$) in den Raumgruppen C2/m, C2, Cm führte zwar zu einem sinnvollen Strukturmodell, jedoch zeigten vor allem die Leichtatome unsinnig große Auslenkungsfaktoren und das Modell konvergierte lediglich zu einem wR_2 -Wert von etwa 30 %. Erst die Verfeinerung in der größeren Zelle führte auch zu plausiblen Temperaturfaktoren und kristallographischen R-Werten (Abb. 7.26).

In der Kristallstruktur von **11** liegen die Iod-Atome I11 und I32 auf den speziellen Lagen $(4c (\bar{1}); \frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ und $(4e (2); 0, y, \frac{1}{4})$, während die restlichen Atome allgemeine Lagen einnehmen.

Das Kobalt(II)-Atom bildet in **11** zusammen mit zwei 12-Krone-4-Molekülen (O101-O104) und (O201-O204) einen Sandwichkomplex; die Kronenether-Sauerstoffatome umgeben Co1 quadratisch-antiprismatisch, wobei die quadratischen Grundflächen des Koordinationspolyeder um etwa 26° gegeneinander verdreht sind (s. Abb. 7.25, s. Tab. 7.45).

Tab. 7.35.: Kristalldaten von 11

Summenformel	C ₃₂ H ₆₄ O ₁₆ I ₁₈ Co ₂
Molmasse	3106,89 g·mol ⁻¹
Kristallform	Säulen
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 4179,6(4)$, $b = 853,33(8)$, $c = 2258,6(3)$ pm $\beta = 118,82(1)^\circ$
Zellvolumen	7057(1) · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	2,924 g·cm ⁻³
F (000)	5568
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 40^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	110
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170 K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$1,91^\circ / 54,78^\circ$
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-49 / 50, -10 / 11, -29 / 29
gesamte Reflexe	24183
unabhängige Reflexe	7670
beobachtete Reflexe	5338
R _{int}	0,0512
μ (MoK _α)	8,393 mm ⁻¹
Strukturlösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	311
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0308/ 0,0750
wR ₂ (beob./alle)	0,0485/ 0,0813
S (alle)	1,003
$\Delta\rho_{min/max}$	-1,065·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 1,124·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,0412 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,000202|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

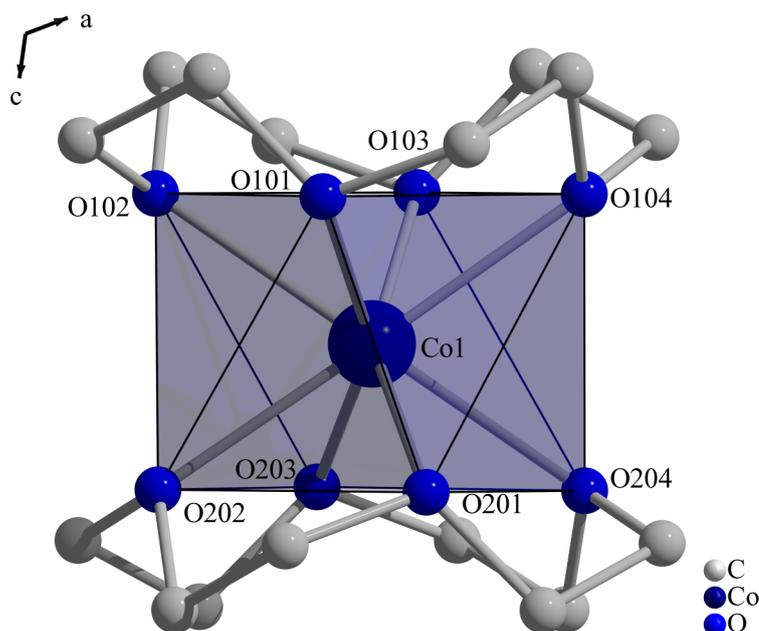


Abb. 7.25.: Das von den Kronenether-Sauerstoffatomen quadratisch-antiprismatisch umgebene Co(II)-Kation in **11**.

Die Co-O_{Krone}-Abstände liegen in dem Bereich von 225,4(6) bis 229,6(4) pm. Der Abstand der Ausgleichsebenen durch Sauerstoffatome der Kronenether zu dem Kobalt-Atom beträgt 128,28(6) für (O101-O104) und 125,05(6) pm für (O201-O204).

Das Oktadecaoidid-Anion I₁₈⁴⁻ in **11** besteht aus einem linearen zentrosymmetrischen Pentaoidid-Anion (I13-I12-I11-I12'-I13') mit der Konfiguration [Γ(I₂)₂] (d(I12-I11) = 324,0(4) und d(I12-I13) = 277,3(7) pm; Tab. 7.44). Der Bindungswinkel φ(I11-I12-I13) weicht mit 170,03(2)° um etwa 10° von der Linearität ab.

An das zentrale, auf einem Inversionszentrum liegende Iod-Atom I11 wird das Iod-Molekül (I21-I22) in einem Abstand von 347,8(4) pm angelagert; an (I21-I22) schließt sich das lineare, symmetrische Trioidid-Anion (I23-I24-I25) in einem Winkel von φ(I24-I23-I22) = 94,65(2)° an (Abb. 7.28).

Die terminalen Iod-Atome des Pentaoidid-Anions (I13-I12-I11-I12'-I13') werden mit dem Abstand 361,7(9) pm und dem Bindungswinkel φ(I32-I31-I13) = 76,58(1)° von dem linearen, nahezu ungewinkelten Triiodid (I31-I32-I31') koordiniert. Dies führt insgesamt zu einer planaren kreuzförmigen Anordnung mit C_{2h}-Symmetrie des Octadecaoidid-Anions und einer vierfach negativen Ladung.

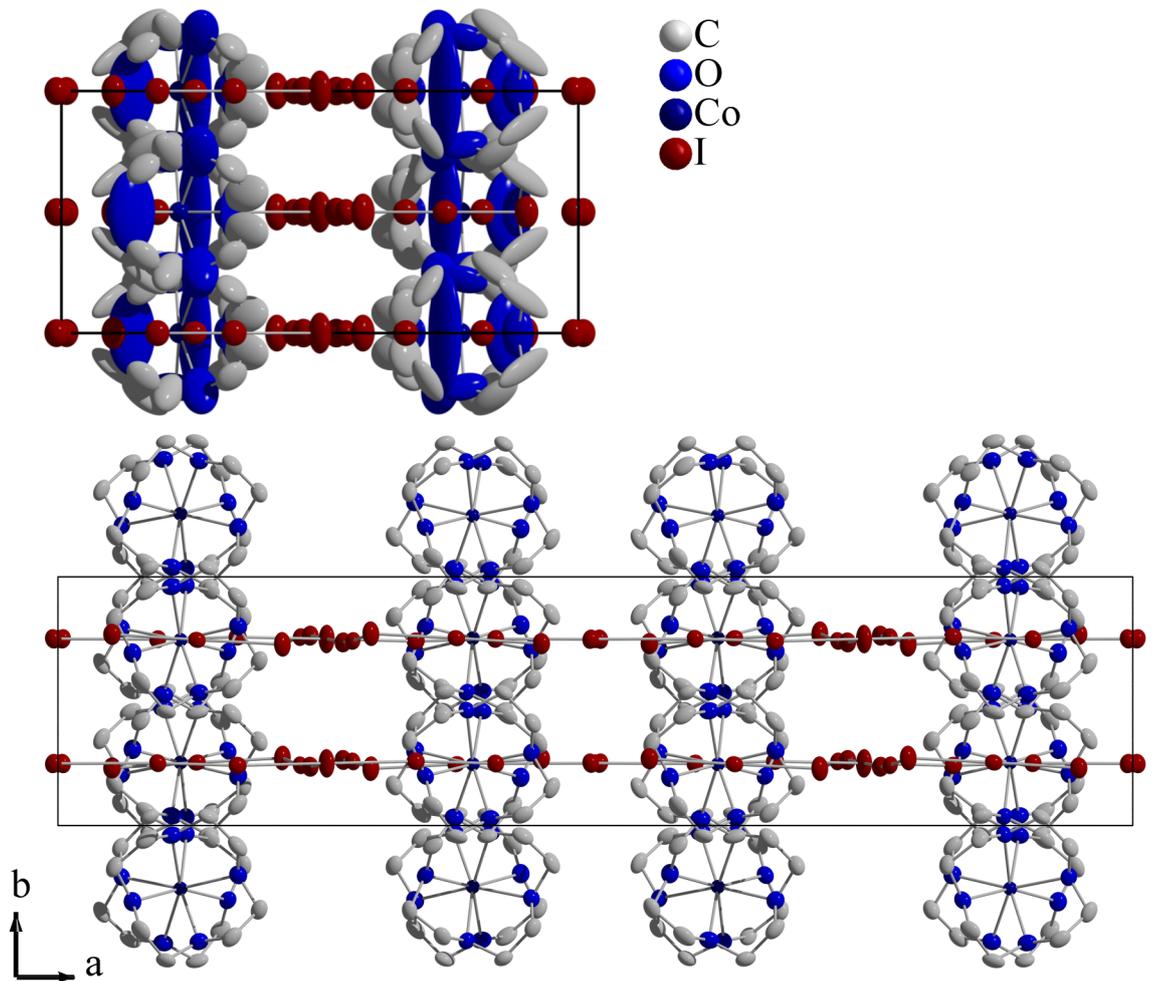


Abb. 7.26.: Vergleich der Elementarzellen von **11**: (oben) kleine Elementarzelle mit physikalisch unsinnig großen Auslenkungsparametern der Leichtatome; (unten) Überstruktur mit plausiblen Temperaturfaktoren; Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tab. 7.36.: Ausgewählte Bindungslängen in **11**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
I11	I12	324,0(4)	I31	I13	361,7(9)
I12	I13	277,3(7)	Co1	O201	226,8(5)
I11	I21	347,8(4)	Co1	O202	225,4(6)
I21	I22	277,3(3)	Co1	O203	225,1(4)
I22	I23	339,9(5)	Co1	O204	225(3)
I23	I24	292,8(9)	Co1	O101	229,3(5)
I24	I25	291,4(9)	Co1	O102	228(2)
I13	I31	361,7(9)	Co1	O103	229,6(4)
I31	I32	292,0(1)	Co1	O104	225,2(6)
I32	I31 [′]	292,0(1)			

[′] -x, y, 0,5-z

Tab. 7.37.: Ausgewählte Bindungswinkel in **11**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
I13	I12	I11	170,03(2)	I13	I31	I32	76,58(1)
I12	I11	I21	101,13(1)	O101	Co1	O201	72,0(1)
I24	I23	I22	94,65(2)	O202	Co1	O102	72,2(9)
I23	I24	I25	179,28(2)	O203	Co1	O103	71,6(6)
I13	I31	I32	76,58(1)	O204	Co1	O104	73,1(7)
I31	I32	I31	178,84(1)				
O102	Co1	C104	-	O202	Co1	C204	26,51*
O101	Co1	C103	-	O201	Co1	O203	26,42*

* Winkel zwischen zwei Ebenen, welche durch die Atome (Ox0y-Co1-Ox0z) verlaufen

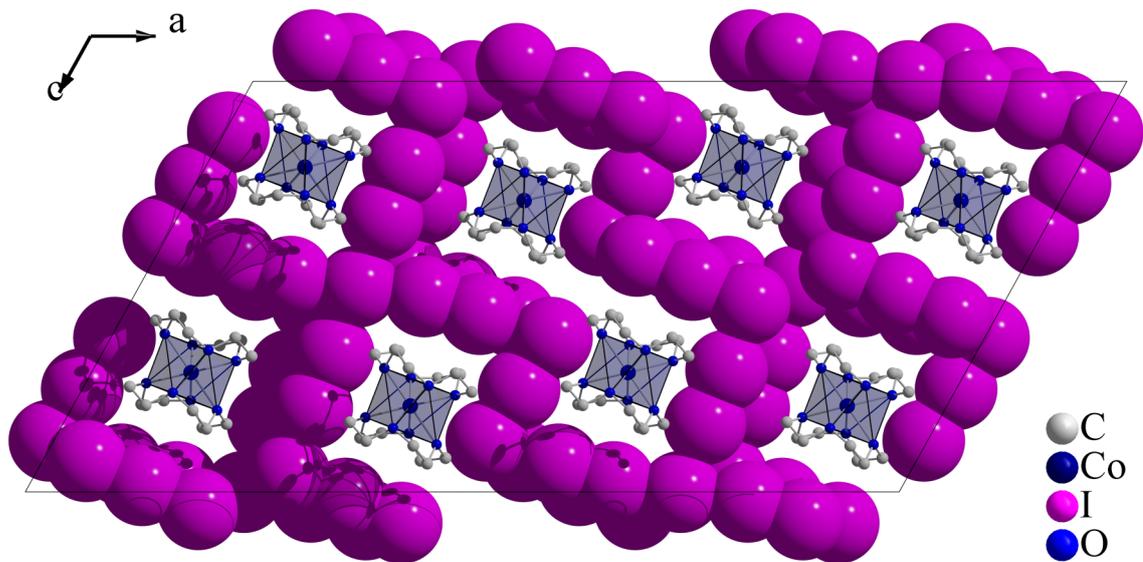


Abb. 7.27.: Die Elementarzelle von **11** entlang [010]. Die Iod-Moleküle sind raumfüllend dargestellt und lassen Kanäle entlang [010] frei, in denen die Sandwich-Kationen liegen.

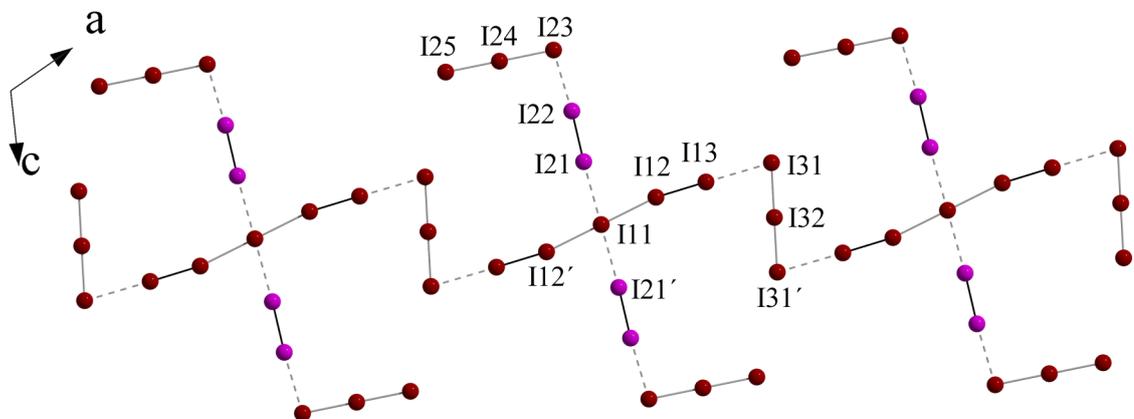


Abb. 7.28.: Das Oktadeca-iodid-Anion I_{18}^{4-} in **11** ist aus einer zentralen linearen Pentaiodid- sowie I_2 und I_3^- -Einheiten in Form eines Kreuzes mit C_{2h} -Symmetrie aufgebaut. Die Iod-Moleküle sind pink und das Pentaiodid sowie die Triiodide dunkelrot gefärbt; schwarze Bindungen bis 277, graue bis 340 und gestrichelte bis 370 pm.

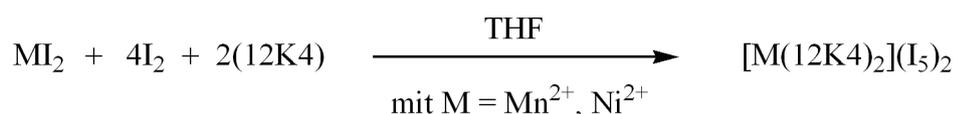
Das I_{18}^{4-} -Anion ist entlang [101] über einen Abstand von $d(I13-I31) = 361,7(9)$ pm zu einer polymeren Kette verknüpft. Die Konfiguration des vollständigen Polyiodid-Verbandes lautet demnach $\infty^1[(I_3^-)_{\frac{1}{2}} \cdot_2(I_5^-)((I_2)(I_3^-))_2]$.

In der Kristallstruktur von **11** liegen die Octadecaiodid-Ketten in Schichten in der *ac*-Ebene bei $y = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$. Die Kationen verlaufen durch Kanäle bei $x = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}$ und $\frac{7}{8}$ und $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$. Die Ausgleichsebene durch die Sauerstoffatome der 12-Krone-4-Moleküle liegt senkrecht zu der aus den Iod-Atomen gebildeten Ebene (Abb. 7.27).

Das Octadecaiodid-Anion I_{18}^{4-} ist bislang nur einmal als $[(I_8^{2-})_2I_2]$ beschrieben worden und zeigt keine strukturelle Verwandtschaft zu **11**.^[52]

7.12. $[M(12K4)_2](I_5)_2$ mit $M = Mn^{2+}$ (**12Mn**), Ni^{2+} (**12Ni**)

7.12.1. Synthese



Zur Synthese von $[M(12K4)_2](I_5)_2$ mit $M = Mn^{2+}$ (**12Mn**), Ni^{2+} (**12Ni**) werden 0,04 g (0,1 mmol) $MnI_2 \cdot (H_2O)_4$ bzw. 0,03 g (0,01 mmol) NiI_2 , 0,02 g (0,1 mmol) 12K4 und 0,05 g (0,2 mmol) I_2 in 40 ml THF gegeben und unter Rühren erhitzt. Anschließend wird die Lösung filtriert, wobei im Fall des Nickel-Ansatzes ein ungelöster Rückstand im Filter verbleibt. Das Filtrat wird in ein Becherglas gegeben und mit einem perforierten Parafilm bedeckt. Nach zwei Wochen, nachdem die Mutterlösung vollständig verdampft ist werden schwarze, Iod-verlierende Würfel erhalten und zur röntgenographischen Untersuchung präpariert.

7.12.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Das Strukturmodell der isotypen Verbindungen $[M(12K4)_2](I_5)_2$ mit $M = Mn^{2+}$ (**12Mn**), Ni^{2+} (**12Ni**) weist in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) eine Fehlordnung des 12-Krone-4-Moleküls auf. Lediglich die Sauerstoff-Lagen lassen sich in $C2/m$ als Split-Lagen beschreiben, so dass Strukturmodelle in den azentrischen Raumgruppen Cm (Nr. 8) und $C2$ (Nr. 5) getestet wurden, um die Fehlordnung aufzuheben (Abb. 7.29).

In der Raumgruppe Cm konnte die Fehlordnung des Kronenethers aufgehoben und im Falle der Mangan-Verbindung konnte ein zufriedenstellendes Modell erhalten werden. Das Strukturmodell der Nickel-Verbindung ist hinsichtlich der Schwingungsellipsoide der Kohlenstoff-Atome, welche teilweise nicht positiv definiert sind, unbefriedigend. Aus diesem Grunde wurden für die Kohlenstoff-Atome der Nickel-Verbindung gleiche U_{ij} -Komponenten der Schwingungsellipsoide angenommen.

Die Zellparameter der Mangan-Verbindung lauten $a = 2153,8(3)$, $b = 854,00(8)$, $c = 1098,9(1)$ pm, $\beta = 109,06(7)^\circ$ bei einem Volumen von $1910,4(4) \cdot 10^6$ pm³ und zwei

Formeleinheiten pro Einheitszelle. Die Gitterkonstanten der Nickel-Verbindung sind $a = 2153,8(5)$, $b = 855,5(1)$, $c = 1101,2(3)$ pm und $\beta = 109,174(2)^\circ$ bei einem Volumen von $1916,4(7) \cdot 10^6$ pm³.

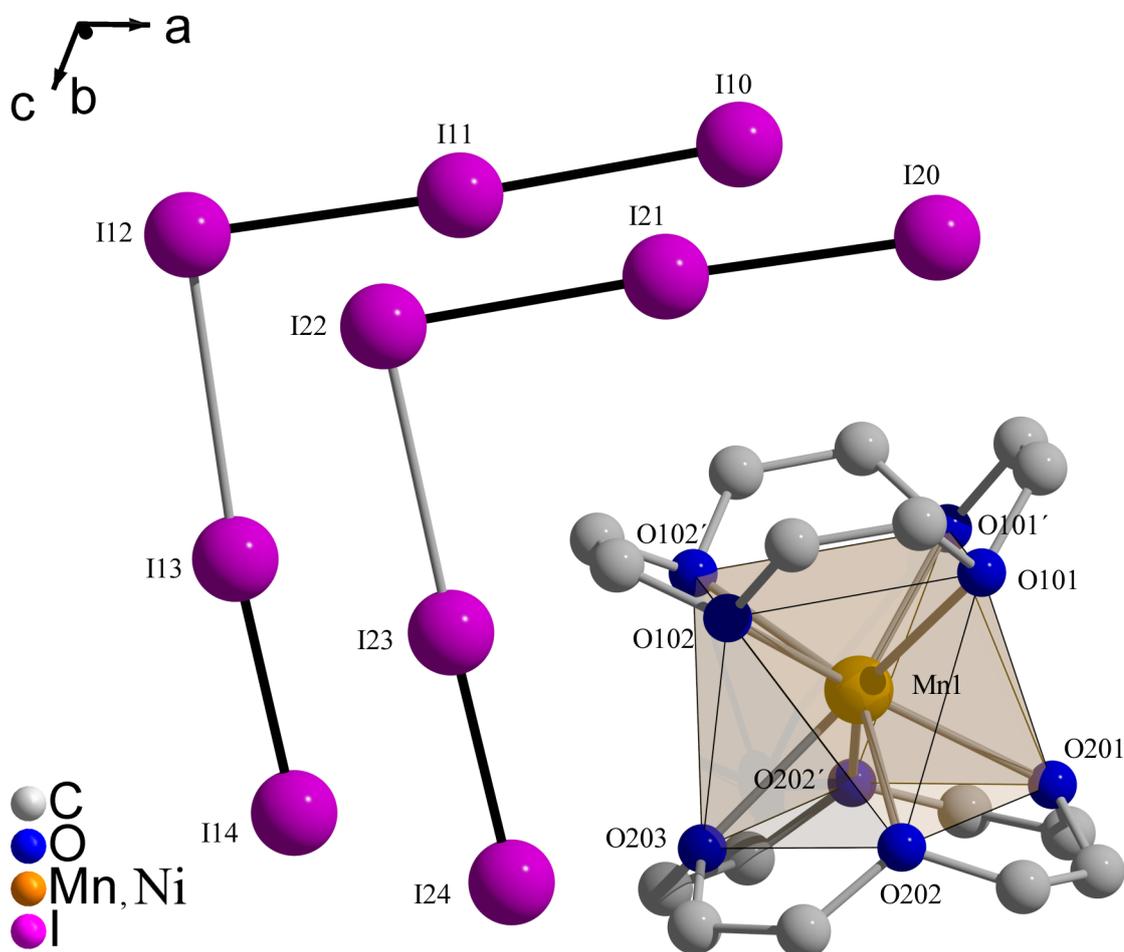


Abb. 7.30.: Sandwich-Kation und Pentaiodid-Anionen in **12**

In der Kristallstruktur von **12** nimmt das Übergangsmetall(II)-Kation, die Sauerstoff-Atome O201 und O203 und alle Iod-Atome die spezielle Lage (2a (m); $x,0,z$) ein (Abb. 7.30). Das Metall-Kation wird von zwei 12-Krone-4-Molekülen in Form eines Sandwich-Komplexes koordiniert. Das Übergangsmetall wird dabei quadratisch-antiprismatisch von den Kronenether-Sauerstoff-Atomen umgeben.

Die Mangan-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 229(1) und 232(7) pm; die Ausgleichsebene durch die Kronenether-Sauerstoff-Atome liegt 126(8) bzw. 135(6) pm über dem

Tab. 7.38.: Kristalldaten von 12Mn und 12Ni

Summenformel	C ₁₆ H ₃₂ O ₈ I ₁₀ Mn	C ₁₆ H ₃₂ O ₈ I ₁₀ Ni
Molmasse	1676,36 g·mol ⁻¹	1680,13 g·mol ⁻¹
Kristallform	Würfel	Würfel
Kristallfarbe	schwarz	schwarz
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	Cm (Nr. 8)	Cm (Nr. 8)
Zellparameter	$a = 2153,8(3)$, $b = 854,00(8)$, $c = 1098,9(1)$ pm, $\beta = 109,06(7)^\circ$	$a = 2153,8(5)$, $b = 855,4(6)$, $c = 1101,2(3)$ pm, $\beta = 109,17(4)^\circ$
Zellvolumen	$1910,4(4) \cdot 10^6$ pm ³	$1916,3(7) \cdot 10^6$ pm ³
Z	2	2
Dichte (berechnet)	2,914 g·cm ⁻³	2,912 g·cm ⁻³
F (000)	1494	1500
Messgerät	STOE IPDS II (Mo-K α)	STOE IPDS I (Mo-K α)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 200^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	135	100
Belichtungszeit	5 min	7 min
Detektorabstand	120 mm	60 mm
Messtemperatur	293(0) K	293(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$3,82^\circ / 54,62^\circ$	$6,08^\circ / 55,92^\circ$
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-27 / 27, -10 / 10, -13 / 14	-25 / 25, -11 / 10, -14 / 14
gesamte Reflexe	11114	8745
unabhängige Reflexe	4321	4391
beobachtete Reflexe	3484	2300
R _{int}	0,0475	0,0513
μ (MoK α)	8,457 mm ⁻¹	8,593 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Anzahl Parameter	180	180
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0562/ 0,0659	0,0389/ 0,0913
wR ₂ (beob./alle)	0,1569/ 0,1643	0,0738/ 0,0875
S (alle)	1,011	0,841
Abs. Strukturp.	0,43(10)	0,52(8)
$\Delta\rho_{min/max}$	$-0,941e10^{-6}$ pm ⁻³ / $1,170e10^{-6}$ pm ⁻³	$-1,287e6$ pm ⁻³ / $0,788e10^{-6}$ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(\sum w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,086000/0,037900 \cdot P)^2 + 17,614201/0 \cdot P$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,004375/0|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

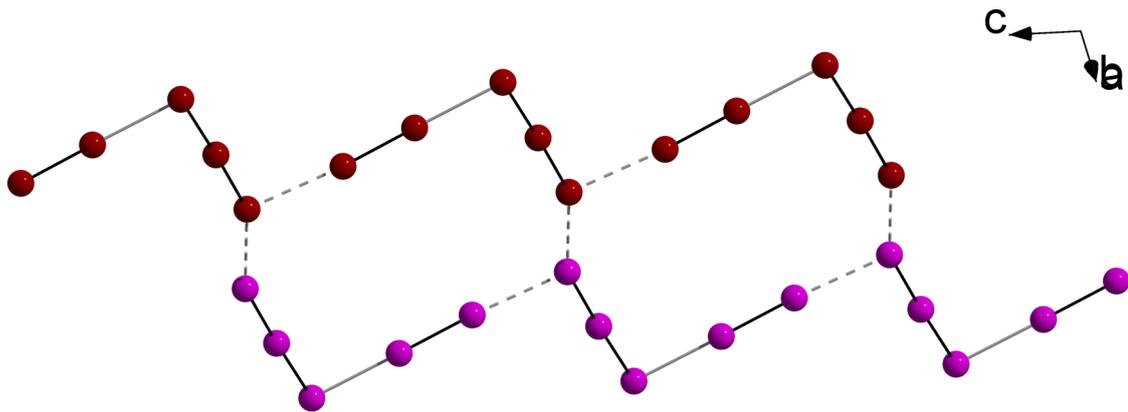


Abb. 7.31.: Dimere Zick-zack-Pentaiodid-Kette in **12**

Mangan-Atom. Die entsprechenden Ni-O-Bindungsabstände befinden sich zwischen 228(1) und 232(2) pm; die Ausgleichsebene, die durch die Sauerstoff-Atome des Kronenethers gebildet wird, befindet sich 125(7) bzw. 128(7) pm über dem Nickel-Kation.

Die Verbindung wird durch ein polymeres Zick-zack-förmiges I_5 -Polyiodid-Anion komplettiert, welches entlang der kristallographischen c -Achse unendliche Ketten bildet (Abb. 7.31). Die I_5 -Anionen sind entlang der c -Achse über $d(I12-I13) = 349(9)$ bzw. $351(9)$ pm miteinander verknüpft. Zusätzlich dimerisieren die I_5 -Ketten über $d(I1-I1) = 360(6)$ bzw. $359(9)$ pm, so dass formal I_{12} -Ringe entstehen, wobei insgesamt vier Iod-Atome zwei I_{12} -Ringen gemeinsam gehören.

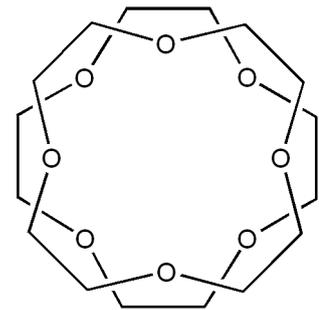


Abb. 7.29.: Fehlordnung von 12-Krone-4

Das Pentaiodid-Anion selber setzt sich aus einem asymmetrischen, gewinkelten Triiodid-Anion und einem I_2 -Molekül zusammen, so dass die Konfiguration des I_5 -Anions mit $[I_3^- \cdot I_2]$ angegeben werden kann.

In der Kristallstrukturen bilden die Pentaiodid-Anionen Kanäle, in denen die Sandwich-Kationen bei $z = \frac{1}{2}$ in der ac -Ebene vorliegen.

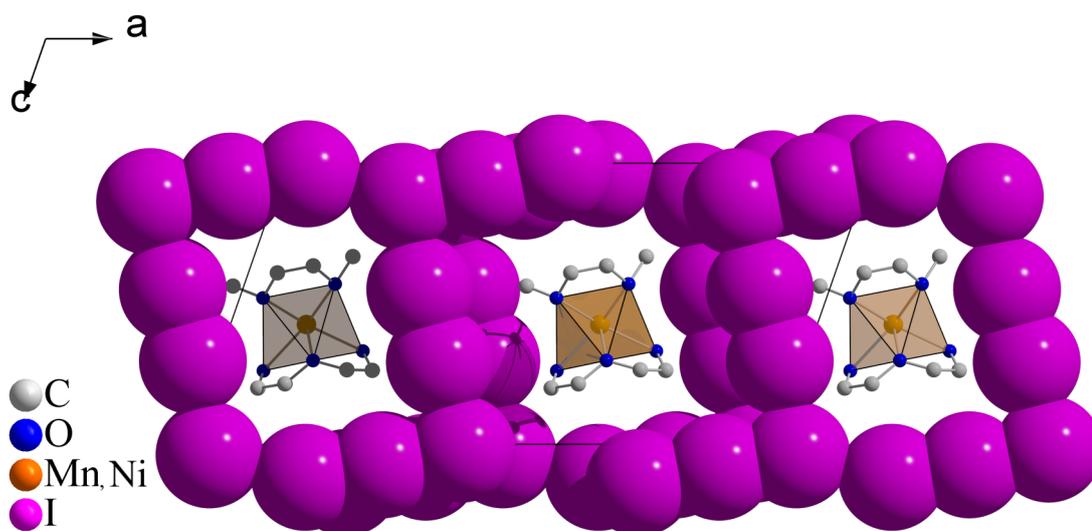


Abb. 7.32.: Elementarzelle von **12** entlang [010]. Das Polyiodid-Netzwerk ist raumfüllend dargestellt.

Tab. 7.39.: Ausgewählte Bindungslängen in **12Mn**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
O102	Mn1	230(5)	I22	I21	299,5(7)
Mn1	O101	226(2)	I21	I20	286,8(6)
Mn1	O202	236(2)	I14	I13	278(7)
Mn1	O201	229(1)	I13	I12	349(9)
Mn1	O203	232(7)	I12	I11	288,2(6)
I24	I23	274(8)	I11	I10	296,6(7)
I23	I22	335(2)			

Tab. 7.40.: Ausgewählte Bindungswinkel in **12Mn**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
I24	I23	I22	178,8(5)	I12	I11	I10	177,9(2)
I22	I21	I20	178,1(1)	I13	I12	I11	88,78(8)
I23	I22	I21	86,61(8)	I14	I13	I12	175,4(5)

Tab. 7.41.: Ausgewählte Bindungslängen in **12Ni**

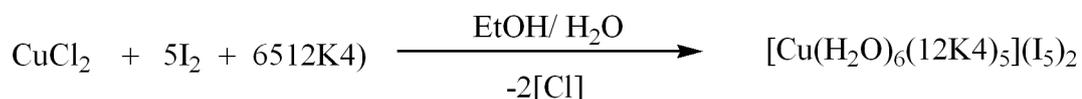
Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
O203	Ni1	228(9)	I14	I13	278(6)
O202	Ni1	229(5)	I13	I12	351(9)
Ni1	O201	224(5)	I22	I21	298(1)
Ni1	O102	227(9)	I21	I20	285,9(9)
Ni1	O102	227(9)	I12	I11	289,4(9)
I24	I23	274(2)	I11	I10	298(2)
I23	I22	337(1)			

Tab. 7.42.: Ausgewählte Bindungswinkel in **12Ni**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
I24	I23	I22	178,9(3)	I14	I13	I12	175,7(4)
I22	I21	I20	178,2(7)	I12	I11	I10	177,7(1)
I23	I22	I21	86,6(7)	I13	I12	I11	88,3(9)

7.13. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(12\text{K}4)_5](\text{I}_5)_2$ (**13**)

7.13.1. Synthese



Zur Synthese von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(12\text{K}4)_5](\text{I}_5)_2$ (**13**) werden 0,013 g (0,1 mmol, 1 eq) CuCl_2 , 0,018 g (0,016 ml, 0,1 mmol, 1 eq) 12K4 und 0,045 g (0,2 mmol, 2 eq) I_2 in 40 ml Ethanol gelöst. Anschließend wird die Lösung filtriert und in ein Becherglas gegeben, welches mit einem perforierten Parafilm bedeckt wird. Nach vier Monaten kristallisieren wenige schwarze Polyeder aus einem rot-braunem viskosen Öl aus. Sobald die Kristalle aus dem Öl entfernt werden, beginnen sie nach kurzer Zeit Iod zu verlieren. Zur Kristallstrukturbestimmung wird ein geeigneter Kristall in einer Glaskapillare befestigt. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgt bei 170 K.

7.13.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Die Verbindung **13** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 1076,2(2)$, $b = 1241,9(2)$, $c = 1520,9(3)$ pm, $\alpha = 113,49(1)$, $\beta = 99,09(1)$ und $\gamma = 92,50(1)^\circ$. Das Volumen der Zelle beträgt $4768,7(4) \cdot 10^6$ pm³ bei einem Z von eins.

Das Kupfer(II)-Atom Cu1 nimmt in der Kristallstruktur von **13** das Inversionszentrum (1c ($\bar{1}$; 0, 1/2, 0) auf den Kantenmitten der [010]-Achse ein, während alle anderen Atome allgemeine Lagen besetzen.

Cu1 wird oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben und zeigt wie für ein d^9 -System zu erwarten eine Jahn-Teller-Verzerrung. Die äquatorialen Sauerstoffatome O2 und O3 sind mit einer Bindungslänge von 199,2 bzw. 199,6 pm mit dem Kupfer verbunden; die Bindung zum axialen Wassermolekül ist mit $d(\text{O1} - \text{Cu1}) = 232,7(9)$ pm deutlich aufgeweitet, so dass alternativ auch von einer vier-plus-zwei-Koordination des Kupfers gesprochen werden kann.

Der Hexaaquacuprat-Komplex wird in zweiter Sphäre von sechs 12-Krone-4-Molekülen quasi-oktaedrisch umgeben. Die jeweiligen Ausgleichsebenen der Kronenether-Sauerstoffatome O101-104, O201-O202 und O301-O302' sind vom Kupfer 385, 357 und

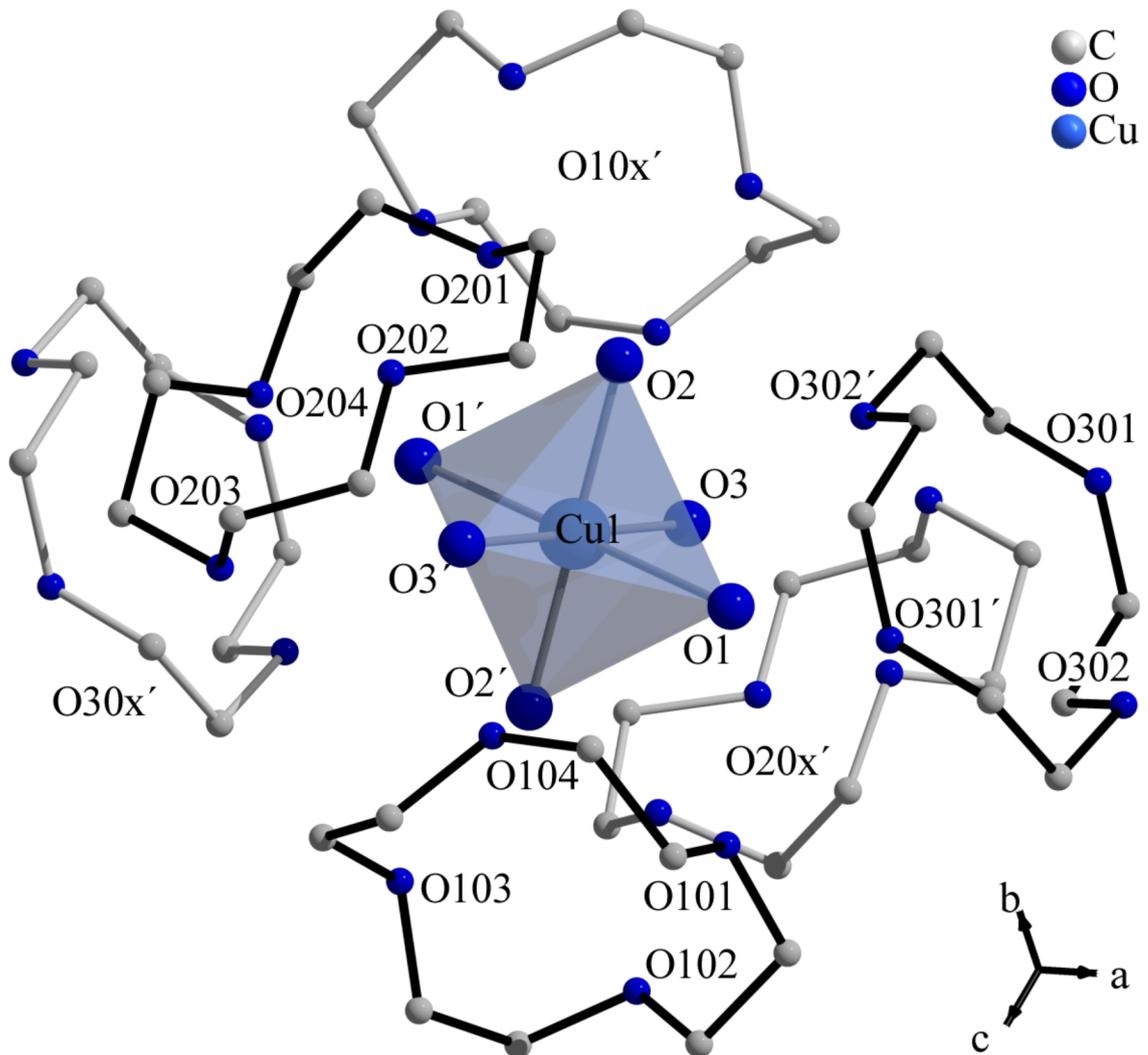


Abb. 7.33.: Das Kation in **13**, bestehend aus einem oktaedrischen Hexaaquaferrat-Komplex, welche in zweiter Sphäre quasi-oktaedrisch von sechs 12-Krone-4-Molekülen umgeben wird. Die Kronenetheratome sind aufgrund besserer Übersichtlichkeit kleiner gezeichnet; die im Vordergrund stehenden Kronen sind mit schwarzen Bindungen und dem Bezeichnungsschema für die Sauerstoffatome gezeigt, während die inversionssymmetrischen Kronen im Hintergrund mit grauen Bindungen und gekürzten Bezeichnungen dargestellt sind.

Tab. 7.43.: Kristalldaten von 13

Summenformel	C ₄₀ H ₉₂ O ₂₆ I ₁₀ Cu
Molmasse	2321,68 g·mol ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 1076,2(2)$, $b = 1241,9(2)$, $c = 1520,9(3)$ pm $\alpha = 113,49(1)^\circ$, $\beta = 99,09(1)^\circ$, $\gamma = 92,50(1)^\circ$
Zellvolumen	4768,7(4)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet)	2,109 g·cm ⁻³
F (000)	1099
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 40^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	110
Belichtungszeit	7 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170 K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	1.91 ° / 54.783 °
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-13 / 13, -15 / 15, -19 / 19
gesamte Reflexe	12888
unabhängige Reflexe	7836
beobachtete Reflexe	3693
R _{int}	0,1213
μ (MoK α)	4,587 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	345
σ -Schranke	[$I_0 > 2\sigma(I_0)$]
R ₁ (beob./alle)	0,0547/ 0,1283
wR ₂ (beob./alle)	0,1369/ 0,1801
S (alle)	0,874
$\Delta\rho_{min/max}$	-2,909·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 1,820·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2 |F_o|^2 + (0,0791 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1 + 0,003523|F_c|^2 \lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

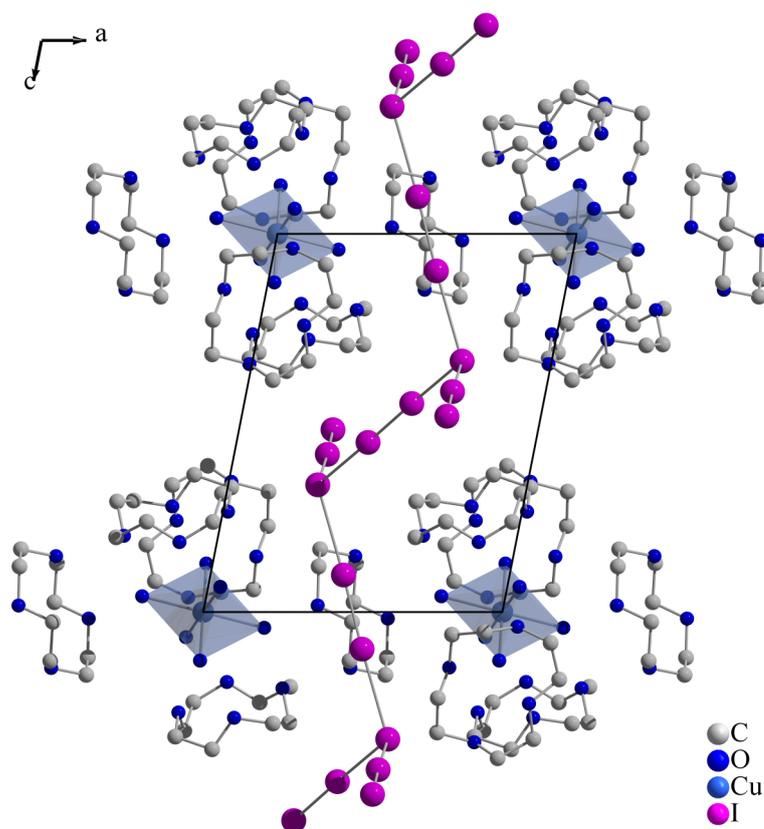


Abb. 7.34.: Die Elementarzelle von **13** entlang [010]. Die Pentaiodid-Kette verläuft entlang [001] bei $x = 1/2$ und wird von Hexaaquacuprat-Kronen-Komplexen bei $x = 0$ und 1 umgeben.

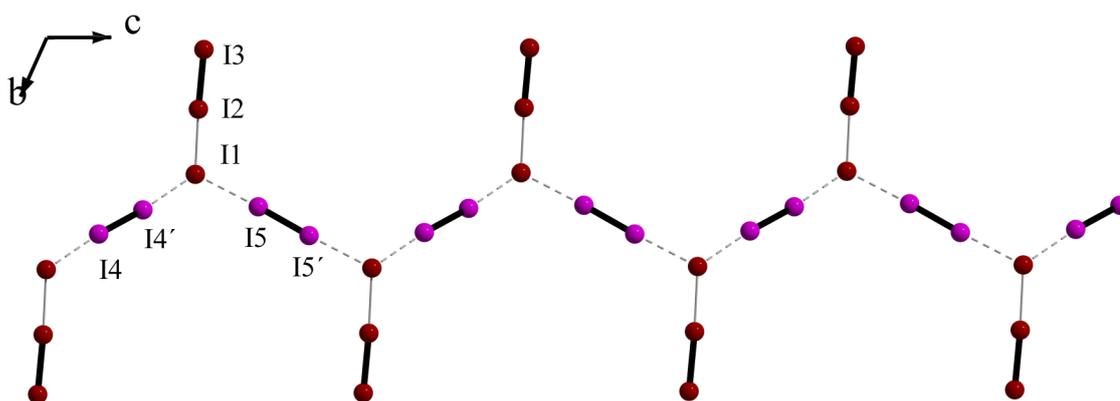


Abb. 7.36.: Das Pentaiodid-Anion in **13** ist aus asymmetrischen Triiodid-Anionen und Iod-Molekülen in Form einer *trans*-Kette entlang [001] aufgebaut (schwarze Bindungen bis 280, graue 307 und gestrichelte 340 pm.)

416 pm entfernt. Die kürzesten Abstände zwischen O_{Krone} und O_{Wasser} stellen mit $d(\text{O3-O104}) = 266,4(2)$, $d(\text{O3-O204}) = 272(2)$ und $d(\text{O1-O302}) = 287(2)$ pm nach Jeffrey mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen dar.

Die quasi-oktaedrischen Hexaaquacuprat-Kronenether-Komplexe sind im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(12\text{K4})_6](\text{I}_3)_2$ (27)^{[11][19]} kondensiert und teilen sich jeweils die Krone O30x . Dadurch wird eine in $[100]$ -Richtung verlaufende kationische ${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(12\text{K4})_6]$ -Kette aufgebaut.

Das in der Struktur von **13** vorliegende Pentaiodid-Anion weist keinerlei relevanten Kontakte zum Kation auf; die kürzesten Abstände zwischen Iod und Kohlenstoff bzw. Sauerstoff betragen ($d(\text{I1-C206}) = 376(3)$ und $d(\text{O103-I2}) = 418(3)$ pm. Bei der Synthese von **13** wurde von CuCl_2 ausgegangen, da das entsprechende Kupfer(II)-Iodid nicht existiert. Es konnten jedoch keinerlei Hinweise gefunden werden, dass die Iod-Lagen in der Kristallstruktur mit Chloridionen fehlbesetzt sind.

Das Anion liegt in der Kristallstruktur in Form einer *trans*-Pentaiodid-Kette entlang $[001]$ vor; die Kette wird durch ein asymmetrisches, gewinkeltes Triiodid-Anion ($d(\text{I3-I2}) = 280(1)$, $d(\text{I2-I1}) = 307(2)$ pm, $\varphi(\text{I1-I2-I3}) = 176,56(5)^\circ$), welches die Arme der Kette bildet, aufgebaut; durch zwei zentrosymmetrischen Iod-Moleküle ($d(\text{I4-I4}') = 277(2)$, $d(\text{I5-I5}') = 278(3)$ pm) wird die Kette fortgeführt.

Der Struktur des Kristalls lässt sich als Schichtstruktur beschreiben: bei $x = 1/2$ verläuft die anionische *trans*-Pentaiodid-Kette; bei $x = 0, 1$ liegen die Hexaaquacuprate und die Kronenether O10x und O20x vor. Der Kronenether O30x befindet sich zusammen mit dem Iod-Molekül ($\text{I5-I5}'$) der Pentaiodid-Kette in der Schicht $x = 1/2$. Die Arme der *trans*-Pentaiodid-Kette verlaufen entlang $[010]$ und befinden sich bei $z = 1/2$, so dass bei $z = 0, 1$ Kanäle frei bleiben, in denen die kationischen ${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(12\text{K4})_6]$ -Stränge verlaufen.

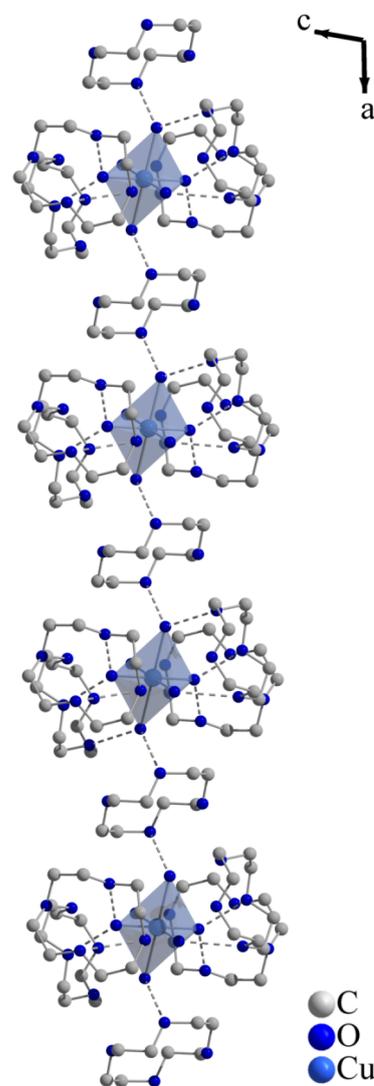


Abb. 7.35.: Die kationische Kette in **13** entlang $[100]$.

Tab. 7.44.: Ausgewählte Bindungslängen in **13**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Cu1	O1	232,7(9)	I1	I5	339,5(3)
Cu1	O2	199,2(7)	I2	I3	280,1(1)
Cu1	O3	199,6(8)	I4	I4	276,7(2)
I1	I2	306,7(1)	I5	I5	277,6(2)
I1	I4	338,6(2)			

Tab. 7.45.: Ausgewählte Bindungswinkel in **13**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O2	Cu1	O3	88,5(4)	I3	I2	I1	176,56(5)
O3	Cu1	O1	86,9(4)	I2	I1	I5	110,99(4)
O1	Cu1	O2	89,4(3)	I2	I1	I4	115,94(4)
O2	Cu1	O2	180,0(4)	I1	I5	I5	177,08(5)
O3	Cu1	O3	180,0(4)	I1	I4	I4	174,67(5)
O1	Cu1	O1	180,0(3)				

7.14. $[\text{Mn}(\text{B12K4})_2]_2(\text{I}_5)_3(\text{I}_5)$ (**14**)

7.14.1. Synthese



Zur Synthese von $[\text{Mn}(\text{B12K4})_2]_2(\text{I}_5)_3(\text{I}_5)$ (**14**) werden 0,031 g (0,09 mmol, 1 eq) $\text{MnI}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, 0,042 g (0,15 mmol, 1,7 eq) Benzo-12-Krone-4 und 0,127 g (0,5 mmol, 5,5 eq) I_2 in 40 ml eines 1:1-Gemisches aus Dichlormethan und Ethanol gelöst. Anschließend wird die Lösung filtriert und in ein Becherglas gegeben, welches mit einem perforierten Parafilm verschlossen wird. Nach einer Woche kristallisieren schwarze Polyeder aus. Zur Röntgenstrukturanalyse wird ein geeigneter Kristall in einer Glaskapillare befestigt. Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgt bei 170 K.

Elem.-Analyse berechnet C, 16,26; H, 1,82; gefunden C, 15,10; H, 2,12.

7.14.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Die Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 1249,7(2)$, $b = 1544,4(2)$, $c = 2190,3(2)$ pm und $\alpha = 88,38(7)$, $\beta = 80,733(9)$, $\gamma = 82,96(8)^\circ$. Das Volumen der Zelle beträgt $4140,5(9) \cdot 10^6$ pm³ bei einem Z von zwei.

In der Kristallstruktur von **14** liegen zwei kristallographisch verschiedene $[\text{Mn}(\text{B12K4})_2]^{2+}$ -Kationen vor (Abb. 7.37). Dabei werden die Mangan(II)-Atome Mn1 und Mn2 von Benzo-12-Krone-4-Molekülen in Form eines Sandwichs eingeschlossen.

Bezüglich der Kronenether-Sauerstoffatome ergeben sich für Mn1 und Mn2 quadratisch-antiprismatische Koordinationspolyeder (Tab. 7.47). Die Sauerstoff-Mangan-Abstände bewegen sich im Bereich von 224(9) bis 239(1) pm (Tab. 7.46). Die Benzo-Gruppen der zu einem Sandwich-Kation gehörenden B12K4-Moleküle liegen entgegengesetzt und weisen deswegen keinerlei π - π -stacking auf; auch zwischen verschiedenen Sandwich-Kationen kann kein π - π -stacking beobachtet werden.

Die Verbindung wird durch kristallographisch wie auch strukturchemisch unterschiedliche Pentaiodid-Anionen komplettiert. Zum einem liegt eine Pentaiodid-Kette in **14** vor, welche die bekannte *trans*-Form aufweist. Die *trans*-Pentaiodid-Kette ist aus den asymme-

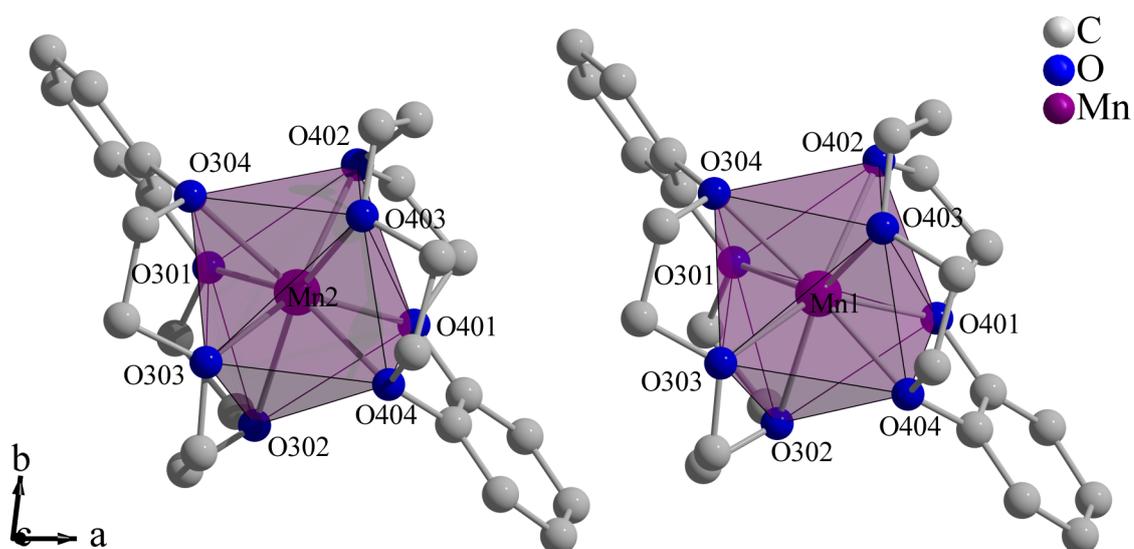


Abb. 7.37.: Zwei kristallographisch verschiedenen Sandwich-Kationen $[\text{Mn}(\text{B12K4})_2]^{2+}$ in 14.

Tab. 7.46.: Ausgewählte Bindungslängen in 14

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Mn1	O202	239(1)	I332	I410	344(5)
Mn1	O203	224(9)	I410	I422	319(5)
Mn1	O201	228(0)	I422	I421	278(9)
Mn1	O201	231(4)	I431	I410	339(0)
Mn1	O102	236(5)	I432	I431	277(1)
Mn1	O102	226(5)	I310	I432	340(3)
Mn1	O101	228(5)	I222	I310	361(8)
Mn1	O104	230(3)	I222	I221	279(8)
Mn2	O402	236(7)	I221	I213	317(8)
Mn2	O403	228(0)	I213	I212	297(5)
Mn2	O401	231(3)	I212	I211	286(3)
Mn2	O404	227(2)	I132	I131	278(0)
Mn2	O302	237(7)	I131	I110	311(1)
Mn2	O303	226(0)	I110	I122	312(1)
Mn2	O301	231(1)	I122	I121	278(4)
Mn2	O301	228(4)	I110	I421	386(0)
I321	I322	279(5)	I310	I331	341(0)
I322	I310	317(8)	I331	I332	277(8)

Tab. 7.47.: Ausgewählte Bindungswinkel in **14**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O304	Mn2	O301	70,6(3)	I422	I410	I332	88,87(4)
O104	Mn1	O101	70,5(1)	I422	I410	I431	157,0(3)
O304	Mn2	O404	137,0(7)	I432	I310	I322	114,3(0)
O104	Mn1	O204	138,5(5)	I310	I222	I221	162,2(4)
O203	Mn1	O201	100,1(7)	I222	I221	I213	175,0(7)
O403	Mn2	O401	101,9(4)	I221	I213	I212	136,3(0)
O403	Mn2	O302	151,1(3)	I213	I212	I211	175,1(3)
O203	Mn1	O102	148,7(1)	I132	I131	I110	174,9(9)
I321	I322	I310	174,8(8)	I131	I110	I122	86,4(4)
I322	I310	I331	86,6(3)	I110	I122	I121	177,8(6)
I421	I422	I410	173,8(4)				
O202	Mn1	O204	-	O101	Mn1	O103	51(9)*
O102	Mn1	O104	-	O201	Mn1	O203	50(7)*
O402	Mn2	O404	-	O401	Mn2	O403	54(1)*
O302	Mn2	O304	-	O301	Mn2	O303	53(8)*

* Winkel zwischen zwei Ebenen, welche durch die Atome (OxOy-Mnq-OxOz) verlaufen

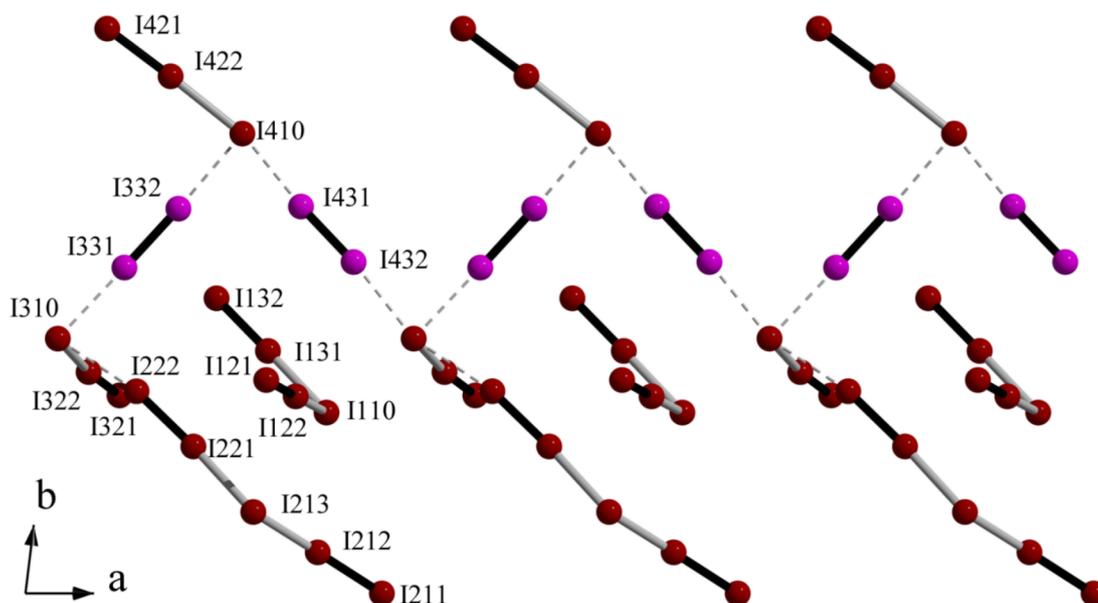


Abb. 7.38.: Die Pentaiodid-Anionen in **14**: Neben einer *trans*-Pentaiodid-Kette, welche von einem weiteren Pentaiodid-Anion koordiniert wird, liegt ein isoliertes V/L-förmiges Pentaiodid-Anion vor (schwarze Bindungen bis 290, graue bis 320 und gestrichelte bis 362 pm.).

Tab. 7.48.: Kristalldaten von 14

Summenformel	C ₄₈ H ₆₄ O ₁₆ I ₂₀ Mn ₂
Molmasse	3544,87 g·mol ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 1249,7(2)$, $b = 1544,4(2)$, $c = 2190,3(2)$ pm $\alpha = 88,38(7)$, $\beta = 80,733(9)$, $\gamma = 82,96(8)^\circ$
Zellvolumen	4140,5(9)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	2,843 g·cm ⁻³
F (000)	3180
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 40^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	117
Belichtungszeit	7 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170 K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	2,82° / 50,00°
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$	-14 / 14, -18 / 18, -26 / 26
gesamte Reflexe	24064
unabhängige Reflexe	14478
beobachtete Reflexe	7278
R _{int}	0,0552
μ (MoK α)	7,813 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	778
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0399/ 0,1004
wR ₂ (beob./alle)	0,0807/ 0,0977
S (alle)	0,737
$\Delta\rho_{min/max}$	-1,932·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 3,516·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,046 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1 + 0,000194|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

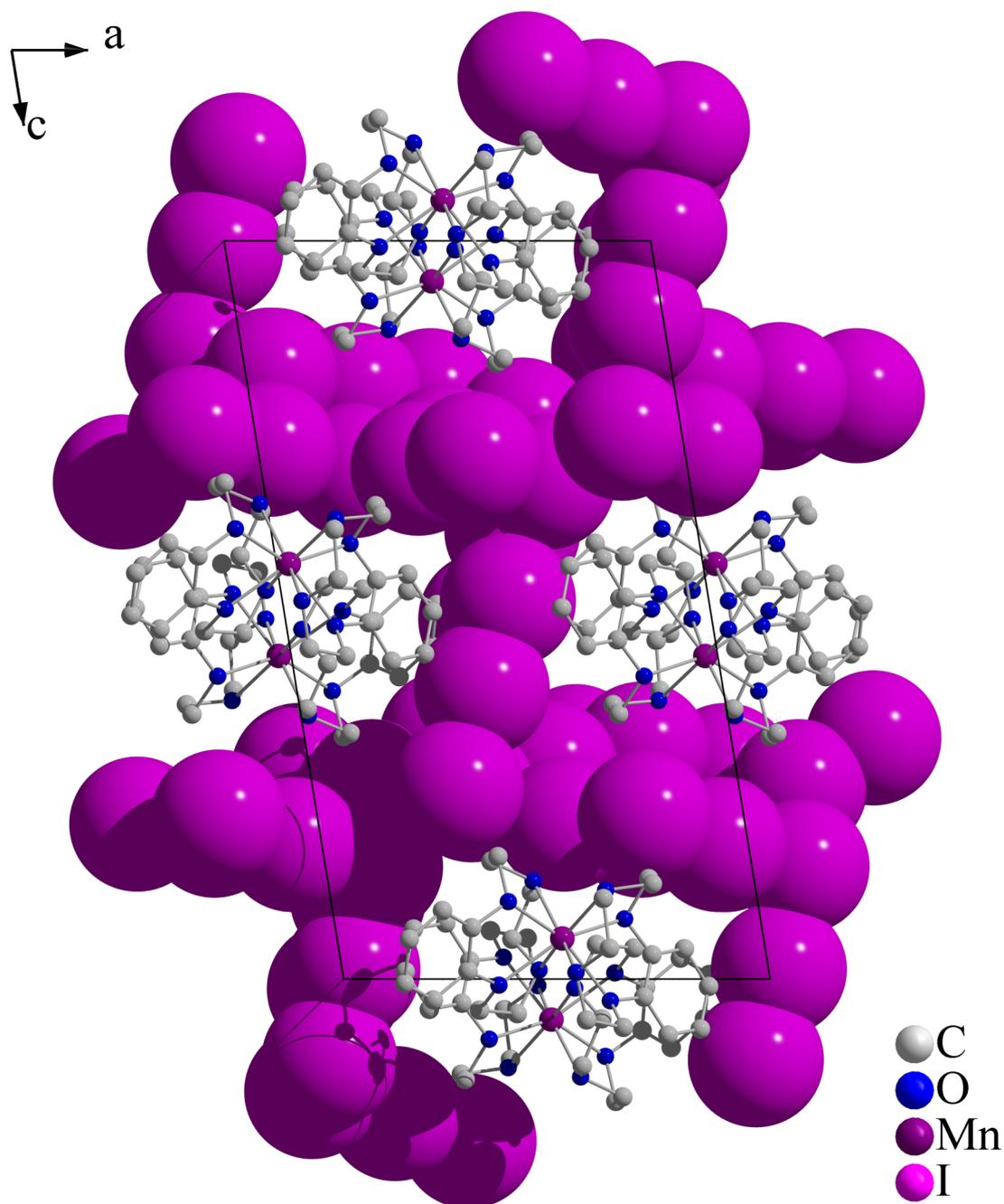


Abb. 7.39.: Das Pentaiodid-Anion in **14** ist aus asymmetrischen Triiodid-Anionen und Iod-Molekülen in Form einer *trans*-Kette entlang [001] aufgebaut (schwarze Bindungen bis 280, graue 307 und gestrichelte 340 pm.)

trischen gewinkelten Triiodid-Anionen (I310-I322-I321) und (I410-I422-I421), sowie den Iod-Atomen (I331-I332) und (I431-I432) aufgebaut (Abb. 7.38).

Zusätzlich koordiniert in einem Abstand von $d(\text{I310-I222}) = 361(8)$ pm ein V/L-förmiges Pentaiodid (I211-I212-I213-I221-I222); der Winkel $\varphi(\text{I221-I213-I212})$ ist mit $136,3(1)^\circ$ aufgeweitet. Die Bindungslängen innerhalb dieses Pentaiodids liegen zwischen 279(8) und 317(8) pm und sind mit Bindungslängen innerhalb von asymmetrischen Triiodid-Anionen vergleichbar.

Deswegen kann das Pentaiodid (I211-I212-I213-I221-I222) als eigenständige Baueinheit innerhalb der Pentaiodid-Kette von **14** betrachtet werden. Eine weitere Unterteilung in ein nahezu symmetrisches Triiodid-Anion (I211-I212-I213) und ein Iod-Molekül (I221-I222)) ist möglich. Insgesamt lässt sich die Konfiguration der Pentaiodid-Kette als $[\infty^1[\text{I}_3^-\text{I}_2]_2 \cdot (\text{I}_5^-)]$ angeben.

Zum anderen liegt in der Kristallstruktur von **14** ein - bis auf van-der-Waals-Kontakte - isoliertes Pentaiodid-Anion (I112-I111-I110-I131-I132) vor, dessen kürzester Abstand zu benachbarten Anionen $d(\text{I110-I421}) = 386(0)$ pm ist. Das Pentaiodid-Anion ist V/L-förmig mit einem Winkel von $\varphi(\text{I131-I110-I122}) = 86,44(3)^\circ$ und besitzt die Konfiguration $[(\text{I}_2)_2\text{I}^-]$. Für die anionische Teilstruktur von **14** folgt demnach die Konfiguration $[\infty^1[\text{I}_3^-\text{I}_2]_2 \cdot (\text{I}_5^-)][\text{I}_5^-]$

Die Pentaiodide bilden in der Kristallstruktur von **14** Kanäle aus, in denen die Sandwich-Kationen vorliegen. Die Kanäle verlaufen entlang der Kantenmitten der *a*- und *c*-Achse (Abb. 7.39).

7.15. [Co(B12K4)₂](I₅)₂ (**15**)

7.15.1. Synthese



Zur Synthese von [Co(B12K4)₂](I₅)₂ (**15**) werden 0,031 g (0,1 mmol, 1 eq) CoI₂, 0,042 g (0,2 mmol, 2 eq) Benzo-12-Krone-4 und 0,127 g (0,5 mmol, 5 eq) I₂ in 40 ml eines 1:1 Gemisches aus Dichlormethan und Ethanol gelöst. Anschließend wird die Lösung filtriert und in ein Becherglas gegeben. Das Becherglas wird mit Parafilm verschlossen und anschließend wird der Parafilm mit einer Nadel perforiert. Nach einer Woche kristallisieren schwarze Säulen aus. Zur Röntgenstrukturanalyse wird ein Einkristall präpariert und in einer Glaskapillare befestigt.

7.15.2. Beschreibung der Kristallstruktur

[Co(B12K4)₂](I₅)₂ **15** kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14); die Gitterparameter betragen $a = 1464,2(2)$, $b = 1607,0(3)$, $c = 2284,4(1)$ pm und $\beta = 128,835(5)^\circ$ mit einem Zellvolumen von $4187,1(5) \cdot 10^6$ pm³. Die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle beträgt vier.

Alle Atome in der Kristallstruktur von **15** nehmen allgemeine Lagen ein. Das Co²⁺-Ion wird quadratisch-antiprismatisch von Benzo-12-Krone-4-Sauerstoffatomen umgeben; daraus resultiert ein ekliptisch angeordneter Sandwich-Komplex.

Die Benzo-Gruppen der zwei 12K4-Moleküle weisen, da sie entgegengesetzt stehen, keinerlei π - π -stacking weder innerhalb des Sandwich-Komplexes, noch zu benachbarten Komplexen auf. Die Bindungslängen zwischen Kronenether-Sauerstoffatomen und Co²⁺ liegen zwischen 218,8(1) und 228,0(1) pm (Abb. 7.40).

Die zweifach-positive Ladung des Sandwich-Komplexes wird durch zwei kristallographisch verschiedene Pentaiodid-Anionen ausgeglichen. Die Pentaiodide bestehen aus gedehnten Iod-Molekülen, deren Iod-Iod-Abstand um 280 pm liegt.

Die Iod-Moleküle sind an ein Iodid angelagert, wobei der längste Iodid-Iod-Abstand $d(\text{I}201\text{-I}204) = 315,0(3)$ pm beträgt. Damit können die Pentaiodid-Anionen als eigenständige Strukturelemente innerhalb von **15** betrachtet werden.

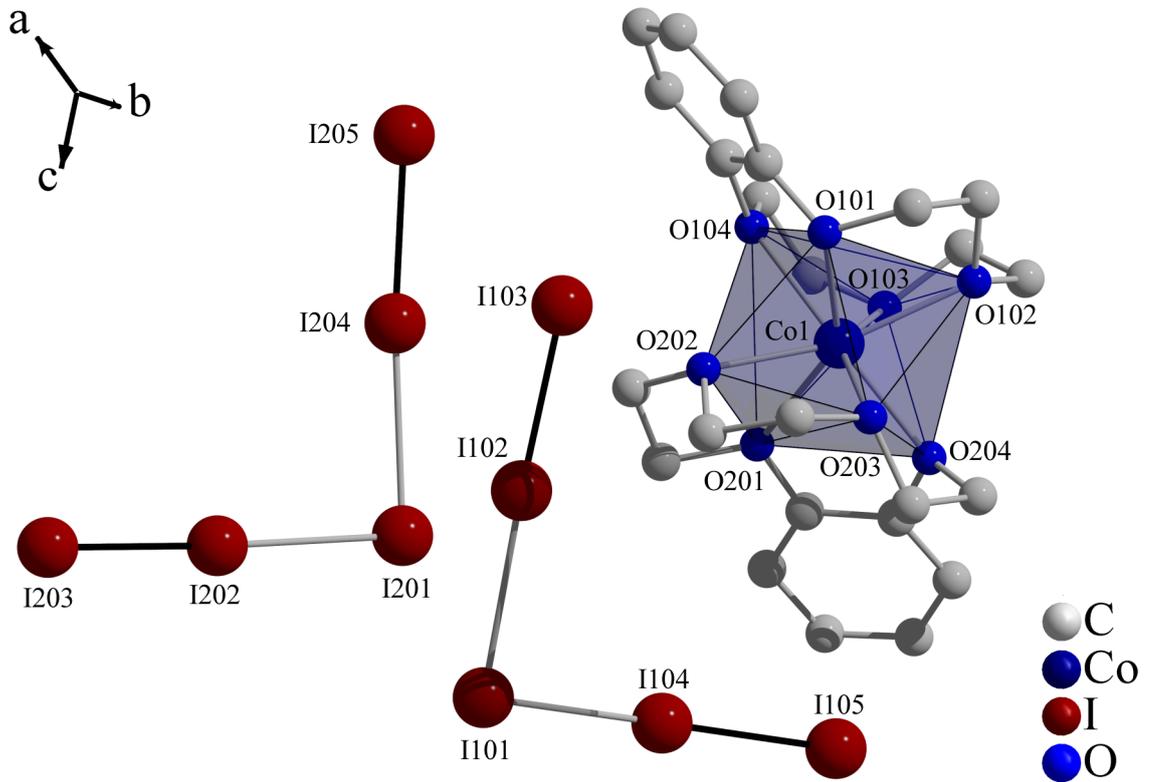


Abb. 7.40.: Anionen und Kation in **15**. Der ekliptische Sandwich-Komplex $[\text{Co}(\text{B}_{12}\text{K}_4)_2]^{2+}$ wird von zwei kristallographisch unterschiedlichen Pentaiodid-Anionen, welche isoliert sind, ergänzt (schwarze Bindung bis 284 und graue bis 315 pm).

Tab. 7.49.: Kristalldaten von 15

Summenformel	C ₂₄ H ₃₂ O ₈ I ₁₀ Co
Molmasse	1776,43 g·mol ⁻¹
Kristallform	Säule
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellparameter	$a = 1464,2(2)$, $b = 1607,0(3)$, $c = 2284,4(1)$ pm $\beta = 128,835(5)^\circ$
Zellvolumen	4187,1(5)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	2,818 g·cm ⁻³
F (000)	3188
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 148^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	164
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170 K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	3,41° / 54,82°
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-18 / 18, -20 / 20, -29 / 29
gesamte Reflexe	33032
unabhängige Reflexe	9178
beobachtete Reflexe	5753
R _{int}	0,0735
μ (MoK _α)	7,821 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	391
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0426/ 0,0737
wR ₂ (beob./alle)	0,0990/ 0,1136
S (alle)	0,885
$\Delta\rho_{min/max}$	-1,508·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 1,529·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,0663 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,001244|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Tab. 7.50.: Ausgewählte Bindungslängen in **15**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Co1	O101	222,6(8)	I101	I102	312,1(2)
Co1	O102	218,8(1)	I102	I103	280,3(2)
Co1	O103	233,3(6)	I101	I104	304,0(3)
Co1	O104	233,5(1)	I104	I105	284,0(4)
Co1	O201	228,0(1)	I201	I202	309,7(4)
Co1	O202	224,3(8)	I202	I203	280,4(4)
Co1	O203	216,5(9)	I201	I204	315,0(3)
Co1	O204	223,7(8)	I204	I205	280,0(2)

Die für Pentaiodid-Anionen typische Polymerisation zu Ketten wird in **15** nicht beobachtet. Der kürzeste $I_5^- - I_5^-$ -Abstand beträgt $d(I101-I205) = 381,9(2)$ pm und liegt damit jenseits der in dieser Arbeit als Bindung gedeuteten Bindungslängen. (Als Konfiguration der Pentaiodide in **15** ist deswegen $[I_5]^-$ anzugeben.)

Der Aufbau der Kristallstruktur von **15** kann als Schichtstruktur beschrieben werden. In der *ac*-Ebene sind die Sandwich-Kationen um $x = 0, 1$ und die Pentaiodid-Anionen bei $x = \frac{1}{2}$ angeordnet (Abb. 7.41).

Tab. 7.51.: Ausgewählte Bindungswinkel in **15**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O104	Co1	O101	70,6(8)	I102	I101	I104	90,4(5)
O104	Co1	O102	102,7(1)	I101	I104	I105	175,2(5)
O201	Co1	O202	69,6(4)	I203	I202	I201	177,5(2)
O201	Co1	O204	70,4(5)	I202	I201	I204	93,2(7)
I103	I102	I101	177,5(6)	I201	I204	I205	174,9(9)
O102	Co1	O104	-	O201	Co1	O203	43(0)*
O101	Co1	O103	-	O202	Co1	O204	41(9)*

* Winkel zwischen zwei Ebenen, welche durch die Atome (Ox0y-Co1-Ox0z) verlaufen

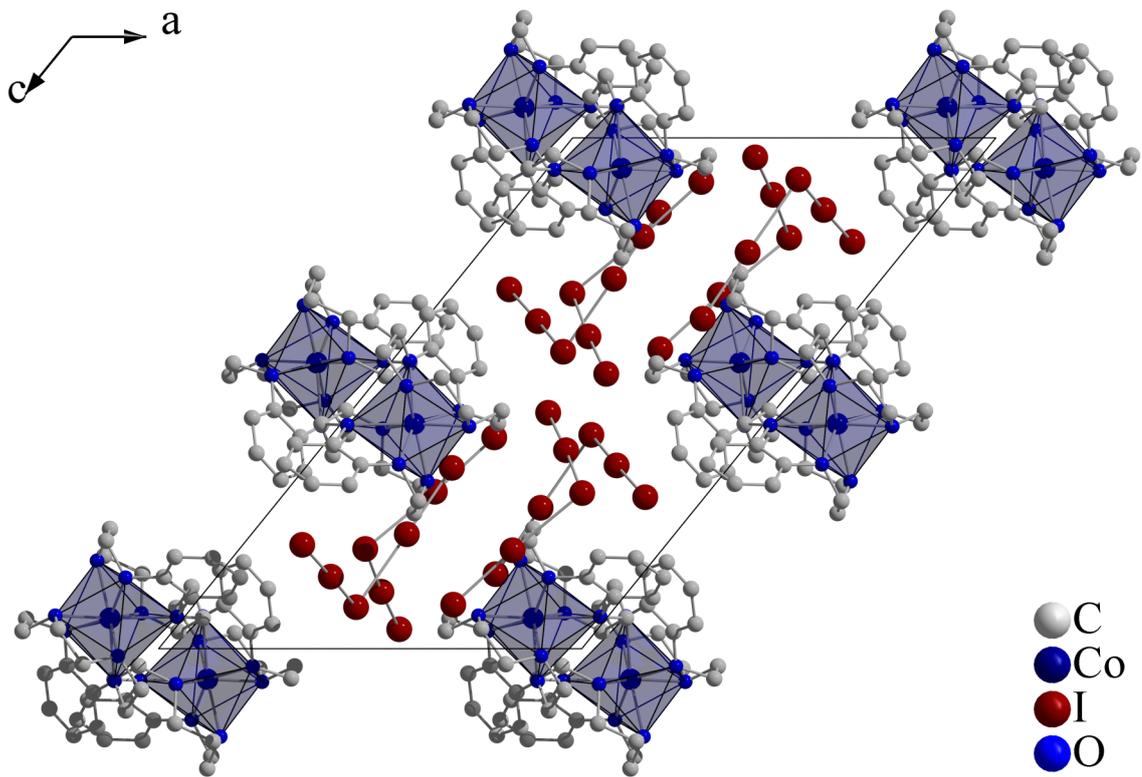


Abb. 7.41.: Die Elementarzelle von **15** entlang [010]. Die Struktur zeigt einen schichtförmigen Aufbau.

7.16. [Pb(15K5)₂]I₅ (16)

7.16.1. Synthese



Zur Darstellung von [Pb(15K5)₂]I₅ (16) werden 0,046 g (0,2 mmol, 2 eq) PbI₂(H₂O)₄, 0,040 g (0,2 mmol, 2 eq) 15-Krone-5 und 0,127 g (0,5 mmol; 2,5 eq) I₂ in 40 ml eines 1:1 Gemisches aus Ethanol und Dichlormethan gelöst und anschließend filtriert. Aus der Mutterlösung kristallisieren innerhalb weniger Tage metallisch glänzende Polyeder. Ein geeigneter Einkristall wird zur Strukturbestimmung in einer Glaskapillare befestigt. Die Intensitätssammlung erfolgt bei 170 K

Elem.-Analyse berechnet C, 12,53; H, 2,10;; gefunden C, 11,34; H, 3,79.

7.16.2. Beschreibung der Kristallstruktur

[Pb(15K5)₂]I₅ (16) kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe C222₁ (Nr. 20). Die Metrik der Elementarzelle ist $a = 1251,2(0)$, $b = 1783,7(6)$ und $c = 1981,2(7)$ pm mit einem Volumen von $4421,9(7) \cdot 10^6$ pm³. Vier Formeleinheiten kommen auf eine Einheitszelle. Das Strukturmodell wurde als racemischer Zwillings mit einem absoluten Strukturparameter von 0,478(8) verfeinert.

Tab. 7.52.: Ausgewählte Bindungslängen in 17

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Pb1	O105	281,2(9)	Pb1	O103	275(2)
Pb1	O101	269,8(8)	Pb1	O104	280,7(8)
Pb1	O102	266(1)	I11	I12	282,1(1)
I12	I13	304,7(1)	I13	I21	343,6(1)
I21	I21'	274,7(1)			

[^] 2-x, y, 1,5-z

Das Blei(II)-Kation besetzt die spezielle Lage (4a (2), $-x, 0, \frac{1}{2}$); die anderen Atome in 16 nehmen allgemeine Lagen ein. Das Pb(II)-Kation wird pentagonal-antiprismatisch

Tab. 7.53.: Ausgewählte Bindungswinkel in **17**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O104	Pb1	O103	59,0(6)	I31	I13	I12	84,06(3)
O102	Pb1	O101	60,7(4)	I12	I13	I21	84,12(3)
O102	Pb1	O101	167,0(0)	I13	I21	I21	172,66(4)
I11	I12	I13	175,38(4)				
O101	Pb1	O102	-	O103	Pb1	O105	5(0)*

* Winkel zwischen zwei Ebenen, welche durch die Atome (O10x-Pb1-O10y) verlaufen

von zwei 15-Krone-5-Molekülen umgeben. Der Pb-O-Abstand liegt zwischen 266(1) und 281,2(9) pm. Die Ausgleichsebene durch die Sauerstoff-Atome der 15-Krone-5 liegt 141,1(1) pm entfernt vom Blei-Kation.

Der Winkel der Ausgleichsebenen durch die Sauerstoffatome der Kronenether-Sandwich-Kationen beträgt 1(4)°; es lässt sich keine Hemisphäre des Sandwich-Kations ausmachen, welcher ausnahmslos die längeren Pb-O-Abstände aufweist, so dass das freie Elektronenpaar des Pb(II) als stereochemisch unwirksam angesehen werden muss.

Die anionische Teilstruktur von **16** besteht aus einer *cis*-Pentaiodid-Kette, welche entlang [100] verläuft. Die Pentaiodide setzen sich aus einem asymmetrischen, mit $\varphi(\text{I13-I12-I11}) = 175,38(4)$ deutlich gewinkelten Triiodid-Anion und dem Iod-Molekül (I21-I21'), welches die Kette fortsetzt, zusammen.

In der Kristallstruktur sind entlang ((31)(-63)(0)) hexagonal gepackte Kanäle zu erkennen, in denen sich die Sandwich-Kationen befinden. Die kationischen Kanäle verlaufen dabei um $z = 0, \frac{1}{2}, 1$, und die anionischen Pentaiodid-Ketten liegen dazwischen.

Tab. 7.54.: Kristalldaten von 16

Summenformel	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₀ I ₁₀ Mn
Molmasse	1916,71 g·mol ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	metallisch glänzend
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	C222 ₁ (Nr. 20)
Zellparameter	$a = 1251,2(0)$, $b = 1783,7(6)$, $c = 1981,2(7)$ pm
Zellvolumen	4421,9(7)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	2,879 g·cm ⁻³
F (000)	3408
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 74^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	127
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	3,98° / 54,78°
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-16 / 16, -22 / 20, -25 / 25
gesamte Reflexe	16051
unabhängige Reflexe	4906
beobachtete Reflexe	3774
R _{int}	0,0684
μ (MoK _α)	10,835 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	189
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0397/ 0,0561
wR ₂ (beob./alle)	0,0900/ 0,0989
S (alle)	0,979
Absoluter Strukturparameter	0,478(8)
$\Delta\rho_{min/max}$	-1,973·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 1,333 ·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturparametern. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(\sum w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,054000 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,00036(3)|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

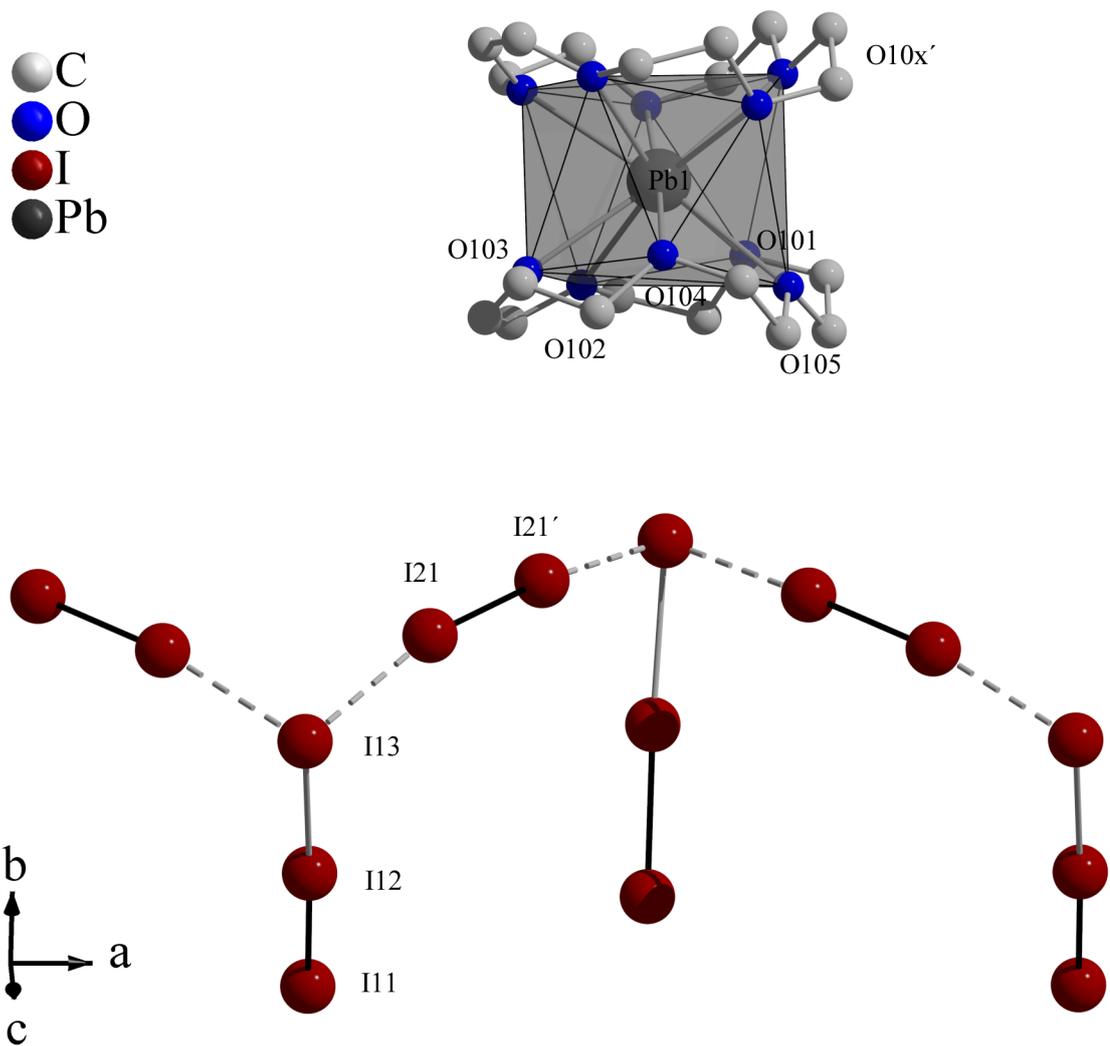


Abb. 7.42.: Anion und Kation in **16**: Das Kation besteht aus dem gestaffelten Sandwich-Komplex $[\text{Pb}(\text{15K5})_2]^{2+}$. Die Pentaiodid-Anionen sind zu einer *cis*-Kette verknüpft. Schwarze Bindungen bis 282, graue bis 305 und gestrichelte bis 344 pm.

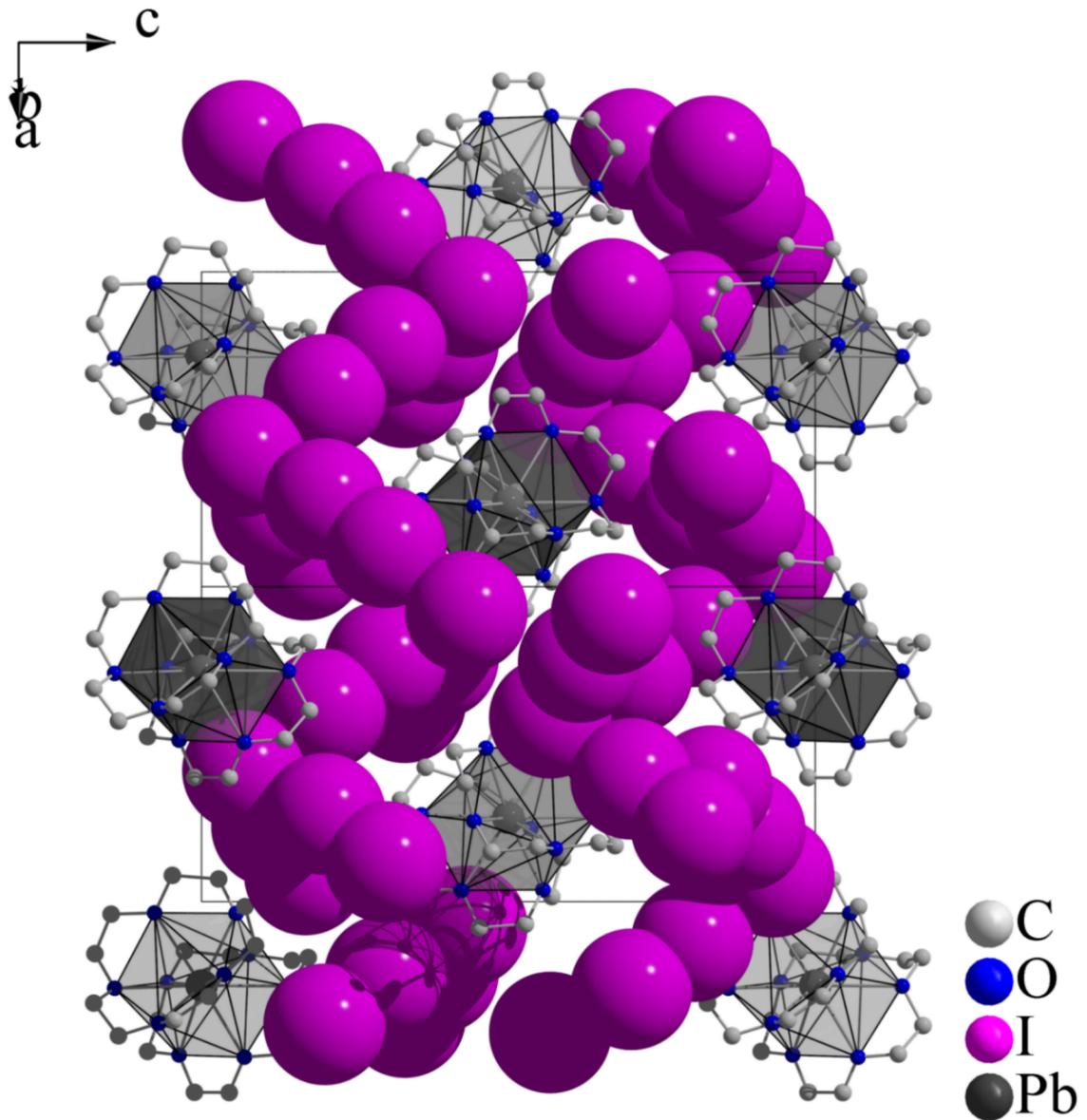


Abb. 7.43.: Blick entlang $((31)(-63)(0))$. In der Kristallstruktur von **16** verlaufen hexagonal angeordnete Kanäle, zwischen denen sich eine pseudo-dreizählige Achse befindet. In den Kanälen liegen die Sandwichkationen. Die Pentaiodid-Kette verläuft entlang $[100]$.

7.17. $[\text{Mn}(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_{12}$ (**17**)

7.17.1. Synthese



Zur Darstellung der Verbindung $[\text{Mn}(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_{12}$ (**17**) werden 0,04 g (0,1 mmol, 1 eq) $\text{MnI}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 0,03 g (0,1 mmol, 1 eq) Benzo-15-Krone-5 und 0,38 g (1 mmol; 30 eq) I_2 in 40 ml Acetonitril gelöst und anschließend filtriert. Die Lösung wird mit einem perforierten Parafilm abgedeckt. Beim langsamen Verdampfen von Acetonitril werden schwarze Polyeder erhalten, welche zur röntgenographischen Untersuchung präpariert werden.

Elem.-Analyse berechnet C, 15,64; H, 2,06; gefunden C, 15,91; H, 1,97.

7.17.2. Beschreibung der Kristallstruktur

$[\text{Mn}(\text{B15K5})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_{12}$ (**17**) kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 1267,5(5)$, $b = 2390,0(3)$, $c = 872,1(6)$ pm und $\beta = 90,87(1)^\circ$ bei einem Z von zwei und $V = 2641,9(6) \cdot 10^6$ pm³.

Tab. 7.55.: Ausgewählte Bindungslängen in **17**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
I1	I1'	276,2(1)	Mn1	O1	219,5(6)
I1	I4	344,3(1)	Mn1	O1''	218,3(6)
I2	I3	276,0(3)	Mn1	O105	230,1(5)
I2	I4	332,1(4)	I4	I5	299,6(1)
I5	I6	284,4(1)	I3	I6	350,5(3)

' -1-x, -y, -1-z '' x, -0.5-y, -0.5+z

Das Dodecaiodid-Anion I_{12}^{2-} in (**17**) zeigt die für Dodecaiodide typische gedrehte Sägebock-Konformation. Das Anion ist zentrosymmetrisch und kann als zwei Pentaiodid-Anionen beschrieben werden, welche mit ihrem apikalen I4-Atom über das Iod-Molekül (I1-I1') verbrückt sind.

Tab. 7.56.: Kristalldaten von 17

Summenformel	C ₂₈ H ₄₄ O ₁₂ I ₁₂ Mn
Molmasse	2150,37 g·mol ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellparameter	$a = 1267,5(5)$, $b = 2390,0(3)$, $c = 872,1(6)$ pm $\beta = 90,87(1)^\circ$
Zellvolumen	2641,9(6)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	2,703 g·cm ⁻³
F (000)	1938
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 68^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	124
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	293(2) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	3,4° / 54,74°
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-16 / 16, -30 / 30, -11 / 11
gesamte Reflexe	18284
unabhängige Reflexe	5813
beobachtete Reflexe	3141
R _{int}	0,0359
μ (MoK _α)	7,307 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	248
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0478/ 0,0912
wR ₂ (beob./alle)	0,1207/ 0,1366
S (alle)	0,939
$\Delta\rho_{min/max}$	-0,825·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 1,021 ·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,073800 \cdot P)^2 + 0,988300 \cdot P$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1 + 0,0020216|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Das Pentaiodid setzt sich aus einem asymmetrischen, fast ungewinkelten Triiodid-Anion ($d(\text{I4-I5}) = 299,6(1)$, $d(\text{I5-I6}) = 284,4(1)$ pm, $\varphi(\text{I4-I5-I6}) = 178,2(1)^\circ$; Tab. 7.57) und dem Iod-Molekül (I2-I3) zusammen.

Die terminalen Iod-Atome I3 und I6 vernetzen die Pentaiodid-Untereinheiten zu den benachbarten Dodecaiodid-Anionen mit einem Abstand von $d(\text{I3-I6}) = 350,5(3)$ pm. Dadurch entsteht ein zweidimensionales Netz aus I_{26} -Ringen. Die Konfiguration des Dodecaiodid-Anions ist deswegen mit ∞^2 $[(\text{I}_2 \cdot \text{I}_3^-)_2 \cdot \text{I}_2]$ anzugeben.

Die I_{26} -Ringe umschließen zwei komplexe Kationenstränge, welche aus *in-cavity* Komplexen von Benzo-15-Krone-5 und Mangan bestehen. Zwei Wasser-Moleküle erhöhen die Koordinationszahl des Mangans auf sieben, so dass das Mn(II) pentagonal-bipyramidal umgeben ist. Die Mn-O-Abstände bewegen sich im Bereich von $d(\text{Mn1-O104}) = 217,4(8)$ bis $d(\text{Mn1-O105}) = 230,1(5)$ pm. In der Kristallstruktur von (17) sind die komplexen Kationen und Wasser-Moleküle zu unendlichen Strängen entlang [001] verbunden.

Die Mangan-Lage ist nur zu 50 % besetzt, so dass das Verhältnis Mangan Krone 1:2 ist. Das Mangan-Kation liegt $7,6(2)$ pm über der Ausgleichsebene durch die Sauerstoffatome des Kronenethers.

In der *ac*-Ebene der Einheitszelle von (17) liegen kationische Schichten bei $z = 0, 0,5$ und 1 vor. Dazwischen befinden sich anionische Schichten bei $z = 0,25$ und $0,75$. Die Blickrichtung entlang der Ebene (902) zeigt, dass das Dodecaiodid-Netzwerk zu einer Welle geformt ist.

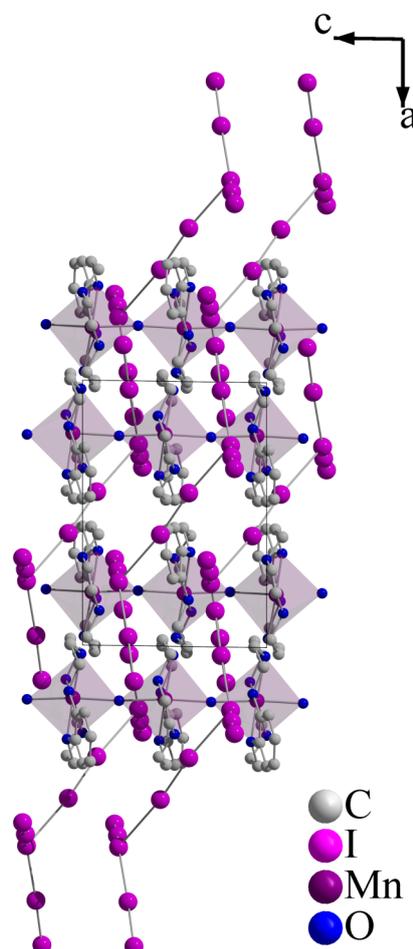


Abb. 7.44.: Die Elementarzelle von 17 entlang [010].

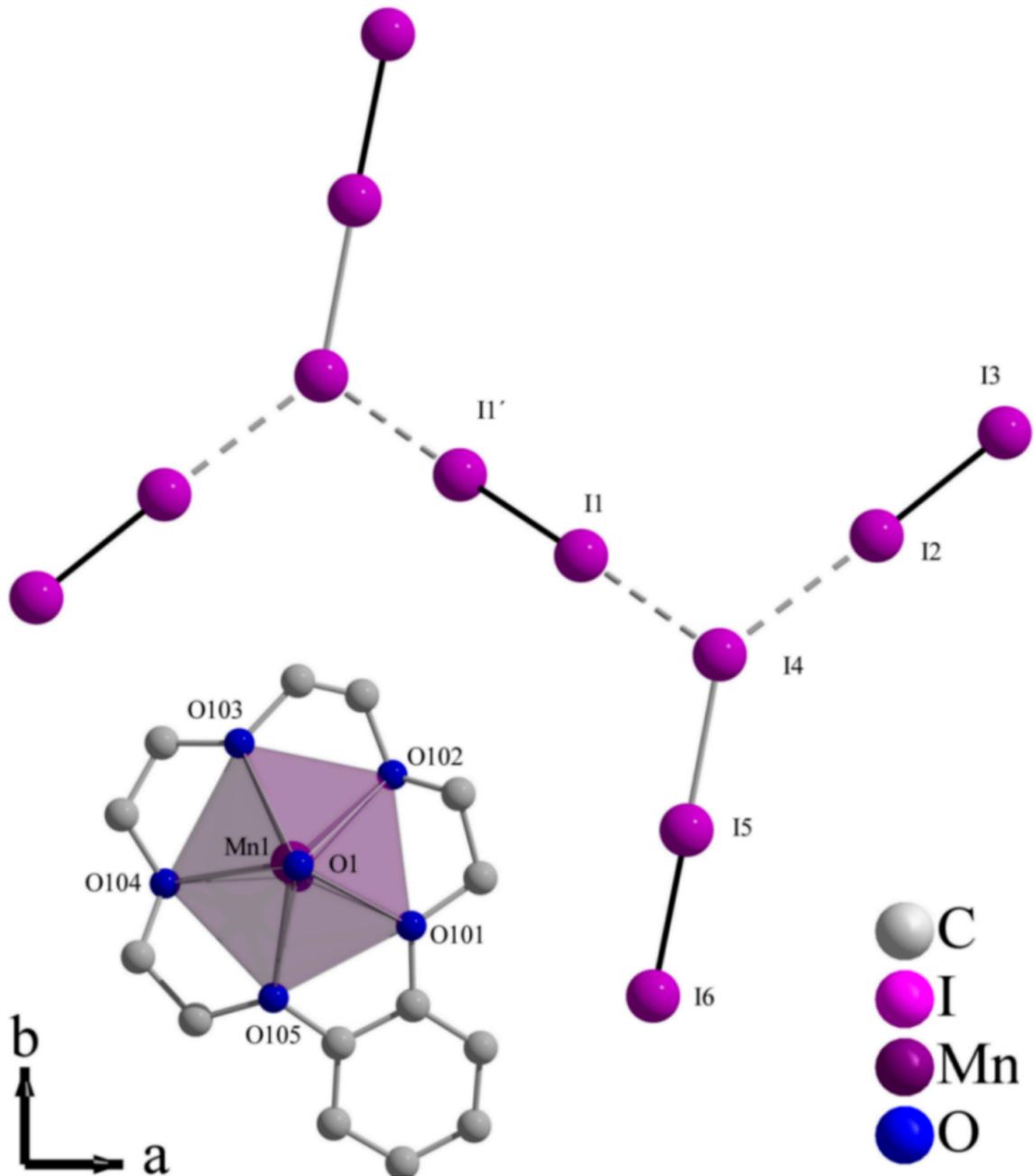


Abb. 7.45.: Anion und Kation in **17**: Die Mangan(II)-Koordinationsphäre ist pentagonal-bipyramidal aus basalen Benzo-15-Krone-5-Sauerstoffatomen und zwei apikalen Wasser-Molekülen aufgebaut. Das zentrosymmetrische Dodecaiodid-Anion liegt in der verdrehten Sägebock Konformation vor. Schwarze Bindung bis 284, graue bis 332 und gestrichelte bis 344 pm.

Tab. 7.57.: Ausgewählte Bindungswinkel in **17**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
I2	I4	I5	137,6(3)	I4	I5	I6	178,2(1)
O1	Mn1	O101	91,2(2)	O1	Mn1	O1''	170,9(1)

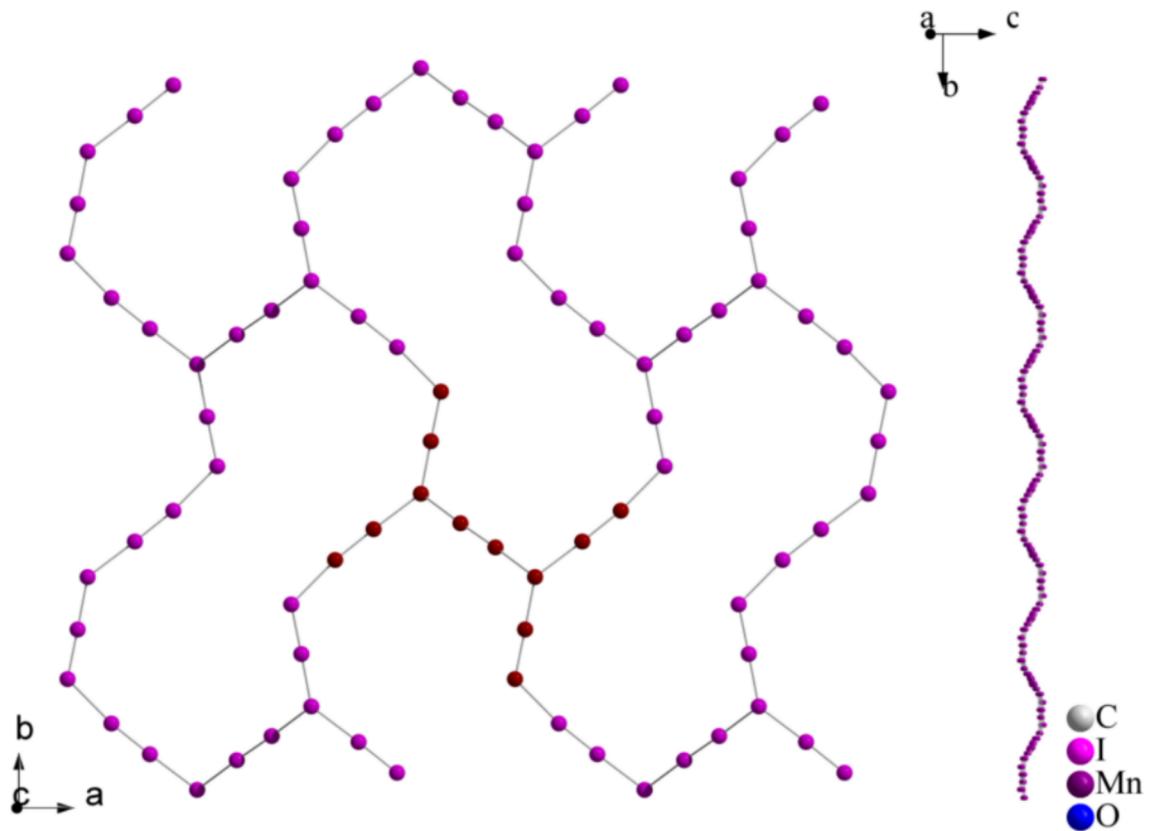
 $\hat{x}, -0.5-y, -0.5+z$


Abb. 7.46.: Aufbau der polymeren Dodecaiodide in **17**. (links) Das zweidimensionale Dodecaiodid-Netzwerk, welches sich aus formalen I_{26} -Ringen zusammensetzt. (rechts) Blick entlang (902).

7.18. $[(H_5O_2)(12K4)]_4I_{26}$ (**18**)

7.18.1. Synthese



Zur Synthese von $[(H_5O_2)(12K4)]_4I_{26}$ (**18**) werden 0,03 g (0,1 mmol, 1 eq) NiI_2 , 0,02 g (0,1 mmol, 1 eq) 12K4 und 0,51 g (4 mmol, 40 eq) I_2 in 40 ml THF gelöst. Anschließend wird die Lösung filtriert und in einem Becherglas bei RT stehen gelassen. Nachdem THF vollständig verdampft ist, wird der verbleibende amorphe Rückstand in DCM/Ethanol umkristallisiert. Es werden schwarze glänzende Würfel erhalten.

7.18.2. Beschreibung der Kristallstruktur

$[(H_5O_2)(12K4)]_4I_{26}$ (**18**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc (Nr. 9) mit den Zellparametern $a = 1742,3(3)$, $b = 2782,7(2)$, $c = 2144,5(1)$ pm und $\beta = 113.967(8)^\circ$. Das Volumen der Einheitszelle beträgt $9500(8) \cdot 10^6$ pm³ mit einem Z von 4.

18 konnte nicht zufriedenstellend in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c gelöst werden, und es konnten in der Raumgruppe Cc keine Hinweise auf eine höhere Symmetrie gefunden werden. Allerdings zeigen die Leichtatome teilweise physikalisch unsinnige Auslenkungen und für die Atome C108, C403 und C207 mussten, um nicht-positiv definierte Schwingungsellipsoide zu vermeiden, isotrope Temperaturfaktoren verwendet werden. Da keine Hinweise auf eine falsche Raumgruppe oder eine fehlerhafte Absorptionskorrektur gefunden werden konnte, ist die Problematik der Schwingungsellipsoide der Leichtatome möglicherweise in der Vielzahl der Schweratome und damit ungenauen Bestimmbarkeit der Leichtatomlagen begründet (Abb. 7.47).

In der Kristallstruktur von **18** koordinieren 12-Krone-4-Moleküle $(H_5O_2)^+$ -Kationen; dabei liegen vier kristallographisch verschiedene Kronenether O10x, O20xm O30x, O40x und vier verschiedene $(H_5O_2)^+$ -Kationen (O11-O12), (O21-O22), (O31-O32) und (O41-O42) in **18** vor. Das eingesetzte Ni^{2+} ist offenbar im amorphen Rückstand verblieben.

Die Sauerstoff-Atome innerhalb der $(H_5O_2)^+$ -Kationen (O11-O12), (O21-O22), (O31-O32) und (O41-O42) weisen Bindungslängen von 240(6) bis 247(3) pm auf und bilden

Wasserstoffbrücken zu den Kronenethern O10x, O20x, O30x und O40x mit Bindungslängen ab etwa 260 pm, z.B. $d(\text{O31-O301}) = 259(1)$, $d(\text{O201-O22}) = 272(8)$ und $d(\text{O201-O31}) = 298(6)$ pm.

Das die Verbindung ergänzende Anion in **18** ist das Hexacosaiodid-Anion I_{26}^{4-} , welches sich in erster Näherung in eine Pentaiodid-Kette, sowie drei Heptaoidid-Anionen aufteilen lässt:

Die Pentaoidid-Kette I1xy bildet eine Zick-zack-Struktur entlang [100] aus und lässt sich in ein symmetrische nahezu ungewinkeltes Triiodid-Anion und ein Iod-Molekül unterteilen ($d(\text{I113-I112}) = 294(1)$, $d(\text{I112-I111}) = 291(5)$ pm, $\varphi(\text{I113-I112-I111}) = 178,3(1)^\circ$). Die Pentaoidid-Kette ist in einem Abstand von $d(\text{I112-I422}) = 369,0(6)$ mit dem Z-förmigen Heptaoidid-Anion I4xy verbunden.

Das Z-förmige Heptaoidid-Anion I4xy lässt sich in ein zentrales symmetrisches Triiodid-Anion ($d(\text{I411-I412}) = 290,6(9)$ und $d(\text{I412-I413}) = 290,7(8)$) und die zwei Iod-Moleküle (I421-I422) und (I431-I432) aufteilen. Das Z-förmige Heptaoidid ist wiederum in einem Abstand von $d(\text{I222-I411}) = 361,4(5)$ mit dem pyramidalen Heptaoidid-Anion I2xy verknüpft (Abb. 7.48).

Das pyramidale Heptaoidid-Anion I2xy lässt sich in ein Pentaoidid (I212-I213-I211-I231-I232) der Konfiguration $[\Gamma\text{-}2\text{I}_2]$ und das Iod-Molekül (I221-I222) unterteilen. Es ist im Weiteren mit dem dritten Heptaoidid-Anion I3xy in einem Abstand von $d(\text{I232-I323}) = 363(5)$ pm verbunden.

Das Heptaoidid-Anion I3xy ist ebenfalls pyramidal mit der Konfiguration $[\Gamma\text{-}2\text{I}_2]$ aufgebaut; dabei bilden die Iod-Atome I323, I322, I311, I331 und I332 das Pentaoidid-Anion aus, während die Iod-Atome I342 und I341 das Iod-Molekül darstellen.

Insgesamt lässt sich die Konfiguration des Hexacosaiodid-Anions I_{26}^{4-} in der Kristallstruktur von **18** mit $\infty^3[(\text{I}_5^-)(\text{I}_7^-)_3]$ angeben, welches sich weiterhin in $\infty^3[(\text{I}_3^- \text{I}_2)(\text{I}_3^- 2\text{I}_2)(\text{I}_5^- \text{I}_2)_2]$ unterteilen lässt.

In der Kristallstruktur von **18** ist I_{26}^{4-} über kurze Iod-Iod-Abstände von $d(\text{I121-I113}) = 349,5(6)$ pm entlang [100] verknüpft (zick-zack-Pentaoidid-Kette) sowie über van-der-Waals-Kontakte ab etwa 380 pm in alle drei Raumrichtungen. Entlang der [100]-Achse verlaufen hexagonal gepackte Kanäle, innerhalb derer die $[(\text{H}_5\text{O}_2)(12\text{K4})]$ -Kationen liegen (Abb. 7.49).

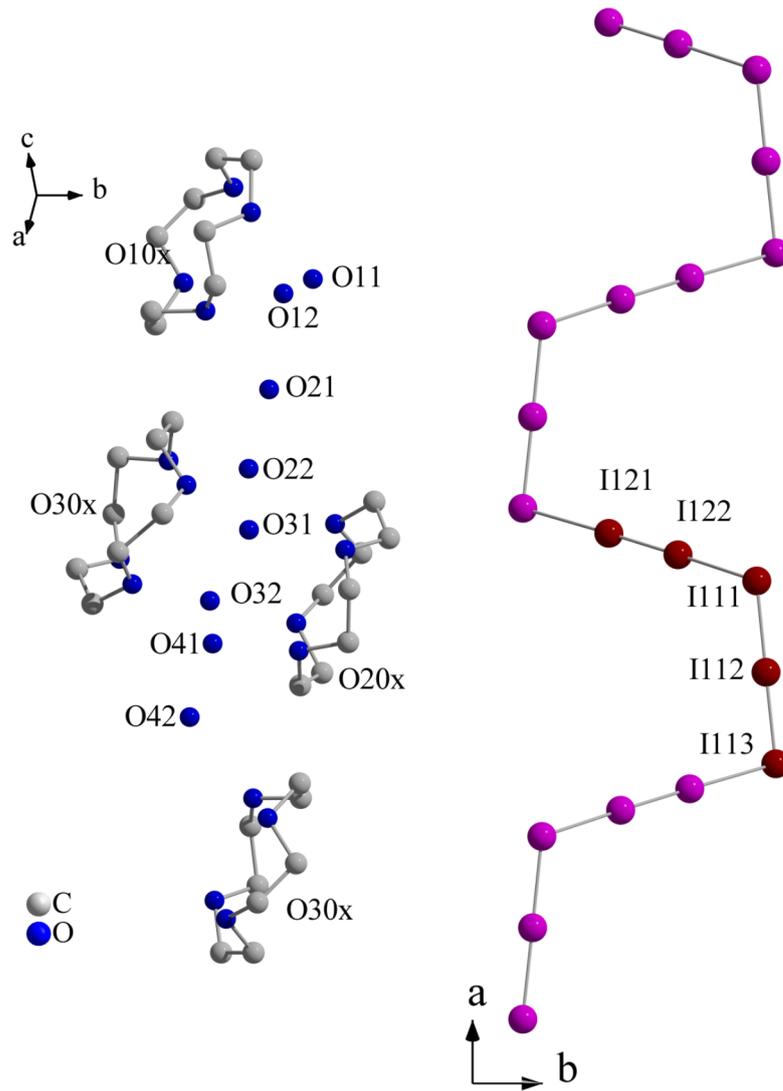


Abb. 7.47.: Pentaiodid-Kette und kationische Teilstruktur von **18**.

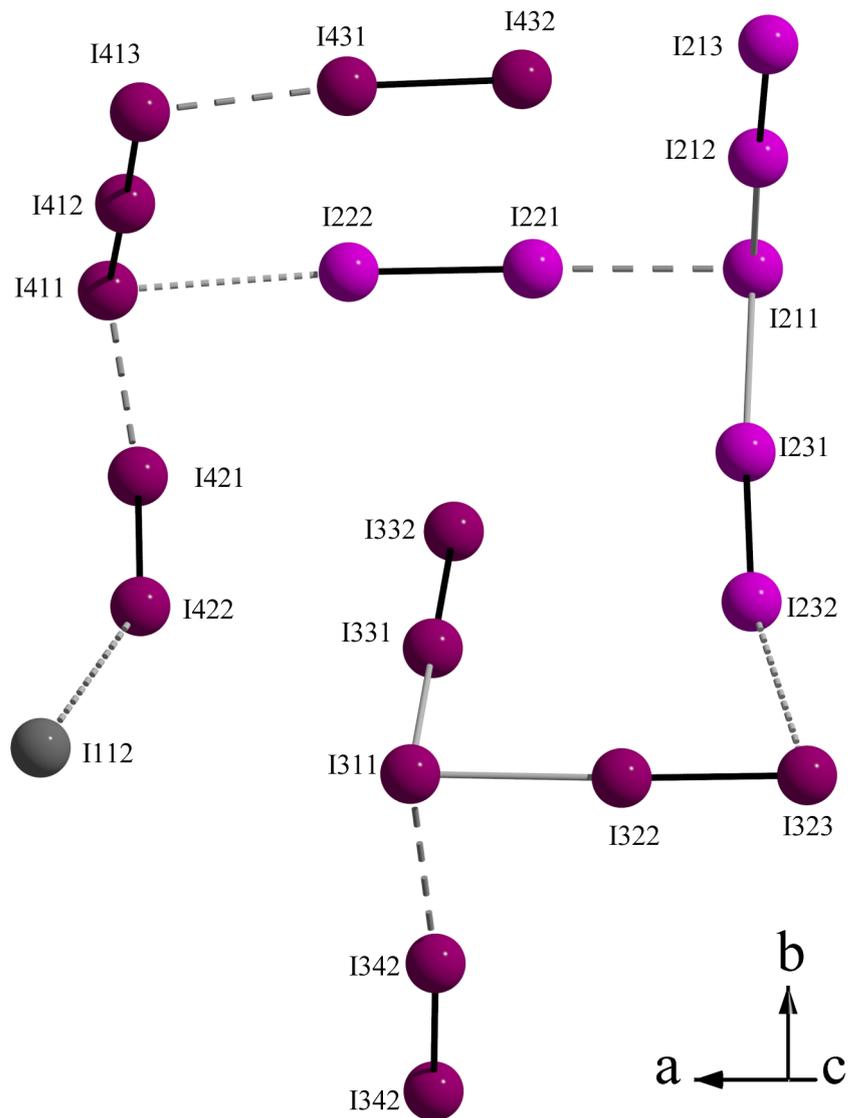


Abb. 7.48.: Ein Z-förmiges und zwei pyramidale Heptaiodid-Anionen in **18**. Schwarze Bindungen bis 291, graue bis 321, grob gestrichelte bis 344 und fein gestrichelte Bindungen bis 369 pm.

Tab. 7.58.: Kristalldaten von 18

Summenformel	C ₃₂ H ₈₄ O ₂₄ I ₂₆
Molmasse	4152,39 g·mol ⁻¹
Kristallform	Würfel
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)
Zellparameter	$a = 1742,3(3)$, $b = 2782,7(2)$, $c = 2144,5(1)$ pm $\beta = 113.967(8)^\circ$
Zellvolumen	9500(8)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	2,903 g·cm ⁻³
F (000)	7384
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 128^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	154
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	2,96° / 54,84°
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$	-22 / 22, -35 / 35, -27 / 27
gesamte Reflexe	36891
unabhängige Reflexe	20345
beobachtete Reflexe	8607
R _{int}	0,1236
μ (MoK α)	8,512 mm ⁻¹
Strukturlösung	SHELXS-97, Patterson
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	721
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0397/ 0,1633
wR ₂ (beob./alle)	0,1975/ 0,2230
S (alle)	0,844
Absoluter Strukturparameter	0,12(9)
$\Delta\rho_{min/max}$	-1,791·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 2,089 ·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturparametern. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(\sum w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2 |F_o|^2 + (0,091700 \cdot P)$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,00036(3)|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Tab. 7.59.: Ausgewählte Bindungslängen in **18**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
O402	O42	265(9)	I421	I411	338,4(6)
O41	O302	264(5)	I413	I431	330,3(7)
O41	O32	331(6)	I431	I432	271,9(6)
O31	O201	298(6)	I411	I222	361,4(5)
O31	O22	315(0)	I222	I221	276,2(5)
O22	O201	272(8)	I221	I211	331,1(4)
O22	O21	241(4)	I213	I212	280,4(7)
O12	O104	368(9)	I212	I211	315,7(7)
O12	O11	247(0)	I211	I231	321,0(4)
O11	O103	258(2)	I231	I232	276,6(5)
I113	I112	294(1)	I232	I323	363(5)
I112	I111	291(5)	I323	I322	277,5(5)
I111	I122	340,3(6)	I322	I311	316,0(5)
I122	I121	276,2(5)	I311	I331	309,5(5)
I413	I412	290,7(8)	I331	I332	278,1(5)
I412	I411	290,6(9)	I342	I341	273,1(6)
I422	I421	273,0(5)	I341	I311	343,9(4)

Tab. 7.60.: Ausgewählte Bindungswinkel in **18**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
I113	I112	I111	178,3(1)	I221	I211	I212	85,9(9)
I122	I111	I112	115,5(4)	I232	I231	I211	173,6(2)
I413	I412	I411	178,3(4)	I332	I331	I311	178,4(6)
I412	I411	I222	85,1(1)	I331	I311	I322	83,9(8)
I412	I413	I431	80,7(1)	I322	I323	I232	79,4(1)
I213	I212	I211	174,0(8)	I342	I341	I311	166,3(8)

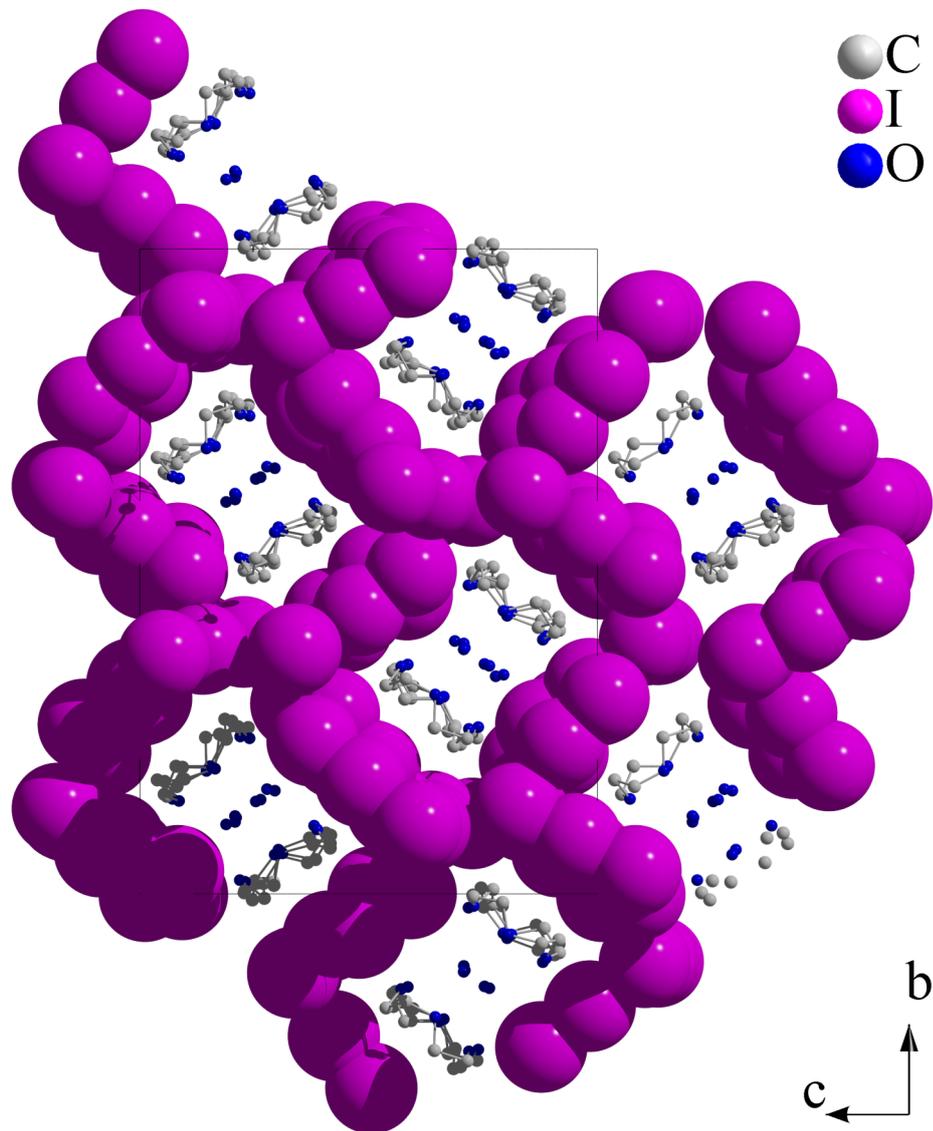


Abb. 7.49.: Elementarzelle von **18** entlang [100]. Hexagonal gepackte Kanäle verlaufen entlang der *a*-Achse, in denen die Kationen liegen.

7.19. [Co(B15K5)(NCCH₃)(H₂O)(B15K5)](I₇)₂ (**19**)

7.19.1. Synthese



Zur Darstellung von [Co(B15K5)(NCCH₃)(H₂O)(B15K5)](I₇)₂ (**19**) werden 0,03 g (0,1 mmol, 1 eq) CoI₂, 0,035 g (0,1 mmol, 1 eq) Benzo-15-Krone-5 und 0,13 g (1 mmol; 10 eq) I₂ in 40 ml THF gelöst. Nachdem das Lösemittel vollständig verdampft ist, wird der schwarze Rückstand in Acetonitril umkristallisiert. Metallisch glänzende Kristalle werden erhalten und für die Röntgenstrukturanalyse in einer Glaskapillare befestigt.

7.19.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Die Gitterparameter betragen $a = 1731,34(18)$, $b = 1765,58(18)$, $c = 1917,19(19)$ pm und $\beta = 97,316(8)^\circ$ bei einem Zellvolumen von $5812,8(1) \cdot 10^6$ pm³. Die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle beträgt vier. Alle Atome in der Kristallstruktur von **19** nehmen allgemeine Lagen ein.

In der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) konvergiert das Strukturmodell der Verbindung [Co(B15K5)(NCCH₃)(H₂O)(B15K5)](I₇)₂ (**19**) zu einem R₁-Wert von 14 % und wR₂ von 24 % für alle Daten. Zudem ist die Kobalt-Lage in der Raumgruppe C2/c nur zur Hälfte besetzt, und eine Iodlage sowie das Acetonitril-Molekül, welches an Co(II) koordiniert, sind fehlgeordnet.

Tab. 7.61.: Ausgewählte Bindungswinkel in **19**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
N1	Co1	O1	172,5(2)	I12	I10	I13	98,12(7)
N1	Co1	O102	96,6(1)	I10	I13	I14	173,83(8)
O1	Co1	O102	83,7(8)	I21	I20	I23	96,53(7)
N1	Co1	O104	95,6(2)	I25	I20	I23	79,02(7)
O1	Co1	O104	88,2(4)	I25	I20	I21	95,81(7)
I13	I10	I15	82,01(7)	I20	I21	I22B	175,0(8)
I12	I10	I15	93,43(7)				

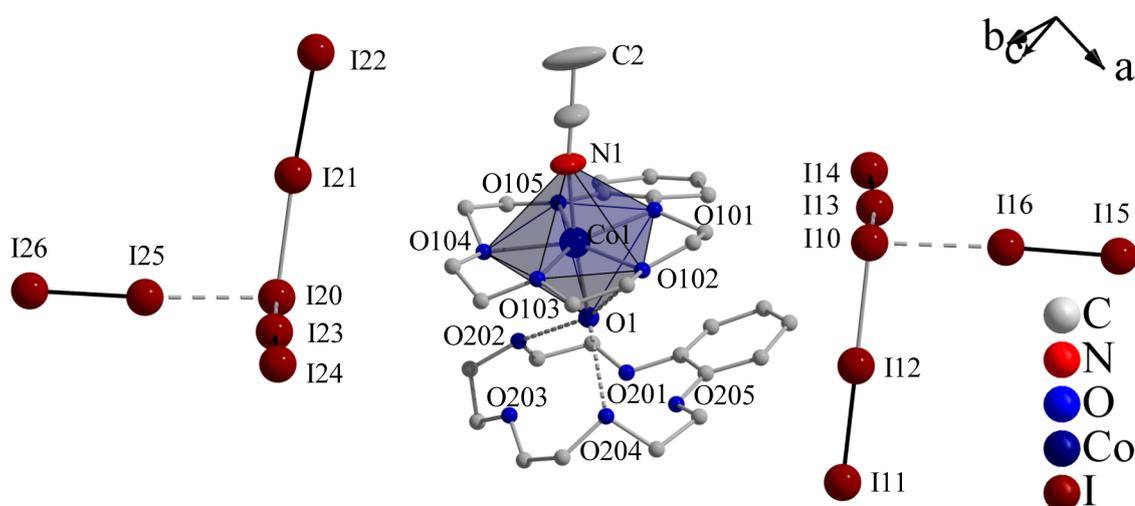


Abb. 7.50.: Anionen und Kation in **19**: Die Kobalt(II)-Koordinationsphäre setzt sich aus einem Benzo-15-Krone-5-, einem Wasser- und einem Acetonitril-Molekül zusammen. Die Krone bildet mit Kobalt einen *in-cavity*-Komplex. Zusätzlich wird über das Wasser Molekül ein weiterer Kronenether koordiniert. Die Kristallstruktur wird durch zwei kristallographisch verschiedene pyramidale Heptaiodide vervollständigt. Die Kronenetheratome sind der Übersicht wegen kleiner dargestellt; das Acetonitril-Molekül ist mit seinen Auslenkungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

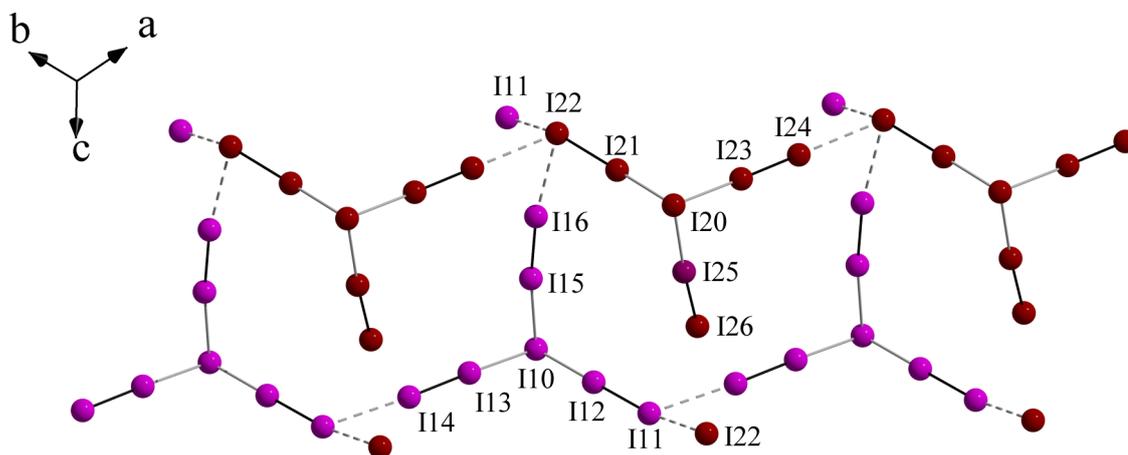


Abb. 7.51.: Aufbau der polymeren Heptaiodid-Anionen in **19** entlang (111).

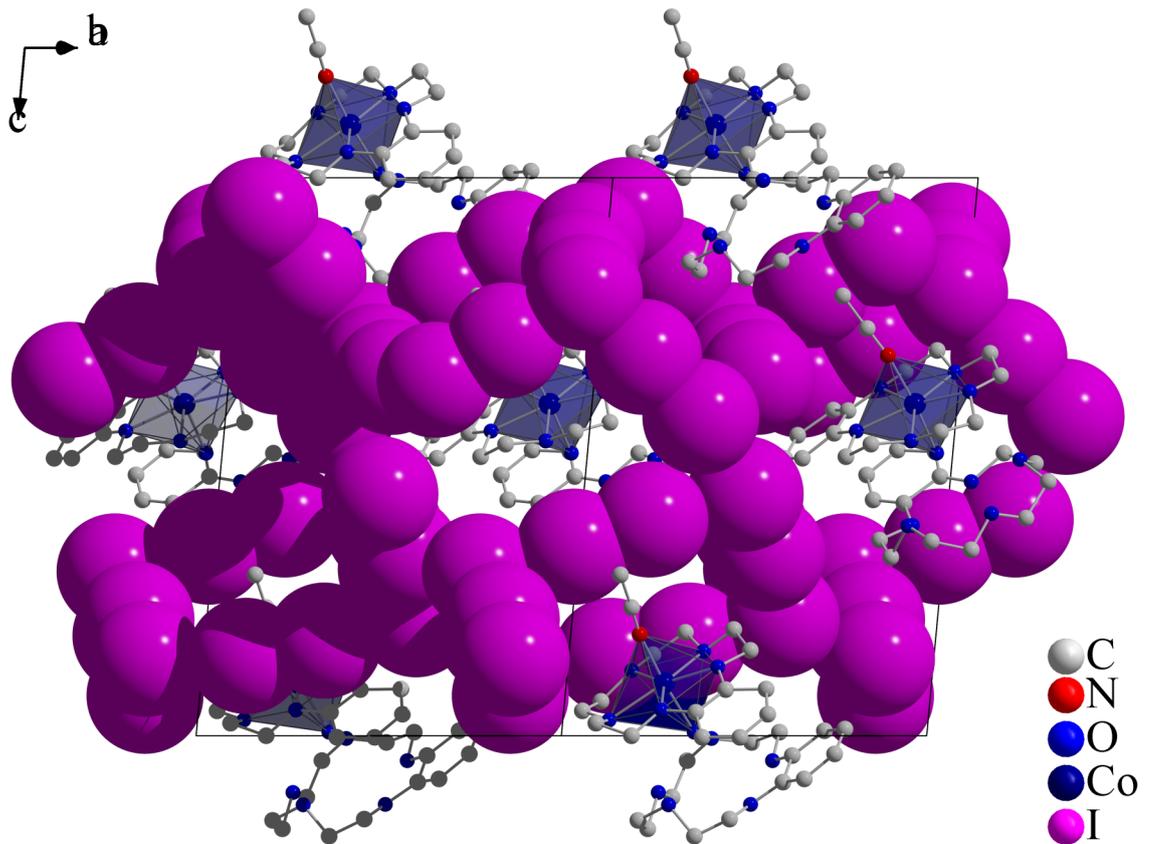


Abb. 7.52.: Die Elementarzelle von **19** entlang (-110) .

Eine Strukturlösung in der azentrischen Raumgruppe Cc (Nr. 9) führt zu signifikant besseren kristallographischen Werten (R_1 (alle) = 0,0886 und wR_2 (alle) = 0,1803; Tab 7.62), so dass die Lösung von **19** in Cc gerechtfertigt ist.

Die Struktur wurde als racemischer Zwilling mit einem absoluten Strukturparameter von 0,23(7) verfeinert; dies legt ebenfalls die azentrische Raumgruppe der durch Auslöschungsbedingungen nicht zu unterscheidenden Raumgruppen Cc und C2/c nahe.

Zudem ist in Cc die Kobalt-Lage voll besetzt und die Fehlordnung des Acetonitril-Moleküls wird aufgehoben; für das Kohlenstoffatom C2 des Acetonitril-Moleküls wird eine starke Auslenkung des Temperaturfaktors orthogonal zur Bindungsachse beobachtet, wobei eine Verfeinerung als Splitlage keine Verbesserung des Strukturmodells erbrachte. Aufgrund der Endständigkeit von C2 ist dies kein ungewöhnlicher Befund.

Die Iodlagen I22 und I26 wurden als Splitlagen (I22A, I22B, I26A und I26B) verfeinert. Dies führt jedoch mit $d(I21-I22A) = 269(2)$ pm zu einem für Iod-Iod-Abstände zu kurzen Kontakt; $d(I21-I22B) = 302(2)$ pm stimmt zwar in der Größen mit typischen Iod-Iod-Abständen überein, jedoch folgt mit $d(I20-I21) = 301(1)$ pm ein zu großer Abstand für symmetrische Triiodid-Anionen.

Wird die Iodlage I22 nicht als Splitlage verfeinert, verbleibt eine Restelektronendichte von $12 e^-$ in einem Abstand von 60 pm zu I22; die Verfeinerung als Splitlage zeigt eine maximale Rest-Elektronendichte von etwa $1,3 e^-$, so dass trotz der ungewöhnlichen Bindungslängen eine Verfeinerung von I22 als Splitlage sinnvoller ist.

Das Co^{2+} -Ion besitzt eine pentagonal-pyramidale Koordinationssphäre: Die fünf Sauerstoff-Atome eines Benzo-15-Krone-5-Moleküls (O101-O105) nehmen die basalen Positionen des Koordinationspolyeders ein und die apikalen Positionen werden von einem Wasser- (O1) und einem Acetonitril-Molekül (N1) besetzt.

Über Wasserstoffbrückenbindungen des Wasser-Moleküls wird ein weiterer Benzo-15-Krone-5-Polyether (O201-O205) koordiniert, so dass insgesamt ein 2:1-Komplex mit der Summenformel $[Co(B15K5)(NCCH_3)(H_2O)(B15K5)]^{2+}$ resultiert. Die zwei kürzesten O1-O20x-Bindungslängen betragen $d(O1-O204) = 287(1)$ und $d(O1-O202) = 279(5)$ pm und liegen damit in dem Bereich der mittelstarken Wasserstoffbrückenbindungen.

In der Kristallstruktur von **19** liegen zwei kristallographisch verschiedene pyramidale Heptaiodid-Anionen vor. Sie setzen sich aus einem Triiodid-Anion und zwei Iod-Molekülen zusammen, welche in einem Abstand von 321,7(4) bis 329,6(5) pm an die I_3^- -Anionen koordinieren.

Tab. 7.62.: Kristalldaten von 19

Summenformel	C ₃₀ H ₄₅ O ₁₁ Ni ₁₄ Co
Molmasse	2431,20 g·mol ⁻¹
Kristallform	Würfel
Kristallfarbe	metallisch-glänzend
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)
Zellparameter	$a = 1731,34(18)$, $b = 1765,58(18)$, $c = 1917,19(19)$ pm $\beta = 97,316(8)^\circ$
Zellvolumen	5812,8(1)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	2,818 g·cm ⁻³
F (000)	4356
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 114^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	147
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	3,3 ° / 54,68 °
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-22 / 22, -22 / 22, -24 / 24
gesamte Reflexe	21941
unabhängige Reflexe	12274
beobachtete Reflexe	8844
R _{int}	0,0735
μ (MoK α)	7,775 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	539
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0674/ 0,0886
wR ₂ (beob./alle)	0,1679/ 0,1803
S (alle)	1,081
Absoluter Strukturparameter	0,23(7)
$\Delta\rho_{min/max}$	-1,478·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 1,280·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturparametern. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(\sum w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,0597 \cdot P)^2 + 184,233521 \cdot P$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,000426|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Tab. 7.63.: Ausgewählte Bindungslängen in **19**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
O105	Co1	219(1)	I13	I14	276.4(6)
Co1	O101	224(2)	I24	I23	273.4(6)
Co1	O102	217(7)	I23	I20	327.8(6)
Co1	O103	221(1)	I26A	I25	275(3)
Co1	O104	225(1)	I26B	I25	277(1)
Co1	O1	208(7)	I25	I20	321.7(4)
Co1	N1	205(8)	I20	I21	301(1)
O1	O204	287(1)	I21	I22B	302(2)
O1	O202	279(5)	I21	I22A	269(2)
I16	I15	273.1(6)	I11	I22B	357(1)
I15	I10	329.6(5)	I22B	I16	388(8)
I11	I12	284(9)	I24	I22B	355(3)
I12	I10	301(5)	I11	I14	359.8(7)
I10	I13	321.8(5)			

Das Triiodid-Anion (I10-I11-I12) ist asymmetrisch und weicht mit einem Winkel von $\varpi(\text{I10-I12-I11}) = 178,78(8)$ nur leicht von der Linearität ab. Aufgrund der Fehlordnung von I22 ist eine Einteilung des anderen Triiodid-Anion in ein symmetrisches bzw. asymmetrisches I_3^- nicht möglich.

Die Heptaiodide sind über Iod-Iod-Kontakte von 355(3) bis 357(1) pm zu einem Raumnetz mit der Konfiguration $\infty^3[(2\text{I}_2 \cdot \text{I}_3^-)_2]$ verknüpft.

Entlang [101] verlaufen hexagonal gepackte Kanäle, in denen sich die komplexen Kronenether-Kationen befinden. Zusätzlich sind entlang [110] weitere Kanäle zu erkennen, in denen die komplexen Kronenether liegen, während die kleineren Acetonitril-Moleküle von dem polymeren Heptaiodid komplett umschlossen werden.

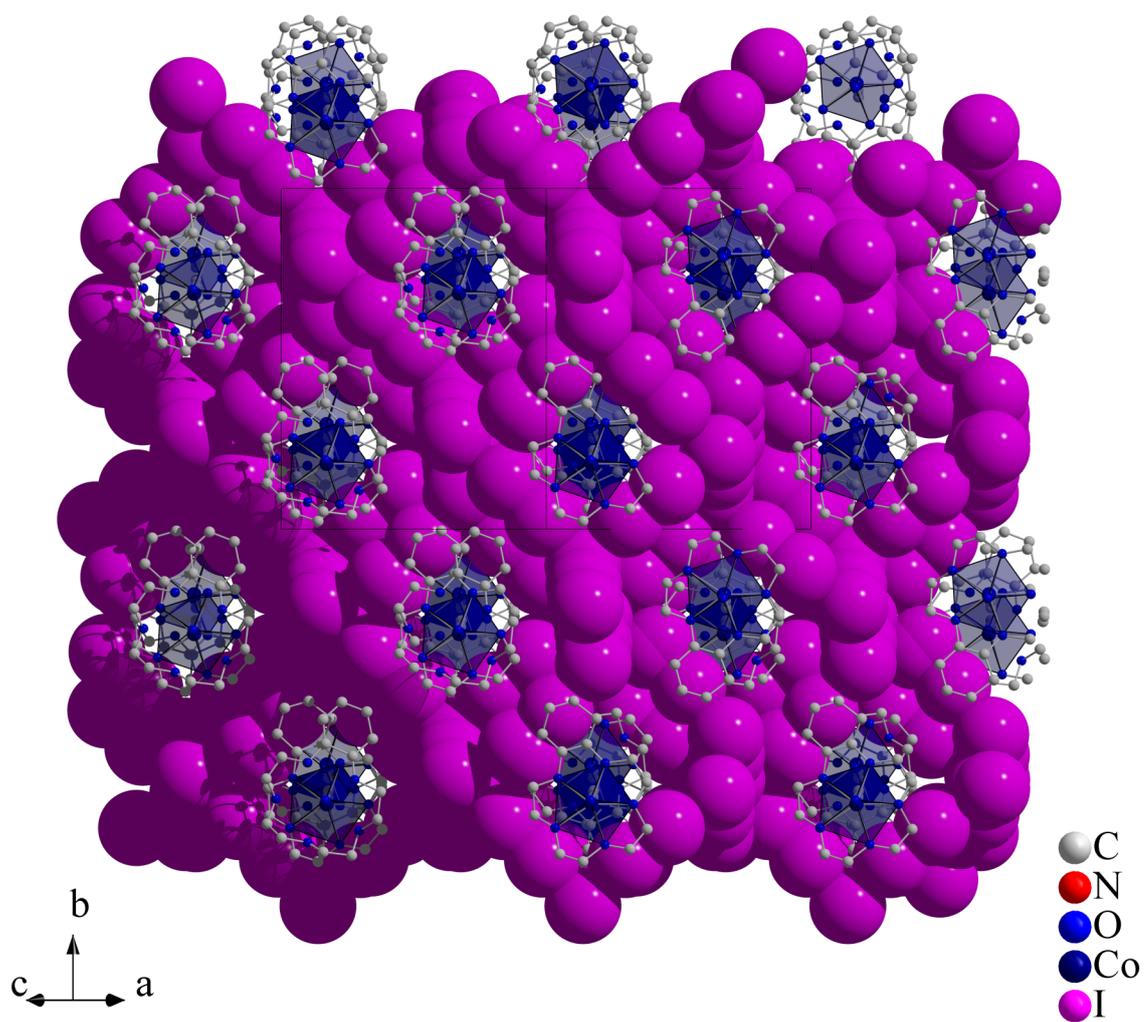
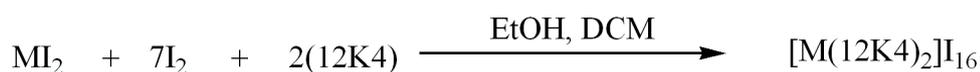


Abb. 7.53.: Darstellung einer Superzelle von **19**. Die komplexen Kationen verlaufen innerhalb von Kanälen, welche hexagonal angeordnet sind.

7.20. $[M(12K4)_2]I_{16}$ mit $M = Mn^{2+}$ (**20Mn**), Fe^{2+} (**20Fe**), Co^{2+} (**20Co**)

7.20.1. Synthese



Zur Synthese von $[M(12K4)_2]I_{16}$ mit $M = Mn^{2+}$ (**20Mn**), Fe^{2+} (**20Fe**), Co^{2+} (**20Co**) werden 0,03 g (0,1 mmol) FeI_2 bzw. 0,04 g $MnI_2(H_2O)_4$ bzw. 0,03 g CoI_2 , 0,02 g (0,1 mmol) 12K4 und 0,38 g I_2 in 40 ml eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Dichlormethan gelöst. Anschließend werden die Lösungen filtriert und in Bechergläser gegeben, welche mit einem perforierten Parafilm bedeckt werden. Nach zwei Wochen kristallisieren metallisch-glänzende, leicht Iod verlierende Säulen und trigonale Plättchen, welche in Acetonitril umkristallisiert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse werden geeignete Einkristalle präpariert.

7.20.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Die Verbindungen $[M(12K4)_2]I_{16}$ mit $M = Mn^{2+}$ (**20Mn**), Fe^{2+} (**20Fe**), Co^{2+} (**20Co**) kristallisieren in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) mit den Gitterparametern $a = 2359,8(1)$, $b = 1188,66(6)$ und $c = 1700,04(5)$ pm. Das Volumen der Zelle beträgt $4768,7(4) \cdot 10^6$ pm³ bei einem Z von vier.

Das Fe^{2+} -Kation wird in der Kristallstruktur von $[Fe(12K4)_2]I_{16}$ in Form eines Sandwich-Komplexes von zwei 12-Krone-4-Molekülen komplexiert (s. Abb. 7.54). Die Fe-O-Abstände liegen zwischen 225(1) und 232(1) pm (Tab. 7.66).

Die Kronenether-Moleküle sind zueinander gestaffelt angeordnet, so dass das Fe^{2+} -Kation quadratisch-antiprismatisch von den Kronenether-Sauerstoffatomen umgeben wird. Die Abstände des Fe^{2+} -Kations zu den Ausgleichsebenen der Kronenether-Sauerstoffatome betragen 126 pm.

Die Atome C102, C107 und C203 des Strukturmodell der Eisen-Verbindung (**20Fe**) weisen nicht positiv definierte Schwingungsellipsoide auf. Offenbar beeinträchtigt der hohe Anteil an Iod-Atomen in der Kristallstruktur die Lokalisation der Leichtatome. Die Lösung der Strukturmodelle für **20Mn** und **20Co** zeigen jedoch keine Probleme.

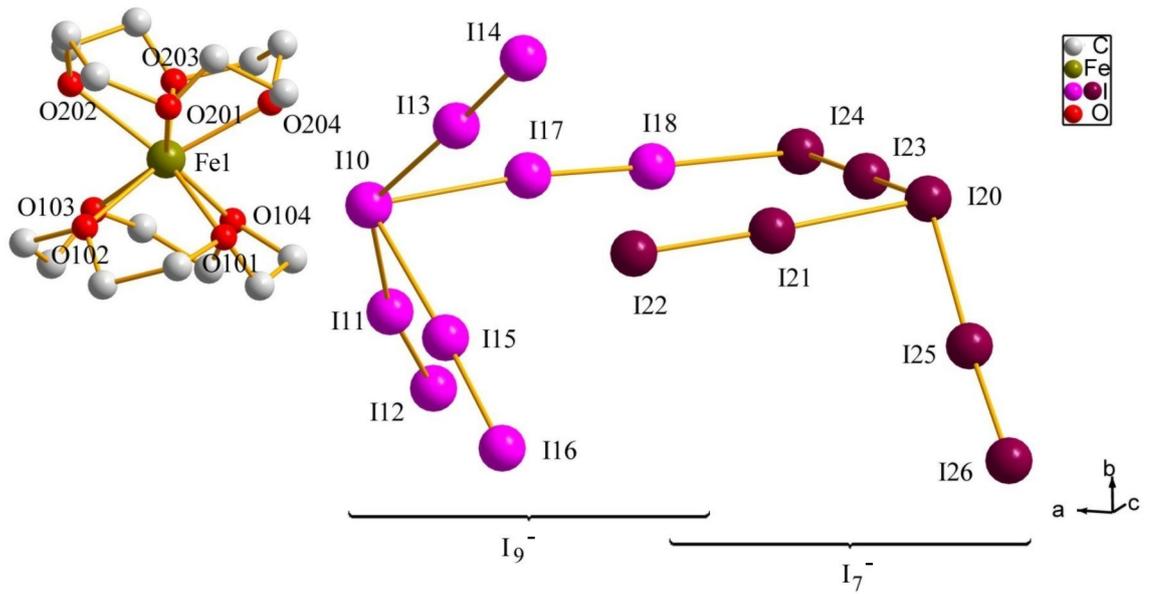


Abb. 7.54.: I_{16}^{2-} -Anion und Sandwich-Kation in $[M(12K4)_2]I_{16}$

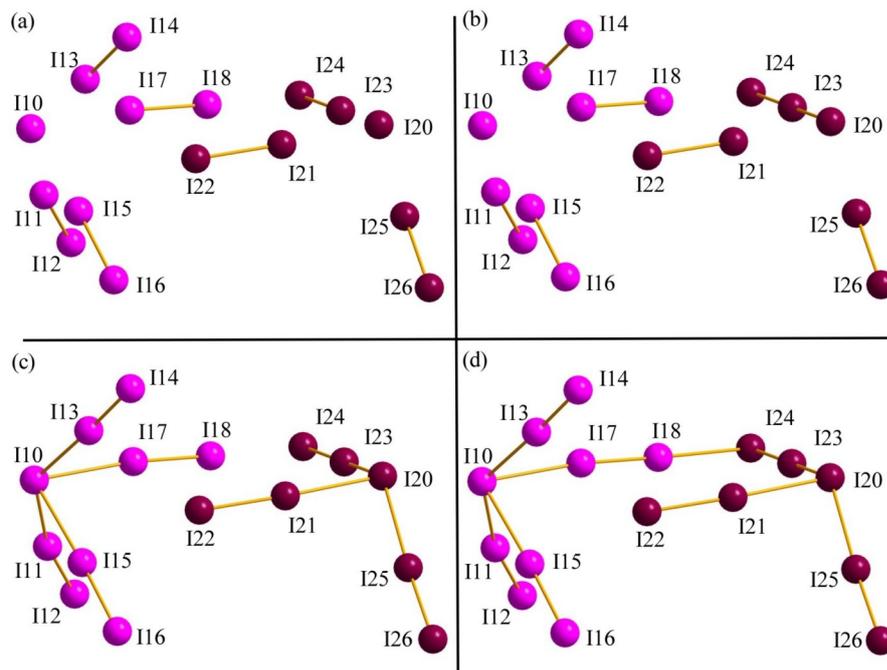


Abb. 7.55.: Aufbau des I_{16}^{2-} -Anions: Bindungslängen bis (a) 283, (b) 307, (c) 335 und (d) 357 pm

Tab. 7.64.: Kristalldaten von 20Mn und 20Co

Summenformel	C ₁₆ H ₃₂ O ₈ I ₁₆ Mn	C ₁₆ H ₃₂ O ₈ I ₁₆ Co
Molmasse	2437,76 g·mol ⁻¹	2441,75 g·mol ⁻¹
Kristallform	Polyeder	Plättchen
Kristallfarbe	schwarz	schwarz
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 ₁ (Nr. 33)	Pna2 ₁ (Nr. 33)
Zellparameter	$a = 2362,8(6)$, $b = 1199,59(6)$, $c = 1704,75(9)$ pm	$a = 2371,5(2)$, $b = 1193,89(8)$, $c = 1701,5(2)$ pm
Zellvolumen	4832,1(5)·10 ⁶ pm ³	4817,5(6)·10 ⁶ pm ³
Z	4	4
Dichte (berechnet)	3,351 g·cm ⁻³	3,367 g·cm ⁻³
F (000)	4260	4268
Messgerät	STOE IPDS II (Mo-K _α)	STOE IPDS II (Mo-K _α)
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0°, 0° ≤ ω ≤ 90°, φ = 90°, Δω = 2°	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0°, 0° ≤ ω ≤ 138°, φ = 90°, Δω = 2°
Anzahl Bilder	135	159
Belichtungszeit	7 min	5 min
Detektorabstand	120 mm	120 mm
Messtemperatur	170(0) K	170(0) K
Messbereich 2θ _{min/max}	3,42° / 54,70°	2,0° / 55,0°
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-30 / 30, -15 / 15, -19 / 21	-30 / 30, -15 / 15, -21 / 21
gesamte Reflexe	33148	36105
unabhängige Reflexe	9568	10339
beobachtete Reflexe	8534	6120
R _{int}	0,0939	0,0735
μ (MoK _α)	10,527 mm ⁻¹	10,641 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Anzahl Parameter	373	372
σ-Schranke	[I ₀ > 2σ(I ₀)]	[I ₀ > 2σ(I ₀)]
R ₁ (beob./alle)	0,0449/ 0,0906	0,0316/ 0,0479
wR ₂ (beob./alle)	0,1209/ 0,1335	0,0955/ 0,1155
S (alle)	1,060	0,884
Abs. Strukturp.	0,25(7)	0,06(9)
Δρ _{min/max}	-2,173e10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 4,134e10 ⁻⁶ pm ⁻³	-1,846e10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 3,029e10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(\sum w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,076800/0,059400 \cdot P)^2 + 17,490700/0 \cdot P$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,000005/0,00077(3)|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Tab. 7.65.: Kristalldaten von 20Fe

Summenformel	C ₁₆ H ₃₂ O ₈ I ₁₆ Fe
Molmasse	2438,67 g·mol ⁻¹
Kristallform	trigonales Plättchen
Kristallfarbe	metallisch-glänzend
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 ₁ (Nr. 33)
Zellparameter	$a = 2359,8(1)$, $b = 1188,66(6)$, $c = 1700,04(5)$ pm
Zellvolumen	4768,7(4)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	3,397 g·cm ⁻³
F (000)	4264
Messgerät	Kappa-CCD-Diffraktometer
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messtemperatur	100,0(1) K
Messbereich 2 $\theta_{min/max}$	3,46° / 54,98°
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$	-15 / 30, -14 / 30, -21 / 19
gesamte Reflexe	23199
unabhängige Reflexe	9754
beobachtete Reflexe	6735
R _{int}	0,0668
μ (MoK _α)	10,706 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	371
σ -Schranke	[$I_0 > 2\sigma(I_0)$]
R ₁ (beob./alle)	0,0439/ 0,0793
wR ₂ (beob./alle)	0,0622/ 0,0678
S (alle)	0,904
Absoluter Strukturparameter	0,27(5)
$\Delta\rho_{min/max}$	-0,944·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 1,071·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,0088 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,001|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

Tab. 7.66.: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Fe}(\text{I}2\text{K}4)_2]\text{I}_{16}$

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Fe1	O101	225(1)	I23	I24	282,1(1)
Fe1	O104	225,6(9)	I23	I20	306,4(1)
Fe1	O201	227(1)	I17	I18	272,8(1)
Fe1	O204	227(1)	I25	I26	272,5(1)
Fe1	O203	228,2(9)	I21	I22	275,4(1)
Fe1	O102	230(1)	I15	I16	274,7(1)
Fe1	O202	231(1)	I13	I14	273,0(2)
Fe1	O103	232(1)	I11	I12	271,9(1)

Die Kristallstruktur wird durch das ungewöhnliche Hexadecaoidid-Anion I_{16}^{2-} vervollständigt, welches sich aus einer Heptaoidid- und einer Nonaioidid-Untereinheit zusammensetzt (s. Abb. 7.55). Der intramolekulare Bindungsabstand zwischen der I_7^- - und der I_9^- -Untereinheit beträgt $d(\text{I}18\text{-I}24) = 357,0(1)$ pm.

Das Nonaioidid-Anion kann am besten als eine verzerrte tetragonale Pyramide mit der Konfiguration $[\text{I}(\text{I}_2)_4]$ beschrieben werden. Die Bindungsabstände innerhalb der I_2 -Einheiten liegen zwischen $d(\text{I}12\text{-I}11) = 271,9(1)$ und $d(\text{I}16\text{-I}15) = 274,7(1)$ pm; jene zwischen den I_2 -Molekülen und dem apikalen I^- -Anion betragen $d(\text{I}13\text{-I}10) = 328,2(1)$ bis $d(\text{I}11\text{-I}10) = 334,6(1)$. Die für Polyiodid-Anionen typischen Bindungswinkel um 90° und 180° werden in der Nonaioidid-Einheit bis auf $\varphi(\text{I}13\text{-I}10\text{-I}11) = 142,29(3)^\circ$ realisiert (s. Tab. 7.67). In der Literatur ist bislang kein Nonaioidid-Anion mit der Konfiguration $[\text{I}(\text{I}_2)_4]$ bekannt.

Die Heptaoidid-Untereinheit kann als trigonale Pyramide mit der Konfiguration $[\text{I}_3^-(\text{I}_2)_2]$ beschrieben werden; sie entsteht formal durch Anlagerung von zwei I_2 -Molekülen an ein asymmetrisches Triiodid-Anion. Die Iod-Iod-Abstände innerhalb der I_2 -Moleküle liegen bei $d(\text{I}26\text{-I}25) = 272,5(1)$ und $d(\text{I}22\text{-I}21) = 275,4(1)$ pm und die Bindungslängen des Triiodid-Anions betragen $d(\text{I}24\text{-I}23) = 282,1(1)$ und $d(\text{I}23\text{-I}20) = 306,4(1)$ pm. Die Iod-Moleküle sind mit einem Abstand von $d(\text{I}21\text{-I}20) = 322,6(1)$ und $d(\text{I}25\text{-I}20) = 333,0(1)$ pm mit dem asymmetrischen Triiodid-Anion verbunden. Die Bindungswinkel liegen alle bis auf $\varphi(\text{I}25\text{-I}20\text{-I}23) = 130,28(4)^\circ$ um 90° bzw 180° .

Die I_{16}^{2-} -Anionen sind mit einem Abstand von $366,4(1)$ pm über die beiden Iod-Atome I16 und I20 zu Ketten entlang $[012]$ vernetzt. Ab 388 pm werden eine Vielzahl von van-der-Waals-Kontakten beobachtet, die die I_{16}^{2-} -Ketten untereinander verbinden. Dadurch entste-

hen Kanäle entlang der kristallographischen b -Achse, in denen die komplexen Sandwich-Kation eingeschlossen werden (s. Abb. 7.56).

Tab. 7.67.: Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Fe}(\text{12K4})_2]\text{I}_{16}$

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O101	Fe1	O102	71,3(4)	I15	I10	I17	84,02(3)
O101	Fe1	O103	113,3(3)	I17	I10	I13	75,40(3)
O101	Fe1	O104	74,6(4)	I18	I24	I23	78,80(4)
O102	Fe1	O103	72,0(4)	I23	I20	I21	89,27(3)
O104	Fe1	O102	112,5(3)	I21	I20	I25	83,89(3)
O104	Fe1	O103	70,9(5)	I24	I23	I20	175,65(5)
O201	Fe1	O202	73,2(5)	I12	I11	I10	168,65(4)
O201	Fe1	O203	113,.(3)	I10	I13	I14	177,35(5)
O203	Fe1	O204	72,8(4)	I10	I15	I16	174,75(4)
O202	Fe1	O203	70,9(4)	I10	I17	I18	171,15(4)
O204	Fe1	O202	112,8(4)	I22	I21	I20	174,52(4)
O204	Fe1	O203	72,8(4)	I20	I25	I26	175,85(4)
I11	I10	I15	78,91(3)				

Es werden keine außergewöhnlichen Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen beobachtet ($d(\text{C103-I24}) = 370(1)$ pm, $d(\text{I18-H20O}) = 303,0(1)$ pm, $d(\text{Fe1-I24}) = 572,0(2)$ pm).

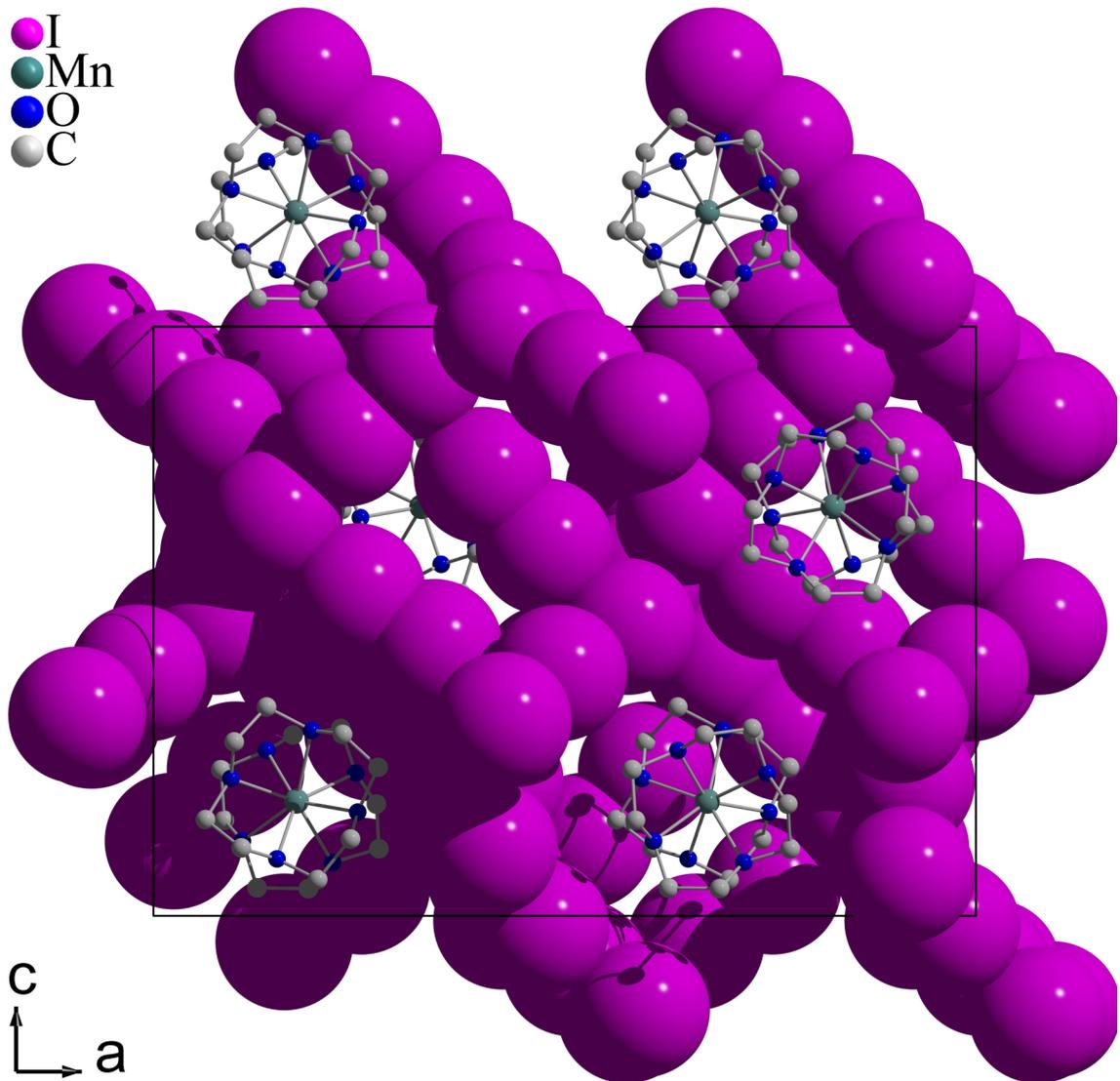


Abb. 7.56.: Die Elementarzelle von $[M(12K4)_2]I_{16}$ entlang der b -Achse; die Hexadecaidd-Anionen sind raumfüllend dargestellt

7.21. [Na(15K5)]₂I₁₆ (**21**)

7.21.1. Synthese



Zur Synthese von [Na(b15K5)]₂I₁₆ (**21**) werden 0,019 g (0,1 mmol, 1 eq) CuI, 0,035 g (0,1 mmol, 1 eq) 15K5 und 0,127 g (0,5 mmol, 5 eq) I₂ und 0,03 g (0,2 mmol, 2 eq) NaI in 40 ml eines 1:1 Gemisches aus Acetonitril und Dichlormethan gelöst. Anschließend wird die Lösung filtriert und in ein Becherglas gegeben, welches mit einem perforierten Parafilm bedeckt wird. Nach vier Wochen kristallisieren schwarze Polyeder aus, welche schnell Iod verlieren. Zur Kristallstrukturbestimmung wird ein geeigneter Kristall präpariert und in einer Glaskapillare befestigt, die anschließend versiegelt wird.

7.21.2. Beschreibung der Kristallstruktur

Die Verbindung **21** kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 1243,5(1)$, $b = 1263,7(1)$, $c = 2111,8(2)$ pm $\alpha = 88,12(1)^\circ$, $\beta = 73,75(1)^\circ$ und $\gamma = 61,90(1)^\circ$. Das Volumen der Zelle beträgt $2790,9(5) \cdot 10^6$ pm³ bei einem Z von zwei.

Die zwei kristallographisch verschiedenen Natrium-Atome Na1 und Na2 bilden zusammen mit 15K5 das dimere Kation [Na(15K5)]₂²⁺. Die Natrium-Atome bilden *in-cavity*-Komplexe; Na1 und Na2 liegen 59 und 53 pm über den durch die Sauerstoff-Atome der Kronenether (O101-105 bzw. O201-O202) gebildeten Ausgleichsebenen.

Die Sauerstoff-Atome O101 und O204 sind μ_2 -verbrückend und bedingen damit einen kurzen Na-Na-Kontakt ($d(\text{Na1-Na2}) = 342,9(9)$ pm). Die Natrium-Sauerstoff-Abstände liegen innerhalb der Erwartungen. Den jeweils längsten Abstand beobachtet man zu den μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatomen ($d(\text{Na1-O101}) = 256(2)$ und $d(\text{Na2-O204}) = 248(2)$ pm); die kürzesten Na-O_{Krone}-Abstände sind $d(\text{Na1-O102}) = 229(1)$ und $d(\text{Na2-O205}) = 228(3)$ pm.

Zwei pyramidale Heptaiodid-Anionen sind mit den terminalen Iod-Atomen I113 und I213 in **21** über das Iod-Molekül (I241-I242) miteinander verbunden. Die beiden Heptaiodide bestehen aus den nahezu linearen, asymmetrischen Triiodid-Anion (I111-I112-I113) und (I211-I212-I213), welche jeweils mit zwei Iod-Molekülen verknüpft sind; daraus folgt für die bei-

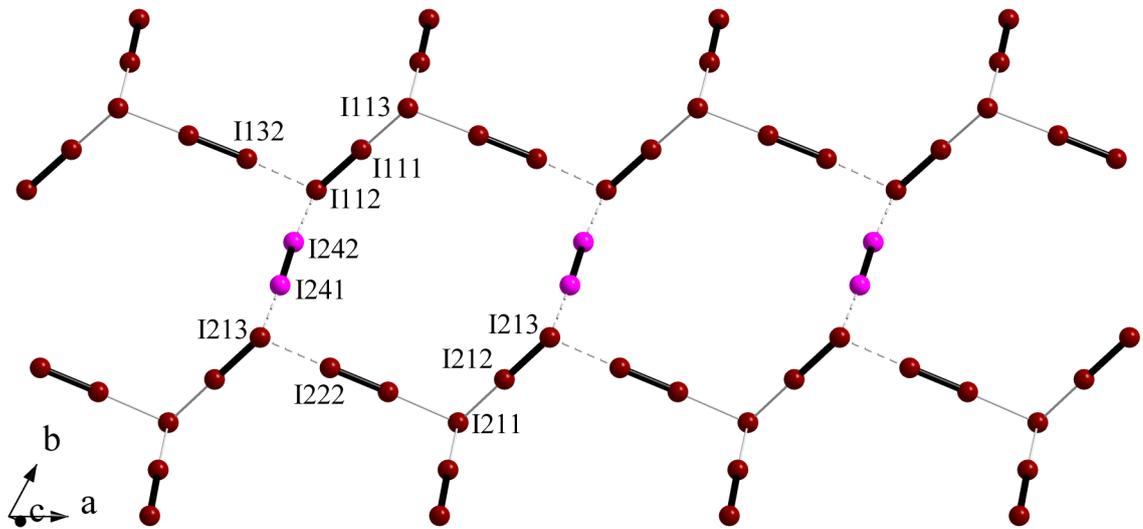


Abb. 7.57.: Die I_{16}^{2-} -Kette in **21** bestehend aus über Iod-Molekülen verbrückten Heptaiodid-Anionen (schwarze Linie: bis 290, graue: bis 340 und gestrichelte: bis 370 pm).

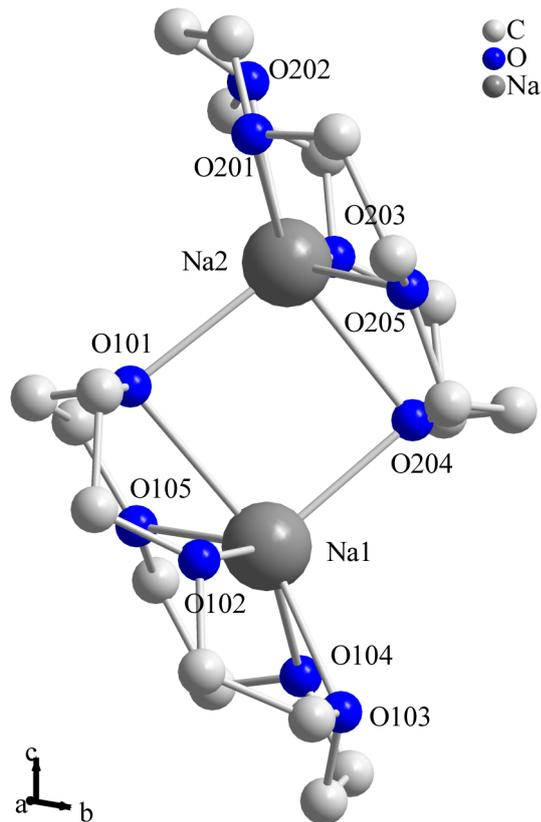


Abb. 7.58.: Das dimere $[Na(15K5)]_2^{2+}$ -Kation in **21**.

den Heptaiodid-Anionen die Konfiguration $[I_3^- \cdot I_2]$ und für das Hexadecaiodid insgesamt die Konfiguration $[2(I_7^-)I_2]$.

In der Kristallstruktur formen die Hexadecaiodide Ketten entlang $[100]$. Innerhalb der anionischen Kette entstehen I_{16} -Ringe.

Tab. 7.68.: Ausgewählte Bindungslängen in $[Fe(12K4)_2]I_{16}$

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Na1	Na2	342,9(9)	I211	I231	325(6)
Na2	O101	241(9)	I231	I232	274(1)
Na1	O204	235(8)	I211	I212	295,5(8)
Na1	O102	228(9)	I212	I213	287,2(8)
Na1	O105	230(6)	I222	I213	341(7)
Na1	O104	240(1)	I213	I241	347(3)
Na1	O103	239(0)	I241	I242	275(0)
Na2	O201	245(9)	I242	I113	348(0)
Na2	O202	233(5)	I113	I112	286,8(9)
Na2	O205	228(4)	I112	I111	296,3(9)
Na2	O204	248(3)	I111	I131	334(8)
I222	I221	274(8)	I131	I132	274(9)
I221	I211	336(5)	I111	I121	325(3)
I121	I122	274(5)			

Tab. 7.69.: Kristalldaten von 21

Summenformel	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₀ I ₁₆ Na ₂
Molmasse	2516,90 g·mol ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 1243,4(6)$, $b = 1263,6(9)$, $c = 2111,8(2)$ pm $\alpha = 88,119(8)$, $\beta = 73,746(8)$, $\gamma = 61,897(8)^\circ$
Zellvolumen	2790,9(5)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	2,995 g·cm ⁻³
F(000)	2220
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	180
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	3,68° / 54,62°
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$	-15 / 15, -16 / 16, -27 / 27
gesamte Reflexe	23312
unabhängige Reflexe	12367
beobachtete Reflexe	6708
R _{int}	0,0674
μ (MoK α)	10,706 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR-92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	435
σ -Schranke	[$I_0 > 2\sigma(I_0)$]
R ₁ (beob./alle)	0,0504/ 0,0894
wR ₂ (beob./alle)	0,1331/ 0,1496
S (alle)	0,952
$\Delta\rho_{min/max}$	-2,044·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 1,748·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,069500 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,001179|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

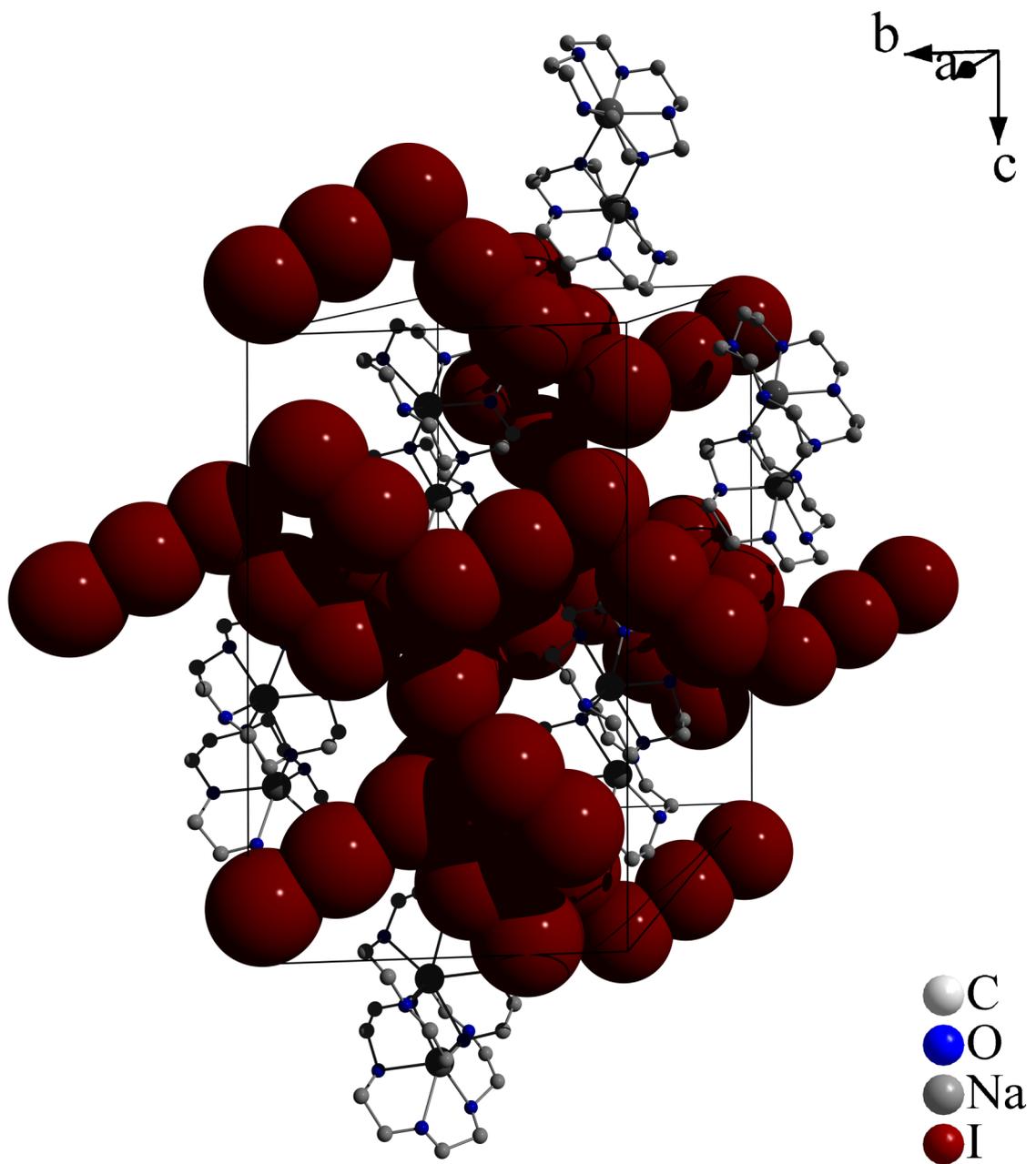


Abb. 7.59.: Elementarzelle von **21** entlang der *a*-Achse; der Iod-Verband ist raumfüllend dargestellt.

Tab. 7.70.: Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Fe}(\text{12K4})_2]\text{I}_{16}$

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Na2	O101	Na1	86,9(1)	I213	I212	I211	179,20(4)
Na2	O204	Na1	90,1(6)	I211	I221	I222	178,45(4)
O101	Na1	O103	142,1(5)	I113	I112	I111	179,50(4)
O204	Na2	O202	139,6(3)	I111	I121	I122	174,65(4)
I232	I231	I211	172,69(4)	I132	I131	I111	177,29(4)
I231	I211	I221	87,95(3)	I112	I111	I131	107,06(4)
I212	I211	I231	100,92(3)	I131	I111	I121	83,36(3)

A. Ga(I)- und Ga(II)- Kronenether-Komplexe

A.1. Einleitung

Neben der für Gallium dominierenden Oxidationsstufe +3 sind niedervalente Verbindungen des Galliums in den Oxidationsstufen +1 und +2 bekannt, stellen jedoch zumeist neuere Entwicklungen dar, wobei die Organometallchemie des Gallium(I) eine hohe Aktualität besitzt.^[53]

Niedervalente Bor(I)-Verbindungen sind aufgrund der Verbindungsvielfalt des Bors weit- aus bekannter als Ga(I)- oder Al(I)-Verbindungen. Die schweren Homologen des Galliums Indium und Thallium besitzen ebenfalls eine vielfältige Chemie in der Oxidationsstufe +1; wobei für Thallium die dominierende Oxidationsstufe eins ist. Dies liegt im Wesentlichen in relativistischen Effekten begründet, und man spricht in diesem Zusammenhang vom inerten Elektronenpaar.

Bei der schon seit den späten 50iger Jahren bekannten, einfach zugänglichen Verbindung GaCl₂ handelt es sich um eine gemischt-valente Verbindung: Ga^I[Ga^{III}Cl₄].^[54] Die bemerkenswert hohe Löslichkeit von GaCl₂ in Arenen beruht auf der Bildung eines Gallium(I)-η⁶-Aren-Komplexes (Abb. A.1).^[55]

Löst man GaCl₂ hingegen in Dioxan, kommt es zur Komproportionierung der gemischt-valenten Verbindung unter Bildung des Komplexes [(Dioxan)Cl₂Ga—Ga(Dioxan)Cl₂]. Gallium befindet sich dabei in der Oxidationsstufe +2, ist jedoch nicht paramagnetisch.

Neben GaCl₂ sind eine Reihe weiterer Subhalogenide des Galliums bekannt wie z.B. Ga^I[Ga₂^{III}Cl₇], GaBr₂ und GaI₂. Jedoch ist auch monomeres Gallium(I)-halogenid bekannt, welches bei Temperaturen um 1000°C in der Gasphase aus Gallium entsteht, über welches Halogenwasserstoff geleitet wird. Durch Abschrecken des Monohalogenids in einem Toluol/ Ether-Gemisch erhält man metastabile Galliumhalogenidetherate.^{[56][57]}

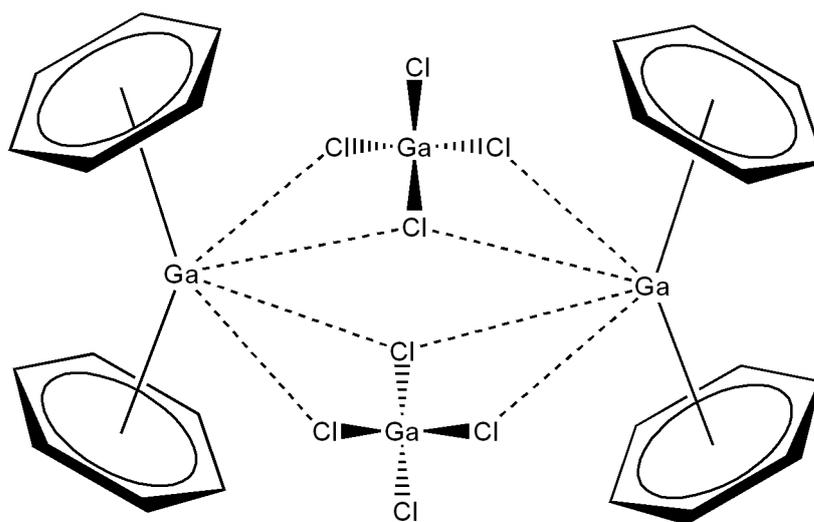
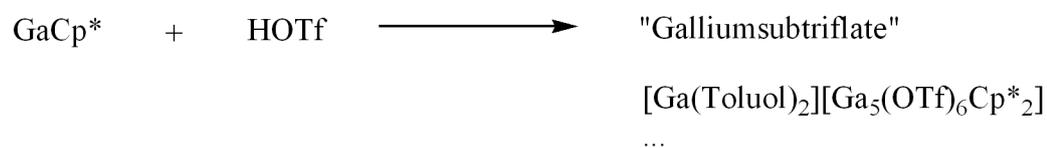
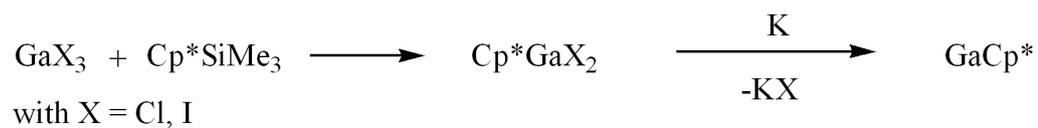


Abb. A.1.: Ga(I)-Benzol-Komplex.

Abb. A.2.: Synthesewege zur Darstellung von GaCp^* mit Cp^* = Pentamethylcyclopentadienid.

Ausgehend von donorstabilisierten metastabilen Gallium(I)-halogeniden lässt sich der η^5 -koordinierte Cyclopentadienyl-Komplex GaCp^* herstellen. Jedoch ist die Synthese der Gallium(I)-halogenide aufwendig. Einfach zugänglich ist hingegen *Greens* Galliumsubiodid, welches eine Mischung aus Gallium(I) und -(II) darstellt und vermutlich die mittlere Oxidationsstufe +1,5 besitzt (Abb. A.2).

Setzt man das Galliumsubiodid mit einem Pentamethylcyclopentadienylsalz um, so erhält man ebenfalls GaCp^* . Ausgehend von GaCp^* haben *Seifert et al.* Gallium(I) protolytisch mit Trifluomethansulfonsäure abgespalten. Jedoch führt die Protolyse zu einem Gemisch verschiedenster Oxidationsstufen des Galliums; die Abscheidung von elementarem Gallium wurde jedoch nicht beobachtet. Die Forschungsergebnisse *Seiferts* zeigen, dass GaCp^* nicht uneingeschränkt als Gallium(I)-Quelle einsetzbar ist.^{[58][59]}

Im Gegensatz zum Gallium ist Indium(I)-Triflat problemlos über die Protolyse von InCp^* darstellbar. Das Indium(I)-Triflat lässt sich wie *MacDonald et al.* zeigten in den Kronether-Komplex $[\text{In}(\text{15K5})_2](\text{OTf})$ überführen (Abb. A.3).^[60]

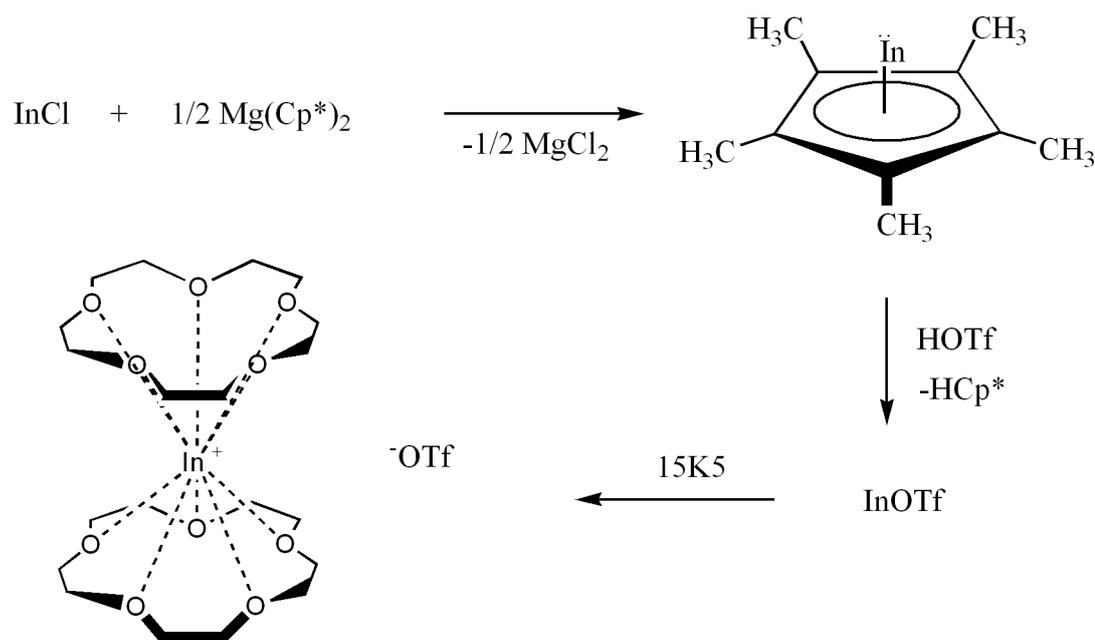


Abb. A.3.: Synthese von $[\text{In}(\text{15K5})_2](\text{OTf})$.

Ein anderer Syntheseweg geht von dreiwertigen Galliumhalogeniden aus, welche in $\text{Ga}(\text{III})$ -Cyclopentadienyl-Komplexe überführt werden und anschließend zum GaCp^* reduziert werden. Eine weitere Syntheseroute wurde von *Krossing et al.* beschrieben, indem

elementares Gallium im Ultraschallbad mit Silbersalzen schwach koordinierender Anionen (WCA) umgesetzt wird. Jedoch weist *Krossings* Gallium(I)-Quelle den Nachteil auf, dass das von ihm eingesetzte WCA kommerziell nicht erhältlich und mühsam herzustellen ist (Abb. A.4).^[61]

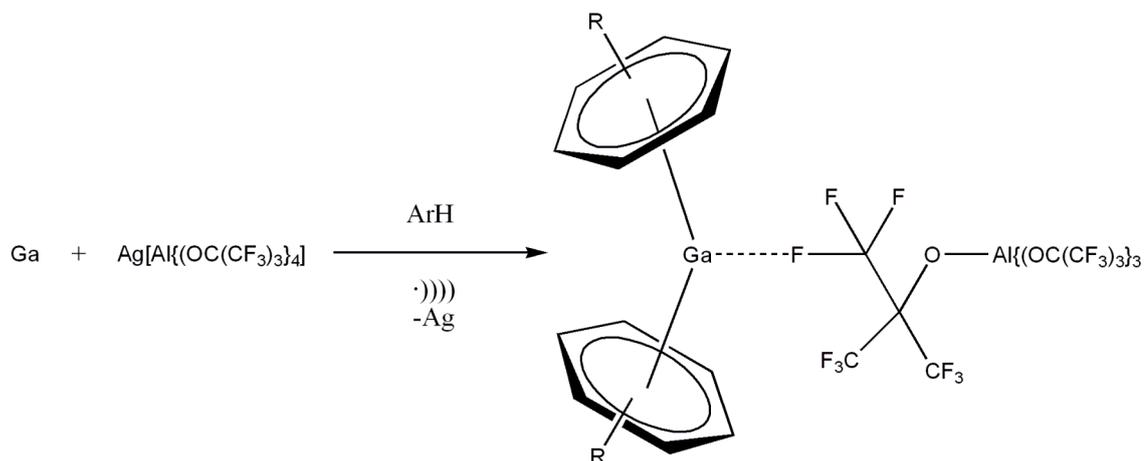


Abb. A.4.: Synthese einer Ga(I)-Verbindung nach *Krossing*.

Kürzlich konnten *Baines et. al.* das zu Gallium(I) isoelektronische Germanium(II)-Kation in Form des Triflatsalzes von $[\text{Ge}(\text{Krypt-2,2,2})]^{2+}$ isolieren. Im Zuge dessen scheinen auch Kationen wie Al^+ , Ga^+ , Si^{2+} , P^+ , P^{3+} , As^{3+} als Kronenetherkomplexe synthetisierbar zu sein.^[62]

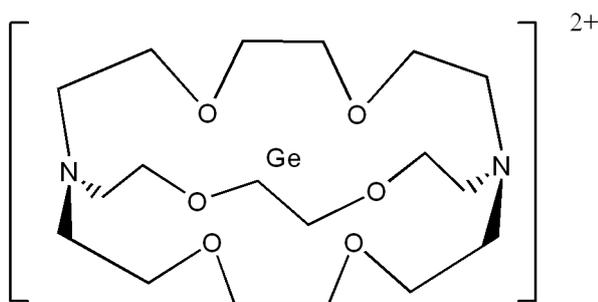


Abb. A.5.: $[\text{Ge}(\text{Krypt-2,2,2})](\text{OTf})_2$.

A.2. Zielsetzung

Die Aufgabenstellung lautet im Kontext der jüngsten Forschungsergebnisse von *Baines* und *Krossing* Gallium(I)-Kronenether-Komplexe erstmals herzustellen und zu charakterisieren. Die entsprechenden Anionen sollten dabei möglichst schwach koordinierend sein, damit die neuen Gallium(I)-Komplexe als Ausgangsverbindungen nachfolgender Synthesen ohne störenden Einfluss des Anions genutzt werden können.

A.3. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Synthesewege genutzt, um Gallium(I)-Kronen erstmals herzustellen (Abb. A.6). Zum einen wurde versucht, Gallium(I) aus Gallium(III)-chlorid herzustellen: Dabei wurde zunächst versucht, Gallium(III)-Chlorid in Gallium(III)-Tosylat zu überführen. Zwar ist die Synthese gelungen, jedoch wurde ein schwerlösliches Lösemittel-Addukt des Gallium(III)-Tosylats erhalten, welches sich für weitergehende Synthesen als wertlos erwies.

Die Synthese eines Ga(III)-Kryptanden aus GaCl_3 und Krypt-2,2,2 konnte NMR-spektroskopisch erhärtet werden, jedoch war eine Umsalzung in das Triflat-Salz erfolglos. Aus diesem Grunde wurden keine weiteren Anstrengungen unternommen, um über Reduktion eines Ga(III)-Salzes Gallium(I)-Kronen herzustellen.

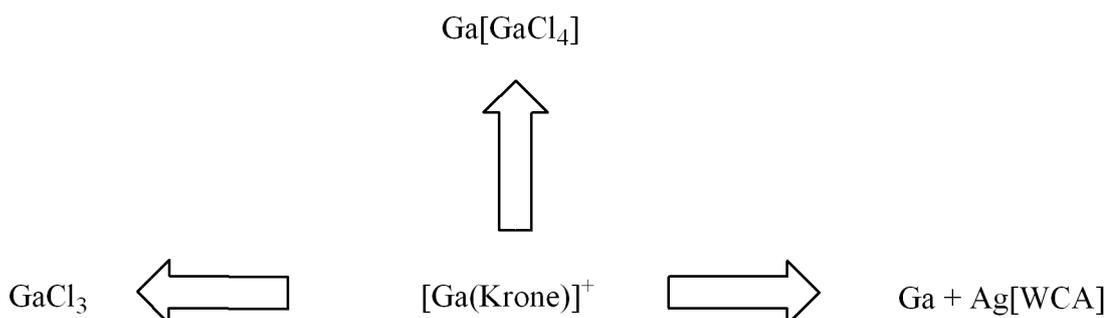


Abb. A.6.: Synthesewege zur Darstellung von Gallium(I)-Kronen.

Hingegen war die Verwendung des einfach zugänglichen Galliumdichlorids $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ zielführend und die Verbindungen $[\text{Ga}(\text{12K4})][\text{GaCl}_4]$ (**23**) und $[\text{Ga}(\text{Db18K6})][\text{GaCl}_4]$ (**24**)

konnten als erste strukturell charakterisierte Gallium(I)-Kronenether-Komplexe erhalten werden. Obgleich das Tetrachlorogallat in **23** und **24** durchaus als schwach koordinierend angesehen werden kann und nur schwache Kontakte zur Ga(I)-Krone aufweist, ist der Nutzen in nachfolgenden Synthesen wahrscheinlich begrenzt. Zum einen könnten Chlorid-Ionen vom Anion übertragen werden und zum anderen ist eine Komproportionierung zu Gallium(II) nicht auszuschließen.

Tatsächlich konnte mit $[\text{Ga}_2\text{Cl}_2(\text{Krypt-2,2,2})][\text{Ga}_2\text{Cl}_6]$ (**25**) eine Gallium(II)-Verbindung erhalten werden, die durch Komproportionierung aus $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ entstanden ist. Es ist durchaus bekannt, dass Galliumdichlorid durch Donatoren wie z.B. Dioxan zu Gallium(II) umgesetzt wird. Überraschend ist allerdings, dass in **25** ein komplexes GaCl_2^{2+} vorliegt, welches noch niemals vorher beschrieben worden ist.

Weitergehend wurde die von *Krossing et al.* beschriebene Gallium(I)-Synthese^[61] genutzt, um das Tetrachlorogallat auszutauschen. Mit $[\text{Ga}(\text{Toluol})]_2[\text{Ga}_2(\text{OTf})_6]$ (**26**) konnte eine Gallium(I)-Verbindung erhalten werden, jedoch liegt neben dem Ga(I) auch Ga(II) in **26** vor.

Möglicherweise bedingt das Triflat-Anion die gemischt-valente Verbindung **26**; dafür sprechen zumindest die Vielzahl an Sauerstoff-Gallium-Kontakten, die in der Kristallstruktur von **26** auszumachen sind. Es bleibt aber festzuhalten, dass **26** im Kontrast zu den Ergebnissen von *Krossing et al.* steht, welcher kein Ga(II) nachweisen konnte; wobei unklar ist, ob dieser Befund eine generelle Schwäche der Syntheseroute nach *Krossing et al.* ist, oder aber tatsächlich nur in der Wahl des Anions begründet liegt.

NMR-spektroskopisch konnte der Ga(I)-Kern nachgewiesen werden, der Ga(II)-Kern hingegen nicht. Es ist bekannt, dass aufgrund der Asymmetrie der Ga(II)-Verbindungen die Detektion des Ga(II)-Kerns problematisch ist. Als weitere Möglichkeit ist zu diskutieren, dass mit **26** eine Nebenphase auskristallisiert wurde und das Hauptprodukt tatsächlich ein reiner Ga(I)-Komplex ist. Um diesen Sachverhalt abschließend zu klären ist eine Wiederholung der Synthese und NMR-spektroskopischen Untersuchung von **26** notwendig.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die erstmalige Synthese von Ga(I)-Kronen mit **23** und **24** gelungen ist. Daneben konnte der Ga(II)-Kryptand **25** dargestellt werden. Zudem konnte die gemischt-valente Ga(I)-Ga(II)-Verbindung **26** erhalten werden.

Tab. A.1.: Neue Gallium(I)- und Gallium(II)-Verbindungen

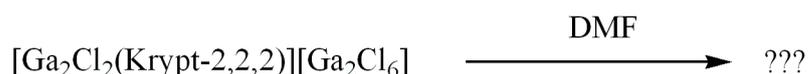
Ga(12K4)][GaCl ₄]	[Ga(Db18K6)][GaCl ₄]
[Ga ₂ Cl ₂ (Krypt-2,2,2)][Ga ₂ Cl ₆]	[Ga(Toluol)] ₂ [Ga ₂ (OTf) ₆]

A.4. Ausblick

Nachdem die Verbindungen **23** und **24** aus dem einfach zugänglichen Galliumdichlorid synthetisiert werden konnten, scheinen weitere Ga(I)-Kronen mit Tetrahalogenogallaten in Reichweite gerückt zu sein. Es bleibt abzuwarten ob **23** und **24** Ausgangsverbindungen für die Gallium(I)-Chemie darstellen können, indem beispielweise untersucht wird, ob sich **23** und **24** mit Triphenylphosin zu [Ga(PPh₃)⁺ umsetzen lassen.

Gegenstand weiterer Untersuchungen wird der Austausch des Tetrachlorogallats beispielsweise durch Tetraphenylborat oder aber auch durch [B₁₂Cl₁₂]²⁻ sein. Beide Anionen sind schwach koordinierend und sollten im Gegensatz zum Triflat geringere Wechselwirkungen mit dem Gallium(I)-Kation aufweisen.

Spannend bleibt weiterhin die Verbindung **25**. So sind beispielsweise Derivate von **25** vorstellbar, indem man von Galliumdibromid oder -iodid ausgeht. Außerdem wirft die bislang strukturell nur unzureichend aufgeklärte Verbindung [Ga(DMF)₆]₂[Ga₂Cl₆]₂[Ga₂Cl₄X₂]·2DMF (**28**) die Frage auf, inwieweit es möglich ist, aus **25** Gallium(II) freizusetzen. **25** könnte eine Ausgangsverbindung für neue Ga(II)-Chemie darstellen.

**Abb. A.7.:** **25** als Ausgangsverbindung für Gallium(II)-Chemie?

Die Frage, ob X ein DMF-Molekül oder ein Chlorid-Ion ist, muss ebenfalls in späteren Untersuchungen geklärt werden. Sollte es sich tatsächlich um ein DMF-Molekül handeln, läge in **25** ein isoliertes Ga(II)-Atom vor, welches dann im Gegensatz zu den bekannten Gallium(II)-Verbindungen paramagnetisch sein müsste. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass X ein Chlorid-Ion ist und das Gallium-Kation dann die Oxidationstufe drei hätte.

A.5. Synthese und Analytik

Alle Arbeiten werden, wenn nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt; hierzu wird Schlenktechnik und Handschuhboxen genutzt. Lösungsmittel werden nach den üblichen Vorschriften absolutiert.

A.5.1. Synthese von Ga[GaCl₄] (22) nach Kleinberg^[2]

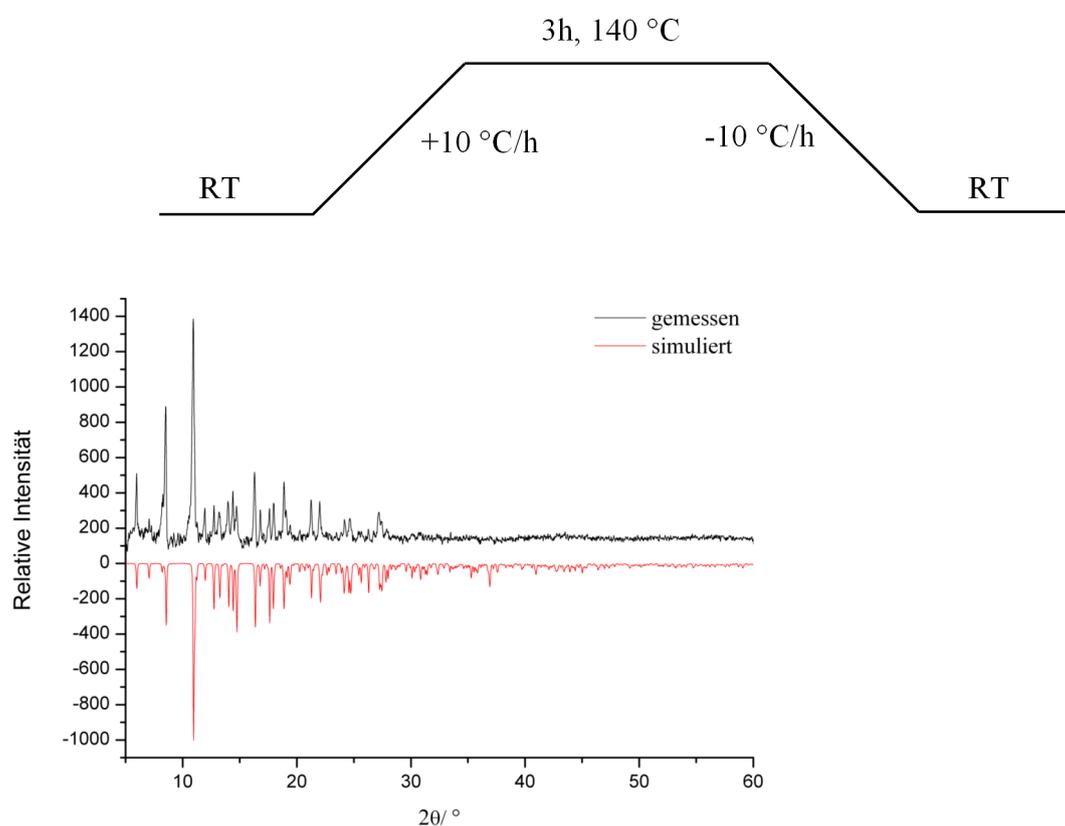
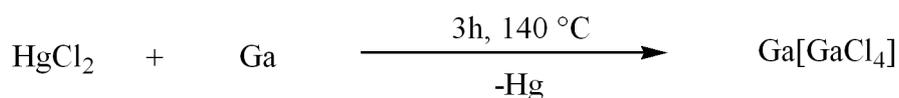


Abb. A.8.: Pulverdiffraktogramm von **22**

1,96 g (7,16 mmol, 1 eq) HgCl₂ und 0,48 g (6,98 mmol, 1 eq) Ga werden unter Schutzgas in eine etwa 20 cm lange Duranglasampulle gegeben. Die Ampulle wird unter dynamischen

A.5.1. Synthese von Ga[GaCl₄] (**22**) nach Kleinberg^[2]

Vakuum abgeschmolzen. Die Mischung aus Ga und HgCl₂ wird 3 Std. bei 140 °C zur Reaktion gebracht. 0,94 g (96 %) weiß-graues Ga[GaCl₄] (**22**) wird erhalten. Das Ga(I)-Signal konnte detektiert werden, das Signal für den Ga(III)-Kern hingegen nicht.

⁷¹Ga (91,53 MHz, C₆H₅CH₃/ Benzol-d₆ extern): $\delta = -720$ ppm

A.5.2. [Ga(12K4)][GaCl₄] (**23**)

Synthese



Zur Synthese von [Ga(12K4)][GaCl₄] (**23**) werden 0,06 g (0,2 mmol, 1 eq) **22** in 0,8 ml absolutem Toluol gelöst und 0,07g (0,4 mmol, 2 eq) 12K4 in 2,5 ml DCM (Dichlormethan) hinzugegeben. Eine rot-gelber Niederschlag fällt nach Zugabe der Krone aus, welcher sich jedoch durch gründliches Rühren wieder auflöst. Die nun klare Lösung wird mit n-Hexan überschichtet. Innerhalb von einem Tag kristallisieren farblose Nadeln. Ein geeigneter Einkristall wird für die Röntgenstrukturanalyse in einer Glasskapillare eingeschmolzen. Elem.-Analyse berechnet C, 21,00; H, 3,53; gefunden C, 21,50; H, 3,72.

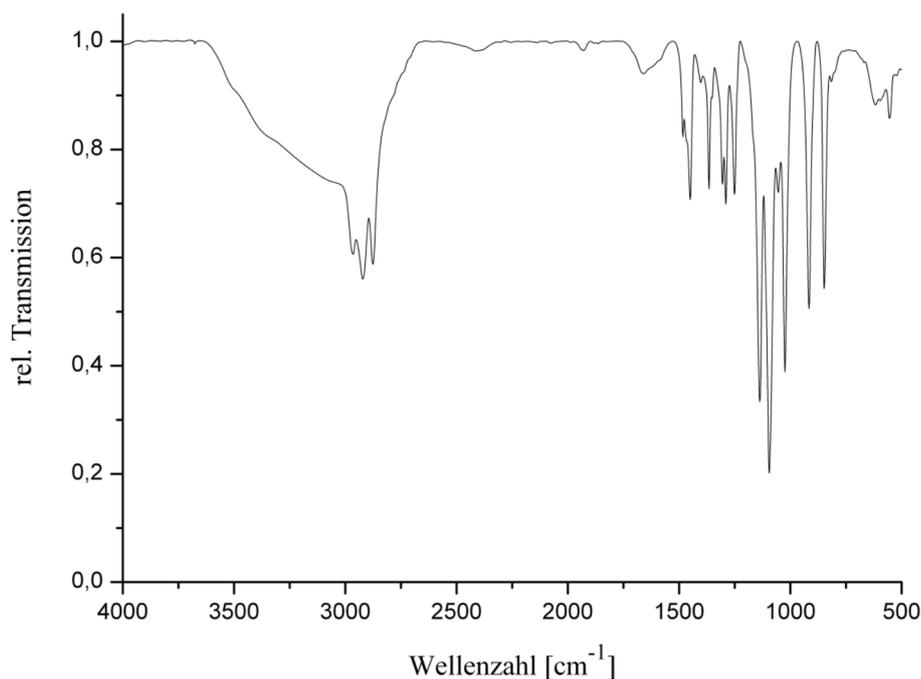


Abb. A.9.: MIR-Spektrum von **23** am KBr-Pressling gemessen.

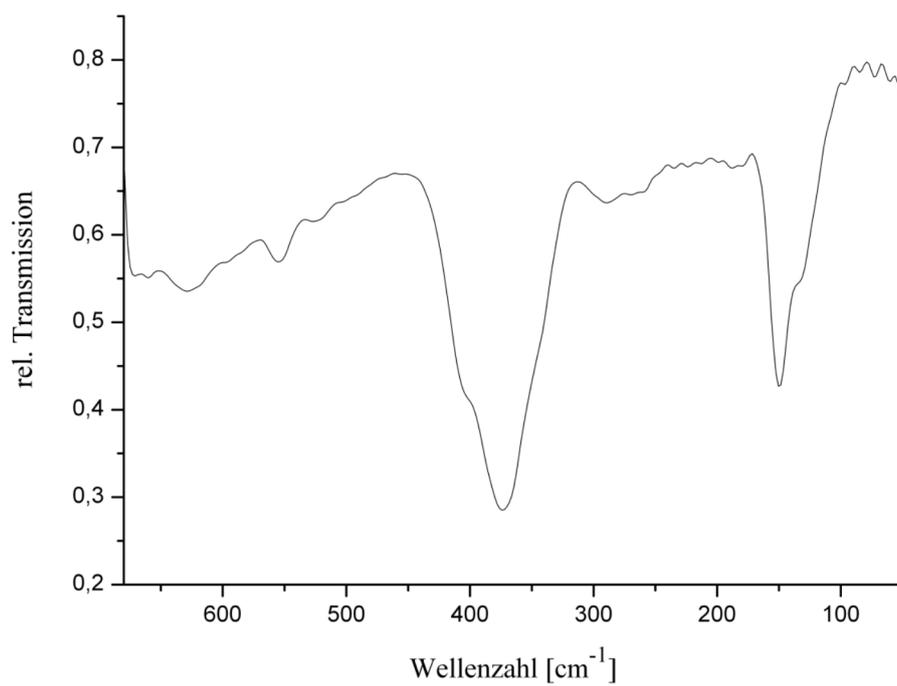


Abb. A.10.: FIR-Spektrum von **23** am PE-Pressling gemessen.

Beschreibung der Kristallstruktur

[Ga(12K4)][GaCl₄] (**23**) kristallisiert in der zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a (Nr. 61) mit den Zellparametern $a = 1496,6(2)$, $b = 1399,8(8)$ und $c = 1560,9(9)$ pm. Acht Formeleinheiten kommen auf eine Elementarzelle mit $V = 3270,4(5) \cdot 10^6$ pm³. Alle Atome in **23** nehmen allgemeine Lagen ein.

Tab. A.2.: Ausgewählte Bindungslängen in **23**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Ga1	O103	249,9(3)	Ga2	Cl1	218,6(1)
Ga1	O104	235,7(3)	Ga2	Cl2	218,0(1)
Ga1	O101	250,0(4)	Ga2	Cl3	218,1(1)
Ga1	O102	238,1(3)	Ga2	Ga1	401,6(1)
Ga2	Cl4	216,5(1)	Ga1	Ga1	586,9(9)

Tab. A.3.: Ausgewählte Bindungswinkel in **23**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O104	Ga1	O103	68,1(1)	Cl4	Ga2	Cl3	111,09(5)
O103	Ga1	O102	68,6(1)	Cl4	Ga2	Cl1	110,47(5)
O102	Ga1	O101	68,2(7)	Cl1	Ga2	Cl2	107,93(5)
O101	Ga1	O104	68,9(6)	Cl2	Ga2	Cl3	108,05(5)

Das Gallium(I)-Atom Ga1 wird in Form eines *sun-rise*-Komplexes von 12-Krone-4 koordiniert. Die Ga1-O-Bindungslängen liegen zwischen 235,7(3) und 250,0(4) pm; das Ga1-Atom befindet sich 147,27(5) pm über der durch die Kronenether-Sauerstoff-Atome verlaufenden Ausgleichsebene.

Der kürzeste Ga1-Ga1-Abstand beträgt 586,9(9) pm; der kürzeste Ga1-Ga2-Abstand 401,6(1) pm. Das freie Elektronenpaar des Gallium(I)-Kations befindet sich offenbar in der dem Kronenether abgewandten Hemisphäre des Ga1-Atoms.

Die Struktur wird durch das tetraedische Tetrachlorogallat-Anion [GaCl₄]⁻ komplettiert. Die Bindungslängen liegen zwischen 216,5(1) und 218,6(1) pm; die Bindungswinkel entsprechen den für ein Tetraeder erwarteten Werten ($\varphi(\text{Ga2-Cl2}) = 107,93(5)^\circ$).

In der Kristallstruktur von **23** liegen Schichten aus *sun-rise*-Komplexen bei $y = 0, \frac{1}{2}, 1$ und Schichten aus Tetrachlorogallat-Anionen bei $y = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$.

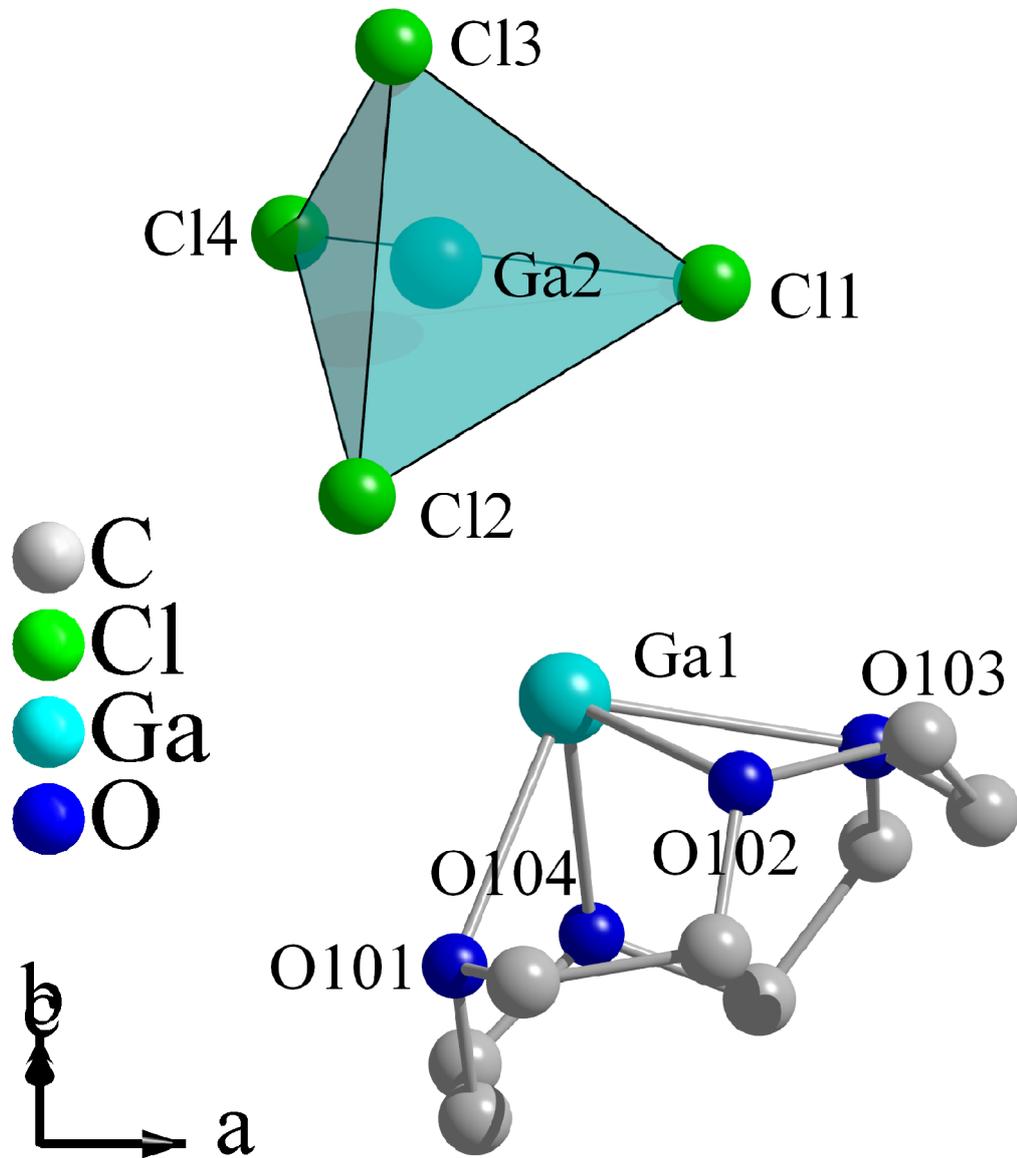


Abb. A.11.: Das Tetrachlorogallat-Anion und der Gallium(I)-12K-4-*sun-rise*-Komplex in 23.

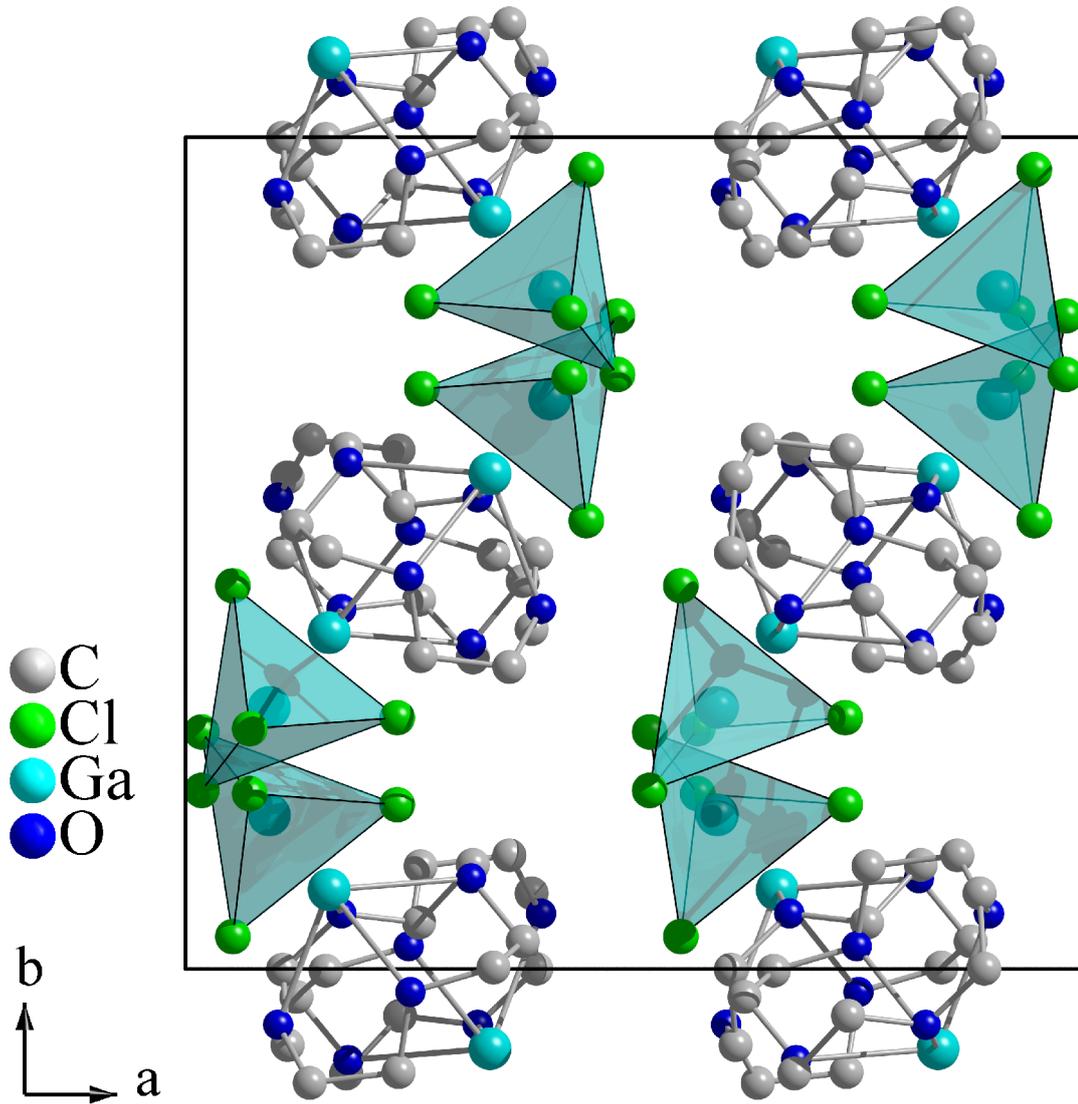


Abb. A.12.: Elementarzelle von **23** entlang $[001]$.

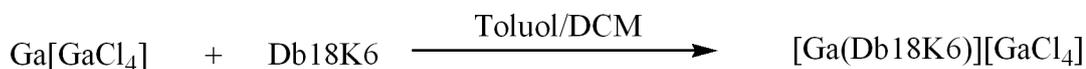
Tab. A.4.: Kristalldaten von 23

Summenformel	C ₈ H ₁₆ O ₄ Cl ₄ Ga ₂
Molmasse	457,45 g·mol ⁻¹
Kristallform	Nadeln
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Zellparameter	$a = 1496,6(2)$, $b = 1399,8(8)$, $c = 1560,9(9)$ pm
Zellvolumen	$3270,4(5) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	8
Dichte (berechnet)	1,858 g·cm ⁻³
F(000)	1808
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 56^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	118
Belichtungszeit	8 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$4,72^\circ / 54,82^\circ$
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-19 / 17, -16 / 17, -19 / 20
gesamte Reflexe	21666
unabhängige Reflexe	3471
beobachtete Reflexe	2499
R _{int}	0,0648
μ (MoK _α)	3,949 mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	165
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0425 / 0,0602
wR ₂ (beob./alle)	0,1097 / 0,1218
S (alle)	1,078
$\Delta\rho_{min/max}$	$-0,555 \cdot e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³ / $0,611 \cdot e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(\sum w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2 |F_o|^2 + (0,076000 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1 + 0,00726|F_c|^2 \lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

A.5.3. [Ga(Db18K6)][GaCl₄] (**24**)

Synthese



0,06 g (0,2 mmol, 1 eq) **22** werden zur Synthese von [Ga(Db18K6)][GaCl₄] (**24**) in 0,8 ml absolutem Toluol gelöst und 0,07g (0,4 mmol, 2 eq) Db18K6 in 2,5 ml DCM werden hinzugegeben. Die Lösung wird mit n-Hexan überschichtet. Innerhalb von wenigen Tagen kristallisieren farblose Polyeder. Ein geeigneter Einkristall wird in einer Glasskapillare eingeschmolzen. Im ⁷¹Ga-Spektrum wird lediglich das Tetrachlorogallat detektiert.

Elem.-Analyse berechnet C, 37,44; H, 3,77; gefunden C, 36,47; H, 4,83; ¹H (300 MHz, Chloroform-d): δ = 4,1 (8H, CH₂), 4,2 (8H, CH₂), 6,9 ppm (8H, (CH)_{ar.}); ⁷¹Ga (91,53 MHz, Chloroform-d): δ = -251 ppm.

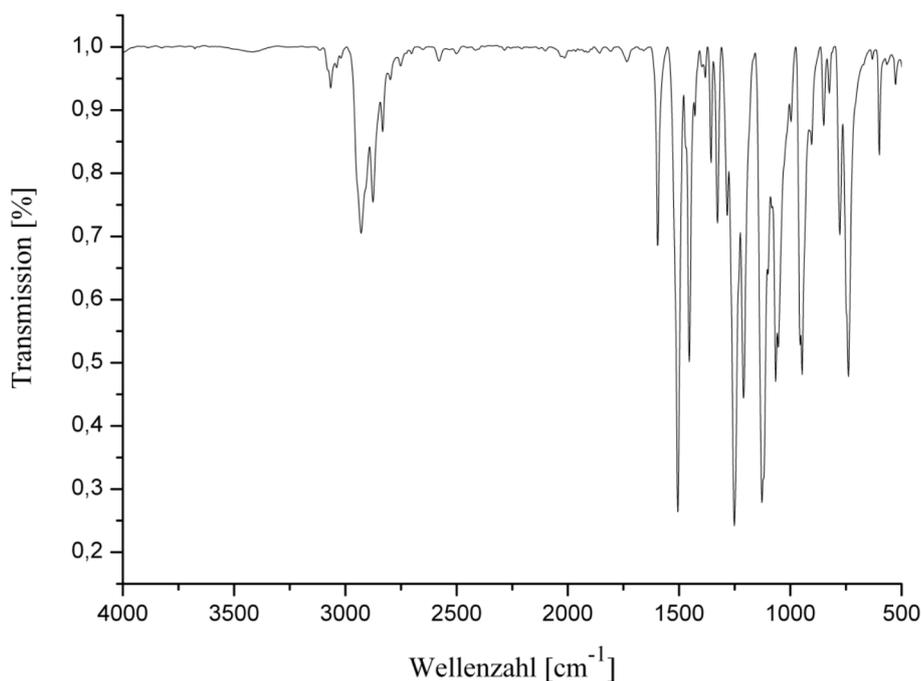


Abb. A.13.: MIR-Spektrum von **24** am KBr-Pressling gemessen.

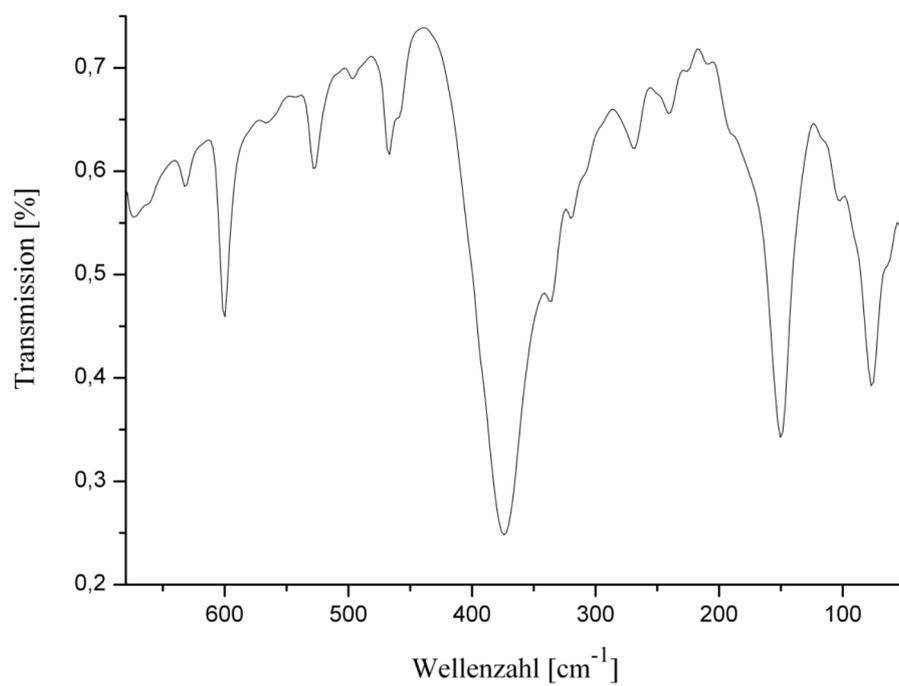


Abb. A.14.: FIR-Spektrum von **24** am PE-Pressling gemessen.

Beschreibung der Kristallstruktur

[Ga(Db18K6)][GaCl₄] (**24**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 61) mit den Gitterparametern $a = 1774,3(2)$, $b = 1859,7(2)$, $c = 1944,8(2)$ pm, $\alpha = 106,659(8)$, $\beta = 104,345(9)$ und $\gamma = 113,660(8)^\circ$. Das Volumen der Zelle ist $V = 5127(3) \cdot 10^6$ pm³ mit acht Formeleinheiten pro Zelle. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen.

Die Einheitszelle von **24** enthält vier kristallographisch verschiedene Tetrachlorogallat-Anionen sowie vier unterschiedliche Gallium(I)-Db18K6-Komplexe. Die Ga(III)-Cl-Bindungslängen liegen zwischen 214(8) und 217(6) pm und die Bindungswinkel liegen um $109,5^\circ$, z.B: $d(\text{Cl11-Ga21-Cl12}) = 110,73(7)$, $d(\text{Cl141-Ga24-Cl144}) = 109,80(9)$ und $d(\text{Cl134-Ga23-Cl132}) = 109,29(7)^\circ$.

Die vier kristallographisch verschiedenen Gallium(I)-Komplexe weisen ähnliche Topologien auf: Die Ga(I)-O-Bindungslängen liegen zwischen 267(1) und 281(3) pm; die Ga(I)-Atome bilden mit Db18K6 *in-cavity*-Komplexe. Wobei die Gallium-Atome mit 37,72(8) (Ga11), 35,88(8) (Ga12), 34,31(8) (Ga13) und 43,39(8) pm (Ga14) deutlich über der durch die Kronenether-Sauerstoff-Atome O_xO_y verlaufenden Ausgleichsebene liegen.

Die Kristallstruktur von **24** weist zwei entlang [100] verlaufende Ketten aus sich abwechselnden komplexen Gallium(I)-Kationen und Tetrachlorogallaten auf: Die aus Ga11-, Ga13-, Ga21- und Ga24-Atomen bestehende Kette zeichnet sich dadurch aus, dass die kürzesten Gallium(I)-Chlor-Abstände ausschließlich zum Tetrachlorogallat um Ga24 ausgebildet werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass in Richtung des Tetrachlorogallats Ga21 die freien Elektronenpaare der Ga11- und Ga13-Atome zeigen. Die kürzesten Gallium(I)-Chlor-Abstände innerhalb der ersten Kette sind $d(\text{Ga13-Cl113}) = 334(1)$, $d(\text{Ga13-Cl142}) = 321,8(5)$, $d(\text{Ga11-Cl144}) = 328,2(9)$ und $d(\text{Ga11-Cl112}) = 338(2)$ pm.

Die zweite aus Ga12, Ga14, Ga22 und Ga23 bestehende Kette weist im Unterschied dazu abwechselnde kurze und lange Ga-Cl-Kontakte zwischen den komplexen Gallium(I)- und den Tetrachlorogallat-Anionen auf: $d(\text{Ga12-Cl21}) = 340(1)$, $d(\text{Ga12-Cl131}) = 335(1)$, $d(\text{Ga14-Cl134}) = 359,2(9)$ pm und $d(\text{Ga14-Cl122}) = 339(2)$ pm. Dementsprechend ist anzunehmen, dass das freie Elektronenpaar von Ga12 zum Tetrachlorogallat Ga22 zeigt und das von Ga14 zum Tetrachlorogallat Ga23.

Bei allen vier komplexen Kronenethern ist eine V-förmige Krümmung zu beobachten, wobei innerhalb der ersten Kette die komplexen Kronenether das Tetrachlorogallat Ga21 umhüllen, während innerhalb der zweiten Kette die Kronenether sich jeweils in die gleiche

Richtung krümmen.

Zwischen den Kronenethern O10x und O40x wird ein *offset- π - π -stacking* beobachtet, wobei der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Benzo-Gruppe (C115-C120) zum Atom C406 374(3) pm beträgt. Zwischen den Kronenethern O30x und O20x ist ein *face-to-face- π - π -stacking* in einem Abstand von 369(2) der Mittelpunkte der Benzo-Gruppen (C305-C310) und (C205-C210) zu beobachten.

Die Kristallstruktur von **24** ist schichtartig aufgebaut. Entlang der Winkelhalbierenden in der *ab*-Ebene befinden sich Schichten aus Tetrachlorogallat-Anionen und Schichten aus komplexen Gallium(I)-Kationen.

Tab. A.5.: Ausgewählte Bindungslängen in **24**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
O105	Ga11	267(9)	Cl11	Ga21	214(8)
Ga11	O104	272,2(9)	Ga21	Cl12	216,8(8)
Ga11	O103	275(2)	Ga21	Cl14	216(8)
Ga11	O102	279(1)	Ga21	Cl13	216,6(4)
Ga11	O101	282(9)	Cl23	Ga22	217(6)
Ga11	O106	279(9)	Ga22	Cl22	216,6(4)
Ga14	O402	267(1)	Ga22	Cl21	216(7)
Ga14	O403	279(8)	Ga22	Cl24	216(9)
Ga14	O404	286(9)	Cl31	Ga23	216,9(5)
Ga14	O405	281(4)	Ga23	Cl33	217(6)
Ga14	O406	270,3(9)	Ga23	Cl32	216(7)
Ga14	O401	267(3)	Ga23	Cl34	216,1(7)
O203	Ga12	268(4)	Cl41	Ga24	216,0(8)
Ga12	O202	269(4)	Ga24	Cl42	215,9(8)
Ga12	O201	278(8)	Ga24	Cl44	216(1)
Ga12	O206	280(4)	Ga24	Cl43	215(9)
Ga12	O205	278,5(8)	Ga13	Cl13	334(1)
Ga12	O204	273(3)	Ga13	Cl42	321,8(5)
O301	Ga13	281(3)	Ga11	Cl44	328,2(9)
Ga13	O306	269(7)	Ga11	Cl12	338(2)
Ga13	O305	271,0(8)	Ga12	Cl21	340(1)
Ga13	O304	276(1)	Ga12	Cl31	335(1)
Ga13	O303	272(2)	Ga14	Cl34	359,2(9)
Ga14	Cl22	339(2)			

Tab. A.6.: Kristalldaten von 24

Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ O ₆ Cl ₄ Ga ₂
Molmasse	641,63 g·mol ⁻¹
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 61)
Zellparameter	$a = 1774,3(2)$, $b = 1859,7(2)$, $c = 1944,8(2)$ pm $\alpha = 106,659(8)$, $\beta = 104,345(9)$, $\gamma = 113,660(8)^\circ$
Zellvolumen	$5127(3) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	8
Dichte (berechnet)	$1,662$ g·cm ⁻³
F(000)	2576
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System II
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 78^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl Bilder	129
Belichtungszeit	7 min
Detektorabstand	120 mm
Messtemperatur	170(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$3,58^\circ / 50,00^\circ$
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$	-19 / 17, -16 / 17, -19 / 20
gesamte Reflexe	35324
unabhängige Reflexe	16707
beobachtete Reflexe	7681
R _{int}	0,0678
μ (MoK α)	$2,551$ mm ⁻¹
Strukturlösung	SIR92
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	1155
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0377/ 0,1158
wR ₂ (beob./alle)	0,0394/ 0,0487
S (alle)	0,659
$\Delta\rho_{min/max}$	$-0,372 \cdot e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³ / $0,395 \cdot e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2 |F_o|^2 + (0 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

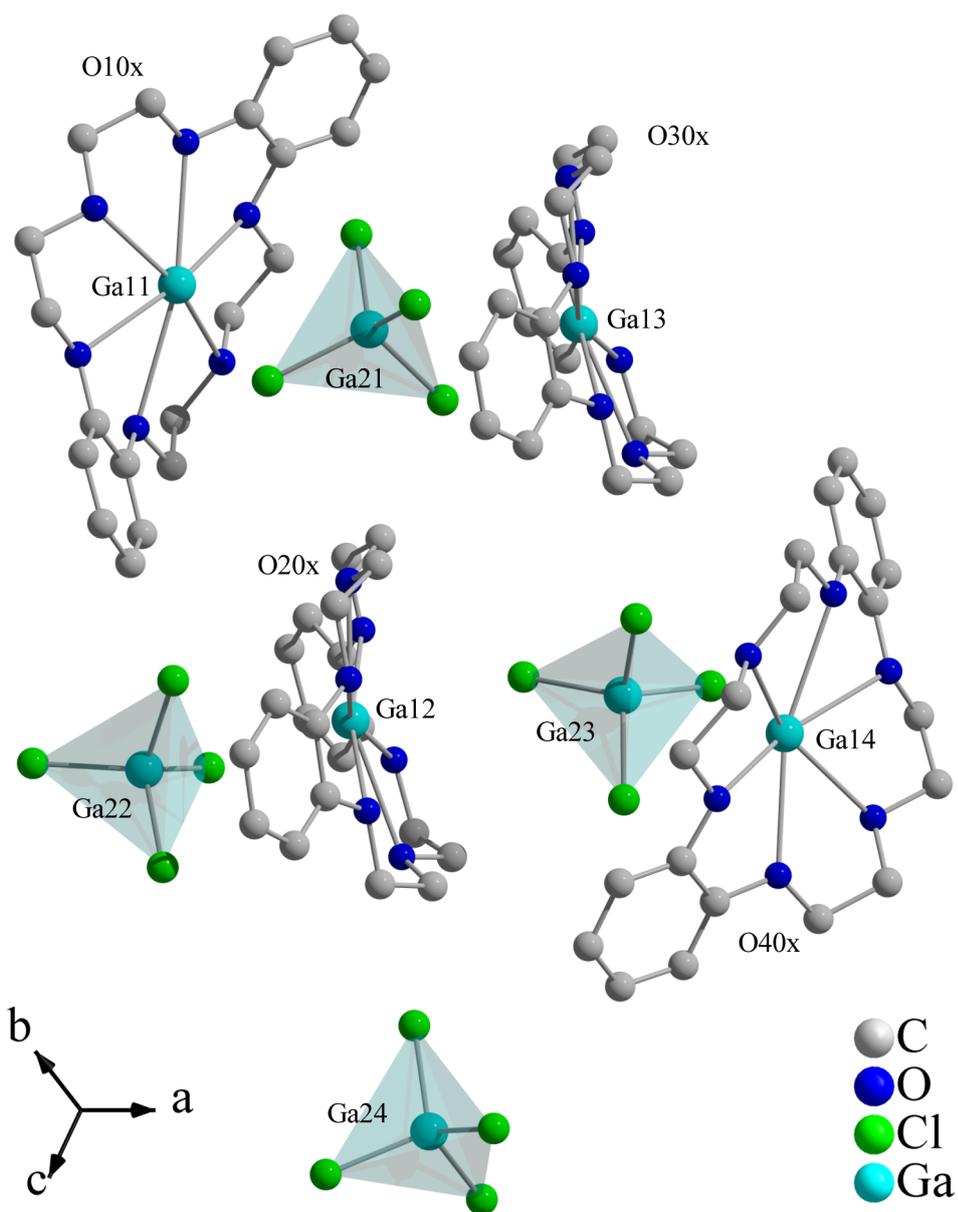


Abb. A.15.: In der asymmetrischen Einheit von **24** befinden sich vier kristallographisch unterschiedliche Tetrachlorogallat-Anionen sowie vier verschiedene Gallium(I)-Db18K6-Komplexe.

Tab. A.7.: Ausgewählte Bindungswinkel in **24**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O106	Ga11	O103	165,9(7)	Cl23	Ga22	Cl21	109,15(7)
O306	Ga13	O303	169,6(5)	Cl21	Ga22	Cl24	109,78(7)
O406	Ga14	O403	162,2(0)	Cl31	Ga23	Cl33	110,37(9)
O206	Ga12	O203	169,0(7)	Cl33	Ga23	Cl32	109,37(7)
Cl11	Ga21	Cl12	110,73(7)	Cl32	Ga23	Cl34	109,29(7)
Cl14	Ga21	Cl13	107,08(8)	Cl41	Ga24	Cl44	109,80(9)
Cl11	Ga21	Cl14	110,28(8)	Cl44	Ga24	Cl43	107,76(9)
Cl12	Ga21	Cl13	110,34(9)	Cl43	Ga24	Cl42	109,32(9)
Cl23	Ga22	Cl22	110,16(9)	Cl42	Ga24	Cl41	108,02(8)

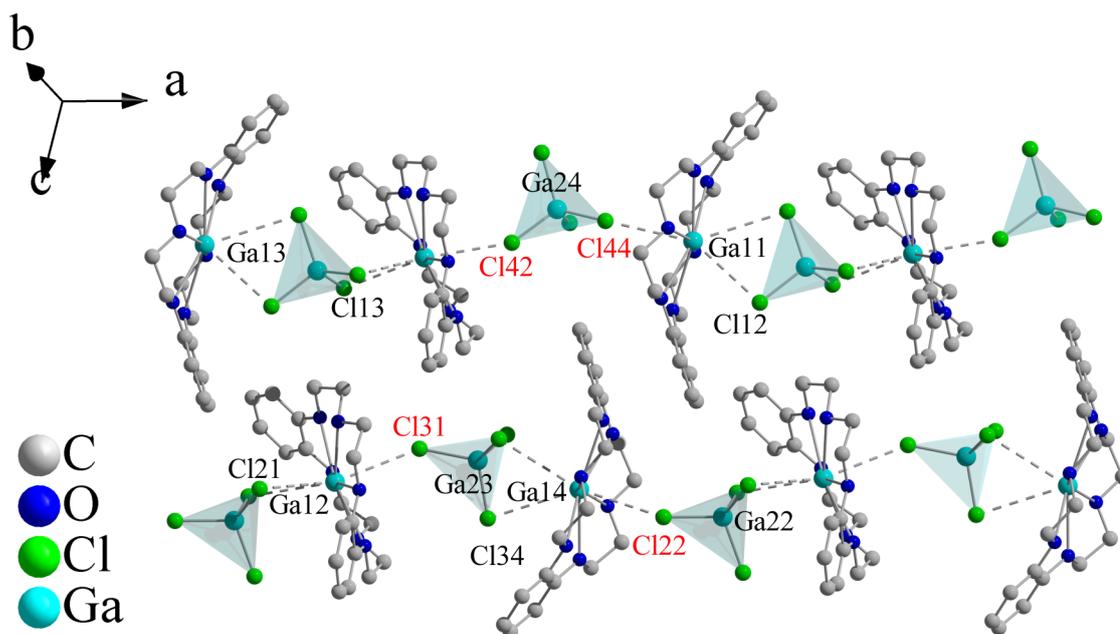


Abb. A.16.: Ketten aus Tetrachlorogallat-Anionen und komplexen Gallium(I)-Kationen in **24**. Die kürzesten Gallium(I)-Chlor-Abstände findet man zu den Chloratomen (rot dargestellt): Cl42, Cl44, Cl31 und Cl22.

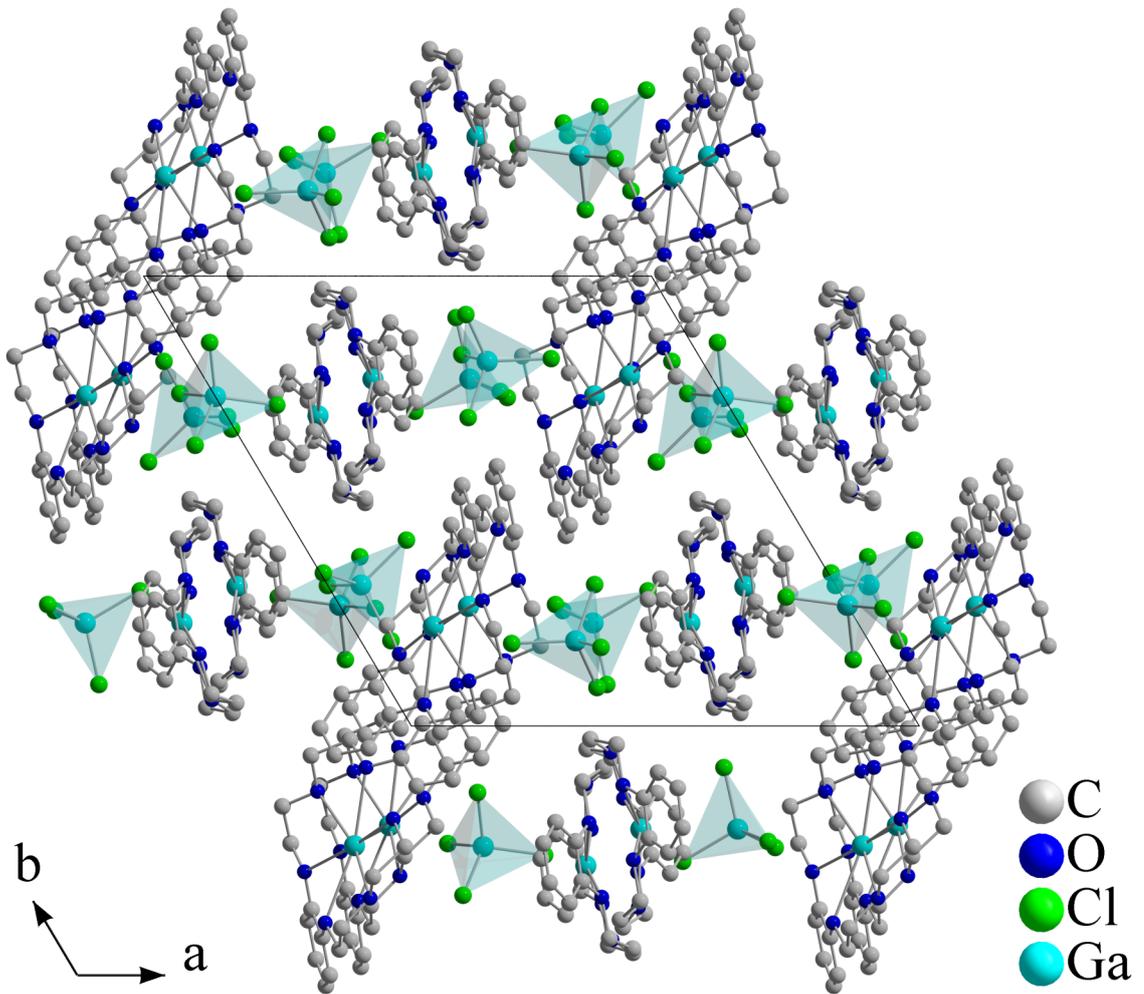


Abb. A.17.: Elementarzelle von **24** entlang $[001]$.

A.5.4. $[\text{GaCl}_2(\text{Krypt-2,2,2})][\text{Ga}_2\text{Cl}_6]$ (**25**)

Synthese



Zur Darstellung von $[\text{GaCl}_2(\text{Krypt-2,2,2})][\text{Ga}_2\text{Cl}_6]$ (**25**) werden 0,06 g (0,2 mmol, 1 eq) **22** in 2 ml absolutem Toluol gelöst, und 0,08g (0,2 mmol, 1 eq) Krypt-2,2,2 gelöst in 3 ml DCM werden hinzugegeben. Sofort fällt ein brauner Niederschlag aus, welcher sich auch nach längerem Rühren nicht löst. Die Lösung wird vom Niederschlag abdekantiert und mit 3 ml n-Hexan überschichtet. Innerhalb von wenigen Tagen kristallisieren farblose Säulen aus; ein geeigneter Einkristall der Verbindung **25** wird zur Röntgenstrukturanalyse in eine Glasskapillare eingeschmolzen.

Der braune Niederschlag wird getrennt aufgearbeitet, indem er mit 1 ml DMF in Lösung gebracht wird. Die Lösung wird mit 3 ml Toluol überschichtet. Farblose Nadeln kristallisieren innerhalb weniger Tage. Ein Kristall wird in einer Kapillare befestigt und gemessen.

Aufgrund der schlechten Qualität des Kristalls ($wR_2 \approx 50\%$ für alle Daten, isotrope Schwingungsellipsoide) konnte die Struktur nicht vollständig aufgeklärt werden:

$[\text{Ga}(\text{DMF})_6]_2[\text{Ga}_2\text{Cl}_6]_2[\text{Ga}_2\text{Cl}_4\text{X}_2] \cdot 2\text{DMF}$ (**28**) mit $\text{X} = \text{DMF}$ oder Cl^- ($P2_1/c$, $a = 1438,4(2)$, $b = 1215,1(8)$, $c = 2883,0(6)$ pm, $\beta = 101,27(2)^\circ$ und $V = 4942 \cdot 10^6$ pm³).

Ein Großteil des Strukturmodells konnte problemlos gelöst werden, jedoch konnte bisher nicht abschließend geklärt werden, ob X ein Chlorid-Atom oder ein DMF-Molekül ist.

Die Metrik stimmt mit *Schnöckels*^[63] $[\text{Ga}(\text{DMF})_6]_2[\text{Ga}_2\text{Br}_6]_3 \cdot 4\text{DMF}$ ($P2_1/c$, $a = 1464,98(7)$, $b = 1279,85(7)$, $c = 2833,2(9)$ pm, $\beta = 92,580(5)^\circ$, $V = 5306,9(5) \cdot 10^6$ pm³) im wesentlichen (bis auf den β -Winkel) überein. So lässt sich — auch wenn die Qualität des Datensatzes dürftig ist — sagen, dass das Strukturmodell von **28** wahrscheinlich richtig ist, jedoch wird auf eine weitergehende Beschreibung von **28** aufgrund der genannten Problematik hier verzichtet.

Beschreibung der Kristallstruktur

$[\text{GaCl}_2(\text{Krypt-2,2,2})][\text{Ga}_2\text{Cl}_6]$ (**25**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19). Die Zellparameter sind $a = 1357,3(6)$, $b = 1382,2(3)$, $c = 1810,0(2)$ pm mit $V = 3395,8(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ und $Z = 4$

Tab. A.8.: Ausgewählte Bindungswinkel in **25**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
Cl12	Ga12	Ga11	125,5(0)	N101	Ga11	Cl11	107,6(5)
Ga12	Ga11	Cl11	125,4(0)	Cl22	Ga21	Cl23	101,2(5)
Cl11	Ga11	O121	84,0(1)	Cl25	Ga22	Cl24	101,8(0)
O112	Ga12	Cl12	89,8(6)	Cl25	Ga22	Ga21	118,1(9)
N102	Ga12	Cl12	106,9(2)	Cl23	Ga21	Ga22	116,6(3)

In der Kristallstruktur von **25** liegt das wie Ethan aufgebaute Anion $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ vor, welches mit einem Dieerwinkel von etwa 20° von der ekliptischen Konformation abweicht (s. Abb. A.18). Gallium befindet sich dabei in der Oxidationsstufe +2; die Cl-Ga-Abstände liegen um 220 pm und der Ga-Ga-Abstand der Gallium-Hantel beträgt $d(\text{Ga22-Ga21}) = 241,3(3)$ pm.

Das Kation der Verbindung **25** ist der *endo-endo*-Krypt-2,2,2-Komplex $[\text{GaCl}_2(\text{Krypt-2,2,2})]^{2+}$. Dabei befindet sich die Gallium-Gallium-Hantel (Ga11-Ga12) im Hohlraum des Kryptanden ($d(\text{Ga12-Ga11}) = 237,2(2)$), welche von den beiden Stickstoff-Atomrn im Abstand von 204(1) und 207(5) pm sowie von Sauerstoff-Atomen des Kryptanten komplexiert wird (s. Abb. A.9). Der kürzeste Kronenether-Sauerstoff-Gallium-Abstand beträgt $d(\text{Ga11-O131}) = 204(3)$ pm.

Zwei Chlorid-Liganden koordinieren ebenfalls mit der Ga-Ga-Hantel (Ga11-Ga12) in einem Abstand von $d(\text{Cl12-Ga12}) = 218,0(5)$ und $d(\text{Ga11-Cl11}) = 217,0(4)$ pm; dabei ragen die Chlor-Atome aus dem Innenraum des Kryptanden heraus. Der Winkel zwischen den Ausgleichsebenen durch die Kohlenstoff- sowie Sauerstoff-Atome der beiden Ether-Brücken (O111-O112) und (O121 O122) ist mit 34 pm deutlich gestaucht. Im Vergleich liegt der entsprechende Winkel in $[\text{Ag}(\text{Krypt-2,2,2})][\text{BF}_4]$ bei etwa 70° .^[64]

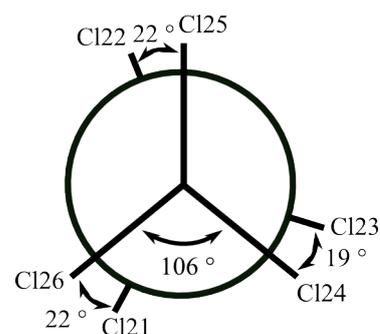


Abb. A.18.: Newmann-Projektion des Anions in **25**

A.5.4. $[GaCl_2(Krypt-2,2,2)][Ga_2Cl_6]$ (**25**)

In der Kristallstruktur von **25** sind die Kationen und Anionen hexagonal gepackt.

Tab. A.9.: Ausgewählte Bindungslängen in **25**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
Ga12	Ga11	237,2(2)	Ga22	Ga21	241,3(3)
N102	Ga12	204(1)	Ga21	Cl22	220,2(6)
Ga12	O112	208,5(8)	Ga21	Cl21	221,0(6)
Ga12	O122	244(1)	Ga21	Cl23	221,3(4)
Ga11	Cl11	217,0(4)	Ga22	Cl25	222,2(6)
Ga11	O121	248(9)	Ga22	Cl26	220,3(5)
Ga11	O131	204(3)	Ga11	N101	207(5)

Tab. A.10.: Kristalldaten von 25

Summenformel	C ₁₈ H ₃₆ O ₆₂ Cl ₈ Ga ₄
Molmasse	938,97 g·mol ⁻¹
Kristallform	Säule
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Zellparameter	$a = 1357,3(6)$, $b = 1382,2(3)$, $c = 1810,0(2)$ pm
Zellvolumen	$3395,8(9) \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	$1,837$ g·cm ⁻³
F(000)	1864
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$, $\Delta\varphi = 2^\circ$
Anzahl Bilder	100
Belichtungszeit	6 min
Detektorabstand	60 mm
Messtemperatur	293(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$4,78^\circ / 56,58^\circ$
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-17 / 18, -18 / 18, -24 / 24
gesamte Reflexe	27235
unabhängige Reflexe	8332
beobachtete Reflexe	1586
R _{int}	0,2145
μ (MoK _α)	$2,551$ mm ⁻¹
Strukturlösung	SHELXS-97, Patterson
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	345
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0387/ 0,2529
wR ₂ (beob./alle)	0,0557/ 0,1153
S (alle)	0,512
Absoluter Strukturparameter	-0,02(3)
$\Delta\rho_{min/max}$	$-0,407 \cdot e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³ / $0,499 \cdot e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(w|F_o|^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2 |F_o|^2 + (0 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1 + 0,000003|F_c|^2 \lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

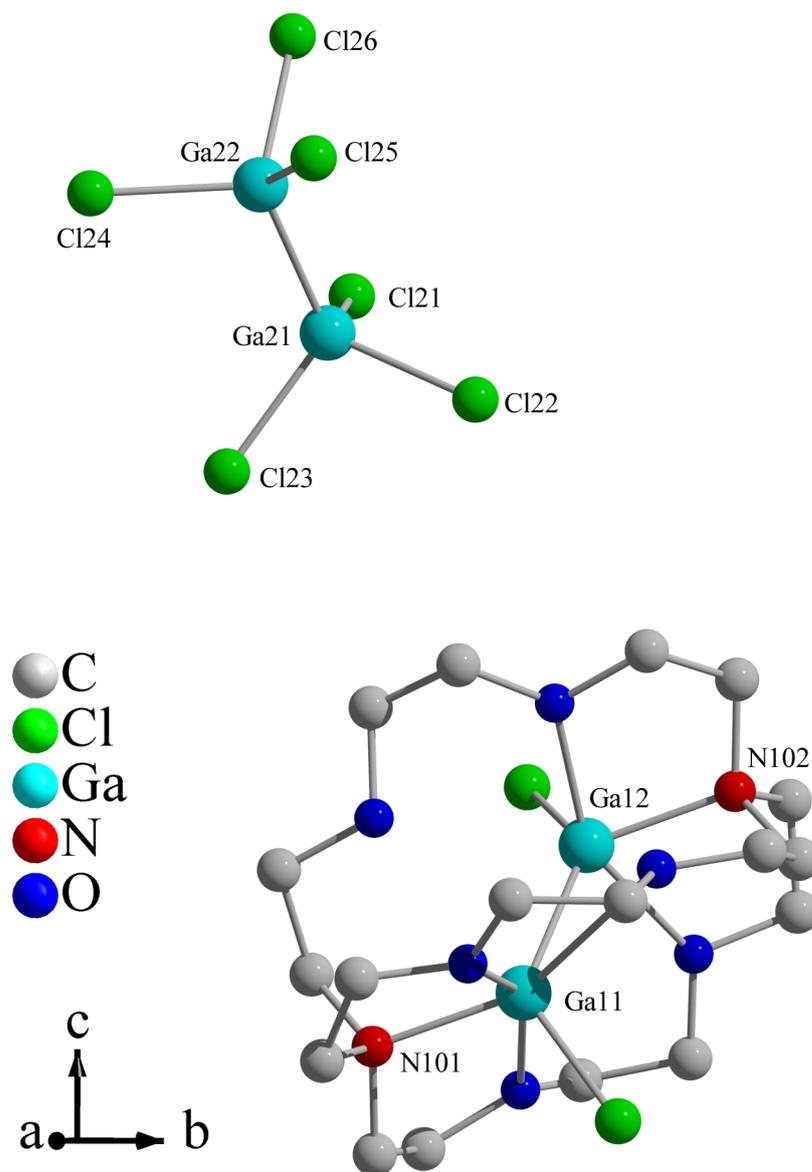


Abb. A.19.: Komplexes $[\text{Ga}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ -Kation und $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion in **25**.

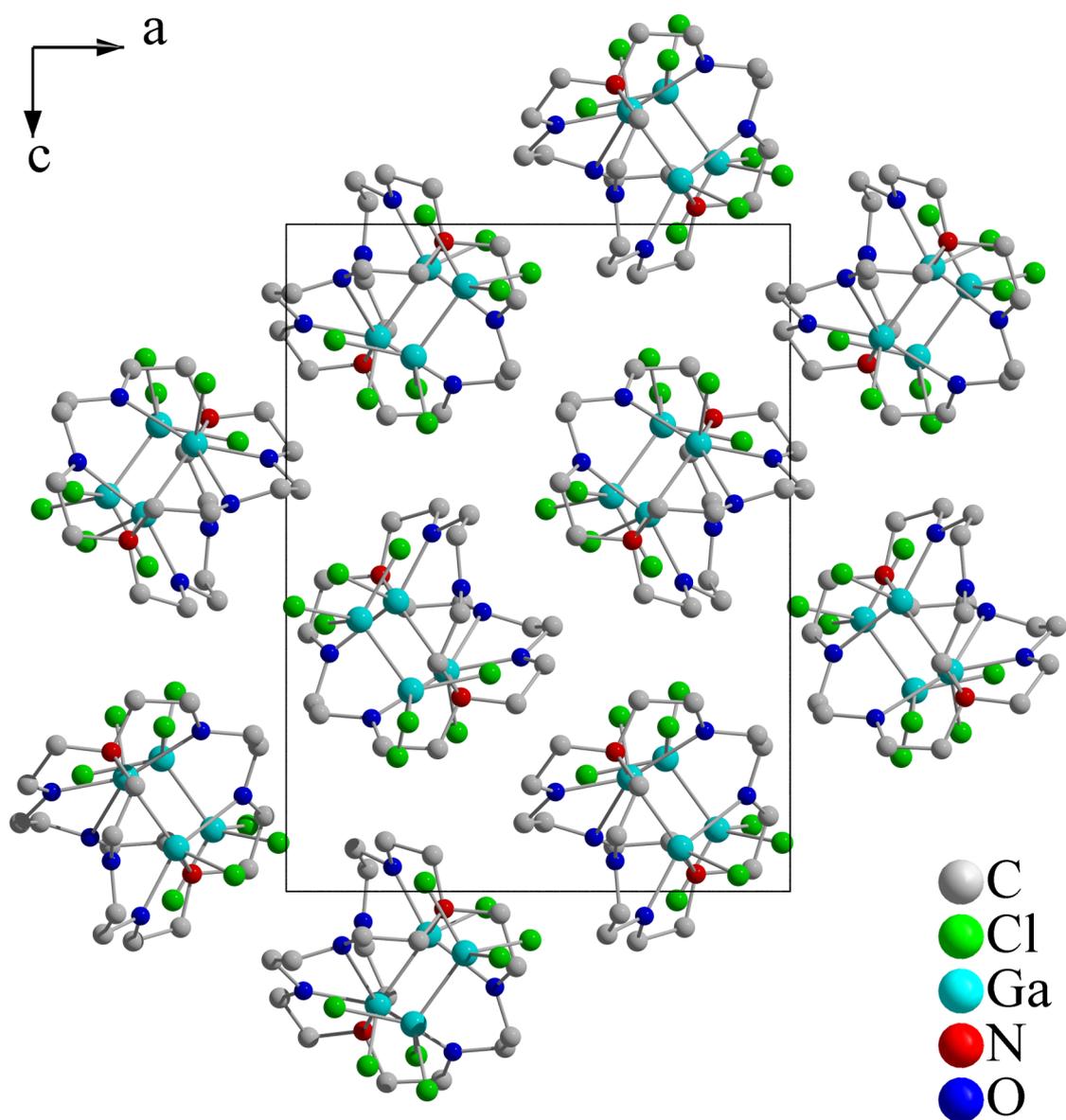
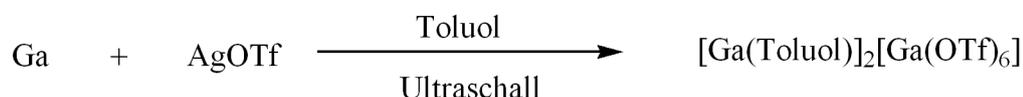


Abb. A.20.: Elementarzelle von **25** entlang $[010]$.

A.5.5. $[\text{Ga}(\text{Toluol})]_2[\text{Ga}_2(\text{OTf})_6]$ (**26**)

Synthese



1 g (3,9 mmol) $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ und 1,09 g (15,6 mmol) Ga werden in 20 ml absolutem Toluol im Ultraschallbad 16 Std. lang aktiviert. Der schwarze Rückstand und das überschüssige Gallium werden abfiltriert. Die verbleibende klare Lösung wird bis auf etwa 2 ml eingengt. Farblose Plättchen der Verbindung $[\text{Ga}(\text{Toluol})]_2[\text{Ga}_2(\text{OTf})_6]$ (**26**) kristallisieren über Nacht. ^{71}Ga (91,53 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{Benzol-d}_6$ extern): $\delta = -699$ ppm

Das Lösungsmittel wird vollständig im Vakuum (10^{-3}) entfernt, und ein weißer kristalliner Feststoff wird erhalten. Nach wenigen weiteren Minuten im Vakuum verflüssigt sich der vormals kristalline Feststoff zu einer klaren viskosen Flüssigkeit. Nach weiteren 30 min entsteht ein grüner amorpher unlöslicher Feststoff. Bisher konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, in dem sich der grüne Feststoff löst.

Beschreibung der Kristallstruktur

$[\text{Ga}(\text{Toluol})]_2[\text{Ga}_2(\text{OTf})_6]$ (**26**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 1092,8(2)$, $b = 1093,7(2)$, $c = 1208,0(3)$ pm, $\alpha = 115,20(2)$, $\beta = 94,75(3)$ und $\gamma = 116,02(2)^\circ$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $1357,5(7) \cdot 10^6$ pm³ bei einer Formeleinheit pro Zelle.

Die Trifluomethansulfonat-Anionen sind in der Kristallstruktur von **26** fehlgeordnet, welches sich in einer Vergrößerung der Schwingungsellipsoide äußert. Weiterhin ist die Methylgruppe des Toluols sowie das Gallium(II)-Atom Ga2 fehlgeordnet. Die Atomlagen F22, F32, O31, O32, C17 und Ga1 wurden erfolgreich als Splitlagen verfeinert. Andere Atomlagen mit vergrößerten Schwingungsellipsoiden ließen sich nicht zufriedenstellend als Splitlagen verfeinern, weswegen die vergrößerten Auslenkungsparameter zur Beschreibung der Fehlordnung beibehalten wurden.

Das Gallium(I)-Atom Ga1 wird in der Kristallstruktur von **26** in Form eines η^6 -Toluol-Komplexes koordiniert. Der Abstand vom Mittelpunkt des aromatischen Ringes zum Ga1-Atom beträgt 278(5). Gallium(I) weist weiterhin lange Kontakte zu den Sauerstoffatomen

O201, O202, O31B, O32A und O402 der Trifluormethansulfonat-Anionen auf ($d(\text{O32A-Ga1}) = 275(1)$, $d(\text{Ga1-O31B}) = 280(9)$, $d(\text{Ga1-O402}) = 284(6)$, $d(\text{Ga1-O201}) = 274(2)$ und $d(\text{Ga1-O202}) = 280(5)$ pm).

Das die Struktur von **26** ergänzende Anion $[\text{Ga}_2(\text{OTf})_6]^{2-}$ besteht aus einer für die Gallium(II)-Chemie typischen Ga-Ga-Hantel ($\text{Ga2A-Ga2A}'$) bzw. ($\text{Ga2B-G2B}'$). Der Ga-Ga-Abstand ist mit $d(\text{Ga2A-Ga2A}) = 234(6)$ pm kurz. Vermutlich wird der kurze Abstand durch das Triflat-Anion (S401-C401) bedingt, welcher in **26** als zweizähliger Chelatligand vorliegt.

Zusätzlich weist die Ga-Ga-Hantel Bindungen zu den Triflat-Anionen (S301-C301) und (S201-C201) mit den Bindungslängen $d(\text{Ga2A-O303}) = 184(5)$ und $d(\text{Ga2A-O203}) = 189(2)$ pm auf. Durch ein Inversionszentrum wird insgesamt das komplexe Anion $[\text{Ga}_2(\text{OTf})_6]^{2-}$ erzeugt.

In der Kristallstruktur von **26** lassen sich Schichten aus kationischen Ga(I)-Toluol-Komplexen bei $x = 0$ und 1 beobachten. Schichten aus komplexen Anion verlaufen entlang $x = \frac{1}{2}$ in der ab -Ebene.

Tab. A.11.: Ausgewählte Bindungslängen in **26**

Atom1	Atom2	Länge [pm]	Atom1	Atom2	Länge [pm]
O31B	Ga1	280(9)	Ga2A	Ga2A	234(6)
O402	Ga1	284(6)	Ga2A	O403	196(7)
O201	Ga1	274(2)	Ga2A	O303	184(5)
O202	Ga1	280(5)	Ga2A	O203	189(2)
O32A	Ga1	275(1)	Ga2A	O401	265(1)

' -x, 1-y, -z

Tab. A.12.: Kristalldaten von 26

Summenformel	C ₂₀ H ₁₆ O ₁₈ F ₁₈ S ₆ Ga ₄
Molmasse	1107,5(4) g·mol ⁻¹
Kristallform	Plättchen
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 1092,8(2)$, $b = 1093,7(2)$, $c = 1208,0(3)$ pm $\alpha = 115,20(2)$, $\beta = 94,75(3)$, $\gamma = 116,02(2)^\circ$
Zellvolumen	1357,5(7)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet)	2,830 g·cm ⁻³
F(000)	662
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 250^\circ$, $\Delta\varphi = 2^\circ$
Anzahl Bilder	125
Belichtungszeit	6 min
Detektorabstand	60 mm
Messtemperatur	293(0) K
Messbereich $2\theta_{min/max}$	$5,28^\circ / 56,44^\circ$
$h_{min/max}, k_{min/max}, l_{min/max}$	-12 / 12, -14 / 14, -16 / 15
gesamte Reflexe	9766
unabhängige Reflexe	4984
beobachtete Reflexe	1151
R _{int}	0,1041
μ (MoK α)	2,830 mm ⁻¹
Strukturlösung	SHELXS-97, Patterson
Verfeinerung	SHELXL-97
Anzahl Parameter	361
σ -Schranke	$[I_0 > 2\sigma(I_0)]$
R ₁ (beob./alle)	0,0542/ 0,2163
wR ₂ (beob./alle)	0,1106/ 0,1532
S (alle)	0,651
$\Delta\rho_{min/max}$	-0,424·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³ / 0,358 ·e·10 ⁻⁶ pm ⁻³

Anmerkung: F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$, $S_2 = \left[\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2|F_o|^2 + (0,052200 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) \cdot \frac{1}{3}$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_{c^*} = kF_c \left[\frac{1+0,00006|F_c|^2\lambda^2}{\sin(2\theta)} \right]^{\frac{1}{4}}$ berücksichtigt.

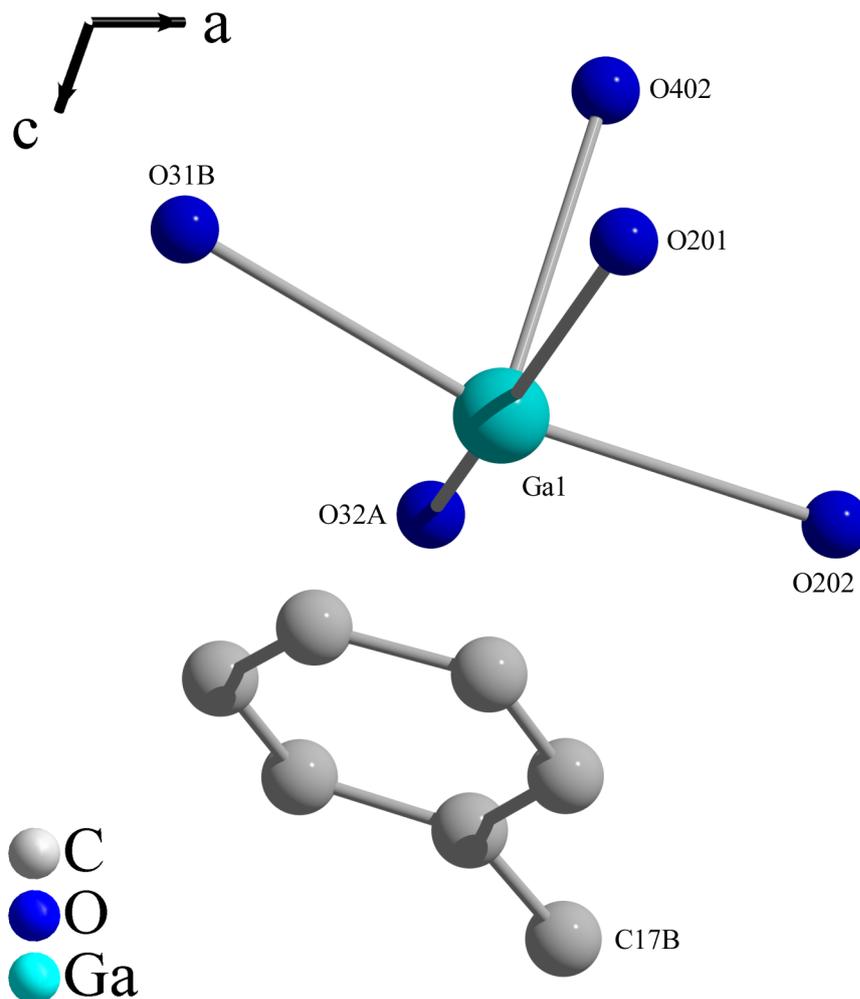


Abb. A.21.: Der Gallium(I)-Toluol-Komplex in **26** weist Kontakte zu den Sauerstoff-Atomen des Anions auf.

Tab. A.13.: Ausgewählte Bindungswinkel in **26**

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel [°]
O403	Ga2A	Ga2A'	108,8(2)	O203	Ga2A	O303	94,1(7)
O401	S401	O403	109,6(2)	O403	Ga2A	O303	99,3(2)

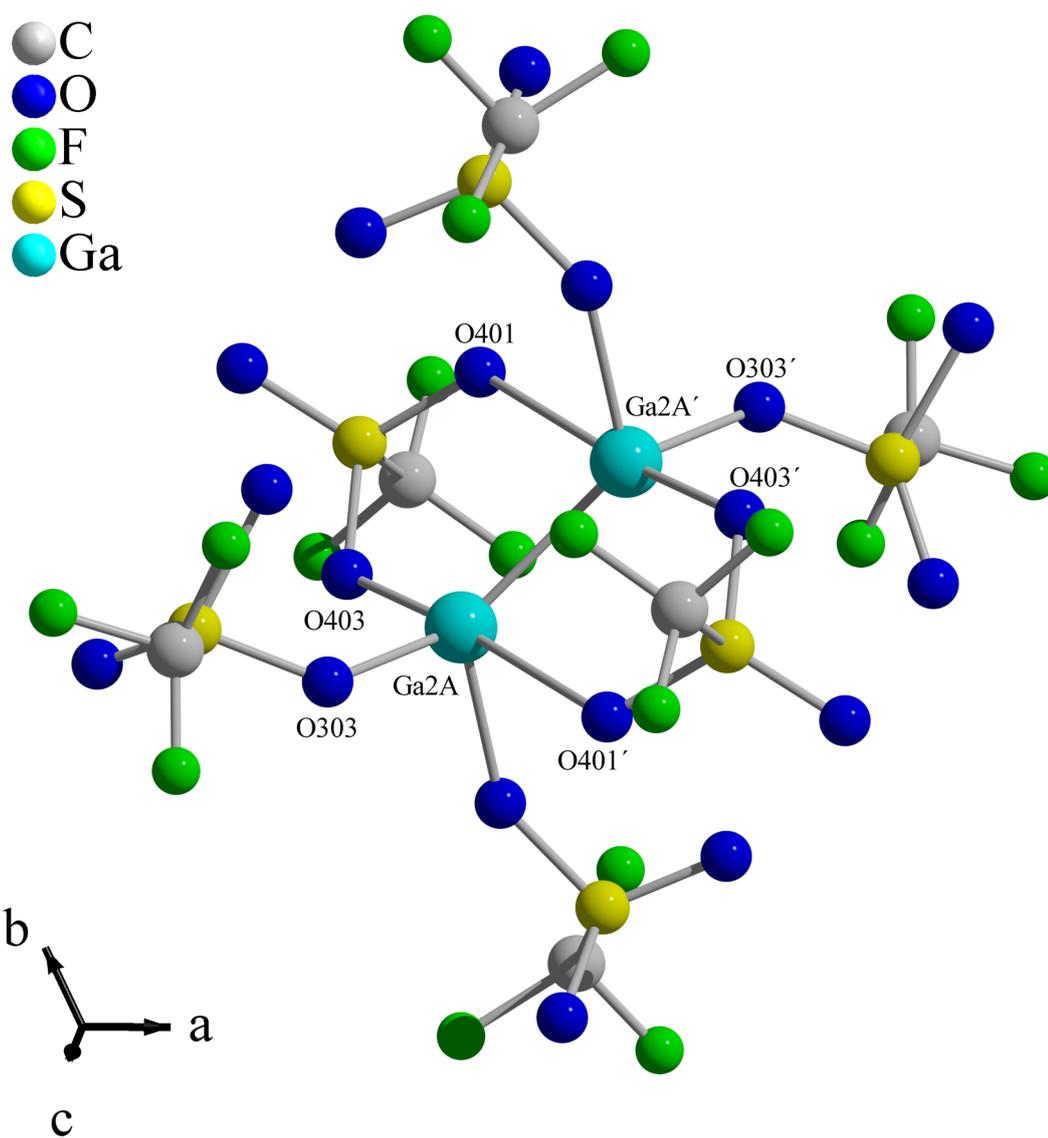


Abb. A.22.: Komplexes $[\text{Ga}_2(\text{OTf})_6]^{2-}$ -Anion in **26**. Es wird jeweils nur eine Atomlage, der als Splitlagen verfeinerten fehlgeordneten Atome gezeigt.

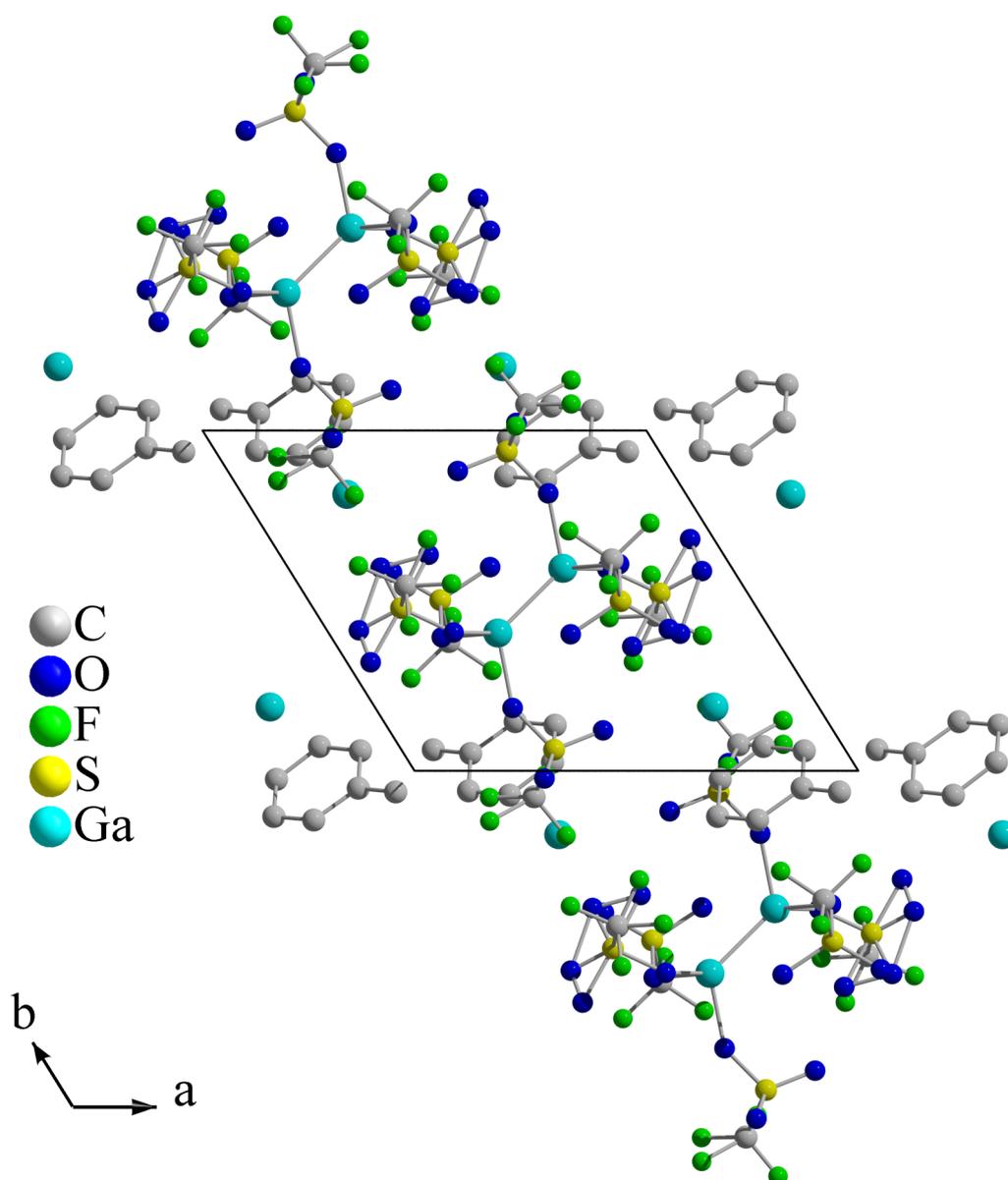


Abb. A.23.: Elementarzelle von **26** entlang $[001]$. Es wird jeweils nur eine Atomlage, der als Splitlagen verfeinerten fehlgeordneten Atome gezeigt.

B. Anhang Methoden^[1]

B.1. Röntgenstrukturanalyse^{[65][66][67][68]}

B.1.1. Der Kristall

Im Unterschied zu amorphen Substanzen, die eine Nahordnung besitzen, besteht in Kristallen zusätzlich noch eine Fernordnung in allen drei Raumrichtungen. Zur Beschreibung definiert man eine kleinste Einheit der Kristallstruktur, die Elementarzelle, mit den Gitterkonstanten a , b und c sowie den Winkeln α , β und γ . Durch das Aneinanderlegen der Elementarzellen in den drei Raumrichtungen entsteht das Translationsgitter. Jeder Punkt im Translationsgitter lässt sich mit dem Translationsvektor

$$\vec{r} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad \text{mit } n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (\text{B.1})$$

beschreiben.

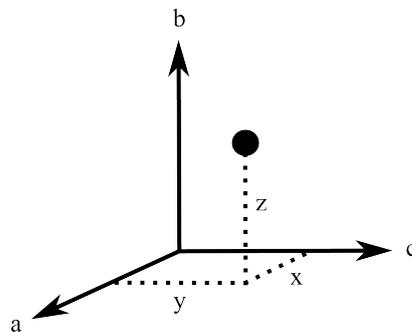


Abb. B.1.: Lage eines Atoms x,y,z als Bruchteile der Gitterkonstanten

Die Lage des Ursprungs $(0,0,0)$ ist frei wählbar. Jedoch ist es nützlich, ihn in einen Punkt mit hoher Symmetrie zu legen, da es die Strukturbeschreibung vereinfacht. Möchte man die Lage eines Atoms in der Elementarzelle angeben, bedient man sich der Atomparameter x,y,z ,

welche in Bruchteilen der Gitterkonstanten angegeben werden (Abb. B.1). Die asymmetrische Einheit ist dabei der Teil der Elementarzelle, der nicht mehr durch Symmetrieelemente erzeugt werden kann. Mit der Kenntnis der Symmetrie, der asymmetrischen Einheit und der Metrik der Elementarzelle lässt sich der Kristall komplett beschreiben.

Die Einheitszellen werden in sechs Kristallsysteme eingeteilt, welche eine Folge der Symmetrie des Kristalls ist. Die Zelle mit der niedrigsten Symmetrie findet man im triklinen Kristallsystem. Im triklinen sind die Gitterkonstanten und die Winkel beliebig. Die Elementarzelle mit der höchsten Symmetrie findet man im kubischen Kristallsystem, bei dem alle drei Gitterkonstanten gleich lang sind und alle Winkel 90° (Tab. B.1).

Tab. B.1.: Die 7 Kristallsysteme

Kristallsystem	Gitterkonstanten	Winkel
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Die primitive Zelle ist die Einheitszelle mit dem geringsten Volumen. Es ist oftmals zweckmäßig, eine Zelle mit einem größeren Volumen zu wählen, wenn diese Zelle eine höhere Symmetrie besitzt als die primitive (Tab. B.2).

Tab. B.2.: Zentrierungen einer Elementarzelle

Symbol	Zentrierung
P	primitiv
A, B, C	einseitig flächenzentriert
F	allseitig flächenzentriert
I	innenzentriert
R	rhomboedrisch-zentriert

Aus der Kombination der Kristallsysteme und der Zentrierung ergeben sich 14 unabhängige Translationsgitter, die sogenannten Bravais-Gitter. Sie setzen sich aus sieben primitiven und sieben zentrierten Gittern zusammen.

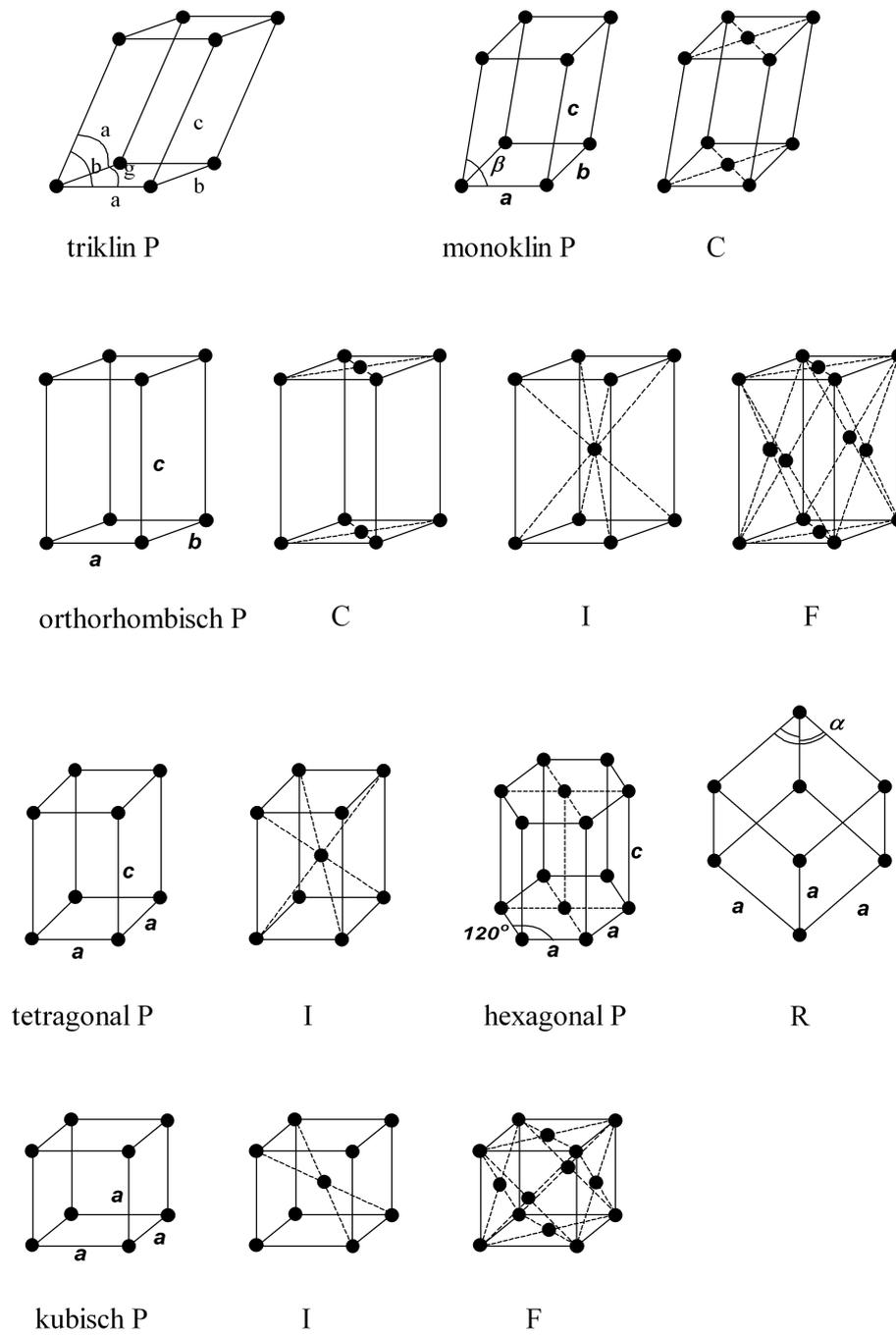


Abb. B.2.: Die 14 Bravais-Gitter

B.1.2. Röntgenbeugung

Um (atomare) Strukturen mit Hilfe elektromagnetischer Strahlung sichtbar zu machen, muss die Wellenlänge der Strahlung in etwa die gleiche Größe haben wie die zu betrachtenden Strukturen selber. Für Atome und interatomare Abstände beträgt die benötigte Wellenlänge etwa 100 pm und liegt damit im Bereich der Röntgenstrahlung. Röntgenstrahlen werden an der Elektronenhülle der Atome gestreut. Bislang sind aber keine Materialien oder Techniken bekannt, um Röntgenstrahlung so zu fokussieren, wie z.B. Glaslinsen sichtbares Licht fokussieren können. Daher ist es nicht möglich, die gestreute Röntgenstrahlung direkt auszuwerten. Aus diesem Grund bedient man sich der Röntgenbeugung an Kristallgittern, welche ein dreidimensionales Bild der Elektronendichte im Kristall erzeugt.

Um die Röntgenstrahlung für solche Untersuchungen zu erzeugen, verwendet man meist Röntgenröhren, welche im Hochvakuum abgeschmolzen wurden. Durch Hochspannung werden darin Elektronen beschleunigt, die beim Auftreffen auf die Anode Röntgenstrahlung erzeugen. Das Anodenmaterial besteht meist aus Molybdän oder Kupfer. Die erzeugte Röntgenstrahlung besteht dabei einerseits aus der kontinuierlichen Bremsstrahlung, welche beim Abbremsen der Elektronen in der Anode entsteht.

Die für die Beugungsexperimente wichtige charakteristische Röntgenstrahlung überlagert die Bremsstrahlung. Sie entsteht dadurch, dass die beschleunigten Elektronen genug Energie besitzen, um kernnahe Elektronen aus der K-Schale herauszuschlagen. Nachfolgend fallen Elektronen aus der L-Schale in die Lücke der K-Schale und erzeugen dabei die $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung. Zusätzlich entsteht durch Elektronen aus der M-Schale die $K_{\beta 1}$ - und $K_{\beta 2}$ -Strahlung.

Da für die meisten Beugungsexperimente monochromatische K_{α} -Strahlung benötigt wird, müssen die störenden Anteile der erzeugten Röntgenstrahlung entfernt werden. Dies wird zum einen durch Filter aus Nickel für Cu- K_{α} - und Zirkonium für Mo- K_{α} -Strahlung erreicht. Bei einer anderen Methode wird die konstruktive Interferenz geeigneter Einkristalle wie z.B. aus Graphit, Quarz, Germanium oder Lithiumfluorid ausgenutzt.

Die Beugung der Röntgenstrahlung findet im Kristall an den sogenannten Netzebenen statt. Die gebeugten Strahlen interferieren nur dann konstruktiv, wenn sie die Bedingungen der Braggschen Gleichung

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{B.2})$$

erfüllen. Dabei bezeichnet d_{hkl} den Netzebenenabstand, n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge und θ den Winkel zwischen Netzebene und einfallendem bzw. reflektiertem Röntgenstrahl (Abb. B.3). Die konstruktive Interferenz wird als sogenannter Reflex im Beugungsbild sichtbar.

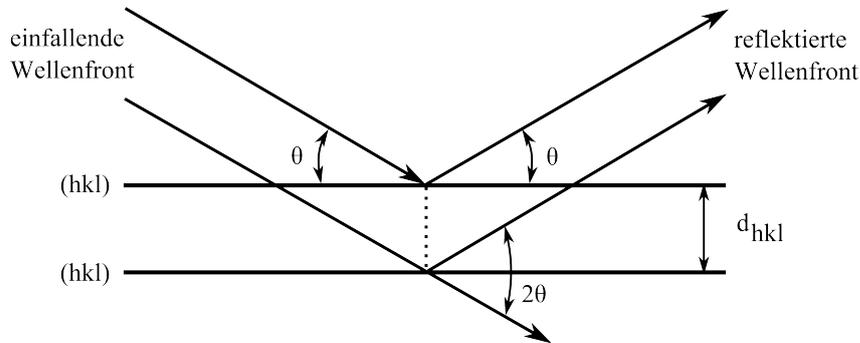


Abb. B.3.: Schematische Darstellung der Bragg-Gleichung

Zur Beschreibung des Beugungsexperimentes benutzt man praktischer Weise reziproke Größen. Zusätzlich werden höhere Beugungsordnungen durch fiktive Netzebenen des Abstandes $\frac{d_{hkl}}{n}$ ausgedrückt. Die Netzebenen werden dann mit den Millerschen Indizes hkl , für die

$$d^{*2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{mit } d^* = \frac{1}{d_{hkl}} \text{ und } a, b, c \equiv \text{Achsenabschnitte} \quad (\text{B.3})$$

gilt, gekennzeichnet. So bezeichnet man eine Netzebene beispielsweise mit (211) und die Netzebene mit der nächst höheren Beugungsordnung mit (422). Stellt man die Braggsche Gleichung nach

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{d^*}{2} \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (\text{B.4})$$

um, so kann man die Ewald-Kugel bzw. im zweidimensionalen den Ewald-Kreis konstruieren. Im Mittelpunkt befindet sich der Kristall und darum wird ein Kreis mit dem Radius $\frac{1}{\lambda}$ gezeichnet. Trifft der Röntgenstrahl eine Netzebene des Kristalls in dem Winkel θ , so liegt die Spitze des Streuvektors d^* auf dem Ewald-Kreis, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt wird.

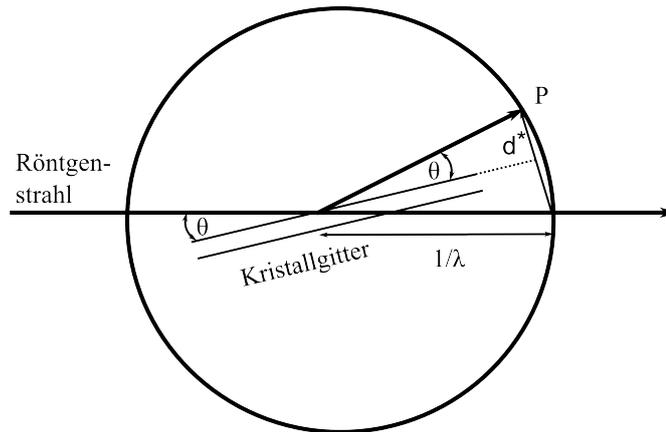


Abb. B.4.: Die Konstruktion des Ewald-Kreises

B.1.3. Strukturfaktor und Strukturlösung

Die Braggsche Gleichung liefert den Ort der entstehenden Reflexe. Möchte man die Struktur eines Kristalls aufklären, ist aber auch die Intensität der Reflexe von Bedeutung. Die Intensität I_{hkl} der Reflexe ist proportional zum Quadrat des Strukturfaktors F_{hkl} :

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (\text{B.5})$$

Bei Kristallen die aus einer Atomsorte bestehen, ist die Berechnung des Strukturfaktors mit Hilfe der Braggschen Gleichung, welche den Beugungswinkel wiedergibt, und der in den International Tables enthaltenen Atomformfaktoren für den jeweiligen Beugungswinkel nach

$$F_{hkl}(1) = f_1 e^{-2\pi^2 U d^*} \quad \text{mit } f_1 \equiv \text{Atomformfaktor}; \quad (\text{B.6})$$

$$U \equiv \text{Auslenkungsparameter} \quad (\text{B.7})$$

möglich. Die Größe des Atomformfaktors wird durch die Zahl und die Verteilung der Elektronen in Abhängigkeit vom Beugungswinkel bestimmt. Der Atomformfaktor ist zur Berechnung der Intensität nötig, da die Streuung der Röntgenstrahlen abhängig vom Ort innerhalb der Elektronenhülle und vom Beugungswinkel ist. Der Auslenkungsparameter berücksichtigt die Schwingungen der Atome um ihren Schwerpunkt.

Bei Kristallstrukturen, die aus zwei oder mehr Atomsorten bestehen, muss man zusätzlich noch Phasenverschiebungen berücksichtigen, die sich je nach Lage der Netzebene für

jeden Reflex verschieden auswirken. Man kann die Entstehung der Phasenverschiebung dadurch verstehen, dass man sich die Kristallstruktur von zwei Atomsorten aus zwei ineinander gestellten Translationsgittern vorstellt (Abb. B.5). Befinden sich die Netzebenen des ersten Translationsgitters in Reflexionsstellung, so gilt das auch für das zweite Gitter. Jedoch ist das zweite Translationsgitter räumlich versetzt, so dass für die zweite Streuquelle eine Phasenverschiebung resultiert.

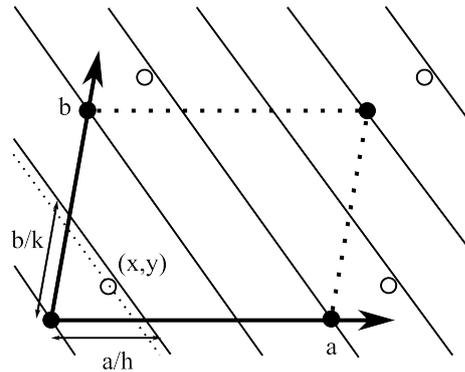


Abb. B.5.: Phasenverschiebung an einer Kristallstruktur mit zwei Atomsorten im zweidimensionalen Raum

Die Phasenverschiebung der zweiten Atomsorte mit den Koordinaten (x,y,z) lässt sich durch

$$\varphi = 2\pi\left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right) \quad (\text{B.8})$$

angeben. Der Strukturfaktor lautet dann für eine beliebige Anzahl i Atomsorten

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\varphi_j}. \quad (\text{B.9})$$

Damit ist der Strukturfaktor durch die zusätzliche Phaseninformation eine komplexe Größe. Kennt man alle Strukturfaktoren und die dazugehörigen Phasen, kann man die Kristallstruktur mittels Fouriersynthese lösen. Jedoch lässt sich experimentell nur der Betrag des Strukturfaktors, nicht jedoch die Phasenverschiebung ermitteln, da die Detektoren nur die Intensität, nicht aber die Phase des Lichtes messen. Mit der Lösung des Phasenproblems beginnt die eigentliche Aufklärung der Struktur.

Eine Möglichkeit bietet die Patterson-Methode, welche besonders dafür geeignet ist, die

Lage der Schweratome neben Leichtatomen zu lokalisieren. Daneben werden auch direkte Methoden eingesetzt, um das Phasenproblem zu lösen. Diese Methoden werden so genannt, weil sie die Zusammenhänge zwischen Reflexgruppen und ihren Phasen direkt zur Lösung ausnutzen. Beide Methoden arbeiten früher oder später mit Strukturmodellen. Sind diese zu einem gewissen Teil richtig, lassen sich die Strukturfaktoren berechnen, die die gesuchten Phaseninformationen enthalten. Die berechneten Phasen werden dann auf die experimentell gemessenen Daten übertragen und mittels einer Fouriersynthese kann ein verbessertes Modell oder gegebenenfalls die komplette Struktur errechnet werden.

B.1.4. Image Plate Diffraction System (IPDS)

Bei dem IPDS handelt es sich um ein Diffraktometer, welches eine Bildplatte zur Detektion der Intensität der Reflexe nutzt. Die Bildplatten sind mit einer Europium-dotierten Schicht aus BaFBr:Eu^{2+} versehen. Beim Auftreffen der Röntgenstrahlung kommt es zur Photooxidation der Eu^{2+} -Ionen zu Eu^{3+} . Das Beugungsbild kann anschließend durch einen Laser ausgelesen werden. Dabei entsteht eine blau-grüne Lumineszenz, die mittels eines Photomultipliers gemessen wird. Die Bildplatten lassen sich mit weißem Licht wieder löschen.

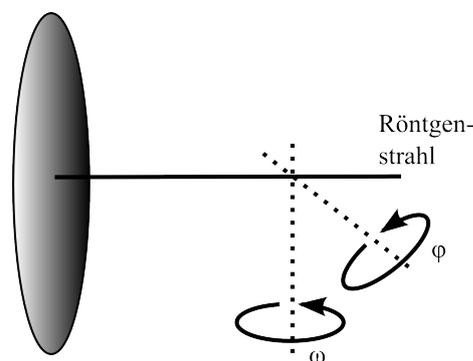


Abb. B.6.: Zwei-Kreis Diffraktometer mit Bildplatte

Flächendetektoren wie das IPDS haben den Vorteil, dass viele Reflexe auf einmal registriert werden können. So können komplette Datensätze innerhalb weniger Stunden aufgenommen werden. Außerdem besitzen die Bildplatten aufgrund ihrer Größe den Vorteil, dass sich nahezu komplette Datensätze erfassen lassen. Die Vollständigkeit der Datenerfassung wird durch zwei schräg zueinander angeordnete Achsen erreicht (Abb. B.6).

B.2. Infrarot-Spektroskopie^{[69][70]}

Durch Infrarot-Strahlung werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt, welche sich als Absorption im IR-Spektrum messen lassen. Grundvoraussetzung, dass Übergänge im IR-Spektrum beobachtet werden können, ist die Änderung des elektrischen Übergangsdipolmoments μ_{tr} . Zwar existieren noch magnetische Übergänge, sind diese jedoch um ein Vielfaches schwächer. Daneben wird noch eine weitere Messmethode, die Raman-Spektroskopie verwendet, bei der die Streustrahlung gemessen wird. Ein Übergang ist Raman-aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung ändert.

Wenn man die Atome eines zweiatomigen Moleküls als Punktmassen m_1 und m_2 und die Bindung als eine elastische Feder betrachtet, kann man die Schwingung mit Hilfe des Hookschen Gesetzes

$$F = -kx \quad (\text{B.10})$$

beschreiben. Die rücktreibende Kraft F ist proportional zu Auslenkung x . r_0 sei der Gleichgewichtsabstand der beiden Atome und k die Kraftkonstante der Feder (Abb. B.7 (a)).

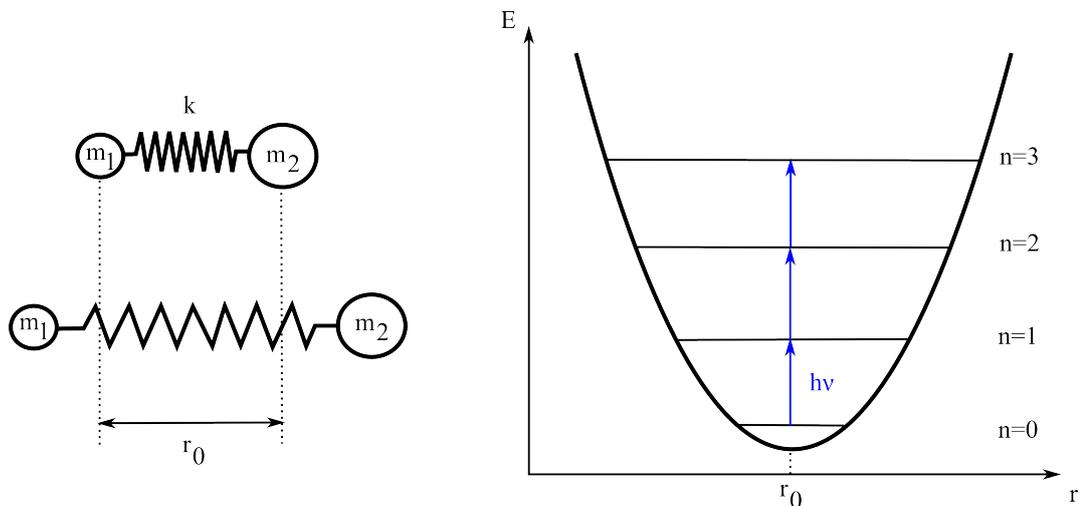


Abb. B.7.: (a) Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls, (b) Potentialkurve des harmonischen Oszillators

Die Energie der Schwingung lässt sich mit dem Modell des harmonischen Oszillators berechnen. Sie beträgt

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \text{mit } v = 0, 1, 2 \dots \quad (\text{B.11})$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{B.12})$$

$$\omega \equiv \text{Kreisfrequenz} \quad (\text{B.13})$$

und die Abstände der einzelnen Niveaus sind äquidistant. Die Auswahlregel für den harmonischen Oszillator ist

$$\Delta v = 1. \quad (\text{B.14})$$

Jedoch stimmt das Modell des harmonischen Oszillators nicht exakt mit den physikalischen Vorgängen in einem Molekül überein. Deswegen ist ein weiteres Modell, der anharmonische Oszillator nötig. Dieses Modell erklärt z.B. das Vorhandensein einer Dissoziationsgrenze. Die Abstände der Niveaus sind jetzt nicht mehr äquidistant und Obertöne

$$\Delta v \neq 1 \quad (\text{B.15})$$

sind erlaubt.

Ein Molekül mit N Atomen besitzt $3N$ Freiheitsgrade. Drei entfallen auf die Translation entlang der drei Raumrichtungen und drei weitere auf die Rotation. Ein nicht-lineares Molekül besitzt demnach $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade. Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade eines linearen Moleküls beträgt $3N - 5$, da das Trägheitsmoment der Molekülachse Null ist.

Je nach Schwingungsform unterscheidet man zwischen Valenzschwingungen ν , bei denen sich die Bindungslängen, und Deformationsschwingungen δ , bei denen sich die Bindungswinkel ändern. Je nachdem ob die Symmetrie erhalten bleibt oder verloren geht, fügt man noch einen Index s oder as an. Daneben existieren noch entartete Schwingungen (e), die die gleiche Energie besitzen und deshalb als eine Absorptionsbande im Spektrum erscheinen.

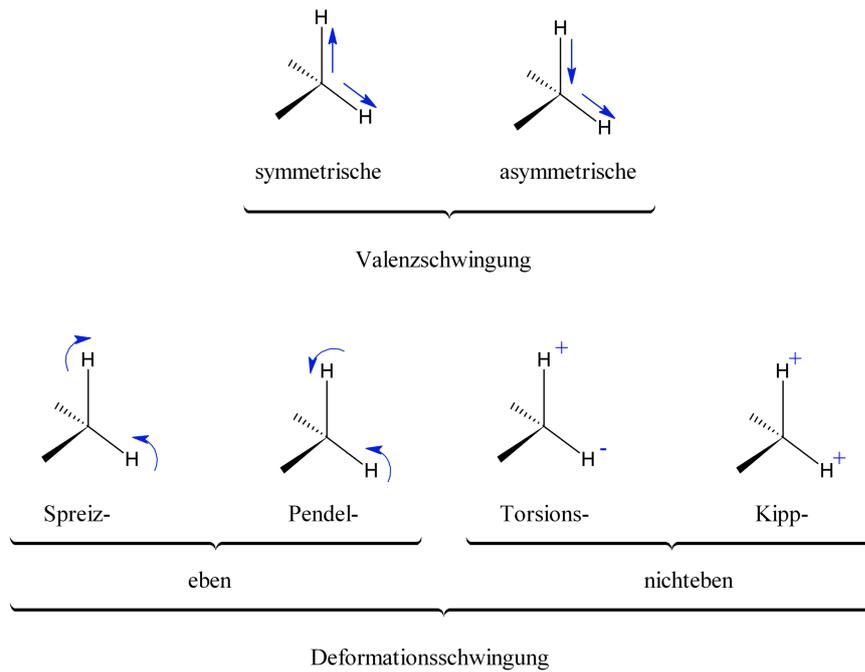


Abb. B.8.: Valenz- und Deformationsschwingungen

B.3. Elementaranalyse^[71]

Bei der Elementaranalyse (CHNS-Analyse) wird die Probe auf den Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel untersucht, in dem die zu untersuchende Substanz bei etwa 1000°C im Sauerstoffstrom verbrannt wird. Anschließend erfolgt eine gaschromatographische Trennung der Verbrennungsprodukte, die dann detektiert werden.

C. Anhang Daten

C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen

Tab. C.1.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **1**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
O101	2085(2)	5530(2)	9123(2)	33(1)
O102	3266(3)	6428(2)	11143(2)	37(1)
O103	4492(2)	7979(2)	10340(2)	36(1)
O104	1859(3)	8018(2)	8157(2)	38(1)
C101	1732(4)	4659(3)	9692(3)	41(1)
C102	3033(4)	4878(4)	10906(3)	42(1)
C103	4842(4)	6878(4)	11852(3)	50(1)
C104	5470(3)	6983(4)	11243(3)	47(1)
C105	4629(4)	7926(4)	9490(4)	49(1)
C106	3250(5)	8673(4)	8495(4)	51(1)
C107	1467(4)	6673(4)	7545(3)	45(1)
C108	900(4)	5618(4)	7940(3)	41(1)
Li1	2226(5)	7714(5)	9677(4)	28(1)
Pd1	0	10000	10000	20(1)
Cl1	2257(1)	10245(1)	10273(1)	34(1)
Cl2	-479(1)	7834(1)	9069(1)	30(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.2.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **1**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O101	35(1)	33(1)	34(1)	-7(1)	23(1)	-7(1)
O102	43(1)	40(1)	32(1)	4(1)	25(1)	7(1)
O103	29(1)	35(1)	47(2)	-8(1)	26(1)	-3(1)
O104	51(1)	36(1)	32(1)	-2(1)	29(1)	5(1)
C101	50(2)	24(2)	61(3)	2(1)	41(2)	-1(1)
C102	57(2)	31(2)	56(2)	15(2)	45(2)	12(2)
C103	46(2)	56(2)	25(2)	-1(2)	12(2)	10(2)
C104	22(2)	50(2)	45(3)	-4(2)	10(2)	2(1)
C105	51(2)	45(2)	80(3)	-14(2)	55(2)	-11(2)
C106	87(3)	42(2)	65(3)	-2(2)	67(3)	-8(2)
C107	51(2)	47(2)	28(2)	-7(2)	22(2)	6(2)
C108	34(2)	44(2)	33(2)	-19(2)	15(2)	-5(1)
Li1	29(3)	25(2)	33(4)	-2(2)	21(3)	0(2)
Pd1	19(1)	21(1)	22(1)	1(1)	14(1)	1(1)
Cl1	28(1)	34(1)	50(1)	-11(1)	29(1)	-6(1)
Cl2	29(1)	27(1)	40(1)	-8(1)	23(1)	-3(1)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.3.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **2**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Pd1	10000	5000	5000	41(1)
Cl2	10383(1)	3474(1)	6111(1)	57(1)
Cl1	7502(1)	4598(2)	4152(1)	103(1)
Na1	7533(2)	2247(2)	5178(1)	55(1)
O101	8649(4)	190(4)	6245(3)	86(1)
O104	5325(4)	1101(5)	3740(3)	98(1)
O102	7691(6)	2618(5)	6573(3)	115(2)
O103	5126(5)	2983(5)	4785(5)	114(2)
O105	8064(6)	77(4)	4607(4)	105(2)
C109	8854(12)	-1043(7)	5243(10)	156(5)
C107	5869(13)	693(18)	3246(5)	185(7)
C110	9678(8)	-427(9)	6156(8)	134(4)
C101	9315(10)	687(11)	7139(5)	140(4)
C105	3869(6)	2385(8)	3954(9)	168(5)
C108	6942(13)	-388(15)	3739(8)	175(6)
C106	4241(8)	2132(10)	3342(5)	153(5)
C104	5080(15)	2800(12)	5553(12)	206(8)
C102	8124(14)	1383(9)	7112(6)	158(5)
C103	6326(16)	3457(11)	6287(10)	196(8)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **2**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pd1	41(1)	38(1)	45(1)	-3(1)	27(1)	-5(1)
Cl2	59(1)	57(1)	53(1)	4(1)	33(1)	-9(1)
Cl1	45(1)	123(1)	99(1)	51(1)	23(1)	-13(1)
Na1	53(1)	56(1)	58(1)	-1(1)	35(1)	-6(1)
O101	72(2)	83(2)	92(3)	17(2)	46(2)	-8(2)

Tab. C.4: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O104	84(2)	116(3)	64(2)	5(2)	32(2)	-33(2)
O102	181(5)	105(3)	118(3)	-40(3)	122(4)	-54(3)
O103	92(3)	76(2)	206(5)	10(3)	107(3)	4(2)
O105	135(4)	82(3)	160(5)	-52(3)	123(4)	-45(2)
C109	195(9)	55(3)	348(16)	-28(6)	232(11)	-20(4)
C107	185(10)	317(18)	69(4)	-84(7)	87(6)	-172(11)
C110	91(4)	85(4)	235(11)	81(6)	105(6)	37(4)
C101	146(7)	146(7)	64(3)	30(4)	33(4)	-58(6)
C105	54(3)	81(4)	301(14)	38(6)	76(5)	0(3)
C108	188(10)	243(13)	186(11)	-159(11)	161(10)	-145(10)
C106	72(4)	148(7)	112(5)	56(5)	-7(4)	-47(4)
C104	250(13)	111(7)	450(20)	-65(11)	313(17)	-43(8)
C102	281(12)	135(7)	109(5)	-62(5)	147(8)	-131(8)
C103	313(17)	128(7)	328(17)	-90(8)	289(16)	-69(8)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.5.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **3**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Pd1	0	0	0	42(1)
K1	-2196(1)	-2329(1)	-2070(1)	61(1)
Cl1	-2148(1)	112(1)	-549(1)	58(1)
Cl2	-206(1)	2128(1)	513(1)	64(1)
O101	-4974(2)	-3371(2)	-1458(2)	51(1)
C117	-5971(4)	-7248(4)	-1057(3)	69(1)
O106	-3049(2)	-5076(2)	-1577(2)	52(1)
O103	-2373(2)	-727(2)	-4035(2)	57(1)
O104	-391(2)	-2340(2)	-4082(2)	58(1)
O105	-623(2)	-4527(2)	-2755(2)	59(1)
O102	-4582(2)	-1077(2)	-2570(2)	57(1)
C108	-174(4)	-1268(4)	-6904(3)	86(1)
N1	4020(3)	3654(3)	4931(2)	62(1)
C120	-5369(3)	-4639(3)	-1320(2)	48(1)
C105	-1685(3)	-856(3)	-5014(2)	56(1)
C115	-4331(3)	-5561(3)	-1391(2)	49(1)
C119	-6688(3)	-5048(3)	-1120(2)	58(1)
C110	-611(3)	-1730(3)	-5037(3)	58(1)
O1	6036(3)	2709(3)	4614(3)	117(1)
C109	131(4)	-1927(4)	-5991(3)	73(1)
C104	-3494(3)	132(3)	-4012(3)	65(1)
C116	-4644(3)	-6851(3)	-1260(2)	61(1)
C113	-677(3)	-5301(3)	-1799(3)	63(1)
C118	-6987(4)	-6345(4)	-986(3)	68(1)
C112	640(3)	-3917(3)	-3021(3)	64(1)
C107	-1214(4)	-412(4)	-6884(3)	83(1)
C103	-4107(3)	171(3)	-2900(3)	61(1)
C101	-6026(3)	-2424(3)	-1451(3)	56(1)
C102	-5392(3)	-1130(3)	-1594(3)	57(1)

Tab. C.5: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C111	640(3)	-3297(3)	-4104(3)	63(1)
C114	-1990(3)	-6007(3)	-1669(3)	59(1)
C1	5056(4)	3257(4)	4305(4)	80(1)
C106	-1982(4)	-193(3)	-5932(3)	69(1)
C2	3879(5)	3420(5)	6060(3)	100(1)
C3	2950(4)	4366(4)	4442(4)	98(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.6.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **3**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pd1	38(1)	50(1)	37(1)	-4(1)	-3(1)	-2(1)
K1	53(1)	61(1)	71(1)	-15(1)	-13(1)	12(1)
Cl1	43(1)	67(1)	67(1)	-16(1)	-12(1)	3(1)
Cl2	59(1)	59(1)	78(1)	-16(1)	-16(1)	3(1)
O101	44(1)	51(1)	57(1)	-6(1)	-3(1)	7(1)
C117	85(2)	62(2)	60(2)	1(2)	-9(2)	-16(2)
O106	50(1)	49(1)	58(1)	-6(1)	-3(1)	8(1)
O103	57(1)	60(1)	54(1)	-1(1)	-2(1)	10(1)
O104	51(1)	62(1)	60(1)	-7(1)	3(1)	8(1)
O105	45(1)	67(1)	64(1)	1(1)	-10(1)	9(1)
O102	60(1)	50(1)	58(1)	-8(1)	5(1)	9(1)
C108	99(3)	89(3)	64(2)	-2(2)	24(2)	-11(2)
N1	60(2)	60(2)	66(2)	-10(1)	-7(1)	2(1)
C120	52(2)	54(2)	39(1)	-5(1)	-5(1)	-1(1)
C105	56(2)	55(2)	55(2)	-4(1)	1(1)	-8(1)
C115	54(2)	55(2)	39(1)	-5(1)	-5(1)	1(1)
C119	51(2)	74(2)	49(2)	-2(1)	-5(1)	-3(1)
C110	57(2)	54(2)	60(2)	-6(1)	4(1)	-8(1)
O1	79(2)	97(2)	174(4)	2(2)	-10(2)	31(2)

Tab. C.6: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C109	73(2)	74(2)	69(2)	-6(2)	16(2)	0(2)
C104	66(2)	61(2)	67(2)	6(2)	-6(2)	15(2)
C116	79(2)	54(2)	51(2)	-4(1)	-7(2)	1(2)
C113	57(2)	69(2)	64(2)	-3(2)	-12(1)	19(1)
C118	66(2)	83(3)	55(2)	0(2)	-5(1)	-19(2)
C112	41(1)	78(2)	73(2)	-11(2)	-7(1)	10(1)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.7.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **4**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
O104	2359(5)	4966(5)	3525(3)	59(1)
O201	281(4)	878(4)	1637(3)	49(1)
O102	1914(5)	3194(5)	480(4)	60(1)
O202	-1112(5)	2630(4)	1167(3)	56(1)
O103	1148(5)	5341(5)	1666(3)	58(1)
O203	-750(5)	3917(5)	3312(3)	61(1)
O204	664(5)	2194(4)	3764(3)	58(1)
O101	3107(5)	2837(5)	2316(4)	61(1)
C201	-1070(7)	355(7)	1210(5)	57(2)
C101	3496(7)	2360(7)	1248(5)	61(2)
C106	2771(7)	6224(6)	3200(5)	57(2)
C208	606(7)	231(7)	2467(5)	54(2)
C205	-1203(9)	3147(8)	4118(6)	72(2)
C105	1591(7)	6405(6)	2597(6)	59(2)
C107	3462(8)	4539(8)	3885(5)	67(2)
C103	1630(8)	4204(8)	-27(5)	66(2)
C203	-2268(7)	2831(7)	1733(6)	61(2)
C108	4133(7)	3911(8)	2950(6)	67(2)
C104	1920(8)	5536(7)	748(5)	64(2)
C102	3291(7)	3220(8)	480(6)	63(2)
C202	-1328(7)	1310(7)	531(5)	57(2)
C207	129(8)	768(7)	3542(5)	59(2)
C206	11(9)	2861(8)	4585(5)	67(2)
C204	-1792(7)	4046(7)	2612(6)	65(2)
Li1	982(11)	3217(12)	2252(8)	56(3)
I1	2997(1)	2500(1)	6901(1)	58(1)
I2	5107(1)	813(1)	8387(1)	56(1)
I3	4022(1)	760(1)	4314(1)	64(1)
Pd1	4476(1)	830(1)	6372(1)	44(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.8.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **4**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O104	56(3)	49(2)	65(2)	17(2)	1(2)	1(2)
O201	44(2)	54(2)	51(2)	15(2)	-8(2)	14(2)
O102	46(3)	61(3)	77(3)	16(2)	0(2)	21(2)
O202	51(3)	54(3)	66(2)	12(2)	8(2)	20(2)
O103	52(3)	68(3)	57(2)	16(2)	8(2)	17(2)
O203	55(3)	66(3)	63(2)	20(2)	11(2)	16(2)
O204	65(3)	49(3)	56(2)	7(2)	6(2)	10(2)
O101	48(3)	61(3)	69(3)	14(2)	-3(2)	8(2)
C201	51(4)	47(3)	69(4)	0(3)	-9(3)	14(3)
C101	54(4)	58(4)	73(4)	4(3)	0(3)	28(3)
C106	59(4)	43(3)	65(4)	11(3)	4(3)	4(3)
C208	53(4)	46(3)	64(3)	14(3)	-4(3)	13(3)
C205	82(6)	72(5)	67(4)	15(4)	34(4)	27(5)
C105	60(4)	43(3)	77(4)	13(3)	15(3)	18(3)
C107	62(4)	72(5)	61(4)	16(3)	-22(3)	5(4)
C103	78(5)	86(5)	48(3)	24(3)	1(3)	38(4)
C203	42(3)	66(4)	78(4)	17(3)	9(3)	18(3)
C108	44(4)	66(4)	87(5)	22(4)	-20(3)	7(3)
C104	74(5)	66(4)	66(4)	32(3)	20(3)	32(4)
C102	55(4)	76(5)	67(4)	15(3)	11(3)	32(4)
C202	54(4)	61(4)	54(3)	-1(3)	-17(3)	21(3)
C207	76(5)	49(4)	56(3)	21(3)	6(3)	13(4)
C206	96(6)	64(4)	41(3)	8(3)	12(3)	21(4)
C204	57(4)	58(4)	91(5)	18(4)	24(4)	29(4)
Li1	46(6)	58(6)	62(6)	11(5)	-3(5)	12(5)
I1	55(1)	51(1)	78(1)	15(1)	11(1)	26(1)
I2	56(1)	62(1)	56(1)	17(1)	1(1)	20(1)
I3	79(1)	71(1)	57(1)	5(1)	-13(1)	50(1)
Pd1	43(1)	39(1)	54(1)	8(1)	-4(1)	16(1)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.9.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **5**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Pd1	8685(1)	10022(1)	8458(1)	55(1)
I1	10971(1)	10328(1)	9484(1)	64(1)
I2	8544(1)	10382(1)	6473(1)	71(1)
I3	6406(1)	9707(1)	7590(1)	71(1)
Na1	3959(2)	2500	6019(2)	62(1)
Na2	7651(3)	2500	1949(3)	81(1)
C101	2542(4)	1209(2)	5816(5)	74(1)
C102	3480(4)	1031(2)	5441(5)	78(1)
C103	5382(4)	1369(3)	5588(5)	79(1)
C104	6248(4)	1920(2)	6058(5)	75(1)
C105	-160(4)	2173(2)	6399(5)	80(2)
C106	626(4)	1833(2)	6101(4)	69(1)
C107	1401(4)	2162(2)	5789(4)	58(1)
C201	9394(6)	1225(2)	2647(6)	99(2)
C202	8600(7)	1054(3)	3172(6)	117(2)
C203	6806(7)	1388(5)	3282(6)	136(3)
C204	5937(8)	1941(4)	2876(8)	136(3)
C205	12144(6)	2176(3)	2113(6)	120(3)
C206	11284(5)	1839(3)	2295(5)	94(2)
C207	10418(4)	2166(2)	2475(4)	66(1)
C301	6536(5)	1241(2)	-493(4)	73(1)
C302	5579(5)	1038(2)	-178(5)	84(2)
C303	3686(6)	1380(4)	-295(6)	113(2)
C304	2853(6)	1934(4)	-692(6)	116(2)
C305	9297(5)	2173(3)	-979(5)	92(2)
C306	8519(4)	1836(3)	-666(4)	77(1)
C307	7743(4)	2165(2)	-361(4)	55(1)
O1	4504(5)	2500	7900(4)	75(1)
O101	2215(3)	1872(1)	5480(3)	62(1)

C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen

Tab. C.9: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
O102	4501(3)	1439(1)	6004(3)	66(1)
O103	5592(4)	2500	5571(4)	62(1)
O201	9523(3)	1896(2)	2686(3)	82(1)
O202	7507(4)	1420(2)	2664(3)	102(1)
O(03)	6593(7)	2500	3144(7)	137(3)
O301	6973(3)	1866(1)	3(3)	61(1)
O302	4581(3)	1456(2)	-688(3)	85(1)
O303	3507(5)	2500	-144(5)	94(2)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.10.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **5**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pd1	51(1)	47(1)	67(1)	-2(1)	29(1)	-2(1)
I1	54(1)	67(1)	74(1)	3(1)	31(1)	-8(1)
I2	74(1)	66(1)	76(1)	9(1)	38(1)	1(1)
I3	56(1)	76(1)	78(1)	-5(1)	29(1)	-11(1)
Na1	59(1)	61(1)	76(2)	0	39(1)	0
Na2	93(2)	82(2)	94(2)	0	65(2)	0
C101	72(3)	62(3)	98(4)	-8(3)	48(3)	-7(2)
C102	73(3)	66(3)	99(4)	-16(3)	43(3)	-6(3)
C103	75(3)	76(3)	105(4)	0(3)	58(3)	12(3)
C104	58(3)	80(3)	88(3)	11(3)	33(3)	13(2)
C105	56(3)	102(4)	92(4)	0(3)	42(3)	-7(2)
C106	55(3)	80(3)	75(3)	-6(2)	32(2)	-11(2)
C107	46(2)	72(3)	56(2)	-6(2)	23(2)	-4(2)
C201	106(4)	58(3)	121(5)	12(3)	41(4)	2(3)
C202	117(5)	90(4)	118(5)	30(4)	31(4)	-23(4)
C203	110(5)	199(8)	98(5)	48(5)	47(4)	-41(6)
C204	116(6)	186(9)	135(7)	-28(6)	81(6)	-53(6)

C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen

Tab. C.10: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C205	73(4)	172(7)	128(5)	-15(4)	57(4)	10(4)
C206	78(4)	96(4)	109(5)	-5(3)	43(3)	14(3)
C207	56(3)	70(3)	74(3)	1(2)	30(2)	3(2)
C301	85(3)	48(2)	91(3)	-7(2)	43(3)	-1(2)
C302	102(4)	60(3)	92(4)	3(3)	45(3)	-24(3)
C303	92(4)	148(6)	109(5)	7(4)	55(4)	-53(5)
C304	66(4)	177(7)	113(5)	0(5)	48(4)	-22(5)
C305	64(3)	135(5)	94(4)	2(3)	50(3)	14(3)
C306	69(3)	84(3)	87(4)	7(3)	43(3)	21(3)
C307	46(2)	63(2)	61(2)	4(2)	28(2)	4(2)
O1	93(4)	72(3)	64(3)	0	39(3)	0
O101	58(2)	65(2)	69(2)	-7(2)	35(2)	-3(1)
O102	62(2)	67(2)	76(2)	-7(2)	38(2)	0(2)
O103	53(2)	75(3)	64(2)	0	30(2)	0
O201	87(2)	54(2)	115(3)	3(2)	53(2)	-3(2)
O202	98(3)	124(3)	81(2)	18(2)	39(2)	-24(3)
O203	111(5)	186(8)	139(6)	0	80(5)	0
O301	68(2)	51(2)	75(2)	1(1)	42(2)	-1(1)
O302	74(2)	98(3)	93(2)	21(2)	47(2)	-11(2)
O303	69(3)	137(5)	80(3)	0	38(3)	0

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.11.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **6**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I1	4755(1)	9322(1)	8376(1)	37(1)
I4	969(1)	5715(1)	7405(1)	37(1)
I5	1195(1)	7132(1)	6739(1)	39(1)
I2	742(1)	4869(1)	6140(1)	49(1)
I7	972(1)	8025(1)	7971(1)	49(1)
I6	1296(1)	6542(1)	8677(1)	49(1)
Pd1	1110(1)	5992(1)	6421(1)	33(1)
Pd2	1128(1)	6866(1)	7719(1)	33(1)
I3	1480(1)	6331(1)	5479(1)	53(1)
K1	4463(1)	9315(1)	9758(1)	45(1)
K3	5737(1)	7981(1)	7822(1)	36(1)
K2	4052(1)	10666(1)	7668(1)	46(1)
O202	5544(3)	11226(2)	8078(2)	35(1)
O104	3694(3)	8157(2)	9608(2)	31(1)
O203	5640(3)	10567(2)	7130(2)	37(1)
O105	2626(3)	9229(2)	9631(2)	32(1)
O102	6341(3)	9384(2)	9785(2)	37(1)
O303	5702(3)	8529(2)	6859(2)	35(1)
O306	5918(3)	7306(2)	8716(2)	31(1)
O304	4250(3)	7995(2)	7176(2)	32(1)
O301	7241(3)	8019(2)	8459(2)	34(1)
O206	2500(3)	10589(2)	8261(2)	36(1)
O201	3829(3)	11228(2)	8612(2)	35(1)
O103	5371(3)	8261(2)	9832(2)	37(1)
O305	4294(3)	7304(2)	8094(2)	31(1)
O205	2640(3)	9897(2)	7330(2)	37(1)
O302	7179(3)	8716(2)	7526(2)	35(1)
O204	4239(3)	10036(2)	6744(2)	45(1)

Tab. C.11: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
O101	5270(3)	10468(2)	9789(2)	41(1)
O20	6575(4)	6857(2)	7529(2)	58(2)
C316	6932(5)	6501(3)	9026(2)	37(2)
C220	3000(4)	11406(3)	8785(2)	33(2)
C312	3521(4)	7650(3)	7951(2)	31(1)
O106	3529(3)	10377(2)	9804(2)	40(1)
C313	4338(4)	7229(3)	8644(2)	33(2)
C311	3464(4)	7666(3)	7365(2)	32(1)
C112	2483(4)	8739(3)	9267(3)	34(2)
C213	2203(5)	9677(3)	7782(3)	40(2)
C114	2562(5)	10300(3)	9810(3)	36(2)
C310	4348(4)	8035(3)	6645(2)	31(1)
C301	7958(4)	8419(3)	8297(3)	34(2)
C115	3881(5)	10870(3)	10069(2)	40(2)
C201	4599(4)	11583(3)	8768(3)	42(2)
O10	4432(4)	9686(3)	10772(2)	63(3)
C120	4817(5)	10928(3)	10051(2)	39(2)
C217	1278(5)	11649(3)	9129(3)	49(2)
C109	3636(4)	7105(3)	9944(2)	36(2)
C306	5287(5)	8384(3)	5951(3)	44(2)
C202	5432(4)	11231(3)	8628(3)	41(2)
C302	7548(5)	8949(3)	7999(3)	38(2)
C314	5175(4)	6890(3)	8785(2)	31(1)
C317	7828(5)	6312(3)	9103(3)	46(2)
C215	2277(4)	11051(3)	8600(2)	33(2)
C106	5414(5)	7245(3)	10234(3)	44(2)
C105	4979(4)	7716(3)	9976(2)	34(2)
C204	6419(4)	10870(3)	7355(3)	39(2)
C212	3031(5)	9410(3)	7044(3)	45(2)
C216	1421(5)	11179(3)	8772(2)	40(2)

Tab. C.11: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C320	7478(4)	7466(3)	8691(2)	31(1)
C110	4079(4)	7653(2)	9849(2)	32(2)
C210	4925(5)	10160(3)	6399(3)	41(2)
C219	2844(5)	11882(3)	9130(3)	42(2)
C315	6765(4)	7072(3)	8815(2)	28(1)
C214	1789(4)	10208(3)	8080(3)	41(2)
C203	6314(5)	10869(3)	7932(3)	42(2)
C111	2750(4)	8137(3)	9516(3)	34(2)
C211	3513(5)	9664(3)	6571(3)	44(2)
C209	4901(6)	10020(3)	5880(3)	52(2)
C108	4095(5)	6621(3)	10192(3)	43(2)
C303	6809(4)	9190(3)	7203(3)	37(2)
C319	8353(4)	7282(3)	8786(2)	35(2)
C107	4965(5)	6694(3)	10343(3)	44(2)
C307	4662(5)	8169(3)	5596(3)	51(2)
C208	5642(7)	10141(4)	5570(3)	63(2)
C305	5130(4)	8332(3)	6473(2)	33(2)
C116	3382(6)	11305(3)	10328(3)	53(2)
C318	8522(5)	6705(3)	8991(3)	42(2)
C308	3899(5)	7895(3)	5764(3)	48(2)
C113	2344(5)	9808(3)	9430(3)	39(2)
C205	5684(5)	10446(3)	6607(3)	41(2)
C119	5236(6)	11418(3)	10286(3)	53(2)
C304	6465(4)	8899(3)	6715(2)	37(2)
C117	3801(7)	11794(4)	10568(3)	71(3)
C218	1980(5)	12007(3)	9295(3)	47(2)
C102	6566(5)	9936(3)	9505(3)	44(2)
N10	5119(5)	10337(3)	11357(3)	66(2)
C118	4723(7)	11857(3)	10540(3)	68(3)
C206	6411(5)	10573(3)	6286(3)	49(2)

Tab. C.11: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C101	6239(5)	10481(3)	9795(3)	44(2)
C309	3723(5)	7827(3)	6292(2)	41(2)
C103	6600(5)	8849(3)	9506(3)	40(2)
C207	6378(7)	10416(3)	5764(3)	62(2)
C13	5080(8)	9920(5)	10959(5)	83(3)
C12	4349(9)	10521(7)	11584(5)	169(7)
C104	6335(4)	8288(3)	9821(3)	34(2)
C11	5984(8)	10560(5)	11467(5)	142(6)
N20	8052(5)	7061(6)	7371(4)	110(4)
C21	8790(9)	6738(4)	7571(4)	93(3)
C23	7240(10)	6897(15)	7502(11)	410(30)
C22	8191(19)	7501(7)	7059(6)	330(20)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.12.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **6**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I1	36(1)	32(1)	43(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
I4	45(1)	31(1)	36(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
I5	45(1)	35(1)	36(1)	3(1)	-3(1)	-7(1)
I2	60(1)	36(1)	51(1)	-11(1)	-12(1)	14(1)
I7	47(1)	34(1)	65(1)	-12(1)	-2(1)	-3(1)
I6	60(1)	55(1)	33(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
Pd1	32(1)	35(1)	33(1)	-2(1)	-4(1)	7(1)
Pd2	34(1)	32(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	-4(1)
I3	66(1)	57(1)	36(1)	4(1)	4(1)	24(1)
K1	31(1)	31(1)	74(1)	-6(1)	4(1)	-1(1)
K3	31(1)	38(1)	40(1)	6(1)	-2(1)	-5(1)
K2	40(1)	48(1)	50(1)	-13(1)	9(1)	-12(1)
O202	34(3)	33(2)	37(3)	2(2)	5(2)	2(2)

Tab. C.12: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O104	22(2)	31(2)	40(2)	2(2)	1(2)	0(2)
O203	32(2)	32(2)	46(3)	-3(2)	6(2)	0(2)
O105	35(3)	29(2)	32(2)	2(2)	2(2)	4(2)
O102	33(3)	33(2)	43(3)	-1(2)	6(2)	-3(2)
O303	34(3)	36(2)	35(2)	5(2)	2(2)	-16(2)
O306	26(2)	28(2)	40(2)	5(2)	1(2)	-4(2)
O304	29(2)	34(2)	32(2)	0(2)	6(2)	-3(2)
O301	31(2)	28(2)	43(3)	0(2)	-1(2)	0(2)
O206	31(2)	31(2)	46(3)	-6(2)	-3(2)	-5(2)
O201	27(2)	34(2)	43(3)	1(2)	6(2)	-5(2)
O103	24(3)	35(2)	54(3)	2(2)	0(2)	-3(2)
O305	33(2)	31(2)	28(2)	2(2)	3(2)	0(2)
O205	41(3)	25(2)	44(3)	-2(2)	3(2)	-3(2)
O302	36(3)	30(2)	38(3)	0(2)	-4(2)	2(2)
O204	45(3)	43(3)	46(3)	-8(2)	1(2)	-4(2)
O101	35(3)	39(2)	50(3)	-8(2)	1(2)	-3(2)
O20	39(3)	61(3)	75(4)	-32(3)	-14(3)	10(3)
C316	45(4)	30(3)	35(4)	7(3)	5(3)	6(3)
C220	38(4)	31(3)	29(4)	6(3)	6(3)	6(3)
C312	14(3)	45(4)	35(3)	7(3)	1(3)	2(3)
O106	42(3)	34(2)	45(3)	-11(2)	1(2)	5(2)
C313	30(4)	33(3)	36(4)	3(3)	2(3)	-4(3)
C311	26(3)	34(3)	36(4)	2(3)	2(3)	-4(3)
C112	27(4)	33(3)	41(4)	1(3)	2(3)	3(3)
C213	39(4)	33(4)	50(5)	5(3)	-10(4)	-4(3)
C114	34(4)	31(3)	43(4)	-1(3)	0(3)	3(3)
C310	37(4)	29(3)	25(3)	2(3)	2(3)	4(3)
C301	31(4)	32(3)	40(4)	0(3)	-5(3)	-11(3)
C115	55(5)	29(3)	35(4)	-8(3)	-5(4)	4(3)
C201	36(4)	31(3)	58(5)	-5(3)	4(4)	-9(3)

C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen

Tab. C.12: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O10	58(5)	62(4)	69(5)	8(3)	-7(3)	-20(3)
C120	53(5)	29(3)	34(4)	-2(3)	2(4)	-1(3)
C217	48(5)	57(4)	40(4)	12(4)	11(4)	15(4)
C109	33(4)	30(3)	44(4)	4(3)	6(3)	-1(3)
C306	39(4)	50(4)	43(4)	9(3)	5(4)	1(4)
C202	42(4)	34(4)	45(4)	6(3)	-3(3)	-4(3)
C302	39(4)	28(3)	46(4)	-4(3)	1(3)	-12(3)
C314	35(4)	29(3)	31(3)	1(3)	-7(3)	-5(3)
C317	55(5)	40(4)	41(4)	5(3)	-5(4)	11(4)
C215	27(4)	38(4)	34(4)	7(3)	1(3)	-2(3)
C106	42(5)	37(4)	55(4)	-2(3)	-8(4)	6(3)
C105	36(4)	27(3)	39(4)	-6(3)	2(3)	1(3)
C204	26(4)	35(3)	56(4)	0(3)	8(3)	-2(3)
C212	42(4)	30(4)	61(5)	0(3)	-4(4)	3(3)
C216	35(4)	43(4)	41(4)	12(3)	-3(3)	7(3)
C320	37(4)	25(3)	30(4)	-8(3)	1(3)	-1(3)
C110	39(4)	26(3)	33(4)	-1(3)	3(3)	-2(3)
C210	55(5)	22(3)	46(4)	1(3)	7(4)	11(3)
C219	51(5)	46(4)	31(4)	-2(3)	4(3)	-1(4)
C315	24(3)	32(3)	29(3)	-1(3)	-2(3)	-1(3)
C214	34(4)	51(4)	37(4)	4(3)	-4(3)	-7(3)
C203	39(4)	31(3)	56(4)	-2(3)	5(4)	8(3)
C111	26(4)	30(3)	47(4)	-3(3)	5(3)	-4(3)
C211	39(4)	43(4)	50(4)	-6(3)	-6(4)	8(3)
C209	64(6)	47(4)	45(5)	2(4)	8(4)	-2(4)
C108	41(5)	33(3)	54(4)	3(3)	8(4)	-2(3)
C303	33(4)	27(3)	49(4)	4(3)	0(3)	-7(3)
C319	32(4)	41(4)	32(4)	-7(3)	-2(3)	0(3)
C107	39(5)	38(4)	53(5)	11(3)	2(4)	3(3)
C307	56(5)	73(5)	26(4)	3(4)	-1(4)	3(4)

Tab. C.12: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C208	101(8)	52(5)	37(4)	6(4)	10(5)	11(5)
C305	34(4)	31(3)	33(4)	4(3)	1(3)	-1(3)
C116	66(5)	42(4)	53(5)	-10(4)	-8(4)	15(4)
C318	36(4)	51(4)	40(4)	2(3)	-4(3)	4(3)
C308	48(5)	62(4)	35(4)	4(3)	-2(4)	-9(4)
C113	36(4)	40(4)	42(4)	8(3)	1(3)	5(3)
C205	52(5)	26(3)	43(4)	4(3)	2(4)	12(3)
C119	69(6)	36(4)	55(5)	-12(4)	-2(4)	-5(4)
C304	37(4)	31(3)	42(4)	7(3)	3(3)	-2(3)
C117	96(8)	52(5)	65(6)	-33(4)	-8(6)	11(5)
C218	52(5)	43(4)	46(4)	2(3)	10(4)	10(4)
C102	37(4)	50(4)	44(4)	6(3)	2(3)	-9(3)
N10	67(5)	64(4)	68(5)	5(4)	-12(4)	-4(4)
C118	84(7)	44(5)	76(6)	-22(4)	-12(6)	-15(5)
C206	58(5)	30(3)	58(5)	11(3)	15(4)	0(3)
C101	41(5)	39(4)	52(4)	0(3)	-4(4)	-13(3)
C309	41(4)	43(4)	38(4)	3(3)	1(3)	0(3)
C103	35(4)	46(4)	37(4)	-7(3)	4(3)	-2(3)
C207	82(7)	50(5)	54(5)	5(4)	24(5)	7(5)
C13	89(8)	62(6)	98(8)	47(6)	12(7)	7(6)
C12	137(12)	217(16)	153(13)	79(12)	69(11)	89(12)
C104	18(4)	44(4)	41(4)	-5(3)	-1(3)	3(3)
C11	125(11)	141(10)	162(12)	90(9)	-87(9)	-45(9)
N20	30(4)	187(11)	114(8)	-129(8)	-13(5)	24(5)
C21	132(10)	78(6)	70(6)	-24(5)	6(7)	13(7)
C23	62(9)	670(50)	500(40)	-560(40)	82(15)	-103(17)
C22	780(60)	130(12)	83(10)	-64(9)	-130(20)	260(20)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.13.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von 7.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Pd01	3900(1)	4374(1)	250(1)	34(1)
I1	6090(1)	3666(1)	-227(1)	39(1)
I2	4047(1)	2333(1)	316(1)	49(1)
I3	1676(1)	5286(1)	571(1)	48(1)
Rb1	8684(1)	1567(1)	5769(1)	36(1)
S1	8615(1)	-1503(1)	6309(1)	46(1)
O8	6159(2)	1652(3)	6165(2)	39(1)
O101	6606(2)	2634(3)	4001(2)	39(1)
O1	10532(3)	973(3)	4203(3)	47(1)
O107	7620(3)	640(3)	8110(2)	43(1)
O106	9993(3)	-212(3)	8054(3)	48(1)
O102	7726(3)	4052(3)	3658(3)	51(1)
O105	11253(3)	943(3)	6528(3)	49(1)
O104	9616(3)	3085(3)	6558(4)	74(1)
C119	5511(3)	1728(4)	5403(3)	36(1)
C124	5724(4)	2292(4)	4244(4)	38(1)
C123	5055(4)	2481(4)	3408(4)	46(1)
C122	4196(4)	2084(4)	3729(4)	48(1)
C101	6556(4)	3608(4)	2852(4)	45(1)
C121	4017(4)	1493(4)	4881(4)	49(1)
C118	5791(4)	1306(4)	7322(3)	42(1)
C120	4667(4)	1316(4)	5720(4)	45(1)
C102	7610(5)	3812(5)	2767(4)	51(1)
C117	6405(4)	1539(4)	7952(4)	46(1)
C116	8253(4)	555(5)	8926(4)	50(1)
C115	9468(4)	-530(5)	9113(4)	48(1)
C113	11684(4)	-439(4)	7006(4)	51(1)
C114	11224(4)	-978(4)	8170(4)	48(1)

Tab. C.13: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C112	11539(4)	1340(4)	7164(4)	43(1)
C107	10661(5)	2518(5)	7151(4)	52(1)
C111	12605(4)	688(5)	7762(4)	52(1)
C109	11980(6)	2345(6)	8322(5)	67(2)
C110	12826(5)	1190(6)	8344(5)	63(1)
C108	10910(5)	2997(5)	7733(5)	61(1)
C103	6803(6)	5210(4)	3652(5)	69(2)
C106	8679(6)	4258(5)	6588(6)	84(2)
O103	7290(3)	4236(3)	5666(3)	60(1)
C1	9255(4)	-3035(4)	6312(4)	48(1)
C2	8771(5)	-2108(5)	7820(4)	60(1)
C105A	7488(9)	4403(10)	6525(9)	52(3)
C105B	7818(13)	4929(11)	5587(18)	100(6)
C104B	7274(9)	5338(8)	4466(9)	47(3)
C104A	6293(10)	4844(10)	4987(11)	61(4)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.14.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **7**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pd1	35(1)	32(1)	29(1)	-13(1)	2(1)	-13(1)
I1	34(1)	36(1)	44(1)	-21(1)	1(1)	-11(1)
I2	52(1)	45(1)	57(1)	-29(1)	16(1)	-27(1)
I3	40(1)	42(1)	50(1)	-17(1)	12(1)	-19(1)
Rb1	43(1)	30(1)	31(1)	-13(1)	3(1)	-15(1)
S1	43(1)	37(1)	61(1)	-25(1)	10(1)	-22(1)
O108	40(2)	48(2)	30(2)	-16(1)	7(1)	-25(1)
O101	39(2)	44(2)	29(2)	-13(1)	1(1)	-21(1)
O1	60(2)	40(2)	52(2)	-26(1)	21(2)	-34(2)
O107	44(2)	51(2)	35(2)	-24(1)	4(1)	-18(1)

Tab. C.14: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O106	44(2)	44(2)	39(2)	-14(1)	-6(1)	-13(1)
O102	60(2)	40(2)	45(2)	-11(1)	-7(2)	-24(2)
O105	65(2)	34(2)	43(2)	-19(1)	-2(2)	-18(2)
O104	73(3)	42(2)	101(3)	-42(2)	-30(2)	-3(2)
C119	35(2)	33(2)	34(2)	-15(2)	0(2)	-12(2)
C124	33(2)	35(2)	40(2)	-17(2)	3(2)	-12(2)
C123	45(3)	48(2)	38(2)	-21(2)	-2(2)	-15(2)
C122	44(3)	48(2)	54(3)	-27(2)	-3(2)	-20(2)
C101	52(3)	48(2)	28(2)	-10(2)	2(2)	-27(2)
C121	41(2)	52(3)	66(3)	-31(2)	4(2)	-26(2)
C118	42(2)	45(2)	31(2)	-16(2)	10(2)	-19(2)
C120	40(2)	40(2)	48(3)	-17(2)	4(2)	-20(2)
C102	66(3)	58(3)	26(2)	-11(2)	4(2)	-37(3)
C117	41(2)	50(2)	39(2)	-26(2)	9(2)	-14(2)
C116	55(3)	57(3)	43(3)	-31(2)	4(2)	-23(2)
C115	54(3)	53(3)	36(2)	-20(2)	-3(2)	-23(2)
C113	51(3)	35(2)	60(3)	-25(2)	0(2)	-12(2)
C114	45(3)	34(2)	52(3)	-15(2)	-10(2)	-12(2)
C112	52(3)	40(2)	36(2)	-15(2)	7(2)	-24(2)
C107	60(3)	50(3)	51(3)	-27(2)	6(2)	-27(2)
C111	49(3)	55(3)	48(3)	-20(2)	15(2)	-30(2)
C109	84(4)	85(4)	63(3)	-40(3)	11(3)	-57(4)
C110	63(3)	80(4)	58(3)	-28(3)	5(3)	-47(3)
C108	75(4)	61(3)	62(3)	-37(3)	8(3)	-36(3)
C103	87(4)	29(2)	66(4)	-11(2)	-28(3)	-10(2)
C106	95(5)	48(3)	102(5)	-47(3)	-37(4)	-3(3)
O103	66(2)	45(2)	71(2)	-37(2)	2(2)	-18(2)
C1	65(3)	43(2)	50(3)	-26(2)	16(2)	-33(2)
C2	81(4)	62(3)	64(3)	-42(3)	36(3)	-49(3)
C5A	60(7)	47(5)	46(6)	-34(5)	0(5)	-9(5)

Tab. C.14: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C5B	96(11)	40(6)	159(16)	-56(9)	-53(11)	2(6)
C4B	56(6)	27(4)	51(6)	-14(4)	-7(5)	-14(4)
C4A	48(7)	46(6)	88(9)	-40(6)	6(6)	-12(5)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.15.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **8**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
O102	-4522(4)	-1563(4)	-4973(3)	36(1)
O104	-816(4)	-2195(4)	-4143(3)	41(1)
O103	-2695(4)	-1054(5)	-5272(3)	44(1)
O105	-1924(4)	-4012(4)	-3923(3)	38(1)
O101	-3821(4)	-3641(4)	-4255(3)	40(1)
C113	-3886(6)	-5112(6)	-3239(5)	38(2)
C114	-3392(6)	-4508(5)	-3652(4)	34(1)
C105	-1869(7)	-1283(8)	-5547(5)	50(2)
C110	-1764(6)	-5565(6)	-2895(5)	41(2)
C102	-5138(6)	-2566(6)	-5327(5)	41(2)
C108	-829(6)	-4168(6)	-3805(5)	41(2)
C111	-2278(7)	-6186(7)	-2489(5)	47(2)
C106	-817(7)	-1329(7)	-4756(5)	49(2)
C104	-3746(6)	-1072(7)	-5973(4)	48(2)
C112	-3327(7)	-5962(6)	-2652(5)	45(2)
C103	-4541(7)	-779(7)	-5628(5)	44(2)
C101	-4945(5)	-3401(6)	-4601(5)	38(2)
C109	-2311(6)	-4722(6)	-3472(4)	36(2)
C107	-668(7)	-3330(6)	-4402(6)	50(2)
Bi1	-2421(1)	-1707(1)	-3573(1)	29(1)
I1	-673(1)	-2260(1)	-1930(1)	36(1)
I2	-3827(1)	-1467(1)	-2661(1)	35(1)
I3	-1925(1)	686(1)	-3383(1)	38(1)
I4	2267(1)	-2469(1)	-4840(1)	51(1)
I5	2839(1)	-4244(1)	-3684(1)	49(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.16.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **8**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O102	35(3)	38(3)	29(2)	2(2)	10(2)	8(2)
O104	49(3)	41(3)	43(3)	6(2)	29(2)	3(2)
O103	46(3)	59(3)	31(2)	2(2)	20(2)	12(3)
O105	38(3)	35(2)	43(3)	6(2)	19(2)	5(2)
O101	28(2)	35(2)	52(3)	7(2)	12(2)	7(2)
C113	36(4)	34(3)	45(4)	-9(3)	17(3)	-5(3)
C114	37(4)	23(3)	41(3)	-6(3)	15(3)	1(3)
C105	59(5)	65(5)	42(4)	8(4)	35(4)	11(4)
C110	41(4)	39(4)	42(4)	2(3)	15(3)	12(3)
C102	30(3)	45(4)	38(4)	-6(3)	5(3)	2(3)
C108	27(3)	45(4)	54(4)	4(3)	19(3)	14(3)
C111	58(5)	40(4)	42(4)	7(3)	20(4)	8(4)
C106	53(5)	54(5)	57(5)	12(4)	40(4)	5(4)
C104	52(5)	59(5)	30(3)	7(3)	17(3)	18(4)
C112	54(5)	37(4)	46(4)	-3(3)	24(4)	-1(4)
C103	50(4)	45(4)	35(3)	9(3)	17(3)	10(4)
C101	29(3)	31(3)	49(4)	-4(3)	13(3)	0(3)
C109	38(4)	31(3)	38(3)	-6(3)	16(3)	1(3)
C107	57(5)	41(4)	68(5)	0(4)	43(4)	10(4)
Bi1	30(1)	29(1)	28(1)	0(1)	12(1)	0(1)
I1	31(1)	41(1)	32(1)	5(1)	11(1)	-1(1)
I2	38(1)	38(1)	36(1)	-1(1)	20(1)	1(1)
I3	45(1)	31(1)	36(1)	3(1)	14(1)	-5(1)
I4	44(1)	62(1)	45(1)	10(1)	18(1)	11(1)
I5	46(1)	63(1)	42(1)	7(1)	22(1)	-1(1)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.17.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **9**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Zn1	0	2500	5828(1)	45(1)
I1	0	2500	8422(1)	80(1)
I2	-2115(1)	2500	-384(1)	102(1)
I3	-2500	2500	2500	73(1)
O1	-810(3)	2500	4596(7)	91(2)
O2	0	970(4)	5575(6)	102(2)
O101	0	421(3)	2241(5)	59(1)
O102	-1219(2)	476(3)	3669(3)	60(1)
C101	-581(2)	855(4)	1696(5)	63(1)
C102	-1157(2)	302(4)	2235(5)	67(1)
C103	-1758(2)	-68(5)	4239(6)	79(2)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.18.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **9**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn1	58(1)	36(1)	41(1)	0	0	0
I1	144(1)	56(1)	41(1)	0	0	0
I2	119(1)	83(1)	106(1)	0	7(1)	0
I3	60(1)	53(1)	106(1)	0	-14(1)	0
O1	76(4)	116(6)	81(4)	0	-25(3)	0
O2	215(8)	31(2)	59(3)	-1(2)	0	0
O101	71(3)	50(2)	58(2)	14(2)	0	0
O102	54(2)	66(2)	60(2)	7(2)	-6(1)	-5(2)
C101	83(3)	58(3)	47(2)	6(2)	-6(2)	12(2)
C102	69(3)	64(3)	68(3)	0(2)	-20(2)	2(2)
C103	48(2)	92(4)	98(4)	29(4)	-13(2)	-11(3)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.19.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **10Mn**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Mn1	0	2894(1)	2500	19(1)
O101	-775(4)	3326(4)	3357(4)	27(1)
O102	674(6)	4073(5)	3335(5)	35(2)
O103	1340(3)	2383(13)	3345(3)	18(3)
O104	-118(3)	1726(4)	3367(3)	26(1)
C104	1898(5)	3204(7)	3608(6)	40(2)
C107	-475(6)	1917(6)	4038(7)	34(2)
C101	-396(6)	3962(6)	4028(6)	39(2)
C102	112(7)	4561(6)	3658(7)	43(2)
C106	663(7)	1240(8)	3656(8)	35(3)
C105	1398(6)	1870(7)	4016(6)	40(2)
C103	1474(6)	3922(7)	3965(6)	46(2)
C108	-1127(5)	2620(20)	3677(5)	26(5)
O202	3114(5)	1198(5)	125(5)	47(2)
O201	3634(5)	3011(5)	514(5)	44(2)
C201	3937(6)	2275(6)	1056(8)	41(3)
C204	1658(17)	1298(12)	-872(18)	51(6)
C202	3268(14)	1589(11)	953(12)	31(4)
C203	2318(9)	787(6)	-230(6)	47(3)
I2	-2751(1)	5274(1)	2456(1)	38(1)
I3	-4088(1)	4218(1)	1341(1)	66(1)
I1	-1430(1)	6452(1)	3523(1)	62(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.20.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **10Mn**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn1	18(1)	24(1)	14(1)	0	5(1)	0

Tab. C.20: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O101	33(3)	30(3)	21(3)	-5(3)	12(3)	-2(3)
O102	36(4)	39(5)	30(4)	-3(3)	11(3)	-5(4)
O103	25(2)	4(11)	21(2)	-2(3)	5(2)	-4(3)
O104	25(3)	34(3)	19(3)	4(2)	10(2)	0(2)
C104	24(4)	60(6)	31(5)	-2(5)	4(4)	-11(4)
C107	34(5)	44(5)	33(5)	10(4)	21(4)	1(4)
C101	49(5)	35(5)	39(5)	-7(4)	25(5)	-3(4)
C102	54(6)	33(5)	49(6)	-16(4)	25(5)	4(4)
C106	29(5)	36(7)	42(8)	16(5)	12(6)	8(5)
C105	28(4)	58(7)	27(5)	9(5)	0(4)	4(4)
C103	39(5)	56(7)	34(6)	-14(5)	0(4)	-21(5)
C108	30(3)	27(17)	27(3)	1(5)	18(3)	6(5)
O202	52(4)	63(5)	32(4)	-2(4)	22(4)	1(4)
O201	59(4)	45(4)	37(4)	4(4)	28(4)	9(3)
C201	38(5)	38(10)	48(6)	7(5)	16(4)	13(4)
C204	69(10)	36(12)	60(12)	-2(9)	36(8)	-6(8)
C202	42(6)	39(11)	15(5)	3(7)	13(4)	15(7)
C203	80(12)	33(5)	32(8)	1(4)	26(8)	-6(6)
I2	43(1)	39(1)	37(1)	4(1)	21(1)	9(1)
I3	56(1)	61(1)	74(1)	-16(1)	11(1)	3(1)
I1	51(1)	76(1)	59(1)	-14(1)	16(1)	-1(1)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.21.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **10Co**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I2	7759(1)	-4725(1)	2561(1)	52(1)
I3	6433(1)	-3534(1)	1479(1)	65(1)
I1	9094(1)	-5788(1)	3674(1)	79(1)
Co1	10000	-2106(1)	2500	41(1)
C103	8614(3)	-3116(3)	989(3)	51(1)
O104	10776(2)	-1690(2)	1667(2)	45(1)
O103	10115(2)	-3260(2)	1663(2)	44(1)
O102	8691(2)	-2493(2)	1673(2)	45(1)
O101	9360(2)	-929(2)	1684(2)	51(1)
O201	6891(2)	-6204(3)	-113(2)	66(1)
O202	8628(2)	-6992(2)	495(2)	62(1)
C107	10419(3)	-1056(3)	1000(3)	55(1)
C105	10490(3)	-3092(3)	998(3)	49(1)
C108	9926(3)	-444(3)	1363(3)	56(1)
C104	9337(3)	-3735(3)	1348(3)	52(1)
C106	11153(3)	-2417(3)	1368(3)	47(1)
C102	8131(2)	-1768(3)	1404(3)	53(1)
C101	8546(3)	-1081(4)	1037(3)	58(1)
C204	8282(3)	-8390(4)	942(3)	59(1)
C203	8943(3)	-7716(4)	1047(3)	61(1)
C201	7686(3)	-5787(3)	229(3)	62(1)
C202	8325(3)	-6314(3)	905(3)	60(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.22.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **10Co**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I2	55(1)	54(1)	49(1)	-4(1)	22(1)	-8(1)

Tab. C.22: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I3	56(1)	76(1)	61(1)	12(1)	19(1)	0(1)
I1	70(1)	71(1)	87(1)	17(1)	14(1)	4(1)
Co1	36(1)	44(1)	45(1)	0	15(1)	0
C103	44(2)	67(3)	41(2)	-14(2)	10(2)	-8(2)
O104	50(2)	48(2)	39(1)	1(1)	18(1)	2(1)
O103	44(1)	52(2)	41(2)	-5(1)	20(1)	-4(1)
O102	40(1)	54(2)	38(1)	-4(1)	10(1)	2(1)
O101	53(2)	53(2)	49(2)	7(1)	21(1)	4(1)
O201	66(2)	83(3)	55(2)	-10(2)	29(2)	-2(2)
O202	78(2)	64(2)	53(2)	2(2)	31(2)	7(2)
C107	66(3)	56(3)	50(3)	14(2)	29(2)	4(2)
C105	51(2)	57(3)	44(2)	-5(2)	24(2)	2(2)
C108	72(3)	45(3)	59(3)	13(2)	32(2)	4(2)
C104	55(2)	51(3)	54(3)	-14(2)	22(2)	-13(2)
C106	42(2)	61(3)	44(2)	-3(2)	22(2)	1(2)
C102	33(2)	72(3)	49(2)	4(2)	7(2)	11(2)
C101	53(2)	65(3)	49(3)	9(2)	9(2)	14(2)
C204	71(3)	64(3)	45(2)	6(2)	23(2)	6(3)
C203	50(2)	74(4)	53(3)	0(2)	12(2)	6(2)
C201	75(3)	52(3)	64(3)	3(2)	30(3)	-3(2)
C202	73(3)	60(3)	50(3)	-4(2)	24(2)	0(3)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.23.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **11**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Co1	1140(1)	2535(1)	2093(1)	24(1)
O104	1581(1)	3006(4)	1815(2)	34(1)
O103	1196(1)	361(3)	1550(2)	32(1)
O102	594(1)	2071(4)	1152(2)	34(1)
O202	694(1)	3064(4)	2352(2)	39(1)
O203	1059(1)	391(4)	2586(2)	40(1)
O204	1677(1)	1989(4)	3014(2)	39(1)
O201	1312(1)	4669(4)	2776(2)	37(1)
O101	981(1)	4724(4)	1422(2)	37(1)
C206	1619(2)	4493(6)	3433(3)	43(2)
C205	1872(2)	3388(6)	3346(3)	39(1)
C103	581(2)	882(6)	688(3)	37(1)
C204	1672(2)	829(6)	3465(3)	45(2)
C203	1399(2)	-371(5)	3018(3)	39(1)
C202	827(2)	549(6)	2889(3)	45(2)
C207	1005(2)	5425(5)	2776(3)	36(1)
C104	853(2)	-346(5)	1124(3)	38(1)
C102	406(2)	3489(6)	823(3)	40(1)
C107	1511(2)	4197(6)	1315(3)	38(1)
C108	1295(2)	5440(5)	1434(3)	40(1)
C101	675(2)	4575(6)	757(3)	41(1)
C208	771(2)	4221(6)	2864(3)	43(1)
C201	526(2)	1667(6)	2434(3)	40(1)
C105	1424(2)	545(5)	1240(3)	33(1)
C106	1728(2)	1584(6)	1697(3)	36(1)
I32	0	7542(1)	2500	34(1)
I31	44(1)	7508(1)	1248(1)	40(1)
I25	503(1)	2313(1)	4250(1)	43(1)

Tab. C.23: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I24	1293(1)	2534(1)	4834(1)	31(1)
I23	2088(1)	2714(1)	5419(1)	54(1)
I12	1671(1)	-2415(1)	4763(1)	35(1)
I13	928(1)	-2508(1)	4333(1)	34(1)
I21	2347(1)	2364(1)	8344(1)	48(1)
I22	2256(1)	2422(1)	7045(1)	44(1)
I11	2500	-2500	5000	60(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.24.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **11**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co1	24(1)	24(1)	26(1)	0(1)	13(1)	0(1)
O104	36(2)	40(2)	33(2)	-7(2)	22(2)	-5(2)
O103	33(2)	35(2)	26(2)	-4(1)	14(2)	-4(1)
O102	34(2)	41(2)	25(2)	2(1)	14(2)	2(2)
O202	39(2)	47(2)	33(2)	0(2)	20(2)	1(2)
O203	51(3)	37(2)	33(2)	3(2)	22(2)	-4(2)
O204	40(2)	44(2)	37(2)	0(2)	20(2)	3(2)
O201	44(3)	37(2)	33(2)	-4(2)	21(2)	-3(2)
O101	48(3)	36(2)	32(2)	6(1)	24(2)	3(2)
C206	48(4)	49(3)	33(4)	-11(2)	19(3)	-18(3)
C205	35(3)	49(3)	37(3)	-11(2)	20(3)	-7(2)
C103	34(3)	46(3)	27(3)	-6(2)	11(3)	-9(2)
C204	46(4)	51(3)	34(4)	11(2)	18(3)	21(3)
C203	51(4)	29(2)	33(3)	8(2)	17(3)	8(2)
C202	60(4)	48(3)	35(4)	-5(2)	30(3)	-22(3)
C207	49(4)	25(2)	42(4)	-3(2)	28(3)	5(2)
C104	43(4)	30(2)	41(4)	-8(2)	20(3)	-11(2)

Tab. C.24: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C102	35(3)	55(3)	24(3)	7(2)	10(3)	15(2)
C107	50(4)	42(3)	36(3)	-5(2)	32(3)	-14(2)
C108	64(4)	27(2)	40(4)	-2(2)	34(3)	-11(2)
C101	56(4)	38(2)	32(3)	12(2)	24(3)	15(2)
C208	45(4)	51(3)	42(4)	0(2)	29(3)	15(2)
C201	36(3)	54(3)	34(3)	0(2)	20(3)	-12(2)
C105	37(3)	41(2)	24(3)	-5(2)	16(3)	7(2)
C106	29(3)	51(3)	31(3)	-4(2)	16(3)	3(2)
I32	23(1)	33(1)	42(1)	0	11(1)	0
I31	34(1)	47(1)	40(1)	1(1)	17(1)	3(1)
I25	38(1)	56(1)	40(1)	-1(1)	22(1)	1(1)
I24	39(1)	33(1)	24(1)	1(1)	16(1)	3(1)
I23	35(1)	76(1)	40(1)	0(1)	11(1)	2(1)
I12	41(1)	38(1)	27(1)	1(1)	16(1)	1(1)
I13	36(1)	40(1)	27(1)	1(1)	16(1)	2(1)
I21	36(1)	50(1)	66(1)	5(1)	30(1)	-1(1)
I22	29(1)	40(1)	56(1)	-1(1)	15(1)	-2(1)
I11	32(1)	102(1)	54(1)	7(1)	27(1)	1(1)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.25.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **12Mn**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I21	4176(1)	5000	814(2)	54(1)
I11	3426(1)	0	732(2)	55(1)
I14	3793(1)	0	7082(2)	65(1)
I23	3811(1)	5000	4491(2)	66(1)
I24	4578(1)	5000	-2960(3)	71(1)
I10	4683(1)	0	172(2)	68(1)
I12	2180(1)	0	1177(2)	65(1)
I13	3027(1)	0	4490(3)	70(1)
I20	5417(1)	5000	376(2)	68(1)
I22	2902(1)	5000	1365(2)	68(1)
Mn01	6296(2)	0	5739(5)	33(1)
O102	5398(5)	-1574(12)	4796(9)	60(2)
O202	6621(5)	-2268(12)	7019(9)	62(3)
O203	5838(8)	0	7386(14)	64(4)
O101	6544(5)	-1554(13)	4296(9)	62(2)
O201	7414(6)	0	6683(14)	65(4)
C104	4816(10)	-900(30)	4370(30)	107(10)
C101	6684(18)	-870(30)	3320(30)	120(11)
C103	5494(18)	-2550(40)	3900(40)	152(16)
C102	6064(13)	-2630(30)	3650(20)	105(9)
C202	7253(11)	-2660(30)	7350(30)	103(9)
C201	7690(10)	-1340(30)	7370(40)	146(15)
C203	6281(11)	-2560(40)	7850(40)	135(14)
C204	5844(19)	-1340(30)	8000(30)	128(13)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.26.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **12Mn**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I21	46(1)	69(1)	41(1)	0	7(1)	0
I11	40(1)	73(1)	47(1)	0	8(1)	0
I14	51(1)	58(1)	95(2)	0	36(1)	0
I23	54(1)	70(2)	82(2)	0	32(1)	0
I24	50(1)	80(2)	82(2)	0	20(1)	0
I10	48(1)	101(2)	55(1)	0	16(1)	0
I12	43(1)	100(2)	51(1)	0	13(1)	0
I13	47(1)	66(1)	99(2)	0	28(1)	0
I20	43(1)	103(2)	58(1)	0	14(1)	0
I22	51(1)	108(2)	50(1)	0	24(1)	0
Mn1	30(1)	36(1)	31(1)	0	9(1)	0
O102	57(5)	61(6)	50(5)	-9(4)	3(4)	-15(5)
O202	64(6)	55(5)	50(5)	2(4)	-6(4)	15(5)
O203	73(9)	78(9)	55(8)	0	39(7)	0
O101	65(5)	78(7)	43(5)	-8(5)	19(4)	12(5)
O201	39(7)	96(11)	56(8)	0	8(6)	0
C104	33(8)	96(16)	180(30)	-32(16)	23(12)	4(9)
C101	200(30)	91(17)	130(20)	20(15)	140(20)	9(17)
C103	200(30)	120(20)	180(30)	-110(20)	130(30)	-90(20)
C102	140(20)	96(15)	109(16)	-82(14)	73(15)	-39(15)
C202	79(11)	116(18)	129(19)	77(15)	57(12)	73(13)
C201	44(11)	104(19)	230(30)	-30(20)	-36(16)	48(13)
C203	65(11)	110(20)	230(40)	100(20)	55(16)	19(12)
C204	260(40)	69(13)	100(17)	-20(12)	120(20)	-76(19)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.27.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **12Ni**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I21	4174(2)	5000	821(3)	51(1)
I11	3424(2)	0	728(3)	53(1)
I14	3794(2)	0	7077(3)	61(1)
I23	3819(2)	5000	4504(3)	63(1)
I24	4582(2)	5000	-2953(3)	63(1)
I10	4688(2)	0	168(3)	62(1)
I12	2170(2)	0	1162(3)	63(1)
I13	3028(2)	0	4488(3)	69(1)
I20	5411(2)	5000	382(3)	67(1)
I22	2906(2)	5000	1364(3)	73(1)
Ni01	6303(4)	0	5771(7)	41(1)
O102	5416(5)	-1560(11)	4843(7)	55(2)
O202	6605(5)	-2223(10)	6990(7)	56(2)
O203	5831(7)	0	7355(12)	54(3)
O101	6542(5)	-1545(11)	4339(7)	60(3)
O201	7403(7)	0	6639(11)	60(4)
C104	4794(10)	-910(30)	4480(20)	95(8)
C101	6593(15)	-800(30)	3260(20)	114(9)
C103	5436(13)	-2480(20)	3850(20)	103(8)
C102	6122(12)	-2760(20)	3770(30)	106(8)
C202	7245(9)	-2720(30)	7280(30)	105(8)
C201	7683(10)	-1260(20)	7440(20)	95(7)
C203	6342(12)	-2290(30)	7980(20)	111(9)
C204	5759(10)	-1268(17)	7989(17)	64(5)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.28.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **12Ni**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I21	42(2)	63(2)	43(2)	0	6(1)	0
I11	43(2)	71(2)	41(2)	0	10(1)	0
I14	52(3)	44(2)	96(3)	0	39(2)	0
I23	49(3)	66(2)	85(2)	0	36(2)	0
I24	42(2)	65(2)	79(2)	0	14(2)	0
I10	54(3)	93(3)	44(2)	0	25(2)	0
I12	42(2)	92(3)	51(2)	0	12(2)	0
I13	52(3)	60(2)	105(3)	0	39(2)	0
I20	41(2)	104(3)	56(2)	0	16(2)	0
I22	45(3)	114(3)	59(2)	0	17(2)	0
Ni1	41(1)	39(1)	43(1)	0	14(1)	0
O102	56(7)	41(5)	59(5)	-2(4)	6(5)	-18(5)
O202	61(7)	52(5)	45(4)	15(4)	2(4)	13(5)
O203	56(9)	57(8)	64(7)	0	41(7)	0
O101	67(8)	67(6)	40(4)	-14(4)	10(4)	11(5)
O201	26(9)	91(12)	56(7)	0	2(6)	0
C104	63(16)	120(16)	120(15)	-8(12)	55(12)	40(12)
C101	130(20)	140(20)	111(14)	5(13)	97(14)	32(15)
C103	143(19)	67(11)	122(14)	-66(11)	76(13)	-62(12)
C102	142(19)	56(11)	129(16)	-58(10)	58(14)	-63(11)
C202	78(15)	123(17)	122(15)	2(14)	42(12)	56(13)
C201	26(12)	97(14)	137(15)	35(12)	-6(11)	27(10)
C203	87(16)	137(19)	121(15)	69(16)	49(12)	-9(14)
C204	82(13)	54(9)	80(10)	-2(7)	57(9)	-31(9)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.29.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **13**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I2	3115(1)	5382(1)	5831(1)	39(1)
I1	2994(1)	8058(1)	6636(1)	55(1)
I4	5603(1)	492(1)	4486(1)	51(1)
I5	4445(1)	9404(1)	9020(1)	54(1)
I3	3141(2)	2933(1)	5178(1)	70(1)
Cu1	0	5000	0	29(1)
O204	1410(8)	1948(7)	8533(6)	33(2)
O201	-600(10)	1661(7)	9613(6)	44(2)
O3	-213(9)	3607(7)	-1283(6)	40(2)
O104	1727(8)	6268(7)	2796(6)	34(2)
O102	1252(8)	2529(8)	1850(7)	39(2)
O101	3151(9)	4322(7)	2017(6)	38(2)
O2	-410(8)	3972(7)	665(6)	30(2)
O302	3785(9)	6213(8)	9827(7)	44(2)
C102	2481(17)	2679(13)	2388(11)	56(5)
O203	86(10)	1358(8)	6557(7)	49(2)
O1	2142(8)	4857(7)	417(6)	33(2)
O301	5286(10)	5917(8)	11478(7)	47(2)
O103	-167(9)	4508(8)	2655(6)	40(2)
O202	-1491(9)	465(8)	7580(6)	38(2)
C106	1200(11)	6365(11)	3630(9)	32(3)
C108	3604(13)	5284(11)	2924(9)	637(3)
C203	-1872(12)	483(13)	6639(9)	39(3)
C207	1534(11)	1759(10)	9403(8)	33(4)
C206	1592(16)	904(11)	7725(9)	44(3)
C205	1392(15)	1172(13)	6814(11)	49(4)
C104	149(16)	3758(12)	3134(10)	43(3)
C101	3399(13)	3181(10)	1975(10)	35(3)

Tab. C.29: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C302	5039(14)	6761(13)	10260(10)	43(3)
C305	3496(12)	4422(13)	8338(11)	43(3)
C201	-1816(15)	967(12)	9186(10)	48(4)
C105	-117(12)	5702(10)	3295(9)	31(3)
C301	5212(13)	6969(12)	11292(12)	53(4)
C107	3060(13)	6382(11)	2948(10)	40(3)
C103	265(16)	2545(11)	2383(11)	49(4)
C304	3561(18)	5740(13)	8795(11)	54(4)
C208	463(14)	1015(11)	9472(9)	44(4)
C202	-2344(14)	973(11)	8218(10)	43(3)
C204	-802(14)	318(14)	6133(10)	49(4)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.30.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **13**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I2	45(1)	35(1)	34(1)	13(1)	6(1)	7(1)
I1	78(1)	31(1)	52(1)	13(1)	17(1)	6(1)
I4	38(1)	52(1)	46(1)	4(1)	4(1)	12(1)
I5	61(1)	45(1)	75(1)	35(1)	33(1)	27(1)
I5	116(1)	35(1)	46(1)	8(1)	2(1)	19(1)
Cu1	37(1)	24(1)	26(1)	10(1)	11(1)	5(1)
O204	34(5)	28(4)	33(4)	5(3)	12(4)	8(4)
O201	53(7)	31(5)	41(5)	6(4)	17(5)	-6(4)
O3	41(6)	35(5)	33(5)	4(4)	6(4)	7(4)
O104	26(5)	45(5)	36(5)	22(4)	3(4)	15(4)
O102	22(5)	49(5)	40(5)	15(4)	-2(4)	3(4)
O101	47(6)	35(5)	33(5)	13(4)	6(4)	18(4)
O2	25(5)	32(4)	37(5)	19(4)	6(4)	6(3)
O302	26(5)	53(6)	51(6)	17(5)	16(5)	1(4)

Tab. C.30: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C102	83(13)	40(8)	49(9)	15(7)	35(9)	-3(8)
O203	54(7)	40(5)	53(6)	17(5)	14(5)	8(5)
O1	25(5)	39(5)	40(5)	17(4)	12(4)	6(4)
O301	46(6)	39(5)	52(6)	13(4)	14(5)	-3(4)
O103	46(6)	36(5)	38(5)	15(4)	7(4)	-8(4)
O202	32(5)	44(5)	42(5)	22(4)	6(4)	13(4)
C106	23(7)	44(7)	31(6)	21(6)	-10(5)	16(5)
C108	31(8)	35(7)	41(7)	14(6)	4(6)	2(5)
C203	14(7)	60(9)	40(7)	18(7)	-5(6)	7(6)
C207	39	37	26	20	-10	19
C206	58(10)	31(7)	32(7)	-1(5)	5(7)	21(6)
C205	50(10)	47(8)	46(8)	13(7)	20(8)	5(7)
C104	54(10)	46(8)	36(7)	25(6)	7(7)	3(7)
C101	35(8)	33(6)	42(7)	19(6)	13(6)	10(5)
C302	37(9)	49(8)	44(8)	21(7)	5(7)	-7(6)
C305	5(6)	76(10)	55(9)	37(8)	-6(6)	10(6)
C201	65(11)	41(8)	40(8)	18(6)	17(8)	-4(7)
C105	27(7)	33(6)	33(6)	15(5)	-6(6)	14(5)
C301	15(7)	37(8)	86(12)	13(7)	-15(7)	-1(5)
C107	37(8)	31(6)	44(8)	11(6)	-4(7)	2(6)
C103	62(11)	33(7)	50(8)	16(6)	12(8)	-11(7)
C304	67(12)	46(8)	53(9)	20(7)	20(9)	2(7)
C208	67(11)	30(7)	31(7)	9(5)	8(7)	-3(6)
C202	38(8)	31(7)	53(8)	10(6)	8(7)	-4(6)
C204	35(9)	67(10)	33(7)	10(7)	-3(6)	18(7)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.31.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **14**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I410	7849(1)	3447(1)	6887(1)	54(1)
I332	6308(1)	1738(1)	6920(1)	57(1)
I331	4992(1)	399(1)	7046(1)	55(1)
I322	4341(1)	8020(1)	6072(1)	45(1)
I321	5288(1)	7489(1)	4877(1)	47(1)
I132	-2315(1)	9699(1)	7806(1)	55(1)
I310	3362(1)	8781(1)	7406(1)	53(1)
I222	5751(1)	7584(1)	7901(1)	73(1)
I221	7537(1)	6328(1)	7984(1)	68(1)
I213	-556(1)	4837(1)	8180(1)	65(1)
I212	1394(1)	3918(1)	7395(1)	42(1)
I211	3335(1)	2983(1)	6733(1)	47(1)
I131	-692(1)	8502(1)	8178(1)	39(1)
I122	243(1)	7467(1)	9867(1)	37(1)
I121	-641(1)	7839(1)	11094(1)	56(1)
I110	1164(1)	7099(1)	8476(1)	45(1)
O404	5844(6)	6572(5)	1048(3)	30(2)
O403	5185(6)	8269(5)	1326(4)	30(2)
O402	5384(6)	8800(5)	122(3)	25(2)
O401	6382(6)	7186(5)	-83(4)	29(2)
O304	3184(6)	8474(5)	815(3)	29(2)
O303	3522(6)	6794(5)	1201(4)	31(2)
O302	4527(6)	6171(5)	90(4)	31(2)
O301	3830(6)	7768(5)	-295(4)	30(2)
O204	10828(6)	6412(5)	6099(4)	31(2)
O203	10170(7)	8082(5)	6434(4)	37(2)
O202	10349(6)	8780(5)	5264(4)	34(2)
O201	11372(6)	7192(5)	5012(4)	34(2)

Tab. C.31: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
O104	8197(6)	8440(5)	5898(3)	28(2)
O103	8442(6)	6724(5)	6228(4)	29(2)
O102	9539(6)	6128(5)	5123(4)	29(2)
O101	8855(6)	7759(5)	4784(4)	27(2)
C412	7052(9)	6473(7)	107(5)	27(3)
C411	7974(9)	6064(8)	-283(6)	32(3)
C410	8588(9)	5365(8)	-62(6)	35(3)
C409	8309(10)	5050(9)	539(6)	38(3)
C407	6802(9)	6171(7)	696(5)	25(3)
C406	5918(10)	6889(8)	1658(5)	30(3)
C405	6097(9)	7841(8)	1596(6)	33(3)
C404	5266(10)	9169(7)	1175(6)	30(3)
C403	5902(10)	9248(8)	539(5)	33(3)
C402	6062(9)	8618(8)	-469(5)	28(3)
C401	6928(9)	7870(8)	-421(6)	33(3)
C312	3029(8)	8511(7)	-246(5)	25(3)
C311	2608(10)	8867(8)	-759(6)	34(3)
C310	1827(10)	9585(9)	-677(6)	41(3)
C309	1471(10)	9931(9)	-101(6)	39(3)
C308	1894(9)	9566(8)	411(6)	33(3)
C307	2680(8)	8845(7)	328(5)	25(3)
C306	2466(8)	8181(7)	1361(5)	25(3)
C305	2399(8)	7216(8)	1289(6)	33(3)
C304	3605(10)	5881(8)	1090(6)	34(3)
C303	3649(9)	5721(8)	416(6)	33(3)
C302	4459(9)	6319(8)	-554(5)	32(3)
C301	3626(9)	7059(7)	-655(6)	28(3)
C212	12078(9)	6447(7)	5154(5)	26(3)
C112	8056(9)	8490(7)	4828(5)	26(3)
C211	12976(9)	6092(8)	4741(6)	33(3)

Tab. C.31: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C111	7665(9)	8849(9)	4307(6)	39(3)
C210	13600(10)	5360(9)	4928(7)	41(3)
C110	6868(10)	9584(9)	4405(7)	41(3)
C209	13332(9)	4992(8)	5498(7)	39(3)
C109	6522(10)	9927(9)	4974(7)	46(4)
C208	12449(10)	5343(9)	5905(7)	43(4)
C108	6957(10)	9572(8)	5484(6)	39(3)
C207	11806(9)	6060(8)	5732(6)	30(3)
C107	7710(10)	8826(7)	5405(6)	31(3)
C206	10916(11)	6677(9)	6716(6)	43(3)
C106	7451(9)	8104(8)	6412(5)	29(3)
C205	11087(11)	7615(10)	6672(6)	49(4)
C105	7359(9)	7173(8)	6283(6)	32(3)
C204	10170(12)	9016(10)	6340(7)	51(4)
C104	8516(10)	5823(8)	6090(6)	38(3)
C203	10822(11)	9207(10)	5730(7)	49(4)
C103	8615(9)	5700(8)	5412(6)	34(3)
C202	11043(9)	8657(8)	4684(6)	33(3)
C102	9549(10)	6307(8)	4477(5)	31(3)
C201	11935(10)	7909(9)	4716(7)	44(3)
C101	8722(10)	7079(8)	4375(6)	34(3)
C408	7421(10)	5465(7)	928(6)	32(3)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.32.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **14**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn2	26(1)	25(1)	28(1)	2(1)	-5(1)	-3(1)
Mn1	25(1)	28(1)	28(1)	0(1)	-5(1)	-4(1)
I432	75(1)	89(1)	38(1)	2(1)	-7(1)	-48(1)

Tab. C.32: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I431	64(1)	90(1)	38(1)	-4(1)	5(1)	-41(1)
I422	71(1)	73(1)	46(1)	12(1)	-13(1)	-41(1)
I421	65(1)	75(1)	75(1)	20(1)	-25(1)	-28(1)
I410	57(1)	62(1)	45(1)	9(1)	-14(1)	-16(1)
I332	40(1)	89(1)	35(1)	8(1)	-1(1)	7(1)
I331	46(1)	76(1)	39(1)	-13(1)	-8(1)	14(1)
I322	32(1)	43(1)	58(1)	12(1)	-6(1)	-4(1)
I321	35(1)	45(1)	62(1)	-5(1)	-7(1)	-7(1)
I132	56(1)	49(1)	58(1)	-15(1)	-17(1)	12(1)
I310	57(1)	54(1)	45(1)	-1(1)	5(1)	-10(1)
I222	107(1)	69(1)	41(1)	-6(1)	20(1)	-36(1)
I221	99(1)	81(1)	36(1)	3(1)	-8(1)	-56(1)
I213	49(1)	70(1)	72(1)	-15(1)	6(1)	-12(1)
I212	47(1)	44(1)	38(1)	6(1)	-8(1)	-15(1)
I211	48(1)	56(1)	39(1)	-2(1)	-16(1)	1(1)
I131	40(1)	40(1)	37(1)	-2(1)	-2(1)	-7(1)
I122	30(1)	36(1)	44(1)	4(1)	-8(1)	-5(1)
I121	37(1)	82(1)	43(1)	8(1)	0(1)	2(1)
I110	49(1)	49(1)	40(1)	1(1)	-13(1)	2(1)
O404	31(4)	33(5)	24(4)	4(4)	-6(3)	2(4)
O403	24(4)	34(5)	35(5)	2(4)	-9(3)	-6(3)
O402	22(4)	26(4)	28(4)	3(3)	-3(3)	-10(3)
O401	22(4)	28(4)	36(5)	6(4)	-4(3)	1(3)
O304	34(4)	33(5)	17(4)	1(3)	-1(3)	4(4)
O303	30(4)	26(4)	34(5)	-5(4)	2(4)	-2(3)
O302	27(4)	35(5)	32(5)	-6(4)	-3(4)	-4(4)
O301	24(4)	34(5)	35(5)	-2(4)	-12(4)	-3(3)
O204	31(4)	32(5)	30(5)	2(4)	-7(4)	3(4)
O203	41(5)	35(5)	41(5)	-1(4)	-17(4)	-9(4)
O202	32(4)	30(5)	42(5)	0(4)	-7(4)	-16(4)

Tab. C.32: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O201	16(4)	39(5)	47(5)	11(4)	-8(4)	0(3)
O104	24(4)	33(5)	25(4)	3(4)	4(3)	-5(3)
O103	26(4)	23(4)	35(5)	1(4)	-2(3)	2(3)
O102	28(4)	29(4)	31(5)	1(4)	-1(4)	-6(3)
O101	25(4)	27(4)	32(5)	-8(4)	-11(3)	0(3)
C412	21(6)	24(6)	36(7)	0(5)	-9(5)	0(5)
C411	25(6)	40(7)	31(7)	-2(6)	-4(5)	-11(5)
C410	21(6)	32(7)	51(8)	-9(6)	-11(6)	10(5)
C409	37(7)	38(8)	42(8)	2(6)	-13(6)	-5(6)
C407	29(6)	23(6)	24(6)	0(5)	-5(5)	0(5)
C406	41(7)	37(7)	13(6)	4(5)	-8(5)	-3(6)
C405	23(6)	43(8)	38(7)	3(6)	-13(5)	-9(5)
C404	38(7)	13(6)	43(8)	2(5)	-10(6)	-14(5)
C403	44(7)	27(7)	32(7)	4(5)	-14(6)	-18(6)
C402	24(6)	33(7)	25(6)	9(5)	5(5)	-1(5)
C401	37(7)	31(7)	31(7)	16(6)	-7(5)	-8(5)
C312	19(5)	32(7)	24(6)	5(5)	-4(5)	-3(5)
C311	41(7)	33(7)	30(7)	-2(6)	-7(6)	-12(6)
C310	43(7)	39(8)	44(9)	20(7)	-16(7)	-5(6)
C309	30(6)	37(8)	52(9)	5(7)	-12(6)	-4(6)
C308	27(6)	38(7)	34(7)	5(6)	-1(5)	-11(5)
C307	15(5)	28(6)	33(7)	7(5)	-7(5)	-3(5)
C306	20(5)	26(6)	27(6)	6(5)	2(5)	-3(5)
C305	14(5)	39(7)	41(8)	-2(6)	8(5)	-1(5)
C304	31(6)	27(7)	45(8)	-1(6)	-6(6)	-9(5)
C303	28(6)	30(7)	41(8)	-5(6)	2(6)	-8(5)
C302	29(6)	35(7)	29(7)	0(6)	-2(5)	-3(5)
C301	21(6)	24(6)	39(7)	-6(5)	-1(5)	-3(5)
C212	27(6)	20(6)	32(7)	3(5)	-8(5)	-7(5)
C112	25(6)	26(6)	29(7)	-1(5)	-9(5)	-2(5)

Tab. C.32: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C211	23(6)	44(8)	32(7)	-5(6)	1(5)	-2(5)
C111	28(6)	49(8)	44(8)	17(7)	-15(6)	-15(6)
C210	23(6)	41(8)	57(9)	-4(7)	-1(6)	-3(6)
C110	36(7)	37(8)	51(9)	20(7)	-12(7)	-1(6)
C209	24(6)	32(7)	61(9)	15(7)	-11(6)	-1(5)
C109	31(7)	40(8)	65(10)	27(8)	-7(7)	1(6)
C208	32(7)	52(9)	50(9)	18(7)	-21(6)	-2(6)
C108	41(7)	30(7)	41(8)	1(6)	13(6)	-6(6)
C207	17(5)	34(7)	42(7)	2(6)	-9(5)	-5(5)
C107	42(7)	21(6)	30(7)	2(5)	-5(6)	-3(5)
C206	45(8)	58(9)	24(7)	9(6)	-5(6)	-2(7)
C106	32(6)	35(7)	18(6)	-1(5)	3(5)	-3(5)
C205	45(8)	72(11)	34(8)	-7(7)	-19(7)	-1(7)
C105	21(6)	38(7)	35(7)	9(6)	-4(5)	1(5)
C204	60(9)	57(10)	43(9)	-24(7)	-13(7)	-17(8)
C104	33(7)	26(7)	56(9)	9(6)	-8(6)	-4(5)
C203	51(8)	44(8)	55(9)	-20(7)	0(7)	-24(7)
C103	27(6)	37(7)	38(7)	-8(6)	1(5)	-16(5)
C202	35(7)	30(7)	32(7)	7(6)	1(6)	-11(5)
C102	37(7)	33(7)	25(7)	-11(5)	-9(5)	2(6)
C201	33(7)	44(8)	52(9)	14(7)	7(6)	-16(6)
C101	36(7)	29(7)	41(8)	2(6)	-14(6)	-7(5)
C408	42(7)	12(6)	43(8)	-3(5)	-12(6)	0(5)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.33.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **15**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Co(1)	-1737(1)	-2285(1)	-5597(1)	36(1)
O(101)	-2142(5)	-3301(3)	-6391(4)	32(1)
O(201)	-428(6)	-1893(4)	-4369(4)	36(1)
O(203)	-3076(6)	-2941(3)	-5647(4)	34(1)
O(103)	-1085(5)	-1007(3)	-5694(4)	35(1)
O(102)	-3141(6)	-1810(3)	-6722(4)	33(1)
O(204)	-2559(5)	-1333(3)	-5343(4)	33(1)
O(104)	-176(6)	-2435(3)	-5623(4)	32(1)
O(202)	-827(6)	-3404(4)	-4859(4)	37(1)
C(108)	688(9)	-3376(5)	-6003(6)	41(2)
C(104)	-1819(9)	-712(5)	-6468(6)	38(2)
C(111)	-1375(9)	-4301(5)	-6795(5)	34(2)
C(207)	-1841(8)	-906(5)	-4669(5)	32(2)
C(205)	-3553(9)	-2504(5)	-5344(6)	37(2)
C(204)	-2756(9)	-3792(5)	-5386(6)	38(2)
C(102)	-3444(9)	-2301(5)	-7346(5)	35(2)
C(202)	367(10)	-3242(6)	-4200(6)	45(2)
C(206)	-3701(8)	-1621(5)	-5584(6)	35(2)
C(105)	143(8)	-1005(5)	-5337(5)	33(2)
C(203)	-1502(10)	-3829(6)	-4697(6)	43(2)
C(211)	60(10)	-819(6)	-3455(6)	46(2)
C(107)	-225(8)	-3136(5)	-6012(5)	33(2)
C(210)	-349(11)	-112(7)	-3307(6)	50(3)
C(201)	406(9)	-2490(6)	-3789(6)	41(2)
C(110)	-455(10)	-4540(5)	-6773(6)	43(2)
C(112)	-1249(8)	-3578(5)	-6402(5)	31(2)
C(101)	-3307(8)	-3198(5)	-7111(5)	31(2)
C(103)	-3062(9)	-929(5)	-6817(6)	36(2)

Tab. C.33: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C(212)	-706(8)	-1205(5)	-4143(6)	35(2)
C(208)	-2210(9)	-208(6)	-4516(6)	40(2)
C(109)	557(10)	-4079(6)	-6396(6)	44(2)
C(209)	-1435(10)	185(6)	-3828(7)	48(3)
C(106)	457(8)	-1729(5)	-5600(5)	34(2)
I(102)	3673(1)	-1215(1)	-2241(1)	38(1)
I(103)	3465(1)	-1401(1)	-3540(1)	44(1)
I(104)	2689(1)	756(1)	-1411(1)	39(1)
I(105)	1404(1)	2262(1)	-2034(1)	54(1)
I(101)	3871(1)	-930(1)	-813(1)	46(1)
I(202)	4174(1)	-5330(1)	-1115(1)	38(1)
I(204)	3520(1)	-3928(1)	-3072(1)	42(1)
I(205)	3882(1)	-4031(1)	-4137(1)	45(1)
I(201)	2972(1)	-3677(1)	-1953(1)	41(1)
I(203)	5314(1)	-6825(1)	-380(1)	53(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.34.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **15**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co(1)	30(1)	30(1)	38(1)	-3(1)	18(1)	1(1)
O(101)	30(3)	33(3)	31(4)	-1(2)	19(3)	3(2)
O(201)	33(4)	43(3)	29(3)	6(3)	17(3)	5(3)
O(203)	36(4)	28(3)	38(4)	0(2)	24(3)	-4(2)
O(103)	31(4)	33(3)	39(4)	6(3)	22(3)	2(2)
O(102)	40(4)	25(3)	29(3)	1(2)	19(3)	0(2)
O(204)	28(3)	34(3)	33(4)	-4(2)	17(3)	-2(2)
O(104)	40(4)	26(3)	36(4)	-4(2)	27(3)	-6(2)
O(202)	38(4)	39(3)	31(4)	6(3)	21(3)	5(3)
C(108)	40(6)	35(4)	44(6)	0(4)	25(5)	5(4)

Tab. C.34: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(104)	46(6)	34(4)	37(6)	7(4)	27(5)	-4(4)
C(111)	35(5)	31(4)	31(5)	-3(4)	18(5)	1(4)
C(207)	35(5)	33(4)	34(5)	-4(4)	25(5)	-3(4)
C(205)	40(6)	34(4)	51(6)	-10(4)	35(5)	-9(4)
C(204)	46(6)	26(4)	47(6)	-2(4)	31(5)	-6(4)
C(102)	43(6)	31(4)	27(5)	-3(3)	19(5)	0(4)
C(202)	44(6)	44(5)	45(6)	14(4)	27(6)	9(4)
C(206)	21(5)	37(4)	42(6)	-11(4)	17(4)	-2(3)
C(105)	29(5)	29(4)	35(5)	-5(3)	16(4)	-5(3)
C(203)	58(7)	34(4)	43(6)	11(4)	34(6)	1(4)
C(211)	45(6)	58(6)	32(6)	-9(5)	22(5)	-16(5)
C(107)	39(5)	25(4)	33(5)	4(3)	22(5)	4(4)
C(210)	56(7)	58(6)	38(6)	-17(5)	30(6)	-24(5)
C(201)	39(6)	47(5)	31(5)	15(4)	19(5)	10(4)
C(110)	54(7)	29(4)	46(6)	1(4)	31(6)	12(4)
C(112)	34(5)	28(4)	32(5)	-2(3)	22(4)	1(3)
C(101)	24(5)	36(4)	20(4)	-8(3)	8(4)	-7(3)
C(103)	39(6)	26(4)	36(5)	10(4)	20(5)	1(4)
C(212)	33(5)	35(4)	36(5)	-3(4)	21(5)	-5(4)
C(208)	36(6)	42(5)	49(6)	-8(4)	30(5)	-7(4)
C(109)	43(6)	42(5)	49(7)	-3(4)	30(6)	-4(4)
C(209)	57(7)	49(5)	54(7)	-20(5)	42(7)	-19(5)
C(106)	29(5)	36(4)	28(5)	-1(4)	15(4)	-6(4)
I(102)	35(1)	32(1)	40(1)	3(1)	21(1)	2(1)
I(103)	44(1)	43(1)	36(1)	0(1)	21(1)	3(1)
I(104)	36(1)	48(1)	34(1)	1(1)	23(1)	2(1)
I(105)	64(1)	58(1)	52(1)	18(1)	42(1)	22(1)
I(101)	51(1)	49(1)	45(1)	9(1)	33(1)	14(1)
I(202)	41(1)	38(1)	34(1)	-4(1)	24(1)	-2(1)
I(204)	35(1)	40(1)	44(1)	7(1)	21(1)	-1(1)

Tab. C.34: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(205)	49(1)	39(1)	48(1)	-4(1)	31(1)	-8(1)
I(201)	42(1)	39(1)	41(1)	4(1)	26(1)	2(1)
I(203)	71(1)	43(1)	57(1)	9(1)	45(1)	12(1)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.35.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **16**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Pb1	7338(1)	10000	5000	32(1)
I12	7328(1)	5061(1)	6154(1)	44(1)
I21	9229(1)	6873(1)	7007(1)	49(1)
I13	7474(1)	6684(1)	5683(1)	50(1)
I31	9237(1)	2023(1)	7997(1)	59(1)
I11	7264(1)	3596(1)	6690(1)	54(1)
O101	8533(6)	8907(5)	4437(4)	38(2)
O104	7281(6)	10034(6)	6416(4)	52(2)
O105	8981(7)	9340(6)	5765(4)	46(2)
C108	8866(11)	9265(10)	6474(6)	54(4)
C106	6418(10)	9643(12)	6757(7)	68(5)
C101	8034(11)	8193(8)	4294(7)	51(3)
O102	6406(10)	8722(9)	4634(10)	131(8)
C107	8284(9)	9939(10)	6738(7)	52(3)
C109	9552(11)	8719(9)	5476(7)	52(4)
C102	6921(10)	8319(9)	4121(9)	62(4)
C110	9572(9)	8855(8)	4722(7)	47(3)
C104	5085(13)	8850(13)	5451(14)	104(9)
O103	5598(9)	9461(8)	5697(5)	79(4)
C105	5447(9)	9711(11)	6354(7)	58(4)
C103	5467(9)	8477(10)	4884(8)	59(4)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.36.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **16**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb1	30(1)	31(1)	37(1)	-2(1)	0	0
I12	39(1)	53(1)	39(1)	-4(1)	-2(1)	2(1)

Tab. C.36: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I21	45(1)	49(1)	53(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
I13	38(1)	62(1)	49(1)	15(1)	-1(1)	-6(1)
I31	53(1)	69(1)	55(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
I11	64(1)	42(1)	55(1)	-11(1)	-7(1)	1(1)
O101	36(4)	38(5)	41(4)	8(4)	0(3)	0(3)
O104	34(4)	79(7)	44(4)	8(4)	-4(3)	-1(5)
O105	50(5)	48(6)	41(5)	1(4)	-2(3)	9(4)
C108	58(8)	70(11)	32(6)	14(6)	-12(5)	11(7)
C106	46(7)	125(16)	34(6)	6(8)	9(5)	-9(8)
C101	74(8)	40(8)	40(6)	-8(6)	4(6)	-3(6)
O102	78(8)	87(11)	229(19)	-100(12)	94(10)	-46(7)
C107	48(6)	70(10)	39(6)	-1(8)	-4(5)	-4(7)
C109	49(7)	39(8)	69(9)	14(6)	-7(6)	23(6)
C102	36(6)	44(10)	104(12)	-28(8)	9(6)	5(6)
C110	33(6)	40(8)	69(8)	-17(6)	5(5)	5(5)
C104	52(9)	88(16)	170(20)	-69(15)	53(11)	-42(10)
O103	91(8)	105(11)	41(6)	-5(6)	2(5)	-54(7)
C105	36(6)	91(13)	48(7)	7(7)	7(5)	0(6)
C103	33(6)	74(11)	70(10)	13(8)	-13(6)	-20(6)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.37.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **17**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Mn1	-7994(2)	-2440(1)	-4480(3)	44(1)
O1	-7917(5)	-2539(2)	-6985(6)	55(1)
O101	-6435(4)	-2883(2)	-4158(7)	55(1)
O102	-6683(6)	-1825(3)	-4997(11)	97(3)
O103	-8689(8)	-1602(3)	-4095(11)	95(3)
O104	-9665(5)	-2586(3)	-4923(8)	68(2)
O105	-8242(5)	-3389(2)	-4251(7)	57(1)
C101	-5527(7)	-2547(4)	-4531(13)	67(3)
C102	-5815(8)	-1958(4)	-4139(12)	69(3)
C103	-7078(14)	-1265(5)	-4720(40)	239(17)
C104	-7930(20)	-1167(6)	-4490(20)	171(11)
C105	-9700(14)	-1596(5)	-4776(15)	107(5)
C106	-10232(10)	-2104(5)	-4344(14)	93(4)
C107	-10019(8)	-3104(4)	-4330(13)	74(3)
C108	-9265(7)	-3544(4)	-4832(12)	63(2)
C109	-7386(7)	-3710(3)	-4683(10)	54(2)
C110	-7449(9)	-4271(4)	-5107(11)	69(3)
C111	-6546(11)	-4551(4)	-5453(13)	77(3)
C112	-5605(10)	-4290(5)	-5401(13)	83(3)
C113	-5525(8)	-3738(4)	-5004(12)	70(3)
C114	-6411(7)	-3445(3)	-4611(10)	54(2)
I4	-2387(1)	-980(1)	-1958(1)	99(1)
I5	-2823(1)	-2212(1)	-1897(1)	66(1)
I6	-3261(1)	-3377(1)	-1744(1)	90(1)
I1	-4206(1)	-284(1)	-4227(1)	98(1)
I2	329(1)	144(1)	-7530(1)	81(1)
I3	-1350(1)	-579(1)	-7207(1)	87(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.38.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **17**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn1	43(2)	45(1)	45(2)	-1(1)	2(1)	2(1)
O1	65(4)	59(3)	42(3)	1(2)	3(3)	-9(3)
O101	43(3)	47(3)	75(4)	-8(3)	4(3)	-3(2)
O102	72(5)	54(4)	164(8)	25(4)	-20(5)	-13(3)
O103	109(7)	59(4)	118(7)	10(4)	51(6)	25(4)
O104	60(4)	71(4)	74(4)	-5(3)	-7(3)	11(3)
O105	41(3)	54(3)	75(4)	-7(3)	7(3)	-3(3)
C101	46(5)	69(5)	88(7)	-19(5)	10(5)	-16(4)
C102	60(6)	77(6)	70(6)	-16(5)	7(5)	-28(5)
C103	85(11)	34(6)	600(50)	13(14)	0(20)	-7(7)
C104	260(30)	58(8)	196(19)	-3(9)	120(20)	25(13)
C105	164(15)	80(8)	77(8)	-15(6)	-22(8)	61(9)
C106	83(8)	114(10)	81(8)	-31(7)	-25(6)	59(7)
C107	53(6)	88(7)	81(7)	7(6)	-2(5)	10(5)
C108	45(5)	66(5)	78(6)	1(5)	-6(4)	-17(4)
C109	65(6)	42(4)	56(5)	-1(4)	-1(4)	-4(4)
C110	88(7)	53(5)	65(6)	0(4)	-12(5)	-6(5)
C111	100(9)	49(5)	81(7)	-5(5)	-3(6)	15(6)
C112	84(8)	73(7)	90(8)	1(6)	-1(6)	31(6)
C113	55(6)	75(6)	82(7)	-8(5)	-7(5)	18(5)
C114	44(5)	50(4)	68(6)	-2(4)	-2(4)	9(4)
I4	95(1)	84(1)	117(1)	10(1)	-19(1)	-18(1)
I5	50(1)	84(1)	64(1)	4(1)	-3(1)	3(1)
I6	93(1)	74(1)	101(1)	1(1)	-5(1)	16(1)
I1	102(1)	71(1)	120(1)	6(1)	17(1)	-11(1)
I2	90(1)	78(1)	74(1)	-17(1)	-8(1)	20(1)
I3	76(1)	101(1)	83(1)	-7(1)	-6(1)	22(1)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.39.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **18**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I211	4850(2)	1206(1)	1575(1)	45(1)
I231	4619(2)	2200(1)	759(1)	44(1)
I212	4313(2)	606(1)	213(2)	52(1)
I232	4270(2)	3008(1)	-61(2)	64(1)
I213	3815(2)	-7(1)	-920(2)	58(1)
I322	9973(2)	1038(1)	3779(1)	48(1)
I323	8334(2)	1052(1)	3679(1)	55(1)
I331	2108(2)	1740(1)	5167(1)	44(1)
I311	1866(2)	1060(1)	3960(1)	56(1)
I332	2309(3)	2373(1)	6226(2)	88(1)
I112	4940(2)	1202(1)	3629(1)	44(1)
I113	3149(2)	1093(1)	2733(2)	61(1)
I111	6728(2)	1305(1)	4482(2)	61(1)
I412	4877(1)	4146(1)	5471(1)	40(1)
I413	4276(2)	4642(1)	4165(1)	54(1)
I411	5505(2)	3676(1)	6795(1)	49(1)
I221	6759(2)	1206(1)	1593(1)	51(1)
I222	8371(2)	1224(1)	1649(1)	61(1)
I422	4526(2)	1967(1)	4863(1)	54(1)
I421	4897(2)	2671(1)	5829(1)	52(1)
I122	2239(2)	2819(1)	690(2)	58(1)
I121	2659(2)	2050(1)	1581(2)	59(1)
I431	2618(2)	4782(1)	4525(1)	49(1)
I432	1183(2)	4819(1)	4738(2)	74(1)
I341	1984(2)	9965(1)	9891(1)	59(1)
I342	2357(2)	10657(1)	10875(2)	60(1)
O104	2359(16)	3093(9)	3545(12)	48(6)
O101	848(16)	2559(8)	2807(12)	42(5)

Tab. C.39: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
O304	4879(16)	3059(9)	3357(12)	44(6)
O303	5691(14)	2587(8)	2603(13)	42(5)
O302	7244(17)	3043(10)	3413(13)	51(6)
C305	4900(20)	2420(12)	2633(17)	35(7)
C307	5070(20)	3219(14)	4030(20)	48(8)
C108	1680(20)	2409(10)	2850(17)	34(7)
C303	7200(30)	2602(14)	3110(20)	54(8)
C101	450(20)	2291(10)	3143(16)	32(7)
C304	6390(30)	2320(13)	2990(20)	49(8)
O102	-27(15)	3019(9)	3468(13)	48(6)
O103	1531(17)	3527(9)	4286(12)	49(6)
C104	800(30)	3456(14)	4468(17)	48(8)
O301	6389(13)	3558(8)	4144(13)	46(6)
C105	2330(30)	3232(15)	4620(20)	62(10)
C308	5970(20)	3255(13)	4460(20)	48(8)
C301	7280(20)	3486(16)	4410(20)	61(10)
C103	430(30)	3020(14)	4211(18)	52(8)
O402	9270(18)	4313(8)	1971(13)	53(6)
O203	6515(16)	4371(8)	1953(13)	47(6)
O404	11612(14)	4390(9)	2052(12)	44(6)
O401	10117(15)	3942(9)	1191(12)	44(6)
O403	10770(16)	4786(8)	2816(12)	45(6)
O202	5654(18)	4811(10)	2704(13)	58(7)
O201	4070(20)	4371(12)	1881(14)	73(8)
O204	4892(15)	4000(9)	1125(15)	58(7)
C402	8870(20)	4133(14)	1292(16)	51(9)
C203	6390(20)	4956(14)	2710(18)	46(8)
C407	11290(30)	4515(11)	1335(17)	57(10)
C208	3640(30)	4467(19)	1160(20)	78(12)
C401	9390(30)	4218(15)	840(20)	67(10)

Tab. C.39: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C204	6500(20)	4868(12)	2070(20)	44(7)
C404	10000(30)	4982(17)	2720(20)	63(9)
C206	5440(30)	4289(18)	840(20)	69(10)
C406	11890(20)	4797(13)	2484(19)	46(8)
C201	4220(30)	4838(15)	2300(20)	61(9)
C202	4860(20)	5069(14)	2280(20)	51(8)
C403	9410(30)	4816(13)	2080(20)	59(9)
C408	10740(20)	4056(12)	936(15)	44(8)
C205	6170(30)	4234(15)	1220(20)	58(9)
C207	3970(20)	4089(16)	830(20)	60(9)
C102	-270(20)	2554(12)	3130(20)	45(8)
O11	1192(13)	3922(9)	3115(13)	46(6)
O42	9044(17)	3792(8)	2921(15)	57(7)
O21	2364(14)	3566(8)	2466(12)	42(6)
O41	7651(18)	3816(10)	2897(16)	76(10)
O12	260(20)	3375(9)	2221(13)	63(8)
O22	3692(15)	3538(8)	2361(13)	49(7)
O32	5720(20)	3399(8)	2050(20)	92(13)
O31	5574(17)	3884(10)	2919(19)	82(11)
C606	2400(20)	2572(13)	3564(19)	43(8)
C306	4690(30)	2523(15)	3260(20)	49(8)
C605	2760(20)	3334(15)	4191(19)	50(8)
C302	7530(30)	3036(18)	4070(20)	67(11)
C405	11240(30)	5093(14)	2540(20)	55(9)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.40.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **18**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I323	61(2)	51(2)	45(2)	-2(1)	14(1)	-6(1)

Tab. C.40: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I331	52(1)	43(1)	37(1)	8(1)	18(1)	6(1)
I311	73(2)	51(2)	53(2)	0(1)	35(2)	11(1)
I332	130(3)	88(2)	56(2)	-22(2)	50(2)	-17(2)
I113	61(2)	73(2)	50(2)	-5(1)	24(1)	-15(1)
I111	52(2)	58(2)	66(2)	6(1)	17(1)	4(1)
I412	39(1)	37(1)	44(1)	-3(1)	16(1)	-1(1)
I413	58(2)	55(2)	54(2)	17(1)	29(1)	12(1)
I411	57(2)	47(1)	36(1)	2(1)	11(1)	12(1)
I222	64(2)	68(2)	53(2)	20(1)	25(2)	21(1)
I422	68(2)	44(1)	43(2)	8(1)	15(1)	1(1)
I421	62(2)	58(2)	38(1)	7(1)	20(1)	12(1)
I122	56(2)	57(2)	64(2)	-25(1)	29(2)	-9(1)
I121	50(2)	72(2)	58(2)	-20(2)	26(1)	-11(1)
I431	51(2)	43(1)	45(1)	-6(1)	13(1)	-2(1)
I432	91(2)	61(2)	99(2)	-32(2)	69(2)	-19(2)
I341	51(2)	79(2)	45(2)	12(1)	17(1)	-8(1)
I342	54(2)	61(2)	79(2)	2(2)	40(2)	1(1)
O104	49(14)	55(14)	37(13)	11(11)	14(11)	10(11)
O101	75(15)	26(11)	45(13)	14(9)	44(12)	16(10)
O304	57(14)	41(13)	42(13)	9(11)	26(12)	8(11)
O303	31(12)	37(12)	56(14)	4(11)	16(11)	-5(9)
O302	59(15)	60(15)	49(14)	-2(12)	37(12)	-4(12)
C305	44(16)	47(16)	33(15)	-15(13)	36(13)	-18(13)
C307	41(17)	55(18)	54(19)	-6(16)	27(15)	-1(15)
C108	46(13)	14(11)	33(13)	-15(10)	8(11)	-10(10)
C303	58(18)	55(19)	60(20)	11(17)	33(16)	6(14)
C101	61(18)	17(13)	27(15)	5(11)	27(14)	-9(12)
C304	68(19)	35(17)	42(18)	-4(14)	21(16)	-5(14)
O102	48(13)	67(15)	54(14)	-19(12)	48(12)	-5(11)
O103	61(15)	41(13)	36(13)	-2(11)	12(12)	0(11)

C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen

Tab. C.40: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C104	70(20)	56(19)	17(15)	7(14)	14(15)	7(16)
O301	14(10)	41(12)	64(15)	18(11)	-5(10)	5(9)
C105	80(20)	48(19)	44(19)	-4(16)	6(18)	-1(17)
C308	48(17)	36(16)	57(19)	32(15)	18(15)	22(14)
C301	31(17)	80(20)	50(20)	16(18)	0(16)	1(16)
C103	80(20)	58(19)	30(16)	-16(15)	31(16)	2(17)
O402	79(16)	28(12)	52(14)	9(11)	27(13)	29(11)
O203	62(15)	24(11)	55(14)	9(10)	22(12)	0(10)
O404	36(12)	60(14)	30(12)	-8(11)	7(10)	2(11)
O401	48(14)	54(14)	33(12)	7(11)	20(11)	1(11)
O403	53(14)	36(12)	40(13)	-5(10)	14(11)	-1(11)
O202	62(16)	66(16)	43(14)	11(13)	18(13)	17(13)
O201	94(19)	93(19)	37(14)	29(14)	32(14)	1(16)
O204	32(13)	50(14)	78(17)	-28(13)	10(12)	-4(10)
C402	50(20)	60(20)	21(17)	13(15)	-12(14)	14(17)
C20	25(16)	55(18)	32(15)	20(14)	-16(13)	-5(14)
C407	100(30)	50(20)	32(18)	18(16)	32(18)	35(19)
C208	70(20)	90(20)	42(19)	0(20)	-14(18)	10(20)
C401	100(30)	50(20)	50(20)	-16(18)	29(19)	20(20)
C204	24(15)	42(17)	56(17)	7(15)	8(14)	4(13)
C404	70(20)	80(20)	51(19)	-15(17)	37(17)	-3(18)
C206	100(20)	90(20)	21(17)	-16(17)	29(16)	10(20)
C406	51(18)	51(18)	33(17)	-10(15)	12(15)	9(15)
C201	70(20)	70(20)	60(20)	0(17)	41(17)	5(16)
C202	50(18)	51(19)	52(19)	-7(16)	21(16)	11(14)
C403	83(16)	29(13)	54(15)	-5(12)	16(13)	-24(12)
C408	44(19)	70(20)	13(15)	14(15)	11(14)	13(17)
C205	100(20)	43(18)	38(19)	-2(15)	32(16)	3(18)
C207	41(14)	73(16)	47(15)	2(13)	0(12)	1(13)
C102	59(18)	29(15)	55(18)	-17(14)	32(16)	-27(14)

Tab. C.40: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O11	23(12)	52(15)	63(17)	5(13)	18(12)	-17(10)
O42	64(17)	25(12)	80(20)	29(13)	26(16)	23(12)
O21	46(14)	40(14)	53(16)	7(11)	33(13)	7(11)
O41	68(19)	52(17)	90(20)	46(17)	19(17)	-24(15)
O12	120(30)	37(15)	32(15)	-2(12)	26(16)	13(15)
O22	52(16)	34(13)	52(17)	3(12)	11(14)	17(11)
O32	160(30)	8(12)	170(40)	21(16)	120(30)	0(15)
O31	49(18)	58(18)	130(30)	46(19)	33(19)	-24(14)
C606	44(16)	43(17)	48(18)	-18(14)	26(14)	-32(14)
C306	53(18)	64(19)	44(17)	6(15)	33(15)	28(15)
C605	30(16)	70(20)	47(18)	8(17)	13(15)	7(15)
C302	43(19)	80(20)	41(19)	1(18)	-18(17)	9(17)
C405	80(20)	41(18)	50(19)	-6(15)	34(17)	-14(16)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.41.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **19**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I(21)	3534(1)	1635(1)	6733(1)	62(1)
I(12)	9627(1)	1665(1)	3209(1)	56(1)
I(23)	5381(1)	9676(1)	7010(1)	61(1)
I(25)	13637(1)	369(1)	3294(1)	60(1)
I(15)	9594(1)	9721(1)	1610(1)	70(1)
I(13)	12767(1)	4706(1)	2914(1)	60(1)
I(11)	10755(1)	2256(1)	4283(1)	75(1)
I(20)	4687(1)	1038(1)	7912(1)	83(1)
I(24)	6041(2)	8579(1)	6271(1)	98(1)
I(10)	8436(1)	1071(1)	2054(1)	83(1)
I(14)	12037(1)	3605(1)	3620(1)	72(1)
O(101)	5984(10)	8122(8)	8766(8)	57(4)
C(214)	7486(12)	1303(16)	5830(11)	66(7)
O(205)	8210(9)	2367(10)	5446(9)	57(4)
O(105)	4982(9)	7678(9)	9539(8)	50(3)
O(201)	7216(7)	1863(8)	6229(7)	41(3)
C(109)	5160(10)	8459(10)	9579(9)	38(4)
C(114)	5702(10)	8676(9)	9172(8)	32(4)
C(111)	5152(15)	9740(13)	10028(13)	60(6)
C(110)	4876(13)	8980(17)	10026(12)	74(8)
C(113)	6054(10)	9433(13)	9163(12)	49(5)
C(202)	6229(14)	2334(15)	6800(12)	62(7)
C(201)	6513(14)	1699(13)	6493(12)	55(6)
C(213)	7348(10)	590(12)	5773(9)	43(4)
C(209)	8040(13)	1669(14)	5354(12)	58(6)
C(212)	7611(16)	86(15)	5325(13)	63(6)
Co(1)	5761(1)	6918(2)	9054(1)	44(1)
O(1)	6592(10)	7035(7)	9935(9)	48(2)

Tab. C.41: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
O(103)	6037(9)	5726(8)	8833(8)	53(4)
O(203)	7003(14)	4208(10)	6016(8)	79(6)
O(104)	5046(8)	6221(8)	9717(8)	49(3)
O(204)	7983(10)	3868(15)	5048(11)	90(7)
O(202)	6029(11)	2923(10)	6237(8)	74(5)
C(208)	8682(19)	2721(17)	4935(13)	76(8)
C(206)	8096(16)	4589(17)	5445(13)	82(9)
O(102)	6770(10)	6914(9)	8483(8)	65(4)
C(107)	4324(12)	6588(14)	9774(13)	53(5)
C(204)	6671(16)	4074(14)	6667(12)	74(8)
C(207)	8755(16)	3530(17)	5119(16)	80(9)
C(203)	5970(20)	3661(16)	6516(15)	99(12)
C(211)	8109(13)	367(16)	4880(13)	63(7)
C(205)	7674(15)	4490(14)	6100(13)	69(6)
C(112)	5651(18)	9943(15)	9614(13)	72(8)
C(102)	6881(19)	7568(13)	8095(15)	77(9)
C(103)	6950(20)	6182(14)	8146(15)	93(11)
C(104)	6704(12)	5595(13)	8546(14)	64(6)
C(101)	6722(12)	8232(15)	8469(13)	57(6)
C(106)	5060(20)	5451(12)	9553(15)	98(13)
C(108)	4501(11)	7417(15)	9999(14)	60(6)
C(105)	5766(17)	5230(12)	9383(11)	73(8)
C(210)	8352(14)	1165(14)	4910(12)	64(7)
N(1)	4931(10)	6956(12)	8184(9)	65(5)
I(26B)	12603(14)	1405(8)	3742(6)	97(4)
I(26A)	12804(3)	1639(8)	3568(5)	85(3)
I(22A)	2424(4)	1998(13)	5670(4)	63(2)
I(22B)	2409(4)	2370(20)	5597(5)	77(5)
C(1)	4466(12)	7127(15)	7701(11)	64(9)
I(16)	10658(2)	8780(1)	1124(1)	100(1)

C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen

Tab. C.41: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C(2)	3899(17)	7310(20)	7116(17)	119(15)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.42.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **19**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I11	49(1)	107(2)	70(1)	29(1)	9(1)	7(1)
I20	114(2)	52(1)	83(1)	-4(1)	4(1)	-26(1)
I24	136(2)	85(1)	77(1)	19(1)	32(1)	41(1)
I10	104(2)	56(1)	91(1)	-5(1)	22(1)	-16(1)
I14	91(1)	60(1)	64(1)	-7(1)	9(1)	10(1)
O101	84(12)	42(8)	42(7)	0(6)	-4(7)	4(8)
C214	48(13)	90(20)	55(12)	-36(13)	5(10)	23(12)
O205	48(9)	65(10)	61(9)	5(8)	26(8)	5(8)
O105	41(8)	53(9)	55(8)	6(7)	3(6)	2(7)
O201	27(6)	51(8)	47(7)	-12(6)	14(5)	8(6)
C109	36(9)	24(8)	55(11)	4(7)	13(8)	14(7)
C114	41(9)	27(8)	28(7)	5(6)	-2(7)	-4(7)
C111	71(16)	41(12)	65(15)	-5(10)	-4(13)	17(11)
C110	60(15)	100(20)	71(15)	-30(14)	45(13)	-5(13)
C113	22(8)	55(12)	71(13)	6(10)	8(8)	-4(8)
C202	54(13)	74(16)	55(13)	33(12)	-8(10)	0(11)
C203	62(14)	41(11)	59(13)	-2(10)	-2(10)	-21(10)
C213	34(9)	57(12)	34(8)	-3(8)	-10(7)	-1(8)
C209	54(13)	57(14)	60(13)	2(11)	-7(11)	16(11)
C212	71(16)	53(14)	63(15)	-3(12)	-1(13)	15(12)
Co1	38(1)	55(2)	38(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)
O1	43(5)	57(7)	41(5)	-5(8)	-4(4)	-9(8)
O103	52(8)	45(8)	64(9)	13(7)	22(7)	20(6)
O203	141(18)	61(10)	32(7)	-20(7)	-2(9)	-30(11)

Tab. C.42: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O104	32(6)	37(7)	78(9)	-21(6)	13(6)	-8(5)
O204	42(9)	140(19)	84(12)	14(13)	0(9)	2(10)
O202	97(13)	73(11)	57(9)	27(8)	39(9)	49(10)
C208	100(20)	85(19)	52(13)	22(13)	23(13)	-26(15)
C206	74(17)	100(20)	62(14)	20(14)	-43(13)	8(15)
O102	87(12)	64(10)	49(8)	16(7)	25(8)	28(9)
C107	30(9)	60(13)	71(14)	13(11)	8(9)	17(9)
C204	95(18)	50(13)	63(14)	-23(11)	-42(13)	26(12)
C207	69(16)	90(20)	83(17)	-22(15)	27(14)	-54(16)
C203	170(30)	63(16)	78(17)	-22(14)	60(20)	41(19)
C211	39(11)	87(18)	55(13)	-10(12)	-26(10)	22(11)
C205	72(15)	55(13)	81(16)	-12(12)	12(13)	-10(12)
C112	110(20)	52(14)	47(13)	-3(11)	-30(14)	-6(14)
C102	120(20)	45(13)	80(17)	3(11)	68(17)	14(14)
C103	180(30)	41(13)	67(15)	0(11)	44(19)	25(17)
C104	43(11)	56(13)	96(17)	-21(12)	22(11)	7(9)
C101	32(10)	80(16)	60(13)	-11(12)	15(9)	-8(10)
C106	190(30)	22(9)	100(20)	-27(11)	100(20)	-52(15)
C108	18(8)	85(17)	77(15)	-25(13)	12(9)	2(9)
C105	120(20)	40(11)	47(11)	13(9)	-36(13)	-17(13)
C210	58(13)	70(15)	53(12)	-5(10)	-39(11)	30(11)
N1	46(9)	96(14)	47(9)	7(9)	-14(7)	7(9)
I26B	150(10)	74(6)	71(4)	-7(4)	34(6)	36(5)
I26A	61(3)	125(5)	64(3)	-39(3)	-6(2)	22(3)
I22A	44(2)	78(7)	66(2)	9(3)	8(1)	0(2)
I22B	57(2)	121(13)	53(2)	-7(4)	7(2)	-7(3)
C1	44(12)	85(18)	56(13)	-1(11)	-20(9)	-1(11)
I16	156(2)	82(1)	67(1)	-4(1)	29(1)	14(1)
C2	72(18)	160(30)	110(20)	-50(20)	-51(18)	60(20)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.43.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **20Mn**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I10	9239(1)	6746(1)	-89(1)	33(1)
I20	8542(1)	8200(1)	1769(1)	39(1)
I23	7671(1)	8331(1)	3106(1)	39(1)
I24	6819(1)	8376(1)	4256(1)	52(1)
I17	10245(1)	6923(1)	1270(1)	37(1)
I11	9081(1)	4584(1)	1149(1)	36(1)
I18	10999(1)	6804(1)	2479(1)	54(1)
I12	9151(1)	2990(1)	2276(1)	44(1)
I13	5192(1)	6585(1)	9123(1)	35(1)
I14	5929(1)	5164(1)	8410(1)	92(1)
I15	9924(1)	5099(1)	4118(1)	34(1)
I16	9249(1)	6580(1)	3319(1)	48(1)
I25	5847(1)	5208(1)	5703(1)	38(1)
I26	5294(1)	6745(1)	4810(1)	51(1)
I21	7473(1)	3447(1)	5504(1)	37(1)
I22	8409(1)	3620(1)	4558(1)	55(1)
Mn1	8263(1)	8313(2)	6944(1)	25(1)
O202	8920(5)	7288(10)	6270(8)	52(3)
O203	7823(5)	7431(9)	5908(6)	41(2)
O101	8076(5)	9227(9)	8148(7)	47(3)
O204	7540(5)	7195(9)	7423(6)	41(2)
O104	7517(5)	9526(8)	6761(7)	43(2)
O102	9058(5)	9262(9)	7331(8)	48(3)
O201	8625(6)	7030(9)	7807(8)	54(3)
C105	8004(7)	10080(13)	5616(9)	42(3)
O103	8498(6)	9534(10)	5967(7)	53(3)
C206	7289(6)	6440(14)	6897(10)	42(3)
C203	8740(6)	7080(14)	5475(8)	39(3)

Tab. C.43: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C202	9141(8)	6322(17)	6622(11)	52(4)
C207	7724(7)	6705(11)	8181(8)	36(3)
C205	7258(6)	7053(13)	6139(10)	39(3)
C204	8117(8)	6658(16)	5462(11)	52(4)
C103	9369(6)	9713(13)	6633(10)	40(3)
C104	8933(7)	10327(16)	6153(12)	52(4)
C107	7268(8)	9852(14)	7521(10)	45(4)
C208	8303(8)	6166(16)	8070(11)	56(5)
C101	8626(6)	9483(12)	8544(7)	31(3)
C106	7605(8)	10472(14)	6303(15)	63(6)
C201	9181(8)	6624(14)	7482(12)	50(4)
C108	7702(9)	10155(16)	8080(11)	57(5)
C102	9020(8)	10043(14)	7952(11)	47(4)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.44.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **20Mn**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(10)	32(1)	36(1)	30(1)	-1(1)	-2(1)	3(1)
I(20)	30(1)	45(1)	41(1)	6(1)	-2(1)	1(1)
I(23)	37(1)	31(1)	47(1)	4(1)	-14(1)	-2(1)
I(24)	43(1)	77(1)	38(1)	16(1)	-6(1)	1(1)
I(17)	37(1)	37(1)	37(1)	3(1)	-2(1)	-4(1)
I(11)	33(1)	41(1)	33(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
I(18)	55(1)	32(1)	76(1)	1(1)	-31(1)	-1(1)
I(12)	38(1)	51(1)	45(1)	14(1)	2(1)	2(1)
I(13)	38(1)	36(1)	33(1)	1(1)	-2(1)	-5(1)
I(14)	100(1)	45(1)	131(2)	9(1)	83(1)	11(1)
I(15)	38(1)	37(1)	28(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
I(16)	56(1)	46(1)	42(1)	6(1)	-1(1)	16(1)

Tab. C.44: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(25)	31(1)	41(1)	41(1)	-9(1)	3(1)	-2(1)
I(26)	54(1)	44(1)	54(1)	7(1)	11(1)	10(1)
I(21)	35(1)	33(1)	43(1)	1(1)	0(1)	0(1)
I(22)	38(1)	73(1)	53(1)	2(1)	11(1)	4(1)
Mn(1)	26(1)	23(1)	25(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
O(202)	41(6)	47(6)	68(8)	-23(6)	8(5)	11(5)
O(203)	48(6)	43(6)	31(5)	2(4)	2(4)	-18(5)
O(101)	54(7)	36(6)	50(7)	-6(5)	9(5)	-1(5)
O(204)	47(6)	40(6)	36(5)	-6(4)	-3(4)	-8(5)
O(104)	49(6)	31(5)	50(7)	-3(5)	-5(5)	3(4)
O(102)	36(6)	31(5)	77(9)	-7(5)	-10(5)	-12(4)
O(201)	75(8)	29(5)	59(8)	-3(5)	-44(6)	12(5)
C(105)	56(9)	34(7)	35(8)	16(6)	-12(7)	-6(6)
O(103)	67(8)	42(6)	50(7)	6(5)	13(6)	-13(6)
C(206)	21(7)	54(9)	51(9)	0(7)	5(6)	-4(6)
C(203)	41(8)	48(8)	27(7)	-8(6)	17(6)	0(6)
C(202)	47(9)	60(11)	49(10)	10(8)	-5(7)	18(8)
C(207)	62(10)	30(7)	17(6)	9(5)	5(6)	4(6)
C(205)	35(7)	33(7)	51(9)	11(6)	-5(6)	-6(6)
C(204)	62(11)	60(11)	35(9)	-15(7)	13(7)	-13(8)
C(103)	26(7)	40(8)	53(9)	-12(7)	-1(6)	-10(6)
C(104)	41(8)	56(10)	60(11)	-5(8)	2(7)	-15(7)
C(107)	54(10)	37(8)	43(9)	2(6)	-2(7)	7(7)
C(208)	70(12)	50(10)	49(10)	24(8)	-16(8)	16(9)
C(101)	43(7)	39(7)	11(5)	-11(5)	-5(5)	4(6)
C(106)	50(10)	34(8)	103(16)	19(10)	-29(10)	1(7)
C(201)	45(9)	42(9)	64(12)	-5(8)	-14(8)	18(7)
C(108)	67(12)	57(11)	46(10)	-8(8)	16(8)	20(9)
C(102)	49(9)	33(8)	61(11)	7(7)	-9(7)	-1(7)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.45.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **20Fe**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Fe1	6735(1)	1681(1)	5859(1)	18(1)
O203	6942(5)	791(7)	7011(6)	46(3)
O103	7476(5)	2767(7)	6335(6)	57(3)
O204	5934(5)	777(7)	6259(6)	56(4)
O104	6384(5)	2936(8)	6732(5)	48(4)
O201	6479(6)	474(9)	4886(6)	66(4)
C103	7740(7)	2941(11)	5022(7)	31(4)
O202	7494(6)	471(7)	5647(6)	66(4)
C101	6264(7)	2936(11)	4384(7)	35(4)
C106	6692(7)	3840(13)	6977(9)	59(6)
C107	5826(6)	3383(10)	6426(8)	32(4)
C201	6992(6)	-50(11)	4552(8)	34(4)
C208	6080(7)	-324(14)	5031(9)	66(6)
C104	7717(7)	3537(12)	5812(9)	59(5)
C207	5649(7)	354(11)	5523(8)	37(4)
O102	7174(6)	2527(8)	4801(5)	59(4)
C205	6399(7)	523(11)	7438(7)	38(5)
C204	7275(8)	-161(12)	7017(9)	76(6)
C105	7277(6)	3281(11)	7099(7)	28(4)
C202	7402(7)	-481(11)	5196(10)	61(5)
C203	7725(7)	143(10)	6423(7)	36(4)
C206	5980(8)	12(13)	6876(9)	65(6)
C102	6886(8)	3333(11)	4391(8)	63(6)
I23	7672(1)	6665(1)	7010(1)	26(1)
I24	6813(1)	6605(1)	8164(1)	36(1)
I20	8540(1)	6816(1)	5674(1)	25(1)
I17	5243(1)	6940(1)	5189(1)	24(1)
I18	5993(1)	6805(1)	6406(1)	35(1)

Tab. C.45: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I25	5852(1)	9792(1)	9615(1)	24(1)
I26	5297(1)	8246(1)	8717(1)	34(1)
I21	7478(1)	1554(1)	9420(1)	24(1)
I22	8417(1)	1357(1)	8468(1)	36(1)
I15	9924(1)	9915(1)	8029(1)	22(1)
I16	9247(1)	8424(1)	7228(1)	31(1)
I13	9811(1)	3424(1)	8047(1)	23(1)
I14	9053(1)	4850(1)	7356(1)	70(1)
I11	9082(1)	415(1)	5059(1)	22(1)
I12	9155(1)	2024(1)	6192(1)	28(1)
I10	9233(1)	8247(1)	3821(1)	20(1)
C108	5869(7)	3626(13)	5551(9)	59(5)
O101	6081(5)	2681(8)	5200(6)	49(3)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.46.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **20Fe**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe1	21(1)	18(1)	15(1)	0(1)	3(1)	0(1)
O203	64(10)	16(5)	58(7)	18(5)	-29(7)	-16(6)
O103	30(8)	44(6)	96(8)	39(6)	-12(7)	1(6)
O204	43(9)	28(6)	96(8)	31(6)	33(7)	15(6)
O104	77(11)	23(6)	46(6)	1(5)	29(6)	-1(6)
O201	103(13)	45(8)	51(7)	12(5)	-36(7)	-34(8)
C103	29(11)	37(8)	28(8)	-22(6)	26(7)	-14(8)
O202	75(10)	30(6)	94(8)	9(6)	49(8)	-8(7)
C101	55(13)	22(8)	28(8)	16(6)	6(8)	-7(8)
C106	69(15)	50(11)	59(10)	-19(8)	49(11)	-4(11)
C107	30(10)	11(7)	55(8)	13(6)	1(8)	15(7)
C201	29(11)	21(8)	50(9)	-2(7)	6(9)	2(8)

C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen

Tab. C.46: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C208	49(14)	93(13)	57(10)	27(10)	-32(10)	-34(12)
C104	17(11)	77(11)	82(11)	18(10)	1(10)	2(9)
C207	27(11)	42(9)	43(9)	-28(7)	0(8)	-19(8)
O102	120(13)	25(6)	31(6)	0(5)	21(7)	19(7)
C205	69(14)	35(9)	9(7)	3(6)	6(8)	-28(9)
C204	131(19)	34(10)	61(11)	14(9)	-53(12)	-14(12)
C105	22(10)	36(8)	27(8)	-20(6)	-13(7)	15(7)
C202	37(13)	35(9)	111(13)	-18(9)	34(11)	-6(9)
C203	71(14)	20(7)	17(7)	10(6)	-11(8)	10(8)
C206	53(14)	48(11)	94(13)	36(10)	33(11)	10(10)
C102	138(18)	9(7)	41(9)	11(7)	48(11)	10(10)
I23	25(1)	20(1)	34(1)	-4(1)	-10(1)	3(1)
I24	28(1)	54(1)	25(1)	-12(1)	-3(1)	0(1)
I20	18(1)	30(1)	28(1)	-5(1)	-1(1)	0(1)
I17	24(1)	23(1)	25(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
I18	35(1)	20(1)	50(1)	0(1)	-20(1)	0(1)
I25	21(1)	26(1)	26(1)	6(1)	1(1)	1(1)
I26	37(1)	26(1)	38(1)	-5(1)	9(1)	-5(1)
I21	22(1)	22(1)	28(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
I22	24(1)	49(1)	35(1)	-1(1)	8(1)	-3(1)
I15	25(1)	22(1)	18(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
I16	35(1)	29(1)	28(1)	-5(1)	0(1)	-9(1)
I13	25(1)	21(1)	22(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
I14	83(1)	28(1)	100(1)	-5(1)	-69(1)	8(1)
I11	21(1)	25(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
I12	25(1)	30(1)	29(1)	-9(1)	2(1)	-2(1)
I10	20(1)	22(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C108	18(11)	80(12)	80(12)	-22(10)	-7(10)	4(10)
O101	9(7)	43(7)	94(8)	18(6)	-8(6)	-10(6)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.47.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **20Co**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I24	8190(1)	8432(1)	10379(1)	61(1)
I23	7340(1)	8350(1)	9232(1)	46(1)
I20	6468(1)	8202(1)	7891(1)	45(1)
I11	9802(1)	6576(1)	5237(1)	41(1)
I12	9073(1)	5150(1)	4509(1)	91(1)
I26	9699(1)	6750(1)	909(1)	57(1)
I25	9144(1)	5213(1)	1804(1)	44(1)
I18	8992(1)	8178(1)	8580(1)	67(1)
I19	9751(1)	8059(1)	7378(1)	43(1)
I21	7475(1)	8443(1)	6618(1)	43(1)
I22	8400(1)	8628(1)	5656(1)	64(1)
I16	5749(1)	6572(1)	9420(1)	54(1)
I15	5075(1)	5089(1)	10222(1)	41(1)
I14	9147(1)	7988(1)	3388(1)	50(1)
I13	9084(1)	9594(1)	2260(1)	41(1)
I10	5763(1)	6758(1)	6028(1)	38(1)
Co1	8282(1)	3300(2)	8048(1)	35(1)
O103	7876(9)	2470(13)	6990(9)	84(6)
O102	8935(7)	2273(13)	7418(11)	77(5)
O201	7582(9)	4520(12)	7776(13)	102(8)
O203	9046(7)	4207(12)	8503(11)	75(5)
O202	8027(9)	4233(12)	9184(10)	78(5)
O101	8587(10)	2070(12)	8908(9)	91(7)
C107	7743(8)	1759(16)	9301(11)	48(5)
C207	8028(12)	5031(18)	6712(14)	63(6)
C205	9375(10)	4654(17)	7739(15)	61(6)
C204	8590(11)	4489(11)	7117(9)	102(8)
C105	7257(8)	2097(17)	7281(12)	49(5)

Tab. C.47: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C201	7302(9)	4842(17)	8608(11)	48(5)
C101	9204(8)	1609(17)	8567(13)	48(5)
C103	8740(8)	2079(16)	6563(10)	43(4)
C102	9118(14)	1310(30)	7650(30)	140(19)
C203	8637(11)	4459(19)	9613(11)	57(6)
C108	8354(18)	1169(19)	9137(18)	128(17)
C202	7665(13)	5110(20)	9151(16)	82(8)
C206	8916(16)	5310(20)	7200(20)	124(17)
C104	8070(20)	1692(18)	6608(16)	160(20)
O104	7533(7)	2275(11)	8451(12)	81(6)
C208	7629(14)	5430(20)	7380(30)	139(18)
C204	9001(12)	4970(20)	9102(15)	77(8)
C106	7301(11)	1467(18)	8027(15)	71(7)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.48.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **20Co**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I24	49(1)	86(1)	47(1)	20(1)	5(1)	-1(1)
I23	45(1)	36(1)	58(1)	6(1)	15(1)	4(1)
I20	38(1)	50(1)	47(1)	6(1)	1(1)	0(1)
I11	48(1)	38(1)	37(1)	2(1)	2(1)	5(1)
I12	99(2)	48(1)	125(2)	9(1)	-72(1)	-12(1)
I26	64(1)	45(1)	62(1)	8(1)	-13(1)	-9(1)
I25	40(1)	46(1)	47(1)	-10(1)	-1(1)	2(1)
I18	77(1)	33(1)	93(1)	1(1)	42(1)	-2(1)
I19	45(1)	40(1)	44(1)	-4(1)	1(1)	-4(1)
I21	42(1)	36(1)	51(1)	1(1)	0(1)	1(1)
I22	47(1)	80(1)	64(1)	1(1)	13(1)	4(1)
I16	64(1)	51(1)	47(1)	7(1)	-2(1)	-16(1)

Tab. C.48: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I15	48(1)	40(1)	34(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
I14	46(1)	54(1)	50(1)	14(1)	2(1)	1(1)
I13	41(1)	45(1)	38(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
I10	41(1)	39(1)	35(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
Co1	36(1)	37(1)	31(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
O103	149(18)	34(8)	69(10)	-6(7)	-47(11)	-2(10)
O102	51(10)	48(9)	132(14)	-34(9)	32(10)	-12(8)
O201	105(16)	33(8)	169(19)	-23(10)	-90(15)	24(9)
O203	47(10)	46(8)	131(15)	-38(9)	-44(10)	11(7)
O202	107(15)	41(9)	86(11)	-11(7)	46(11)	-5(9)
O101	170(20)	34(8)	70(10)	9(7)	-82(12)	-6(10)
C107	41(11)	42(10)	60(12)	31(9)	32(9)	0(9)
C207	92(19)	39(12)	60(13)	22(10)	-10(13)	6(12)
C205	56(15)	34(11)	95(17)	1(11)	27(13)	-7(10)
O204	230(30)	23(8)	56(9)	5(6)	65(12)	-23(11)
C105	29(10)	65(12)	54(11)	0(9)	-19(9)	-27(9)
C201	48(12)	51(12)	44(11)	8(9)	7(9)	12(10)
C101	19(9)	56(13)	70(13)	3(10)	-8(8)	14(9)
C103	44(11)	45(11)	40(9)	-27(8)	-9(8)	-5(9)
C102	80(20)	59(18)	290(60)	40(30)	60(30)	16(16)
C203	76(17)	69(15)	26(9)	-1(9)	-4(9)	-10(13)
C108	240(50)	25(12)	120(20)	25(13)	-120(30)	0(18)
C202	71(19)	90(20)	84(17)	13(15)	-12(14)	36(16)
C206	180(40)	56(16)	130(30)	-32(17)	130(30)	-50(20)
C104	390(70)	21(11)	78(18)	-24(12)	-140(30)	30(20)
O104	48(9)	42(8)	153(17)	-39(9)	29(11)	-17(7)
C208	80(30)	53(17)	280(50)	50(20)	-80(30)	-7(16)
C204	82(19)	66(16)	82(17)	-43(14)	-26(14)	22(14)
C106	68(17)	61(14)	83(16)	8(12)	-12(13)	-13(12)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.49.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **21Co**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
I112	1005(1)	1795(1)	1374(1)	43(1)
I111	1488(1)	3533(1)	1995(1)	49(1)
I221	5228(1)	2848(1)	3446(1)	49(1)
I131	4662(1)	2384(1)	1589(1)	47(1)
I121	1773(1)	5038(1)	736(1)	51(1)
I212	8890(1)	3378(1)	3656(1)	46(1)
I231	8236(1)	13(1)	4329(1)	56(1)
I132	7260(1)	1428(1)	1317(1)	54(1)
I211	8422(1)	1582(1)	3089(1)	57(1)
I222	2628(1)	3836(1)	3712(1)	56(1)
I113	559(1)	105(1)	764(1)	62(1)
I213	9371(1)	5117(1)	4191(1)	66(1)
I241	9811(1)	6877(1)	2951(1)	74(1)
I122	1862(1)	6501(1)	-245(1)	73(1)
I242	10035(1)	8341(1)	1988(1)	78(1)
I232	8257(1)	-1565(1)	5256(1)	81(1)
Na2	4577(4)	7688(4)	3356(2)	45(1)
Na1	5299(4)	7612(4)	1662(2)	49(1)
O101	6256(6)	6157(6)	2469(3)	42(2)
O102	7343(7)	7250(7)	1515(4)	58(2)
O104	4078(9)	7757(10)	929(5)	82(3)
O201	5869(10)	7552(14)	4082(8)	133(6)
O105	4992(10)	5950(9)	1650(6)	89(3)
O204	3620(10)	9012(9)	2552(5)	83(3)
O103	5826(10)	8644(11)	759(5)	98(4)
C101	7485(11)	6062(11)	2408(6)	54(3)
C103	7936(13)	7418(12)	858(7)	68(4)
C210	5900(17)	8592(15)	4152(8)	96(5)

Tab. C.49: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C107	4148(19)	6690(15)	777(11)	109(7)
C109	5149(14)	5235(11)	2202(7)	68(4)
C102	8160(9)	6153(11)	1707(6)	56(3)
O205	4990(20)	9280(20)	3319(10)	233(14)
C205	1890(20)	8859(14)	3260(7)	123(8)
O203	2568(13)	7808(11)	3436(6)	108(4)
C207	3435(12)	10201(9)	2712(6)	54(3)
C108	4107(14)	5988(13)	1348(11)	95(6)
C204	2008(15)	7566(14)	4034(8)	89(5)
C208	4800(20)	9710(30)	2684(9)	185(14)
C201	5410(20)	7193(17)	4621(9)	155(13)
O202	3930(20)	7056(17)	4380(6)	229(14)
C209	5878(18)	9273(16)	3491(9)	110(7)
C206	2424(13)	9121(18)	2612(9)	107(7)
C106	4303(16)	8414(18)	405(8)	102(6)
C105	5546(17)	8377(13)	217(8)	86(5)
C110	6344(12)	5003(10)	2304(7)	59(3)
C104	6980(14)	8551(11)	691(7)	71(4)
C203	3125(16)	6674(17)	4194(17)	178(17)
C202	4790(20)	6396(15)	4611(10)	164(12)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.50.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **21Co**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I112	41(1)	48(1)	40(1)	11(1)	-14(1)	-21(1)
I111	52(1)	45(1)	51(1)	5(1)	-14(1)	-25(1)
I221	60(1)	54(1)	41(1)	12(1)	-18(1)	-32(1)
I131	59(1)	51(1)	39(1)	12(1)	-18(1)	-32(1)
I121	47(1)	47(1)	56(1)	-1(1)	-14(1)	-20(1)

Tab. C.50: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I212	43(1)	54(1)	40(1)	14(1)	-14(1)	-22(1)
I231	46(1)	50(1)	65(1)	-9(1)	-13(1)	-20(1)
I132	60(1)	63(1)	49(1)	12(1)	-19(1)	-36(1)
I211	54(1)	50(1)	68(1)	8(1)	-16(1)	-26(1)
I222	60(1)	67(1)	47(1)	9(1)	-17(1)	-35(1)
I113	56(1)	71(1)	66(1)	-8(1)	-18(1)	-34(1)
I213	57(1)	83(1)	60(1)	-10(1)	-15(1)	-35(1)
I241	72(1)	51(1)	98(1)	-15(1)	-41(1)	-20(1)
I122	90(1)	76(1)	52(1)	15(1)	-30(1)	-35(1)
I242	83(1)	49(1)	101(1)	-12(1)	-48(1)	-20(1)
I232	94(1)	86(1)	51(1)	9(1)	-26(1)	-33(1)
Na2	46(2)	55(2)	40(2)	14(2)	-16(2)	-28(2)
Na1	48(2)	64(2)	35(2)	9(2)	-14(2)	-27(2)
O101	41(4)	46(4)	46(4)	10(3)	-18(3)	-23(3)
O102	55(5)	63(5)	61(5)	17(4)	-12(4)	-37(4)
O104	81(7)	106(7)	65(7)	11(6)	-37(5)	-40(6)
O201	54(7)	162(12)	153(14)	-71(11)	-19(7)	-29(7)
O105	104(8)	90(7)	118(9)	16(6)	-70(7)	-63(6)
O204	95(8)	85(6)	70(7)	19(5)	-31(6)	-40(6)
O103	69(6)	170(11)	69(7)	48(7)	-15(5)	-74(7)
C101	51(7)	67(7)	52(7)	10(5)	-24(6)	-30(6)
C103	67(8)	77(8)	74(9)	26(7)	-16(7)	-50(7)
C210	101(13)	107(12)	91(13)	-28(10)	-41(10)	-49(10)
C107	140(16)	82(11)	142(18)	12(11)	-109(14)	-46(11)
C109	100(11)	57(7)	69(9)	12(6)	-38(8)	-49(7)
C102	21(5)	76(8)	65(8)	16(6)	-16(5)	-18(5)
O205	240(20)	320(30)	183(18)	-167(19)	82(16)	-240(20)
C205	168(18)	64(9)	43(9)	14(7)	-23(10)	12(10)
O203	131(10)	109(9)	89(8)	-21(7)	20(7)	-87(8)
C207	71(8)	38(5)	54(7)	9(5)	-29(6)	-22(5)

Tab. C.50: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C108	65(9)	69(9)	169(19)	1(10)	-58(11)	-34(8)
C204	79(11)	97(10)	93(12)	4(9)	12(9)	-64(9)
C208	170(20)	270(30)	39(10)	90(15)	-11(12)	-60(20)
C201	240(30)	72(11)	61(12)	13(9)	36(15)	-45(14)
O202	240(20)	164(15)	45(8)	25(9)	-21(10)	81(15)
C209	114(15)	134(14)	104(15)	-31(12)	-15(12)	-84(13)
C206	36(7)	160(16)	82(12)	46(11)	-7(7)	-20(9)
C106	75(11)	161(17)	55(10)	42(10)	-26(8)	-44(11)
C105	115(14)	75(9)	65(10)	7(7)	-44(10)	-36(9)
C110	65(8)	45(6)	67(8)	9(5)	-27(6)	-24(6)
C104	90(10)	65(8)	58(8)	17(6)	-17(7)	-41(7)
C203	45(9)	94(13)	370(40)	-110(20)	-33(15)	-24(9)
C202	310(30)	66(10)	79(13)	64(10)	-81(17)	-49(15)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.51.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **23**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
O101	-1033(2)	4332(3)	4719(2)	56(1)
O103	-3185(2)	6092(2)	4832(2)	50(1)
O104	-1739(2)	5670(3)	5819(2)	52(1)
O102	-2510(2)	4725(2)	3743(2)	51(1)
C103	-3436(3)	5019(4)	3700(3)	57(1)
C104	-3763(3)	5334(4)	4556(3)	52(1)
C105	-3206(4)	6254(4)	5740(3)	55(1)
C106	-2606(3)	5560(3)	6195(3)	50(1)
C107	-1086(3)	4995(5)	6116(3)	65(2)
C108	-1138(4)	4088(4)	5614(3)	65(2)
C101	-1386(4)	3632(4)	4138(4)	66(1)
C102	-2377(4)	3762(4)	4030(4)	59(1)
Ga2	-4066(1)	1853(1)	1979(1)	41(1)
Cl3	-4284(1)	2110(1)	617(1)	56(1)
Cl4	-4820(1)	2851(1)	2753(1)	62(1)
Cl1	-2638(1)	1977(1)	2252(1)	51(1)
Cl2	-4472(1)	392(1)	2261(1)	48(1)
Ga1	-3397(1)	956(1)	4337(1)	47(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.52.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **24**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O101	49(2)	61(2)	60(2)	12(2)	11(1)	4(2)
O103	57(2)	46(2)	47(2)	2(1)	1(1)	0(1)
O104	53(2)	61(2)	42(2)	6(1)	1(1)	-13(2)
O102	51(2)	50(2)	52(2)	-6(1)	3(1)	-7(1)
C103	52(3)	61(3)	58(3)	-1(2)	-11(2)	-13(2)

Tab. C.52: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C104	46(3)	49(3)	62(3)	0(2)	-1(2)	0(2)
C105	67(3)	50(3)	46(2)	-6(2)	7(2)	9(2)
C106	57(3)	53(3)	40(2)	-1(2)	5(2)	-5(2)
C107	45(3)	104(5)	45(2)	21(3)	-7(2)	-2(3)
C108	50(3)	82(4)	63(3)	28(3)	9(2)	17(3)
C101	73(4)	48(3)	77(3)	2(2)	28(3)	6(3)
C102	59(3)	47(3)	71(3)	-14(2)	11(2)	-5(2)
Ga2	45(1)	37(1)	41(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
Cl3	76(1)	50(1)	42(1)	4(1)	-1(1)	-8(1)
Cl4	67(1)	58(1)	60(1)	-13(1)	5(1)	18(1)
Cl1	46(1)	52(1)	55(1)	-2(1)	4(1)	-6(1)
Cl2	49(1)	42(1)	54(1)	5(1)	3(1)	-6(1)
Ga1	52(1)	47(1)	42(1)	4(1)	-2(1)	10(1)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.53.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **24**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Cl33	5267(1)	3144(1)	9336(1)	50(1)
Cl34	4655(1)	1749(1)	10241(1)	49(1)
Cl14	2082(1)	4132(1)	6573(1)	49(1)
Cl11	-6(1)	3123(1)	4934(1)	59(1)
Cl22	-1111(1)	2867(1)	10755(1)	56(1)
Cl12	60(1)	3402(1)	6836(1)	58(1)
Cl32	4105(1)	855(1)	8200(1)	65(1)
Cl24	663(1)	2612(1)	11731(1)	54(1)
Cl31	2942(1)	1835(1)	8911(1)	59(1)
Cl42	4262(1)	2700(1)	15310(1)	73(1)
Cl13	597(1)	1897(1)	5802(1)	63(1)

Tab. C.53: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Cl43	4333(1)	923(1)	14116(1)	71(1)
Cl41	4330(1)	2565(1)	13499(1)	74(1)
Cl44	6243(1)	3005(1)	15039(1)	77(1)
O402	7654(2)	4024(2)	10493(2)	30(1)
O104	-1742(2)	3802(2)	4439(2)	35(1)
O406	6669(2)	1605(2)	10986(2)	33(1)
O102	-2753(2)	1286(2)	4859(2)	33(1)
O303	1449(2)	2064(2)	4026(2)	35(1)
O403	7199(2)	2972(2)	8908(2)	29(1)
O106	-1669(2)	3953(2)	6995(2)	35(1)
O202	1983(2)	3328(2)	9058(2)	30(1)
O305	2615(3)	1452(2)	6045(2)	34(1)
O105	-1442(3)	4751(2)	5988(2)	39(1)
O401	7259(2)	3245(2)	11474(2)	31(1)
O101	-2326(2)	2298(2)	6457(2)	30(1)
O304	1379(3)	919(2)	4528(2)	33(1)
O306	3815(2)	3239(2)	6995(2)	35(1)
O201	3091(2)	3889(2)	10646(2)	29(1)
O203	604(2)	1599(2)	8178(2)	32(1)
O204	505(3)	475(2)	8726(2)	34(1)
O103	-2362(2)	2152(2)	3904(2)	33(1)
O405	6383(3)	584(2)	9479(2)	36(1)
O302	2832(2)	3823(2)	4873(2)	32(1)
O206	2869(2)	2790(2)	11234(2)	36(1)
O301	4005(2)	4374(2)	6437(2)	30(1)
O205	1660(3)	1002(2)	10271(2)	36(1)
O404	6530(3)	1315(2)	8412(2)	37(1)
C315	4118(4)	4079(3)	7540(3)	31(1)
C405	6635(4)	2491(3)	8121(3)	28(1)
C302	3754(4)	4490(3)	5227(3)	38(2)

Tab. C.53: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C204	695(4)	2232(3)	7881(3)	37(2)
C203	1669(4)	2894(3)	8218(3)	33(2)
C105	-1884(4)	2559(4)	3532(3)	34(2)
C202	2907(4)	3991(3)	9425(3)	34(2)
C420	6786(4)	2856(3)	11862(3)	27(1)
C305	598(4)	1333(3)	3707(3)	32(1)
C120	-1779(4)	2763(4)	7248(3)	31(1)
C415	6458(4)	1960(3)	11581(3)	31(1)
C402	8195(4)	4473(3)	11321(3)	33(2)
C310	579(4)	715(3)	3992(3)	31(1)
C115	-1407(4)	3661(4)	7541(3)	31(1)
C103	-3295(4)	918(3)	4034(3)	38(2)
C320	4230(4)	4688(3)	7234(3)	27(1)
C412	6631(4)	292(3)	8851(4)	39(2)
C414	6433(4)	708(3)	10736(3)	39(2)
C401	7605(4)	4165(3)	11737(3)	36(2)
C220	3298(3)	4225(3)	11439(3)	26(1)
C313	3481(4)	1783(3)	6635(4)	41(2)
C210	-294(4)	253(4)	8164(3)	35(2)
C319	4531(4)	5536(3)	7729(3)	34(2)
C417	5808(4)	1933(4)	12527(4)	43(2)
C101	-2673(4)	1377(3)	6119(3)	35(2)
C213	2506(5)	1327(4)	10879(4)	50(2)
C410	6264(4)	1591(3)	7851(3)	30(1)
C311	1380(4)	313(3)	4840(3)	39(2)
C214	2755(4)	2154(4)	11544(4)	48(2)
C312	2324(4)	655(3)	5386(3)	40(2)
C110	-1535(4)	3452(4)	3835(3)	34(2)
C419	6631(4)	3274(3)	12462(3)	35(2)
C212	1424(4)	222(3)	9626(3)	42(2)

Tab. C.53: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C201	3142(4)	4468(3)	10284(3)	33(2)
C316	4313(4)	4316(3)	8328(3)	38(2)
C403	8164(4)	4306(3)	10061(3)	33(2)
C216	3379(4)	3900(4)	12552(3)	39(2)
C111	-1404(4)	4720(3)	4760(3)	43(2)
C407	5857(4)	2258(4)	6812(4)	43(2)
C205	-242(4)	862(3)	7864(3)	32(1)
C303	2526(4)	3352(3)	4047(3)	38(2)
C119	-1585(4)	2399(4)	7749(4)	34(2)
C215	3180(3)	3623(3)	11762(3)	30(1)
C112	-1750(4)	4946(3)	5353(4)	45(2)
C418	6144(4)	2816(4)	12802(4)	43(2)
C406	6425(4)	2809(4)	7600(4)	34(2)
C306	-181(4)	1186(4)	3169(3)	40(2)
C104	-2718(4)	1234(3)	3630(3)	41(2)
C106	-1712(4)	2135(4)	2936(4)	43(2)
C413	6819(4)	513(3)	10156(3)	37(2)
C301	4035(4)	4964(3)	6090(3)	36(2)
C416	5954(4)	1490(4)	11914(3)	37(2)
C404	7548(4)	3889(3)	9215(3)	36(2)
C217	3708(4)	4768(4)	13034(3)	39(2)
C209	-1101(5)	-493(4)	7890(4)	51(2)
C113	-1706(4)	5039(3)	6602(4)	49(2)
C219	3635(4)	5088(4)	11922(4)	38(2)
C309	-247(4)	-57(3)	3705(3)	38(2)
C102	-3275(4)	997(3)	5279(3)	36(2)
C409	5688(4)	1033(3)	7069(3)	36(2)
C411	6178(4)	411(3)	8174(4)	43(2)
C211	492(4)	-138(3)	9050(4)	44(2)
C218	3819(4)	5350(4)	12712(4)	43(2)

Tab. C.53: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C206	-996(4)	712(4)	7300(3)	42(2)
C114	-1308(4)	4870(3)	7277(4)	48(2)
C317	4617(4)	5183(4)	8820(4)	45(2)
C307	-986(4)	412(4)	2890(4)	44(2)
C408	5483(4)	1376(4)	6547(4)	38(2)
C308	-1015(4)	-198(4)	3169(4)	43(2)
C116	-824(4)	4193(4)	8327(3)	41(2)
C314	3753(4)	2608(3)	7308(3)	43(2)
C304	1546(4)	2686(3)	3711(3)	40(2)
C208	-1853(5)	-643(4)	7325(5)	65(2)
C109	-1038(4)	3932(4)	3513(4)	48(2)
C207	-1824(4)	-48(4)	7024(4)	54(2)
C108	-884(4)	3481(5)	2888(4)	58(2)
C118	-992(4)	2949(5)	8537(4)	49(2)
C107	-1222(5)	2610(5)	2607(4)	61(2)
C318	4728(4)	5771(4)	8525(4)	45(2)
C117	-613(4)	3828(5)	8818(4)	50(2)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.54.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **24**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ga22	35(1)	29(1)	27(1)	13(1)	17(1)	18(1)
Ga24	26(1)	32(1)	27(1)	13(1)	12(1)	13(1)
Ga23	31(1)	27(1)	30(1)	12(1)	10(1)	15(1)
Ga21	29(1)	29(1)	28(1)	13(1)	12(1)	14(1)
Ga14	41(1)	31(1)	36(1)	15(1)	16(1)	18(1)
Ga12	36(1)	32(1)	33(1)	15(1)	13(1)	16(1)
Ga11	40(1)	32(1)	34(1)	16(1)	15(1)	18(1)
Ga13	40(1)	34(1)	33(1)	16(1)	16(1)	21(1)

Tab. C.54: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cl23	47(1)	39(1)	48(1)	22(1)	25(1)	14(1)
Cl21	59(1)	34(1)	41(1)	5(1)	27(1)	18(1)
Cl33	45(1)	39(1)	48(1)	23(1)	12(1)	8(1)
Cl34	53(1)	48(1)	40(1)	27(1)	10(1)	21(1)
Cl14	30(1)	38(1)	54(1)	0(1)	13(1)	11(1)
Cl11	53(1)	73(1)	47(1)	37(1)	11(1)	28(1)
Cl22	57(1)	72(1)	68(1)	35(1)	40(1)	47(1)
Cl12	53(1)	89(1)	48(1)	29(1)	33(1)	44(1)
Cl32	105(2)	46(1)	53(1)	16(1)	42(1)	43(1)
Cl24	68(1)	53(1)	41(1)	27(1)	11(1)	32(1)
Cl31	39(1)	78(1)	76(1)	40(1)	24(1)	38(1)
Cl42	99(2)	112(2)	53(1)	38(1)	50(1)	81(1)
Cl13	96(2)	39(1)	78(1)	35(1)	54(1)	38(1)
Cl43	57(1)	32(1)	92(2)	4(1)	11(1)	22(1)
Cl41	49(1)	127(2)	68(1)	75(1)	29(1)	41(1)
Cl44	28(1)	79(1)	93(2)	43(1)	7(1)	9(1)
O402	27(2)	23(2)	28(2)	8(2)	12(2)	5(2)
O104	38(3)	27(2)	33(2)	15(2)	14(2)	11(2)
O406	43(3)	25(2)	34(2)	12(2)	20(2)	19(2)
O102	33(3)	33(2)	30(2)	14(2)	13(2)	14(2)
O303	45(3)	23(2)	31(2)	14(2)	10(2)	14(2)
O403	38(3)	22(2)	27(2)	11(2)	11(2)	15(2)
O106	39(3)	26(2)	29(2)	8(2)	11(2)	13(2)
O202	29(2)	34(2)	22(2)	13(2)	9(2)	12(2)
O305	41(3)	32(2)	29(2)	13(2)	8(2)	23(2)
O105	50(3)	33(2)	34(3)	17(2)	16(2)	23(2)
O401	35(2)	29(2)	36(2)	19(2)	20(2)	17(2)
O101	31(2)	24(2)	32(2)	12(2)	13(2)	12(2)
O304	42(3)	28(2)	34(2)	18(2)	14(2)	19(2)
O306	48(3)	29(2)	26(2)	12(2)	15(2)	19(2)

Tab. C.54: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O201	30(2)	30(2)	24(2)	13(2)	8(2)	14(2)
O203	32(2)	27(2)	23(2)	9(2)	4(2)	9(2)
O204	37(3)	25(2)	34(2)	13(2)	13(2)	11(2)
O103	44(3)	32(2)	28(2)	16(2)	18(2)	20(2)
O405	53(3)	36(2)	34(3)	18(2)	23(2)	30(2)
O302	32(3)	31(2)	23(2)	11(2)	10(2)	9(2)
O206	45(3)	36(2)	29(2)	23(2)	15(2)	17(2)
O301	35(2)	27(2)	29(2)	13(2)	14(2)	16(2)
O205	38(3)	30(2)	32(2)	11(2)	8(2)	17(2)
O404	53(3)	26(2)	28(2)	12(2)	14(2)	20(2)
C315	26(4)	39(3)	22(3)	9(3)	11(3)	14(3)
C405	23(4)	32(3)	31(4)	11(3)	16(3)	16(3)
C302	34(4)	43(4)	45(4)	30(3)	17(3)	18(3)
C204	49(4)	40(3)	28(4)	17(3)	14(3)	26(3)
C203	42(4)	27(3)	25(4)	14(3)	11(3)	15(3)
C105	33(4)	42(4)	31(4)	19(3)	14(3)	19(3)
C202	37(4)	31(3)	32(4)	14(3)	16(3)	14(3)
C420	27(4)	31(3)	25(3)	13(3)	8(3)	17(3)
C305	42(4)	23(3)	21(3)	2(3)	13(3)	14(3)
C120	22(4)	46(4)	29(4)	18(3)	12(3)	18(3)
C415	31(4)	33(3)	30(4)	14(3)	12(3)	19(3)
C402	33(4)	23(3)	21(3)	1(3)	3(3)	6(3)
C310	37(4)	31(3)	23(3)	8(3)	9(3)	20(3)
C115	31(4)	44(4)	30(4)	17(3)	21(3)	23(3)
C103	42(4)	22(3)	30(4)	4(3)	6(3)	9(3)
C320	27(3)	35(3)	28(3)	12(3)	14(3)	22(3)
C412	53(4)	25(3)	42(4)	14(3)	21(4)	21(3)
C414	47(4)	30(3)	41(4)	14(3)	16(3)	22(3)
C401	45(4)	29(3)	32(4)	12(3)	16(3)	16(3)
C220	26(3)	34(3)	23(3)	16(3)	11(3)	16(3)

C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen

Tab. C.54: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C313	47(4)	40(4)	47(4)	24(3)	15(4)	30(3)
C210	32(4)	36(4)	26(4)	4(3)	14(3)	11(3)
C319	27(4)	35(3)	34(4)	9(3)	10(3)	16(3)
C417	40(4)	49(4)	45(4)	27(4)	24(4)	19(3)
C101	38(4)	39(3)	36(4)	19(3)	21(3)	20(3)
C213	75(6)	42(4)	52(5)	34(4)	27(4)	35(4)
C410	29(4)	36(3)	31(4)	17(3)	16(3)	17(3)
C311	51(5)	26(3)	26(4)	6(3)	6(3)	18(3)
C214	45(4)	52(4)	45(4)	30(4)	11(4)	23(4)
C312	61(5)	26(3)	38(4)	19(3)	21(4)	24(3)
C110	20(3)	56(4)	28(4)	28(3)	8(3)	16(3)
C419	39(4)	29(3)	38(4)	14(3)	19(3)	18(3)
C212	64(5)	26(3)	41(4)	17(3)	25(4)	25(3)
C201	33(4)	19(3)	38(4)	13(3)	9(3)	9(3)
C316	34(4)	35(3)	38(4)	15(3)	16(3)	13(3)
C403	37(4)	26(3)	31(4)	11(3)	18(3)	11(3)
C216	35(4)	51(4)	28(4)	20(3)	16(3)	14(3)
C111	53(5)	36(4)	40(4)	23(3)	15(4)	21(3)
C407	60(5)	56(4)	40(4)	33(4)	25(4)	42(4)
C205	23(4)	32(3)	15(3)	-7(3)	3(3)	7(3)
C303	53(5)	37(3)	29(4)	19(3)	23(4)	22(3)
C119	35(4)	43(4)	39(4)	22(3)	22(3)	26(3)
C215	20(3)	27(3)	30(4)	6(3)	10(3)	5(3)
C112	54(4)	30(3)	46(4)	25(3)	15(4)	16(3)
C418	43(4)	51(4)	47(4)	24(4)	30(4)	26(4)
C406	40(4)	43(4)	37(4)	21(3)	23(4)	31(3)
C306	49(5)	33(4)	33(4)	6(3)	9(4)	26(4)
C104	53(4)	37(4)	35(4)	14(3)	16(4)	29(3)
C106	39(4)	61(4)	32(4)	18(4)	13(4)	31(4)
C413	52(4)	23(3)	44(4)	15(3)	19(4)	26(3)

Tab. C.54: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C301	30(4)	31(3)	43(4)	23(3)	10(3)	11(3)
C416	37(4)	32(3)	37(4)	20(3)	13(3)	12(3)
C404	43(4)	26(3)	34(4)	14(3)	14(3)	14(3)
C217	37(4)	55(4)	18(3)	6(3)	8(3)	27(3)
C209	36(5)	45(4)	43(4)	5(3)	16(4)	6(4)
C113	66(5)	27(3)	52(5)	8(3)	31(4)	24(3)
C219	39(4)	32(3)	34(4)	11(3)	11(3)	16(3)
C309	47(4)	33(3)	37(4)	17(3)	23(4)	20(3)
C102	30(4)	29(3)	40(4)	14(3)	14(3)	6(3)
C409	32(4)	27(3)	37(4)	9(3)	15(3)	8(3)
C411	66(5)	27(3)	44(4)	16(3)	34(4)	23(3)
C211	58(5)	23(3)	36(4)	8(3)	19(4)	11(3)
C218	41(4)	42(4)	43(4)	9(3)	14(4)	26(3)
C206	37(4)	46(4)	28(4)	2(3)	11(3)	20(4)
C114	62(5)	40(4)	41(4)	13(3)	26(4)	26(4)
C317	32(4)	58(4)	28(4)	10(3)	11(3)	15(3)
C307	32(4)	47(4)	41(4)	4(3)	2(3)	28(4)
C408	32(4)	43(4)	36(4)	15(3)	10(3)	22(3)
C308	31(4)	40(4)	45(4)	8(3)	17(4)	14(3)
C116	40(4)	44(4)	27(4)	6(3)	17(3)	17(3)
C314	55(5)	44(4)	27(4)	20(3)	11(3)	22(3)
C304	59(5)	31(3)	34(4)	17(3)	14(4)	27(3)
C208	39(5)	43(4)	71(6)	3(4)	28(5)	-2(4)
C109	32(4)	58(4)	46(4)	29(4)	11(4)	15(3)
C207	32(4)	65(5)	43(5)	4(4)	13(4)	21(4)
C108	42(5)	99(6)	49(5)	49(5)	30(4)	30(5)
C118	42(5)	81(5)	43(5)	32(4)	24(4)	42(4)
C107	50(5)	103(6)	38(5)	32(5)	27(4)	42(5)
C318	36(4)	35(4)	46(5)	2(3)	19(4)	11(3)
C117	36(4)	75(5)	30(4)	14(4)	16(3)	26(4)

C.1. Lageparameter und Auslenkungsfaktoren der Kristallstrukturen

Tab. C.54: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.55.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **25**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Ga11	8180(1)	8590(2)	3297(1)	54(1)
Ga12	7181(1)	8877(1)	4349(1)	57(1)
Cl11	8384(4)	9585(3)	2382(2)	72(1)
Cl12	6029(3)	7917(4)	4758(2)	76(1)
C136	7370(14)	11018(13)	4258(10)	89(6)
C135	8494(14)	11052(13)	4321(11)	83(6)
O132	8892(9)	10125(9)	4190(6)	78(4)
N102	6868(12)	10229(9)	4738(7)	62(4)
C116	7097(16)	10323(13)	5539(8)	91(7)
O112	7890(8)	8795(8)	5369(4)	65(3)
C115	8035(15)	9745(13)	5745(8)	89(6)
O131	9657(8)	8526(9)	3510(5)	61(3)
O122	5859(9)	9497(9)	3567(6)	79(4)
O111	8473(8)	7217(8)	4544(5)	61(3)
N101	8470(10)	7205(9)	2910(7)	55(3)
C133	10281(12)	9150(13)	3973(9)	67(5)
O121	6693(11)	8074(8)	2595(6)	84(4)
C121	8004(14)	7077(14)	2136(9)	78(6)
C134	9886(14)	10146(14)	3963(10)	73(5)
C112	8448(13)	6279(12)	4170(9)	75(5)
C125	5435(15)	10374(15)	3871(9)	85(6)
C111	8006(13)	6455(12)	3421(9)	70(5)
C126	5759(15)	10403(15)	4667(10)	86(6)
C122	6917(15)	7199(13)	2172(9)	85(6)

Tab. C.55: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C113	8379(13)	7152(13)	5334(8)	72(5)
C132	10129(12)	7590(13)	3403(10)	70(5)
C114	8632(13)	8094(12)	5642(8)	75(5)
C131	9561(14)	7070(14)	2811(9)	74(5)
C123	5656(15)	8327(19)	2661(14)	127(10)
C124	5550(16)	9364(19)	2819(10)	113(9)
Ga21	7528(2)	6445(1)	8009(1)	63(1)
Ga22	8547(2)	6118(2)	9073(1)	67(1)
Cl23	7796(4)	5548(3)	7017(2)	88(2)
Cl22	7582(5)	7912(4)	7537(2)	100(2)
Cl21	5960(4)	6168(4)	8264(3)	104(2)
Cl26	7751(4)	6170(6)	10133(2)	130(2)
Cl25	9844(4)	7063(4)	9270(3)	94(2)
Cl24	9234(4)	4676(4)	9010(3)	102(2)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.56.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **25**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ga11	53(1)	68(1)	42(1)	0(1)	3(1)	0(1)
Ga12	58(1)	68(1)	45(1)	0(1)	6(1)	-3(1)
Cl11	79(4)	90(3)	46(2)	13(2)	2(2)	12(3)
Cl12	62(3)	89(3)	76(3)	14(3)	15(3)	-9(3)
C136	88(16)	78(14)	101(14)	7(12)	-14(13)	12(13)
C135	80(15)	51(12)	118(16)	1(12)	-21(13)	-5(12)
O132)	67(10)	83(10)	83(9)	19(7)	-9(8)	-7(8)
N10	75(12)	54(9)	57(9)	11(7)	19(8)	11(8)
C116	122(19)	108(15)	42(10)	-1(10)	-2(11)	37(14)
O112	87(9)	69(7)	39(5)	2(6)	0(6)	1(7)
C115	119(18)	100(15)	47(11)	10(10)	-1(12)	28(13)

Tab. C.56: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O131	57(7)	73(8)	52(6)	10(6)	-12(5)	-3(7)
O122	67(9)	95(10)	75(9)	-16(7)	-22(7)	20(8)
O111	59(8)	79(8)	46(6)	13(6)	9(6)	-6(6)
N101	61(10)	51(8)	51(8)	-3(6)	8(8)	11(7)
C133	41(11)	99(15)	63(11)	-6(10)	-12(9)	-1(10)
O121	118(12)	73(9)	61(7)	-7(6)	-6(8)	-5(8)
C121	74(16)	96(14)	64(11)	-15(10)	-31(11)	15(12)
C134	64(15)	87(16)	69(13)	15(11)	-1(11)	-11(12)
C112	96(15)	56(12)	72(12)	1(10)	-10(11)	1(11)
C125	77(16)	122(18)	57(12)	18(12)	-12(10)	18(14)
C111	80(14)	60(11)	70(11)	-4(9)	19(10)	-5(10)
C126	76(17)	105(17)	78(14)	21(12)	-2(12)	6(13)
C122	115(19)	81(13)	60(11)	-45(10)	-35(12)	-5(13)
C113	77(14)	85(13)	53(10)	37(10)	-1(10)	-6(12)
C132	51(13)	78(14)	80(13)	25(11)	1(11)	17(10)
C114	84(14)	92(14)	49(9)	17(10)	-39(10)	19(11)
C131	56(13)	97(14)	70(13)	-10(11)	12(11)	7(12)
C123	36(15)	190(30)	150(20)	-60(20)	-23(14)	11(15)
C124	95(19)	190(30)	55(13)	-29(15)	-29(12)	24(18)
Ga21	65(2)	66(1)	59(1)	7(1)	-14(1)	6(1)
Ga22	67(2)	74(2)	60(1)	8(1)	-11(1)	5(1)
Cl23	113(5)	82(3)	68(3)	-4(3)	-11(3)	17(3)
Cl22	163(6)	63(3)	73(3)	11(2)	-24(4)	-4(4)
Cl21	66(4)	126(5)	119(4)	36(4)	-11(3)	12(4)
Cl26	102(5)	223(6)	64(3)	12(4)	11(3)	23(5)
Cl25	88(4)	84(3)	110(4)	11(3)	-28(4)	-10(3)
Cl24	95(5)	70(3)	140(5)	7(3)	-51(4)	11(3)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Tab. C.57.: Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^6 pm^2] von **26**.

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
Ga1	2358(1)	8124(1)	482(1)	97(1)
Ga2A	3813(14)	4049(7)	-197(15)	69(3)
Ga2B	5770(18)	6004(6)	-195(15)	65(3)
S401	2976(3)	5017(3)	-2005(2)	87(1)
S301	1981(5)	4782(4)	1347(3)	96(1)
O203	6907(7)	8153(6)	1008(6)	97(2)
C106	2960(30)	11445(16)	2361(15)	135(6)
O401	4564(7)	5987(6)	-1532(6)	97(2)
O403	2490(7)	3925(7)	-1504(6)	99(2)
O402	2277(11)	5832(11)	-1879(9)	164(4)
O303	2820(7)	4065(8)	967(6)	99(2)
F32A	3460(40)	5500(40)	3570(20)	121(16)
F32B	3540(20)	6800(30)	3654(16)	234(14)
F303	1920(20)	4250(17)	3169(13)	265(8)
F301	1614(19)	6023(18)	3502(11)	243(7)
F402	3010(13)	4532(13)	-4263(8)	238(6)
C105	3810(20)	11342(17)	3098(18)	150(7)
C102	936(19)	9411(17)	2391(19)	146(6)
C103	1800(30)	9285(19)	3106(17)	144(7)
C104	3230(30)	10250(30)	3493(14)	148(6)
F401	3158(16)	2949(14)	-3867(10)	229(6)
C401	2590(20)	3799(18)	-3689(14)	158(7)
C101	1510(30)	10510(20)	2020(15)	128(5)
F403	1218(12)	2720(15)	-4257(8)	262(7)
S201	6558(4)	9379(3)	1346(3)	98(1)
F201	7496(12)	11908(12)	3486(9)	229(5)
F22A	8680(50)	10780(70)	3469(19)	190(30)
F22B	9010(30)	11480(20)	2890(60)	148(17)

Tab. C.57: Fortsetzung

Atom	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	U_{eq}
C201	7670(30)	10762(18)	2954(15)	131(5)
O202	5182(14)	8810(17)	1272(12)	308(10)
F203	7120(20)	10130(20)	3605(12)	320(11)
O32A	2090(60)	5970(40)	1200(20)	186(19)
O32B	3350(40)	6350(30)	1610(40)	141(14)
C301	2390(30)	5430(20)	3051(15)	138(6)
O31A	720(50)	4130(80)	770(30)	212(16)
O31B	536(19)	3190(20)	870(30)	109(11)
C17A	720(50)	10620(50)	1210(30)	400(40)
C17B	4230(60)	10290(70)	4280(30)	250(40)
O201	7180(20)	10225(13)	782(11)	294(9)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tab. C.58.: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [10^7 pm^2] von **26**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ga1	111(1)	95(1)	102(1)	51(1)	40(1)	66(1)
Ga2A	68(3)	63(2)	71(4)	37(2)	27(3)	29(2)
Ga2B	77(4)	54(1)	65(4)	35(2)	28(3)	30(2)
S401	99(2)	92(2)	77(2)	43(2)	25(2)	58(2)
S301	134(3)	105(2)	82(2)	52(2)	41(2)	83(2)
O203	97(5)	52(3)	110(5)	32(3)	4(4)	31(3)
C106	160(20)	94(9)	145(14)	68(10)	63(13)	56(12)
O401	89(5)	77(4)	107(5)	56(4)	16(4)	24(4)
O403	80(5)	114(5)	106(5)	73(4)	36(4)	36(4)
O402	197(10)	209(9)	159(8)	89(7)	59(7)	167(8)
O303	107(6)	152(6)	107(5)	97(5)	66(4)	86(5)
F32A	150(30)	160(30)	75(14)	67(16)	8(14)	100(20)
F32B	240(20)	138(18)	143(13)	11(10)	-31(13)	38(14)
F303	530(30)	272(13)	208(11)	197(12)	248(16)	278(16)

Tab. C.58: Fortsetzung

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
F301	420(20)	296(14)	159(9)	124(9)	163(13)	277(17)
F402	328(14)	261(11)	116(7)	131(8)	78(8)	114(10)
C105	125(15)	113(12)	130(14)	33(10)	61(12)	27(10)
C102	101(13)	122(12)	175(16)	62(11)	76(12)	38(9)
C103	180(20)	122(12)	114(13)	59(11)	65(14)	69(15)
C104	190(20)	151(15)	89(11)	29(11)	30(13)	113(14)
F401	321(18)	159(8)	147(8)	27(7)	104(10)	127(10)
C401	194(18)	92(10)	70(9)	8(8)	25(10)	21(11)
C101	156(16)	123(11)	155(13)	74(11)	78(12)	103(11)
F403	180(9)	232(10)	116(7)	21(7)	-36(7)	-2(9)
S201	98(2)	99(2)	82(2)	31(2)	25(2)	57(2)
F201	259(13)	177(8)	150(8)	-11(7)	11(7)	140(9)
F22A	160(30)	280(50)	70(11)	-3(13)	-21(13)	160(40)
F22B	65(16)	109(13)	170(30)	39(13)	34(16)	8(11)
C201	187(19)	109(10)	106(12)	47(9)	48(13)	93(12)
O202	120(9)	318(16)	202(12)	-81(10)	4(8)	120(10)
F203	440(30)	292(17)	147(10)	125(11)	98(13)	119(17)
O32A	400(60)	200(20)	154(15)	146(16)	140(20)	250(30)
O32B	90(20)	116(17)	220(30)	65(17)	70(19)	69(15)
C301	220(20)	132(15)	106(13)	73(12)	87(14)	105(15)
O31A	260(30)	390(50)	155(19)	150(30)	100(20)	290(40)
O31B	15(12)	69(14)	163(19)	31(11)	-9(10)	-3(9)
C17A	320(70)	330(60)	660(110)	300(70)	110(60)	220(50)
C17B	250(70)	340(70)	130(40)	20(40)	70(40)	230(60)
O201	620(30)	206(11)	208(12)	167(11)	188(16)	262(15)

Anisotroper Exponent des Auslenkungsfaktor: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

C.2. NMR-Spektren

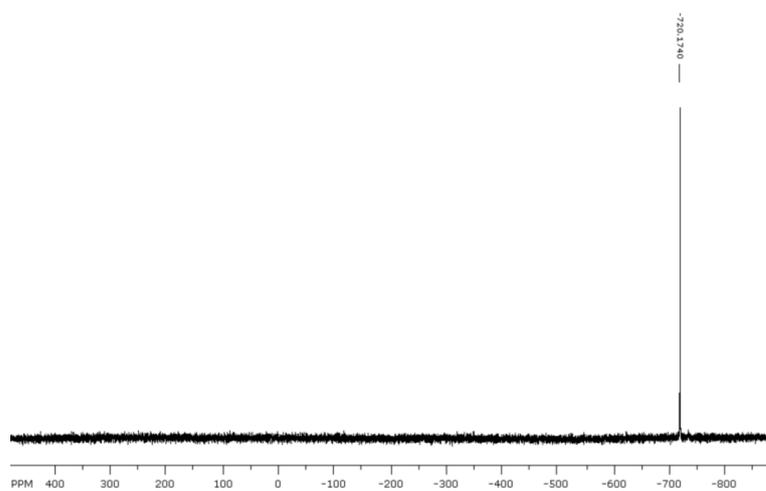


Abb. C.1.: ^{71}Ga -NMR von **22** in Toluol (Benzol- d_6 extern)

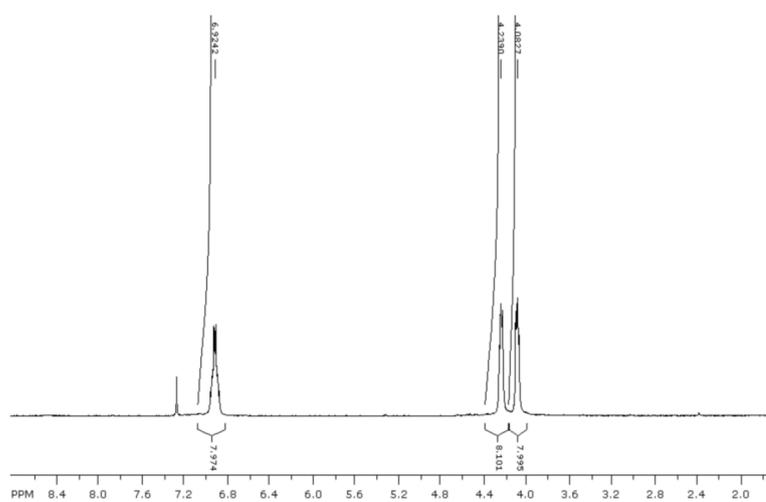


Abb. C.2.: ^1H -NMR von **24** in Chloroform- d

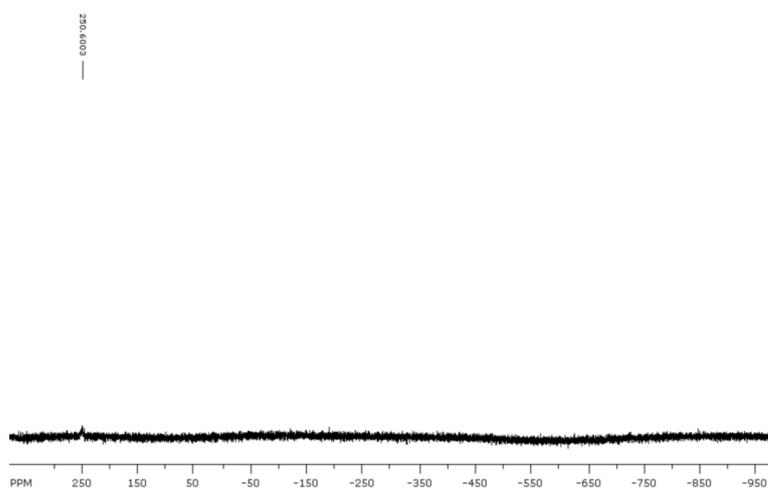


Abb. C.3.: ^{71}Ga -NMR von **24** in Chloroform-d

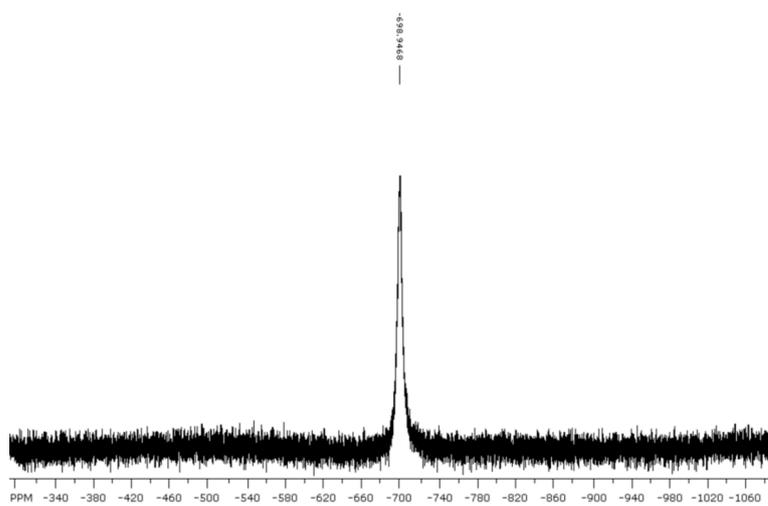


Abb. C.4.: ^{71}Ga -NMR von **26** in Toluol (Benzol-d₆ extern)

D. Anhang

D.1. Verwendete Computerprogramme

ACD/ ChemSketch ^[72]	Darstellung von chemischen Strukturen
Conquest/ CSD ^[15]	Organische und organometallische Kristallstrukturen
Corel Photo Paint ^[73]	Bildbearbeitung
Diamond ^[74]	Graphische Darstellung von Kristallstrukturen
Find it/ ICSD ^[75]	Anorganische Kristallstrukturen
Incscape ^[76]	Grafiksoftware
Origin ^[77]	Analyse und Darstellung von Daten
Platon ^[78]	Bestimmung der Raumgruppe
SHELXL-97 ^[79]	Strukturverfeinerung
SHELXS-97 ^[79]	Strukturlösung
SIR-92 ^[80]	Strukturlösung
WinGX ^[81]	Lösung, Verfeinerung und Analyse von Diffraktometerdaten
X-Red ^[82]	Datenreduktion und Korrektur
X-Shape ^[83]	Kristalloptimierung zur Absorptionskorrektur
MikeTex ^[84]	Textsatzprogramm
TeXnicCenter ^[85]	Graphische Oberfläche für LaTeX

D.2. Verwendete Geräte

Image Plate Diffraction System, IPDS I	Stoe & Cie Darmstadt
Image Plate Diffraction System, IPDS II	Stoe & Cie Darmstadt
ALPHA, Infrarotspektrometer	Bruker Optik GmbH, Ettlingen
IFS 66v/S, Infrarotspektrometer	Bruker Optik GmbH, Ettlingen
EuroEA Elemental Analyzer, CHNS- Elementaranalysators	HEKAtech GmbH, Wegberg

Abkürzungsverzeichnis

12-Krone-4	12K4	1,4,7,10-tetraoxacyclododecane
18-Krone-6	18K6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
4e3c		4-Elektronen-3-Zentren
BEDT-TTF		Bis(ethylendithio)tetrahydrofulvalen
Benzo-15-Krone-5	B15K5	2,3,5,6,8,9,11,12-Octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin
Benzo-18-Krone-6	18K6	2,3,11,12-dicyclohexano-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane
d δ		Deformationsschwingung
Dibenzo-18-Krone-6	DB18K6	6,7,9,10,17,18,20,21-Octahydro-dibenzo[b,k]-[1,4,7,10,13,16]hexaoxacyclooctadecene
Dibenzo-21-Krone-7	DB21K7	6,7,10,12,13,15,16,23,24-Decahydro-dibenzo[b,h][1,4,7,10,13,16,19]heptaoxacycloheneicosin
Dibenzo-24-Krone-8	DB24K8	6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-dodecahydrodibenz(b,n)-1,4,7,10,13,16,19,22-octaoxacyclopentacosane
DMSO		Dimethylsulfoxid
Et		Ethyl
FIR		fernes Infrarot
hmt		Hexamethylentetramine
IPDS		image plate diffraction system
m		mittel
Me		Methyl
MIR		mittleres Infrarot
ω		Kippschwingung („wagging“)
ρ		Pendelschwingung („rocking“)
s		stark
τ		Torsionsschwingung („twisting“)
v		Valenzschwingung
w		schwach

Abbildungsverzeichnis

3.1.	Das Schilddrüsenhormon Thyroxin	14
3.2.	Das von 18-Krone-6 komplexierte Kalium-Kation und I_5^- als Anion ^[14] . . .	15
3.3.	Unendliche Kette von $[I_2@Pd_2I_6]^{2-}$ -Einheiten	16
3.4.	Die Bildung des Triiodid-Anions: (a) Anlagerung eines Iodid-Anions an ein I_2 -Molekül (b) durch das sich anlagernde I^- , induzierter Dipol, (c) unsymmetrisches Triiodid- (z.B. in NH_4I_3), (d) symmetrisches Triiodid-Anion (z.B. in $AsPh_4I_3$; Bindungslängen in pm) ^[23]	17
3.5.	Vereinfachtes MO-Diagramm des I_3^- -Moleküls ^[24]	18
3.6.	Winkel und Abstände im Triiodid-Anion	18
3.7.	Vernetzung der Triiodide: (a) Zick-Zack-Kette, (b) lineare Kette und (c) T-förmige Vernetzung	19
3.8.	Schematischer Aufbau der Polyiodid-Anionen der Serie I_{2n+1}^- ^[25]	19
3.9.	Schematische Darstellung bekannter Pentaiodid-Anionen	20
3.10.	Octadecaiodid und Hexadecaiodid-Anionen	21
3.11.	Über I_2 -Moleküle verknüpfte $Hg_2I_6^{2-}$ -Anionen in (a) $[Et_3S][Hg_2I_6]_{1/2} \cdot 3 I_2$ und (b) $[hmtH]_2[Hg_2I_6]_{1/2}(HgI_3) \cdot \frac{1}{2} I_2$	23
3.12.	Über Iod verbrücktes quadratisch-planares (a) Gold in $[Et_3S](AuI_4) \cdot 2 I_2$ und (b) Palladium in $[Pd(C_{18}H_{14}S_2)I_2] \cdot I_2$, sowie (c) über Triiodid-Anionen schwach vernetzte Tetraiodoaurate in $[Me_3S]_2(AuI_4)(I_3)$	24
3.13.	18-Krone-6 4 , Dibenzo-18-Krone-6 5 und 12-Krone-4 6	26
3.14.	Durch Kronenether komplexierte Kationen: Das Kation liegt (a) über (Sunrise-Konformation) und (b) im Kronenether, (c) wird vom Kronenether eingehüllt, oder bildet einen (d) Sandwich bzw. (e) Clubsandwich ^[41]	26
5.1.	Das Triiodid-Anion in 9	30
5.2.	Das Octadecaiodid-Anion in 11	30

5.3. Neue Pentaiodid-Anionen	32
5.4. Dodecaiodid-Anion in 17	33
5.5. Hexacosaiodid-Anion in 18	34
5.6. Heptaiodid-Anion in 19	35
5.7. Neue Hexadecaiodid-Anionen.	36
5.8. Zick-zack-Kette in 8	37
5.9. Iodid-Templat in 6	39
5.10. Iodo- und Chloropalladat.	39
5.11. Vergleich des Aufbaus der kationischen Teilstrukturen	41
6.1. Synthese von <i>S</i> -Methyl-12-Krone-4.	42
7.1. Anion und Kation in 1	48
7.2. Elementarzelle von 1	49
7.4. [(Na(15K5)) ₂ PdCl ₄]-Molekül in 2	52
7.5. Elementarzelle von 2	52
7.3. Schwingungsellipsoide in 2	53
7.6. Hantelförmiges [(K(Db18K6)(DMF)) ₂ PdCl ₄] in 3	55
7.7. Elementarzelle von 3	57
7.8. Anion und Kation in 4	60
7.9. Elementarzelle von 4	61
7.10. Kation und Anion in 5	65
7.11. Spiegelsymmetrische Benzo-15-Krone-5-Moleküle in 5	66
7.12. Schichtstruktur von 5	67
7.13. Kation und Anion in 6	69
7.14. Elementarzelle von 6	71
7.15. Linkshändige Helix entlang [001]	72
7.16. Dimeres Kation	75
7.17. Dimeres Kation	75
7.18. Zick-zack-Kette in 8	80
7.19. Elementarzelle von 8	82
7.20. Aufbau der kationischen Teilstruktur von 9	85
7.21. Ansicht der Elementarzelle von 9	87
7.22. Kation und Anion in 9 -	88

7.23. Anion und Kation in 10	90
7.24. Die Elementarzelle von 10	93
7.25. Das Kation in 11	96
7.26. Vergleich der Elementarzellen von 11	97
7.27. Die Elementarzelle von 11	99
7.28. Das Oktadecaiodid-Anion in 11	99
7.30. Kation und Anionen in 12	102
7.31. Dimere Zick-zack-Pentaiodid-Kette in 12	104
7.29. Fehlordnung von 12-Krone-4	104
7.32. Elementarzelle von 12	105
7.33. Das Kation in 13	108
7.34. Die Elementarzelle von 13	110
7.36. Das Pentaiodid-Anion in 13	110
7.35. Die kationische Kette in 13	111
7.37. Die Kationen in 14	114
7.38. Die Pentaiodid-Anionen in 14	115
7.39. Das Pentaiodid-Anion in 14	117
7.40. Anionen und Kation in 15	120
7.41. Die Elementarzelle von 15	123
7.42. Anion und Kation in 16	127
7.43. Elementarzelle von 16	128
7.44. Die Elementarzelle von 17	131
7.45. Anion und Kation in 17	132
7.46. Aufbau der polymeren Dodecaiodide in 17	133
7.47. Pentaiodid-Kette und kationische Teilstruktur von 18	136
7.48. Drei verschieden Heptaiodide in 18	137
7.49. Elementarzelle von 18	140
7.50. Anionen und Kation in 19	142
7.51. Aufbau der polymeren Heptaiodide in 19	142
7.52. Die Elementarzelle von 19	143
7.53. Superzelle von 19	147
7.54. Anion und Kation von $[M_{12}K_4]_2I_{16}$	149
7.55. Aufbau des I_{16}^{2-} -Anions	149

7.56. Die Elementarzelle von $[M(12K4)_2]I_{16}$ entlang der b -Achse	154
7.57. Die I_{16}^{2-} -Kette in 21	156
7.58. Das dimere $[Na(15K5)]_2^{2+}$ -Kation in 21	156
7.59. Elementarzelle von 21 entlang der a -Achse	159
A.1. Ga(I)-Benzol-Komplex	162
A.2. Synthesewege zur Darstellung von $GaCp^*$	162
A.3. Synthese von $[In(15K5)_2](OTf)$	163
A.4. Synthese von einer Ga(I)-Verbindung nach <i>Krossing</i>	164
A.5. $[Ge(\text{Krypt-2,2,2})](OTf)_2$	164
A.6. Synthesewege zur Darstellung von Gallium(I)-Kronen.	165
A.7. 25 als Ausgangsverbindung für Gallium(II)-Chemie?	167
A.8. Pulverdiffraktogramm von 22	168
A.9. MIR-Spektrum von 23 am KBr-Pressling gemessen.	170
A.10. FIR-Spektrum von 23 am PE-Pressling gemessen.	171
A.11. Anion und Kation in 4	173
A.12. Elementarzelle von 23	174
A.13. MIR-Spektrum von 24 am KBr-Pressling gemessen.	176
A.14. FIR-Spektrum von 24 am PE-Pressling gemessen.	177
A.15. Asymmetrische Einheit von 24	181
A.16. Ketten in 24	182
A.17. Elementarzelle von 24	183
A.18. Newmann-Projektion des Anion in 25	185
A.19. Kation und Anion in 25	188
A.20. Elementarzelle von 25	189
A.21. Gallium(I) in 26	193
A.22. Komplexes Anion in 26	194
A.23. Elementarzelle von 26	195
B.1. Lage eines Atoms x,y,z als Bruchteile der Gitterkonstanten	196
B.2. Die 14 Bravais-Gitter	198
B.3. Schematische Darstellung der Bragg-Gleichung	200
B.4. Die Konstruktion des Ewald-Kreises	201

B.5. Phasenverschiebung an einer Kristallstruktur mit zwei Atomsorten im zwei-dimensionalen Raum	202
B.6. Zwei-Kreis Diffraktometer mit Bildplatte	203
B.7. (a) Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls, (b) Potentialkurve des harmonischen Oszillators	204
B.8. Valenz- und Deformationsschwingungen	206
C.1. ^{71}Ga -NMR von 22 in Toluol (Benzol- d_6 extern)	300
C.2. ^1H -NMR von 24 in Chloroform-d	300
C.3. ^{71}Ga -NMR von 24 in Chloroform-d	301
C.4. ^{71}Ga -NMR von 26 in Toluol (Benzol- d_6 extern)	301

Tabellenverzeichnis

3.1. Die Reihen der Polyiodid-Anionen ^[27]	21
3.2. Wichtige intramolekulare und intermolekulare Abstände für Polyiodid-Anionen ^[27]	22
3.3. Vergleich von Gold- und Iod-Ionen ^[8]	25
5.1. Neue Verbindungen mit Triiodid-Anionen	29
5.2. Neue Verbindung mit einem Octadecaiodid-Anion	31
5.3. Neue Verbindungen mit Pentaiodid-Anionen	31
5.4. Neue Verbindung mit einem Dodecaiodid-Anion	33
5.5. Neue Verbindung mit einem Hexacosaiodid-Anion	33
5.6. Neue Verbindung mit einem Heptaiodid-Anion	35
5.7. Neue Verbindungen mit Hexadecaiodid-Anionen	36
5.8. Metalliodid-Iod-Struktur	37
5.9. Neue Halogenopalladate	38
5.10. Vergleich des Aufbaus der kationischen Teilstrukturen von (a) $[\text{ZnI}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})](18\text{K6})$, (b) $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K6})]\text{I}_3$ und (c) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(18\text{K6})_2](\text{I}_3)_2$	40
7.1. In dieser Arbeit verwendete Einteilung der Iod-Iod-Bindungslängen	44
7.2. Einteilung und Eigenschaften von Wasserstoffbrückenbindungen nach Jeffrey ^[51]	45
7.3. Ausgewählte Bindungslängen in 1	46
7.4. Kristalldaten von 1	47
7.5. Ausgewählte Bindungswinkel in 1	48
7.6. Ausgewählte Bindungslängen in 2	50
7.7. Kristalldaten von 2	51
7.8. Ausgewählte Bindungswinkel in 2	53
7.9. Ausgewählte Bindungslängen in 3	55

7.10. Kristalldaten von 3	56
7.11. Ausgewählte Bindungswinkel in 3	57
7.12. Ausgewählte Bindungslängen in 4	58
7.13. Kristalldaten von 4	59
7.14. Ausgewählte Bindungswinkel in 4	60
7.15. Ausgewählte Bindungslängen in 5	63
7.16. Kristalldaten von 5	64
7.17. Ausgewählte Bindungswinkel in 5	65
7.18. Ausgewählte Bindungswinkel in 6	68
7.19. Kristalldaten von 6	70
7.20. Ausgewählte Bindungslängen in 6	73
7.21. Kristalldaten von 7	76
7.22. Ausgewählte Bindungslängen in 7	77
7.23. Ausgewählte Bindungswinkel in 7	78
7.24. Ausgewählte Bindungslängen in 8	79
7.25. Ausgewählte Bindungswinkel in 8	80
7.26. Kristalldaten von 8	81
7.27. Kristalldaten von $[\text{ZnI}(\text{H}_2\text{O})_4(18\text{K6})]\text{I}_3$	86
7.28. Ausgewählte Bindungslängen in 9	87
7.29. Ausgewählte Bindungswinkel in 9	87
7.30. Ausgewählte Bindungslängen in 10Mn	89
7.31. Ausgewählte Bindungslängen in 10Co	90
7.32. Kristalldaten von 10Mn und 10Co	91
7.33. Ausgewählte Bindungswinkel in 10Mn	92
7.34. Ausgewählte Bindungswinkel in 10Co	92
7.35. Kristalldaten von 11	95
7.36. Ausgewählte Bindungslängen in 11	98
7.37. Ausgewählte Bindungswinkel in 11	98
7.38. Kristalldaten von 12Mn und 12Ni	103
7.39. Ausgewählte Bindungslängen in 12Mn	105
7.40. Ausgewählte Bindungswinkel in 12Mn	105
7.41. Ausgewählte Bindungslängen in 12Ni	106
7.42. Ausgewählte Bindungswinkel in 12Ni	106

7.43. Kristalldaten von 13	109
7.44. Ausgewählte Bindungslängen in 13	112
7.45. Ausgewählte Bindungswinkel in 13	112
7.46. Ausgewählte Bindungslängen in 14	114
7.47. Ausgewählte Bindungswinkel in 14	115
7.48. Kristalldaten von 14	116
7.49. Kristalldaten von 15	121
7.50. Ausgewählte Bindungslängen in 15	122
7.51. Ausgewählte Bindungswinkel in 15	122
7.52. Ausgewählte Bindungslängen in 17	124
7.53. Ausgewählte Bindungswinkel in 17	125
7.54. Kristalldaten von 16	126
7.55. Ausgewählte Bindungslängen in 17	129
7.56. Kristalldaten von 17	130
7.57. Ausgewählte Bindungswinkel in 17	133
7.58. Kristalldaten von 18	138
7.59. Ausgewählte Bindungslängen in 18	139
7.60. Ausgewählte Bindungswinkel in 18	139
7.61. Ausgewählte Bindungswinkel in 19	141
7.62. Kristalldaten von 19	145
7.63. Ausgewählte Bindungslängen in 19	146
7.64. Kristalldaten von 20Mn und 20Co	150
7.65. Kristalldaten von 20Fe	151
7.66. Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Fe}(\text{12K4})_2]\text{I}_{16}$	152
7.67. Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Fe}(\text{12K4})_2]\text{I}_{16}$	153
7.68. Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Fe}(\text{12K4})_2]\text{I}_{16}$	157
7.69. Kristalldaten von 21	158
7.70. Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Fe}(\text{12K4})_2]\text{I}_{16}$	160
A.1. Neue Gallium(I)- und Gallium(II)-Verbindungen	167
A.2. Ausgewählte Bindungslängen in 23	172
A.3. Ausgewählte Bindungswinkel in 23	172
A.4. Kristalldaten von 23	175

A.5. Ausgewählte Bindungslängen in 24	179
A.6. Kristalldaten von 24	180
A.7. Ausgewählte Bindungswinkel in 24	182
A.8. Ausgewählte Bindungswinkel in 25	185
A.9. Ausgewählte Bindungslängen in 25	186
A.10. Kristalldaten von 25	187
A.11. Ausgewählte Bindungslängen in 26	191
A.12. Kristalldaten von 26	192
A.13. Ausgewählte Bindungswinkel in 26	193
B.1. Die 7 Kristallsysteme	197
B.2. Zentrierungen einer Elementarzelle	197
C.1. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 1	207
C.2. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 1	208
C.3. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 2	209
C.4. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 2	209
C.5. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 3	211
C.6. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 3	212
C.7. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 4	214
C.8. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 4	215
C.9. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 5	216
C.10. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 5	217
C.11. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 6	219
C.12. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 6	222
C.13. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 7	226
C.14. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 7	227

C.15. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 8	230
C.16. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 8	231
C.17. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 9	232
C.18. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 9	232
C.19. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 10Mn	233
C.20. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 10Mn	233
C.21. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 10Co	235
C.22. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 10Co	235
C.23. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 11	237
C.24. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 11	238
C.25. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 12Mn	240
C.26. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 12Mn	241
C.27. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 12Ni	242
C.28. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 12Ni	243
C.29. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 13	244
C.30. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 13	245
C.31. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 14	247
C.32. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 14	249
C.33. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 15	253
C.34. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 15	254
C.35. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 16	257
C.36. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 16	257

C.37. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 17	259
C.38. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 17	260
C.39. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 18	261
C.40. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 18	263
C.41. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 19	267
C.42. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 19	269
C.43. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 20Mn	271
C.44. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 20Mn	272
C.45. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 20Fe	274
C.46. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 20Fe	275
C.47. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 20Co	277
C.48. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 20Co	278
C.49. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 21Co	280
C.50. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 21Co	281
C.51. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 23	284
C.52. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 24	284
C.53. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 24	285
C.54. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 24	289
C.55. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 25	294
C.56. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 25	295
C.57. Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [$10^6 pm^2$] von 26	297
C.58. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$10^7 pm^2$] von 26	298

Literaturverzeichnis

- [1] C. Fiolka, *Polyiodid-Anionen mit komplexen Übergangsmetall-Kationen*, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2008**.
- [2] R. C. Carlston, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1532.
- [3] B. Courtouis, *Ann. Chim.* **1813**, *91*, 304.
- [4] J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim.* **1814**, *91*, 5.
- [5] P. Pelletier, J. B. Caventou, *Ann. Chim* **1819**, *10*, 164.
- [6] J. F. Coindet, *Ann. Chim.* **1820**, *15*, 49.
- [7] S. M. Jörgensen, *J. F. Prakt. Chem.* **1870**, *2*, 433.
- [8] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649.
- [9] R. C. L. Mooney, *Z. Kristallogr.* **1935**, *90*, 143.
- [10] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 36.
- [11] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1609.
- [12] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 579.
- [13] I. Pantenburg, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 271.
- [14] I. Pantenburg, I. Müller, *Acta Cryst.* **2003**, *C59*, m427.
- [15] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 389.

- [16] A. J. Blake, R. O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, M. Schröder, *Cryst. Eng.* **1999**, 2, 153.
- [17] A. J. Blake, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, M. Schröder, *Acta Cryst.* **2007**, B63, 81.
- [18] R. Striebinger, *Polyiodid-Anionen mit komplexen Übergangsmetall-Kronenether-Kationen*, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2008**.
- [19] C. Fiolka, R. Striebinger, T. Walter, C. Walbaum, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 855.
- [20] M. Gerisch, F. W. Heinemann, U. Markgraf, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2743.
- [21] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43, 1183.
- [22] V. W. Stoeger, H. Schultz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 5.
- [23] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **2003**, 981–982.
- [24] N. Herzmann, *Polyiodide mit komplexen Kronenether-Kationen*, Staatsexamensarbeit, Universität zu Köln, **2006**.
- [25] I. Pantenburg, *Über Polyiodide mit komplexen Kronenether-Kationen*, Dissertation, Universität zu Köln, **2001**.
- [26] K.-F. Tebbe, A. Rheingold, *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam and Oxford and New York, **1977**, 551–606.
- [27] C. Walbaum, *Über die strukturelle Vielfalt der Polyiodid-Anionen*, Gemeinsames Mitarbeiterseminar, Universität Stuttgart, **2008**.
- [28] F. Bigoli, P. Deplano, F. A. Devillanova, V. Lippolis, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli, E. F. Trogu, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 1, 3.
- [29] K.-F. Tebbe, T. Gilles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 138.
- [30] K.-F. Tebbe, R. Loukili, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1175.

- [31] R. Buchem, *Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodiden von Ferrocen, Decamethylferrocen und 1,1'-Dimethylferrocen*, Dissertation, Universität zu Köln, **1996**, 67.
- [32] D. B. Morse, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 635, 112.
- [33] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 671.
- [34] H. Stegemann, K.-F. Tebbe, L. A. Bengtsson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 165.
- [35] P. H. Svensson, L. Kloo, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3390.
- [36] P. Svensson, L. Bengtsson-Kloo, P. Persson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1998**, 1425.
- [37] X. Bu, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 1565.
- [38] P. H. Svensson, J. Rosdahl, L. Kloo, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 305.
- [39] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
- [40] G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* **1976**, 168.
- [41] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 1184–1186.
- [42] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 386.
- [43] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Internat. Ed* **1972**, 11, 16.
- [44] K.-F. Tebbe, T. Gilles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 138.
- [45] S. Menon, M. V. Rajasekharan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4983.
- [46] S. N. Fender, A. K. Ishenkumba, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1729.
- [47] M. Gerisch, F. W. Heinemann, U. Markgraf, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1651.
- [48] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 483.

- [49] A. Hazell, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 445.
- [50] M. Wolff, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1787.
- [51] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, 1. Aufl., Oxford University Press, New York, **1997**.
- [52] F. Bigoli, P. Deplano, F. A. Devillanova, V. Lippolis, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli, E. F. Trogu, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 1, 3.
- [53] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [54] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, 4, 84.
- [55] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* **1983**, 2, 1550.
- [56] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, 1178–1214.
- [57] M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 604, 35.
- [58] A. Seifert, *Niedervalente Galliumverbindungen und deren Reaktionen*, Dissertation, Heidelberg, **2008**.
- [59] G. Linti, A. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1312.
- [60] B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1707.
- [61] J. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3297.
- [62] T. Müller, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2.
- [63] T. Duan, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2622.
- [64] F. Belaj, A. Trnoska, E. Nachbaur, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 355.
- [65] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2002**.

- [66] M. Lewis, M. Rossi, *Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH, New York, Weinheim, Cambridge, **1994**.
- [67] W. J. Moore, D. O. Hummel, G. Trafara, K. Holland-Moritz, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1986**, 1024–1060.
- [68] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York, **2005**.
- [69] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1995**, 31–71.
- [70] P. Atkins, J. d. Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 7. Aufl., Oxford University Press, New York, **2002**, 483–519.
- [71] HEKATech, GmbH, *Bedienungsanleitung zum Euro EA Elemental Analyser*, Wegberg.
- [72] A. C. D. Inc., *ACD/ChemSketch*, Version 11.02, **2008**.
- [73] K. D. Science, *Corel Photo Paint*, Version 8.369, **1998**.
- [74] K. Brandenburg, *Diamond*, Version 2.1e, **2001**.
- [75] F. Karlsruhe, *FindIt/ICSD*, Version 1.44, **2008**.
- [76] P. J. R. Moulder, B. Jamison, C. Hetherington, *Inkscape*, Version 0.46, **2006**.
- [77] O. Corporation, *Origin*, Version 7.0, **2002**.
- [78] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 194.
- [79] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [80] A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435.
- [81] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [82] STOE, CIE, *X-Red*, Darmstadt, Version 1.07, **1996**.
- [83] STOE, CIE, *X-Shape*, Darmstadt, Version 1.06f, **2000**.

[84] C. Schenk, *TeXnicCenter*, Version 2.7, **2007**.

[85] S. Wiegand, T. Weinkauff, *TeXnicCenter*, Version 1 Beta 7.50, **2008**.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die direkt oder indirekt am Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich für die Themen, die vielen Anregungen und Einfälle und die Freiheit meine eigenen Ideen zu entwickeln und umzusetzen.

Herrn Prof. Axel Klein danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens und Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý für die Übernahme des Disputationsvorsitzes.

Herrn Dr. Ingo Pantenburg danke ich für die zahlreichen Gespräche und die Hilfe rund um kristallographische Fragestellungen.

Ingrid Müller für die Vielzahl der Messungen an Einkristallen.

Herrn Peter Kliesen und Horst Schumacher für die spektroskopischen und röntgenographischen Messungen.

Herrn Dr. Wieland Tyrra für die Hilfe und Tipps bei NMR-spektroskopischen Problemen und Frau Daniela Naumann für die NMR-Messungen.

Meinen Laborkollegen Nina, Katja und Svenja sowie meinen Kollegen Matthias, Christian, Ines, Johannes, Martin, Katrin, den Evas und dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzen Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit — einschließlich Tabellen, Karten, Abbildungen —, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie — abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen — noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Hürth, den 6.Oktober.2010

- [1] C. Fiolka, R. Striebinger, T. Walter, C. Walbaum, I. Pantenburg, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 635, 855.
- [2] C. Fiolka, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2009**, 29, 32.
- [3] I. Pantenburg, C. Fiolka, G. Meyer, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2010**, im Druck.