

Polyiodide von  
12-Krone-4-Komplexen mit Alkalikationen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Zehra Edis

aus Köln

Hundt-Druck GmbH, Köln  
1999

Berichterstatter :

Prof. Dr. G. Meyer  
Prof. Dr. W. Jung

Tag der mündlichen Prüfung :

29. 06. 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von  
März 1997 bis April 1999 unter der Leitung von  
Prof. Dr. K.-F. Tebbe  
am Institut für Anorganische Chemie  
der Universität zu Köln durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K.-F. Tebbe bin ich für die  
Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.  
Herrn Prof. Dr. G. Meyer, Herrn Prof. Dr. W. Jung und dem Leiter des Graduiertenkollegs  
Herrn Prof. Dr. L. Bohatý danke ich für ihre freundliche Unterstützung  
bei der Erstellung dieser Arbeit.

**Meiner lieben Familie**

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
a, b, c	Abmessungen der Elementarzelle
$\alpha, \beta, \gamma$	Winkel der Elementarzelle
$a^*, b^*, c^*$	reziproke Achslängen
$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$	reziproke Winkel
Å	Angström, $10^{-11}$ m, 100 pm
all.	alle unabhängigen Reflexe
ber.	Berechnet
$\Delta$	Differenz
$\Lambda$	molare Leitfähigkeit
12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
[18]anS <sub>6</sub>	1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
BEDT-TTF	Bis(ethyldithio)tetrathiafulvalen
bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Crypt-2.2.2	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo(8.8.8)-hexacosan
Me <sub>4</sub> Si	Tetramethylsilan
DiFc	1,1'-Dimethylferrocen
DMFc	Decamethylferrocen
Et	Ethyl
F	Strukturfaktor
Fc	Ferrocen
Fp.	Schmelzpunkt
g	Gramm, $10^{-3}$ kg
IPDS	Imaging Plate Diffraction System - Einkreisdiffraktometer von Stoe
KappaCCD	CCD (charge coupled device) - Vierkreisdiffraktometer von Enraf - Nonius
kV	Kilovolt
$\lambda$	Wellenlänge
mA	Milliampère
max.	Maximalwert
Me	Methyl
min.	Minimalwert
ml	Milliliter, $10^{-3}$ l
MM	Molekülmechanik – Berechnungen
mmol	Millimol, $10^{-3}$ mol
MO	Molekülorbital
obs.	beobachtete Reflexe
OETTP	Octaethyltetraphenylporphyrin
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
i-Pr	Iso-Propyl
n-Pr	n-Propyl
py	Pyridin
R	Alkylrest

RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
TAAB	1,5,9,13-Tetraazacyclohexadecan
Tab.	Tabelle
Taz	Tetrahydro-1,3,5-triazinium
TTF	Tetrathiafulvalen
Ur	Urotropin
$V_{\text{ink}}$	Volumeninkrement
$V_{\text{mol}}$	Molvolumen
$V_{\text{Zell}}$	Volumen der Elementarzelle

### **Lösungsmittel**

EtOH	Ethanol
MeOH	Methanol

### **NMR-Spektren**

s	Singulett
m	Multipllett
$\Delta_{1/2}$	Halbwertsbreite

# INHALTSVERZEICHNIS

I.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	12
II.	ALLGEMEINER TEIL.....	14
1.	Kronenether.....	14
2.	Systematik der Polyiodide.....	18
2.1.	Bindungsverhalten und Aufbauprinzip von Polyiodiden.....	18
2.2.	Strukturell charakterisierte Polyiodide.....	21
2.3.	Strukturmerkmale iodreicher Polyiodide.....	21
3.	Allgemeine Arbeitsmethoden und Ergebnisse.....	21
3.1.	Qualitative Analysen.....	21
3.2.	Quantitative Analysen.....	22
4.	Spektroskopische Untersuchungsmethoden.....	23
4.1.	NMR-Spektrometrie.....	23
4.2.	Schwingungsspektroskopie.....	23
4.2.1.	IR-Spektroskopie.....	23
4.2.2.	Raman-Spektroskopie.....	23
4.3.	UV-Vis-Spektrometrie.....	23
5.	Röntgenographische Untersuchungsmethoden.....	24
5.1.	Debye-Scherrer Aufnahmen.....	24
5.2.	Laue-Aufnahmen.....	24
5.3.	Messungen mit dem Einkreisdiffraktometer (IPDS).....	25
5.4.	Messungen mit dem Vierkreisdiffraktometer (KappaCCD).....	28
5.5.	Abschätzung der Zellbesetzung.....	31
5.6.	Strukturanalyse.....	32
5.6.1.	Datenreduktion.....	32
5.6.2.	Strukturlösung und Verfeinerung.....	35
5.6.3.	Auswertung der Strukturdaten.....	35
5.7.	Kristallographische Datenbanken.....	36
6.	Untersuchungsmethoden zur Detektion von Phasenumwandlungen.....	37
6.1.	Thermische Methoden.....	37
6.1.1.	DTA.....	37
6.1.2.	DSC/TG.....	38
6.2.	Pulverdiffraktometrie.....	38
6.3.	Polarisationsmikroskopie.....	38
III.	AUSGANGSSUBSTANZEN.....	39
1.	Entsorgung der Chemikalien.....	40
2.	R - und S - Sätze der verwendeten Chemikalien.....	40

IV.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	41
A.	Ansatz auf Lithium-bis(12-Krone-4)triiodid $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ .....	41
1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	41
1.1.	Qualitative Analysen.....	41
1.2.	Quantitative Analysen.....	41
2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	42
2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	42
2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	42
2.3.	Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung.....	42
2.4.	Strukturbeschreibung.....	44
3.	Phasenumwandlungen.....	46
3.1.	DSC/TG.....	47
3.2.	Pulverdiffraktometrie.....	47
3.3.	Polarisationsmikroskopie.....	48
B.	Natriumverbindungen.....	49
1.	Natrium-bis(12-Krone-4)triiodid $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ .....	49
1.1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	49
1.1.1.	Qualitative Analysen.....	49
1.1.2.	Quantitative Analysen.....	49
1.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	50
1.2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	50
1.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	50
1.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung.....	51
1.2.4.	Strukturbeschreibung.....	57
1.3.	Phasenumwandlungen.....	61
1.3.1.	DSC/TG.....	62
1.3.2.	Pulverdiffraktometrie.....	62
1.3.3.	Polarisationsmikroskopie.....	63
2.	Ansatz auf Natrium-bis(12-Krone-4)pentaiodid $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ .....	64
2.1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	64
2.1.1.	Qualitative Analysen.....	64
2.1.2.	Quantitative Analysen.....	64
2.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	65
2.2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	65
2.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	65
2.2.3.	Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung.....	65
2.2.4.	Strukturbeschreibung.....	67
2.3.	Phasenumwandlungen.....	67



C.	Kaliumverbindungen.....	68
1.	Kalium-bis(12-Krone-4)triiodid $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_3$ .....	68
I.	Strukturlösung in $P\bar{1}$ (Nr. 2).....	68
1.1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	68
1.1.1.	Qualitative Analysen.....	68
1.1.2.	Quantitative Analysen.....	68
1.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	69
1.2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	69
1.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	69
1.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung.....	70
1.2.4.	Strukturbeschreibung.....	77
1.3.	Phasenumwandlungen.....	80
1.3.1.	DSC/TG.....	80
1.3.2.	Pulverdiffraktometrie.....	80
1.3.3.	Polarisationsmikroskopie.....	83
II.	Versuchte Strukturlösung in $Pnma$ (Nr. 62).....	83
1.1.	Sammlung der Beugungsdaten.....	83
1.2.	Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung.....	83
1.3.	Strukturbeschreibung.....	85
2.	Ansatz auf Kalium-bis(12-Krone-4)pentaoidid $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_5$ .....	85
2.1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	85
2.1.1.	Qualitative Analysen.....	85
2.1.2.	Quantitative Analysen.....	86
2.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	86
2.2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	86
2.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	86
2.2.3.	Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung.....	86
2.2.4.	Strukturbeschreibung.....	88
2.3.	Phasenumwandlungen.....	88
3.	Kalium-bis(12-Krone-4)heptaoidid $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_7$ .....	89
3.1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	89
3.1.1.	Qualitative Analysen.....	89
3.1.2.	Quantitative Analysen.....	89
3.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	90
3.2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	90
3.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	90
3.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung.....	91
3.2.4.	Strukturbeschreibung.....	98
3.3.	Phasenumwandlungen.....	102

D.	Rubidiumverbindungen.....	103
1.	Rubidium-bis(12-Krone-4)triiodid [Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> .....	103
1.1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	103
1.1.1.	Qualitative Analysen.....	103
1.1.2.	Quantitative Analysen.....	103
1.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	104
1.2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	104
1.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	104
1.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung.....	105
1.2.4.	Strukturbeschreibung.....	112
1.3.	Phasenumwandlungen.....	115
1.3.1.	DSC/TG.....	115
1.3.2.	Polarisationsmikroskopie.....	116
2.	Rubidium-bis(12-Krone-4)pentaiodid [Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub> .....	117
2.1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	117
2.1.1.	Qualitative Analysen.....	117
2.1.2.	Quantitative Analysen.....	117
2.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	118
2.2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	118
2.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	118
2.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung.....	119
2.2.4.	Strukturbeschreibung.....	126
2.3.	Phasenumwandlungen.....	129
E.	Cäsiumverbindungen.....	130
1.	Cäsium-bis(12-Krone-4)triiodid [Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> .....	130
1.1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	130
1.1.1.	Qualitative Analysen.....	130
1.1.2.	Quantitative Analysen.....	130
1.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	131
1.2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	131
1.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	131
1.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung.....	132
1.2.4.	Strukturbeschreibung.....	139
1.3.	Phasenumwandlungen.....	142
2.	Cäsium-bis(12-Krone-4)heptaiodid [Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub> .....	143
2.1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	143
2.1.1.	Qualitative Analysen.....	143
2.1.2.	Quantitative Analysen.....	143
2.2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	144
2.2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	144
2.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	144
2.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung.....	145
2.2.4.	Strukturbeschreibung.....	151
2.3.	Phasenumwandlungen.....	155

F.	Ansatz auf „ $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ mit $M = Li^+$ und $Na^+$ .....	156
1.	Darstellung, Eigenschaften und Analysen.....	156
1.1.	Qualitative Analysen.....	156
1.2.	Quantitative Analysen.....	156
2.	Röntgenographische Untersuchungen.....	157
2.1.	Debye-Scherrer-Aufnahmen.....	157
2.2.	Sammlung der Beugungsdaten.....	157
2.3.	Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung.....	157
2.4.	Strukturbeschreibung.....	159
3.	Phasenumwandlungen.....	161
G.	Schmelzpunktsbestimmungen an den neu dargestellten Polyiodiden.....	162
H.	Spektroskopische Untersuchungen.....	163
1.	NMR-Spektrometrie.....	163
2.	Schwingungsspektroskopie.....	167
2.1.	IR-Spektroskopie.....	167
2.2.	Raman-Spektroskopie.....	175
3.	UV-Vis-Spektrometrie.....	177
V.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	180
1.	Röntgenographische Untersuchungen.....	180
2.	Spektroskopische Untersuchungen.....	186
2.1.	NMR-Spektrometrie.....	186
2.2.	Schwingungsspektroskopie.....	188
2.2.1.	IR-Spektroskopie.....	188
2.2.2.	Raman-Spektroskopie.....	189
2.3.	UV-Vis-Spektrometrie.....	190
3.	Übersicht über die beobachteten Phasenumwandlungen.....	192
3.1.	Tabellarische Übersicht.....	192
3.2.	DSC/TG.....	193
3.3.	Pulverdiffraktometrie.....	193
3.4.	Polarisationsmikroskopie.....	194
4.	Zusammenstellung aller strukturell charakterisierten Polyiodide.....	196
5.	Strukturmerkmale iodreicher Polyiodide.....	196
VI.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	198
VII.	LITERATURVERZEICHNIS.....	201

VIII. ANHANG.....	207
1. Zusammenstellung aller strukturell charakterisierten Polyiodide.....	207
2. Strukturmerkmale iodreicher Polyiodide.....	237
3. Tabellen.....	250
4. Danksagung.....	253
5. Lebenslauf.....	255

## I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Polyiodid-Anionen  $I_{2m+n}^{n-}$  mit unterschiedlichem Iodgehalt  $m$  und anionischer Ladung  $n$  können durch Variation von Kationengröße und -form erhalten werden. Sie werden gebildet durch den Einsatz verschiedener stöchiometrischer Mengen von  $m$  Iodmolekülen  $I_2$  und  $n$  Iodidionen  $I^-$  (Tebbe, 1977). Hierbei kann eine Variation von Iodstrukturen entstehen, die von isolierten, zu Ketten und Doppelketten, über Schichten, Doppelschichten und zweidimensionalen Netzwerken zu Raumgittern und dreidimensionalen Netzwerken reicht. Diese enthalten unterschiedliche Koordinationen und eine verschiedene Anzahl von Iodatomen in diesen Strukturen. Die einfach geladenen Anionen  $I_{2n+1}^-$  sind weit verbreitet, gefolgt von einer inzwischen steigenden Anzahl an höher geladenen Polyiodidionen  $I_{4n}^{2-}$ ,  $I_{6n+1}^{3-}$ ,  $I_{6n-1}^{3-}$ ,  $I_{8n+2}^{4-}$  und  $I_{8n-2}^{4-}$  (Tebbe, 1996; Tebbe & Essawi, 1998). Allgemein nimmt die Anzahl der strukturell charakterisierten Verbindungen mit zunehmender Iodzahl ab. Durch Variation der Kationengröße, Form und Ladungsverteilung erhält man neben Triiodiden andere iodreiche Verbindungen.

Polyiodide besitzen Halbleiter-Eigenschaften. Dabei wandern Elektronen entlang der Polyiodidkette. Beim Ladungstransport werden lange und kurze Bindungen verschoben. Damit resultiert effektiv eine Wanderung des Iodid-Ions entlang der Kette (Shriver, 1997).

Diese Arbeit enthält eine Zusammenstellung aller bisher strukturell charakterisierten Polyiodide. Dabei fehlt die umfangreiche Liste der bisher veröffentlichten Triiodide, da sie den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt bei der statistischen Auswertung der Winkel, der Abstände und der Abstand-Winkel-Korrelationen in iodreichen Polyiodiden  $I_x^-$  mit  $x = 5,5; 6; 6,5; 7; 8; 9$  und  $9,66$ . Eine derartige Betrachtung wurde auch von Lindenthal vorgenommen, die somit aktualisiert und ergänzt wurde (Lindenthal, 1993). Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen der einzelnen Polyiodid-Klassen  $I_x^-$  mit  $x < 7$ ,  $x = 7$  und  $x > 7$  und eine Unterteilung in verschiedene Abstandsbereiche vorgenommen. Dies lieferte wichtige Erkenntnisse über Strukturmerkmale der betrachteten Verbindungen.

Zusätzlich wurden die iodreichen Polyiodide ausgehend von Bindungsverhalten und Aufbau innerhalb der Iodstrukturen im Hinblick auf ihre topologischen Eigenschaften untersucht. So erfolgte eine Katalogisierung von isolierten Iod-Einheiten, zu Ketten und Doppelketten, über Schichten, Doppelschichten und zweidimensionalen Netzwerken zu Raumgittern und dreidimensionalen Netzwerken.

Heterocyclen und ihre niedriggeladenen Kationen-Komplexe können zur Stabilisierung solcher Polyanionen herangezogen werden. So wurden bisher zahlreiche Verbindungen mit Polyhalogeniden und Kronenethern als Komplexliganden untersucht (Tebbe & Essawi, 1995, 1998; Tebbe & Kavosian, 1993, 1995; Blake et al. 1996, 1998; Junk et al., 1995). Diese Liganden sind aufgrund ihrer Eigenschaften und insbesondere ihrer Selektivität wichtige Komplexbildner (Bajaj et al., 1988). Sie können mit Alkali- und Erdalkali-Ionen multidentale Komplexe bilden. Diese sind gekennzeichnet durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen Sauerstoffatomen des Kronenethers und dem Kation (Pedersen, 1967).

In dieser Arbeit wurde der Kronenether 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4;  $C_8H_{16}O_4$ ) eingesetzt.

Die strukturelle Charakterisierung kristalliner Komplexe von 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan mit mono- und bivalenten Kationen bereitet aufgrund der zahlreichen Konformationen dieses cyclischen Polyethers Schwierigkeiten. Er kann als ein vierzähliger Ligand mit verschiedenen Konformationen auftreten (North et al., 1976).

Unter diesen Bedingungen wurde das System  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_x$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H_3O^+, NH_4^+$  betrachtet. Triiodide wie  $[Li(12\text{-Krone-}4)(H_2O)]I_3$  und  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  mit  $M = Na^+, K^+$  und  $Cs^+$  wurden bereits dargestellt und spektroskopisch untersucht (Essawi et al., 1994). Diese und  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  konnten strukturell charakterisiert und spektroskopisch untersucht werden. Das strukturell charakterisierte Pentaiodid  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  gehört in die seltene Reihe der Verbindungen mit vollständig isolierten, V-förmigen Pentaiodid-Einheiten. Die im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Heptaiodide weisen ebenfalls neue Strukturelemente auf.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten folgende Kristallstrukturanalysen erfolgreich durchgeführt werden :

- a.)  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  mit ( $M = Na, K, Rb, Cs$ )
- b.)  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  mit ( $M = Rb$ )
- c.)  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  mit ( $M = K, Cs$ )

Bei den Verbindungen

- a.)  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  mit ( $M = Li$ )
- b.)  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  mit ( $M = Na, K$ )
- c.)  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  mit ( $M = Li, Na$ )

gelang nur die Aufklärung der Iodteilstruktur.

Die dargestellten Verbindungen wurden im Hinblick auf mögliche Phasenumwandlungen untersucht.

## II. ALLGEMEINER TEIL

### 1. Kronenether

Seit 1937 sind Kronenether von Interesse. So konnten Lüttringhaus et al. und Adams et al. die ersten Kronenether-Komplexe herstellen. In den 50er Jahren wurden weitere von Lüttringhaus et al., Ackmann et al., Steward et al. und Downs et al. dargestellt (Pedersen, 1967). Erst 1967 wurden Kronenether besonders von Pedersen und später von Vögtle und anderen systematisch untersucht (Römpp, 1990). Schließlich erhielten C. J. Pedersen, D. J. Cram und J.-M. Lehn den Nobelpreis des Jahres 1988 für ihre außerordentlichen Erfolge im Gebiet der Kronenether.

Die Stabilität der Komplexe hängt von folgenden Faktoren ab (Pedersen, 1967) :

#### 1. Größe des Gegenions

Die Stabilität des Kronenetherkomplexes steigt, je mehr der Ionendurchmesser des Kations der Größe des Hohlraums des Kronenethers entspricht.

#### 2. Anzahl der Sauerstoffatome im Ring

Die einsamen Elektronenpaare der Sauerstoffatome zeigen in Richtung des Kations. Diese Wechselwirkung erhöht die Stabilität der Komplexe. Diese Wirkung steigt mit der Anzahl der Sauerstoffatome im Kronenether.

#### 3. Koplanarität der Sauerstoffatome

Liegen alle Sauerstoffatome in einer Ebene, können alle einsamen Elektronenpaare gleich wirken und somit stabilere Komplexe ausbilden.

#### 4. Verteilung der Sauerstoffatome im Polyether

Sind die Sauerstoffatome symmetrisch im Ether verteilt, erhöht dies die Stabilität des Komplexes, weil die elektronische Wechselwirkung im Ring überall gleich groß ist.

#### 5. Sterische Hinderung am Kronenether

verhindert die Bildung von stabilen Komplexen.

#### 6. Starke Wechselwirkung des Kations mit dem Lösungsmittel

wirkt sich negativ auf die Komplexstabilität aus.

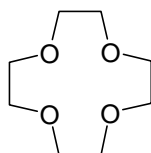
#### 7. Ladung des Kations

Kristalline Komplexe der Kronenether mit Metallionen lassen sich durch Lösen der beiden Komponenten in einem Lösungsmittel herstellen (Pedersen et al., 1972). Hierbei ist die Größe des Hohlraumes im Zentrum des Polyetherrings mit der Zahl der Ringglieder korreliert, so daß jeder Kronenether-Typ für andere Kationen der optimale Ligand ist. Je nach der relativen Größe von Hohlraum und Kation sind daher kristalline Komplexe mit Polyether : Kation - Verhältnissen von 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1 und 3 : 2 hergestellt worden. Mit den aromatische Ringe aufweisenden makrozyklischen Polyethern entstehen meist hochschmelzende Komplexe, die in aprotischen Lösungsmitteln kaum löslich sind. Die gesättigten Verbindungen ergeben niedriger schmelzende und besser lösliche Komplexe. Die meisten Komplexe werden durch Wasser zerlegt, wobei die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Zersetzung vom Wasseranteil und von der Temperatur abhängen (Pedersen, 1988).

Die Stabilität dieser Komplexverbindungen hängt somit auch von dem Ionendurchmesser der verwendeten Kationen ab und ist umso stabiler, je besser das Kation in den Hohlraum des Liganden 12-Krone-4 (1,20 Å) paßt.

Diese Eigenschaft kann wie in der Phasentransferkatalyse, Racemattrennung, Maskierung und Dekontamination zur selektiven Trennung von Kationen genutzt werden. Viele Metallkationen werden von den Kronenethern in Abhängigkeit von ihrer Ringgröße selektiv gebunden und dadurch „solvatisiert“. Somit lassen sich Reaktionen unter Beteiligung von Salzen in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln in homogener Phase durchführen. Durch die Solvataion der Kationen werden sehr reaktive, nicht solvatisierte (sog. „nackte“ Anionen) freigesetzt. Diese können unter milden Bedingungen und im neutralen Medium als starke Nucleophile, Basen oder Oxidationsmittel wirken. In der chemischen Industrie finden sie bei der Herstellung von Polymeren und Polykondensaten Verwendung. Ein anderer wichtiger Bereich ist die chemische Analyse. Hier erlaubt die Selektivität der Kronenether die Anreicherung, Separation, Maskierung und die Ermittlung der Ionenkonzentration. Dies wird in der Ionenextraktion, Ionenchromatographie, im Membrantransport und in ionenselektiven Elektroden benutzt. Weiterhin finden sie in der Waschmittel-Industrie, in der elektroorganischen Synthese, Galvanisierung und vielen anderen Bereichen Einsatz (Weber, 1987).

Der Name Kronenether ist eine Sammelbezeichnung für eine Klasse von makrozyklischen Polyethern, in denen die Sauerstoffatome meist durch Ethylengruppen verknüpft sind. Oft sind Benzol- oder Cyclohexanringe ankondensiert. Nach der IUPAC-Nomenklatur heißen diese Polyoxacycloalkane. Vor der Bezeichnung **Krone** in eckigen Klammern enthalten diese die Gesamtzahl der Atome und dahinter mit Bindestrich die Anzahl der Sauerstoffatome im Polyether-Ring. Sind ankondensierte Ringe vorhanden, so werden ihre Namen vorangestellt. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Kronenether heißt nach IUPAC 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan ( $C_8H_{16}O_4$ ) und wird im folgenden **12-Krone-4** genannt (Abb. 1).



**Abb. 1** : 12-Krone-4

12-Krone-4 hat einen Schmelzpunkt von 67 bis 70 °C und eine Molmasse von 176,21 g/mol (Cook et al., 1974). Sie ist eine farb- und geruchslose, viskose und stark hygroskopische Flüssigkeit, die in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser löslich ist (Hiraoka, 1982).

Kronenether sind giftiger als andere Ether, wenn sie auf die Haut gelangen oder eingenommen werden. Als Komplexbildner fügen sie dem Ionen-Gleichgewicht im Körper Schaden zu. Deshalb beeinflussen Kronenether das zentrale Nervensystem. Viele Kronenether schädigen auch die Haut und die Augen. Deswegen sollten im Umgang mit Kronenethern Schutzhandschuhe und -kleidung getragen werden. Vor allem der Kontakt mit den Augen soll vermieden werden. Die Vergiftungsgefahr durch das Einatmen ist bei 12-Krone-4 im Vergleich zu anderen Kronenethern wesentlich höher (Weber, 1987).

Kristalline Komplexe von 12-Krone-4 mit mono- und bivalenten Kationen sind aufgrund der zahlreichen Konformationen dieses cyclischen Polyethers von Interesse, da dieser Kronenether neben 9-Krone-3 einen der kleinsten Ringe innerhalb der bekannten Polyether aufweist.

Dieses cyclische Tetramer von Ethylenoxid kann als ein tetradendater Ligand mit verschiedenen Konformationen auftreten (North et al., 1976).



In unpolaren Solventien liegt 12-Krone-4 in einer Mischung der Konformere  $S_4$ ,  $C_i$  und  $C_1$  vor, während das  $C_4$ -Konformer in Komplexen mit Alkali- und Erdalkali-Kationen vorkommt (Hay et al., 1995). In diesen Fällen bildet das Kation einen achtfach koordinierten Sandwich-Komplex mit zwei Kronenethern der  $D_4$ -Symmetrie, von denen jeder einzelne jedoch eine  $C_4$ -Symmetrie aufweist. Die einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms stabilisieren den Komplex, indem sie in Richtung des Kations zeigen. Sie befinden sich deshalb alle auf einer Seite des Ringes und nehmen die Positionen eines quadratischen Antiprismas ein, in dessen Zentrum das Kation liegt (Anet et al., 1973; Boer et al., 1974; Borgen et al., 1980; Krane et al., 1980; Rogers et al., 1988). Diese Konfiguration tritt in Metallkomplexen auf, die quadratisch-planare, quadratisch-pyramidale, siebenfach koordinierte oder quadratisch-antiprismatische Geometrien bevorzugen, während Komplexe mit cis-oktaedrischer Struktur  $C_s$ -Symmetrie aufweisen (Raithby et al., 1997).

12-Krone-4 wurde 1987 von Fukushima et al. im Hinblick auf Raman-spektroskopische Methoden untersucht. Dabei stellten sie fest, daß in Komplexen von 12-Krone-4 mit  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  annähernd  $D_{2d}$ -Symmetrie und mit  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$   $C_{2v}$ -Symmetrie vorliegt. Der  $Li^+$ -Komplex nimmt die  $D_{2d}$ -Symmetrie an, wobei  $Li^+$  genau in den Hohlraum von 12-Krone-4 paßt. Dies ist bei Natriumkation nicht möglich. Somit bildet der  $Na^+$ -Komplex eine Sandwichstruktur und nimmt eine Konformation an, die der  $D_{2d}$ -Konformation ähnlich ist. Dies gilt auch für die Kationen mit größerem Ionendurchmesser,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  und  $Pb^{2+}$  (s. Anhang Tab. 8). Im Gegensatz dazu formen die bivalenten Kationen  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  Komplexe mit 12-Krone-4, die deformierter sind als beim  $Na^+$ -Komplex und der  $C_{2v}$ -Symmetrie ähneln (Fukushima et al., 1987).

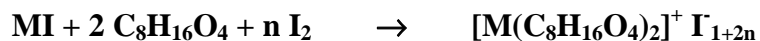
Anhand von Molekülmechanik-Berechnungen postulieren Hay et al., daß 12-Krone-4 eher Bindungen zu größeren Metallionen  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , und  $Ba^{2+}$  aufgrund sterischer Betrachtungen bevorzugt. Bindungen mit den kleineren Metallionen  $Li^+$ ,  $Na^+$  und  $Ca^{2+}$  treten dagegen seltener auf. Sie können folgende Systematik für 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6 und ähnliche Kronenether formulieren (Hay et al., 1996) :

1. Komplexierung mit größeren Metallionen ist bevorzugt, da diese Kronenether hierfür strukturell geeignet sind (durch sterische Bevorzugung energiearmer Konformere).
2. Bei gegebener Größe des Kations bevorzugt 12-Krone-4 die Komplexierung mit einem monovalenten Kation als mit einem bivalenten. Die bivalenten Kationen verursachen eine stärkere Ringspannung.

12-Krone-4 bevorzugt wegen des hohen Ordnungsgrads Komplexierung mit den größeren Metallionen. Koordinierte Ether-Sauerstoffatome bevorzugen eine trigonal-planare Anordnung. Um diese an den Sauerstoffatomen aufrecht zu erhalten, müßte der Winkel in O-C-C-O gleich Null sein. Die Ethylen-Brücke bevorzugt aber einen O-C-C-O-Torsionswinkel vom gauche-Typ. Somit kann sie nicht die optimale Orientierung der trigonal-planaren Sauerstoffatome erbringen. Bei der Komplexierung mit einem Metallkation ist der Torsionswinkel für O-C-C-O kleiner. Dieser Effekt ist mit der Erhöhung der Ringspannung im Liganden gekoppelt, weil die Sauerstoffatome weiterhin versuchen, ihre sterisch bevorzugten Anordnungen zu behalten. Die Größe dieser Ringspannung ist direkt korreliert mit der Bevorzugung der trigonal-planaren Anordnung. Diese ist optimal für kleine, hochvalente Ionen (Hay et al., 1996).

Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden und gilt vor allem für die Darstellung der Lithium- und Natrium-Polyiodid-Komplexe.

Wenn nicht anders angegeben erfolgte die Darstellung von  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_x$  mit  $M = Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$  und  $x > 1$  durch Zugabe äquimolarer oder doppelter molarer Mengen an Kronenether (12-Krone-4) in eine Lösung von MI mit Ethanol und / oder Methanol bei Raumtemperatur (RT). Anschließend wurde unter Rühren bei RT die entsprechende Menge Iod als Feststoff hinzugefügt :



Die Kristallisation der Verbindungen gelang, wenn nicht anders beschrieben, bei RT durch langsames Eindunsten aus einer gesättigten Lösung. Hierzu wurde das Becherglas mit Parafilm verschlossen und dieser mit einigen Löchern versehen. Wuchsen die Kristalle sichtbar zu groß, so wurde von ihnen abdekantiert und die gesättigte Mutterlauge nach Animpfen wieder zum Eindunsten stehengelassen.

Durch Abdekantieren der restlichen Mutterlauge konnten nach einigen Tagen Kristalle erhalten werden. Diese wurden mit dem Rest Mutterlauge auf ein Filterpapier geschüttet und anhaftende Kristalle mit einem Strahl Mutterlauge aus einer Pipette auf den Filter gespült.

Anschließend wurden die Kristalle unter dem Mikroskop bezüglich Beschaffenheit und Farbe charakterisiert. Bei optisch guten Kristallen wurden einige aussortiert und mit Laue-Methoden vermessen. Danach wurden einige Kristalle gemörsert, der Schmelzpunkt bestimmt und Pulveraufnahmen angefertigt. Anschließend folgte die weitere Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen anhand röntgenstrukturanalytischer, thermischer, analytischer und spektroskopischer Methoden.

Die dargestellten Verbindungen sind in polaren Lösungsmitteln löslich.

## 2. Systematik der Polyiodide

### 2.1. Bindungsverhalten und Aufbauprinzip von Polyiodiden

Durch Anlagerung von Iodmolekülen an Iodid-Ionen entstehen Polyiodid-Anionen, die neben großen, niedrig geladenen Kationen in kristalline Festkörper eingebaut werden können (Tebbe, 1977).

Diese Polyiodide sind Lewis-Säure-Base-Komplexe, in denen  $I^-$  als Base und  $I_2$  als Säure wirkt. Die Lewis-Struktur von  $I_3^-$  zeigt am zentralen Iodatome drei freie äquatoriale Elektronenpaare und zwei axiale bindende Elektronenpaare in einer trigonal-pyramidalen Anordnung. Diese hypervalente Lewis-Struktur stimmt mit der beobachteten linearen Anordnung des Triiodid-Ions überein (Shriver et al., 1997).

Polyiodid-Anionen weisen eine Vielfalt von Iod-Abständen auf, die sich im Bereich zwischen kovalentem Bindungsabstand und van der Waals-Abstand verteilen. Im **gasförmigen  $I_2$**  beträgt der Abstand der Iodatome 2,66 Å (Karle, 1955). Im **kristallinen Iod** findet sich der kürzeste Iod-Abstand von 2,72 Å (van Bolhuis et al., 1967), während der van der Waals-Abstand zwischen zwei Iodid-Anionen ab 3,94 Å beginnt (Bondi, 1964).

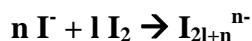
Folgende Abstandsverteilung liegt vor :

1. 2,68 - 2,85 Å (**leicht aufgeweitete Iodmoleküle**),
2. 2,85 - 3,15 Å (**Triiodid-Ionen**),
3. 2,92 Å (**symmetrische Triiodid-Ionen**) (Biskup, 1993),
4. 3,15 und 3,80 Å mit Maxima bei 3,30 und 3,50 Å (**vernetzende Kontakte**) und
5. oberhalb von 3,80 Å (**kurze van der Waals-Kontakte**).

Es existieren drei Erklärungsversuche für das Bindungsverhalten in Triiodiden. So wurden unsymmetrische Triiodide zunächst durch **Ion-Dipol-Wechselwirkungen** beschrieben (van Arkel et al., 1928), wobei diese Vorstellung auf symmetrische Triiodide nicht anwendbar ist. Es folgte ein weiterer Versuch, die symmetrischen Triiodide durch Bildung von  **$sp^3d$ - oder  $sp^3d^2$ -Hybridorbitalen** zu erklären (Kimball, 1940). Dieses Modell bedingt hohe Promotionsenergien, welche durch die zwei gebildeten schwachen Bindungen nicht kompensiert werden können. Deswegen wurde von Pimentel das Konzept der **4-Elektronen-3-Zentren-Bindung** als reines p-Elektronen-Bindungsmodell entwickelt, das ohne die Beteiligung von d-Orbitalen auskommt (Pimentel, 1951). Hierdurch löste sich das Problem der symmetrischen Triiodide. Um aber unsymmetrische Triiodide erklären zu können, wurde das Modell mit **VE-SCF-(valence electron self consistent field)-Berechnungen** erweitert, welche die Wechselwirkung einer unsymmetrischen Ladungsverteilung und eines Triiodid-Ions berücksichtigen (Brown et al., 1966). Hierbei nimmt mit zunehmender Bindungslänge zu einem endständigen Atom dessen negative Ladung zu und die Bindungsordnung ab (Wiebenga et al., 1969).

Bei einer strukturellen Untersuchung von Polyiodiden tritt die Beeinflussung der Geometrie der Baugruppen durch die **kationische Umgebung** besonders stark hervor. So findet man für das Triiodid-Ion Abweichungen von der durch die Bindungstheorie geforderten Symmetrie  $D_h$  und der idealen Ladungsverteilung. Hierbei ist insbesondere in der Verbindungsreihe  $CsI_3$ ,  $RbI_3$ ,  $TlI_3$  und  $NH_4I_3$  eine Verzerrung des Triiodid-Ions zu beobachten. Diese resultiert aus dem elektrostatischen Einfluß des Kations oder durch Ausbildung von H-Brücken, das sich einer Beschreibung gemäß  $I \cdots I-I$  nähert (Tebbe et al., 1985; Georgy, 1986). Für die Kennzeichnung von Bauverbänden ist das Verhältnis von intra- zu intermolekularen Abständen zu berücksichtigen. Somit ist beispielsweise  $[Et_4N]I_7$  als  $Et_4NI_3 \cdot 2I_2$  zu beschreiben (Gilles, 1997).

Polyiodide mit der allgemeinen Formel  $I_m^{n-}$  entstehen durch Addition von Iodid-Ionen und Iodmolekülen nach



mit  $2l + n = m$ . Auf diese Weise läßt sich eine Liste der möglichen Anionen erstellen, die jedoch für größere Indizes nicht erreichbare Eintragungen enthält (Tebbe, 1996). Gleichzeitig ist jedes Ion Anfang einer oligomeren Reihe von Verbindungen gleicher Zusammensetzung (z. B.  $I_3^-$ ,  $I_6^{2-}$ ,  $I_9^{3-}$ , ...). Unter Einbeziehung des Iodid-Ions  $I^-$  kann die Formel zu  $I_{1+2i+2l/n}^{n-}$  mit  $0 < i$  und  $0 \leq l/n \leq 1$  verdichtet werden. So ist dann eine Zuordnung zu voneinander unabhängigen stöchiometrischen Reihen über  $l/n$  möglich. Dessen einzelne Mitglieder werden aufgrund des Iodüberschusses pro Iodid-Ion durch  $i$  unterschieden. Hierbei trennt  $l'$  die Reihen mit gleicher Gesamtladung  $n$  genauer auf. Daraufhin können die stöchiometrischen Reihen  $I_{2k+1}^-$ ,  $I_{4k}^{2-}$ ,  $I_{6k-1}^{3-}$ ,  $I_{6k+1}^{3-}$ ,  $I_{8k-2}^{4-}$ ,  $I_{8k+2}^{4-}$ , ... mit  $k = i+1$  erhalten werden, die alle Polyiodid-Anionen beschreiben lassen.

Bisher werden Polyiodid-Anionen mit den Zusammensetzungen  $I_3^-$ ,  $I_5^-$ ,  $I_7^-$ ,  $I_9^-$ ,  $I_4^{2-}$ ,  $I_8^{2-}$ ,  $I_{12}^{2-}$ ,  $I_{16}^{2-}$ ,  $I_7^{3-}$ ,  $I_{11}^{3-}$ ,  $I_{13}^{3-}$ ,  $I_{29}^{3-}$ ,  $I_{22}^{4-}$  und  $I_{26}^{4-}$  beschrieben.

**Triiodid-Ionen** werden durch Anlagerung zusätzlicher Iodmoleküle an die endständigen ladungstragenden Iodatome gebildet. Triiodide können symmetrisch oder unsymmetrisch sein. Sie sind die stabilsten Vertreter in dieser Reihe. In Kombination mit einem größeren Kation wie  $[NEt_4]^+$  ist das  $I_3^-$ -Ion symmetrisch und linear gebaut, wobei der I-I-Abstand größer als im neutralen  $I_2$  ist. Das symmetrische Triiodid-Ion ist ein gutes Beispiel für eine Dreizentren-Vierelektronen-Bindung, in der ein Elektronenpaar bindenden und eines nichtbindenden Charakter hat. Die Struktur des Triiodid-Ions hängt stark von der Art des Gegenions ab. Mit  $Cs^+$ , das kleiner als das Tetraethylammonium-Ion ist, ist das Triiodid-Ion verzerrt (Shriver et al., 1997).

Die **höheren Iodide** entstehen durch Kombination von  $I^-$ - und  $I_2$ -Einheiten. Dabei lagern sich die Iodmoleküle bevorzugt orthogonal zueinander an das Iodid-Ion an. Somit ist eine Präferenz für die Koordination mit Winkeln von ungefähr  $90^\circ$  am Iodid-Ion festzustellen. Die Iodmoleküle weisen jedoch bevorzugt eine lineare Koordination auf, wobei die Winkelabhängigkeit der Koordination mit steigendem Bindungsabstand abnimmt.

**Höhere Polyiodide** können vernetzende Kontakte zwischen den anionischen Baugruppen aufbauen, die zu zwei- bis dreidimensionalen Netzwerken führen.

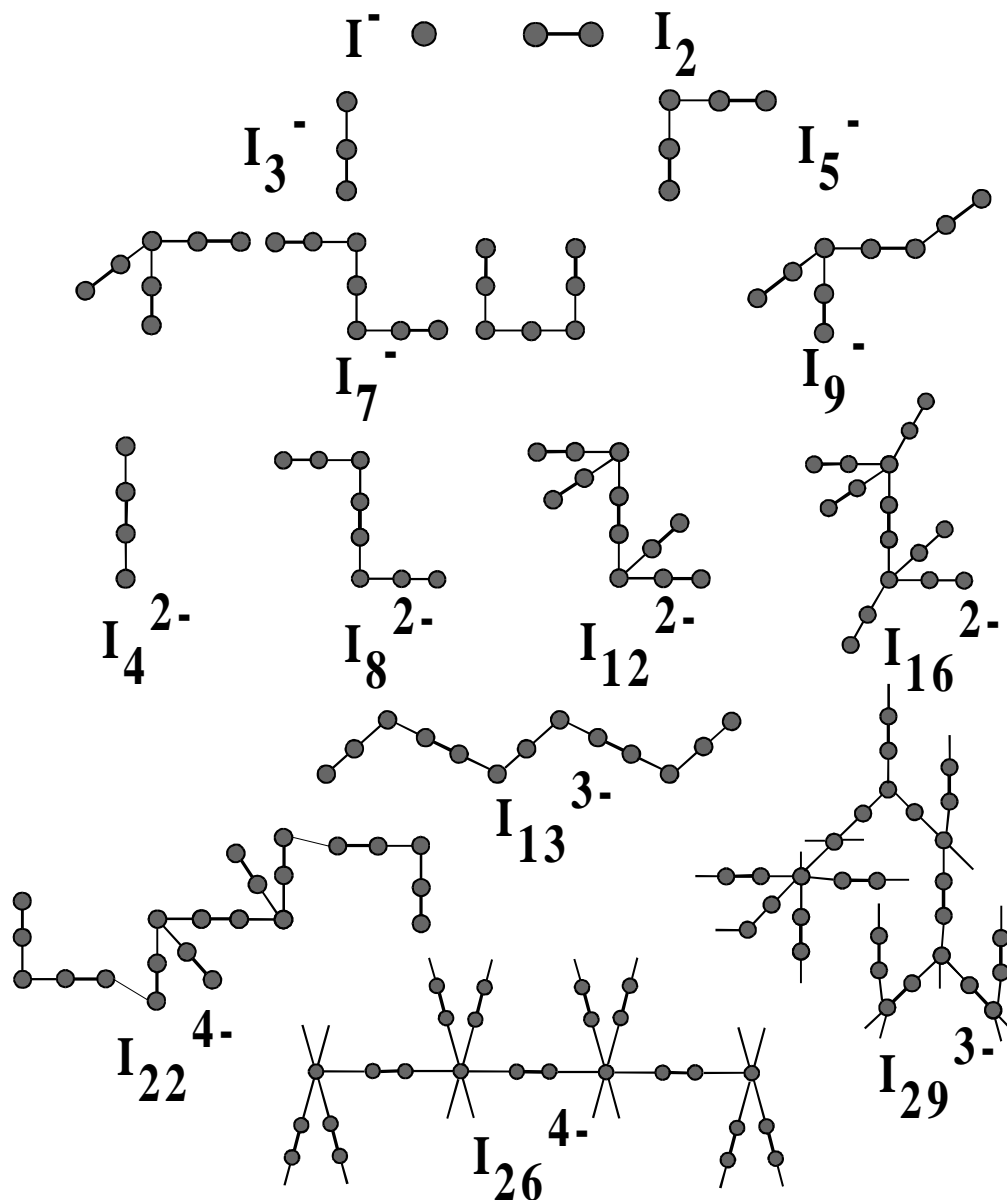
Das **iodreichste Polyiodid**-Anion liegt in der Verbindung  $Fc_3I_{29}$  mit  $m/n = 9,66$  vor (Buchem & Tebbe, 1997).

Polyiodid-Anionen, die der allgemeinen Summenformel  $I_{2k+1}^-$  mit  $k = 1, 2, 3$  und  $4$  entsprechen, entstehen formal durch Anlagerung von Iodmolekülen an Iodid- oder an Triiodid-Ionen. Diese Reihe ist bis zum Enneaiodid bereits beschrieben und strukturell charakterisiert. Die meisten Vertreter der zweifach geladenen Reihe  $I_{4k}^{2-}$  wurden jedoch erst in den letzten Jahren entdeckt und strukturell charakterisiert. Polyiodid-Anionen mit drei- und vierfach geladenen Spezies konnten nur vereinzelt dargestellt und charakterisiert werden.

Polyiodide werden in iodarme, iodreichere, iodreiche und iodreichste Vertreter unterteilt. Hierbei ist die Anzahl der strukturell charakterisierten Polyiodide umgekehrt proportional zu steigendem Iodgehalt und zunehmender Ladung. Die Stabilität der Verbindungen ist abhängig vom Gegenkation. Je größer das Kation ist, desto stabiler werden die Verbindungen mit höherem Iodgehalt.

Polyiodide  $I_m^{n-}$  können also nach ihrem Verhältnis aus Iodgehalt m zu Ladung n eingeteilt werden (Gilles, 1997):

Iodid		$m/n = 1$	
iodarme Polyiodide		$m/n < 3$	(Tetraiodid)
Triiodid		$m/n = 3$	
iodreichere Polyiodide	$3 <$	$m/n < 5$	(Octaiodid)
Pentaiodid		$m/n = 5$	
iodreiche Polyiodide	$5 <$	$m/n < 9$	(Heptaiodid)
Enneaiodid		$m/n = 9$	
iodreichste Polyiodide	$9 <$	$m/n$	(Nonacosaiodid (3-))



**Abb. 1 :** Polyiodide

Im Rahmen dieser Arbeit werden die iodreichen Polyiodide gesondert nach Strukturmerkmalen geordnet und einer statistischen Analyse unterworfen.

## 1. Strukturell charakterisierte Polyiodide

In Rahmen dieser Arbeit wurden alle bisher strukturell charakterisierten Polyiodide mit Ausnahme der Triiodid-Verbindungen zusammengestellt (s. Anhang).

Die iodreichen Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x = 5,5; 6; 6,5; 7; 8; 9$  und  $9,66$  wurden im Hinblick auf ihre Anionenstrukturen als isolierte Iod-Einheiten, Ketten und Doppelketten, Schichten, Doppelschichten, zweidimensionale Netzwerke und dreidimensionale Raumnetze eingeordnet (s. Anhang).

## 2. Strukturmerkmale iodreicher Polyiodide

Die iodreichen Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x = 5,5; 6; 6,5; 7; 8; 9$  und  $9,66$  konnten anhand ihrer Winkel, Abstände und Abstand-Winkel-Korrelationen statistisch ausgewertet werden (s. Anhang). Hierzu wurden alle Abstände und Winkel der in der bisher strukturell charakterisierten iodreichen Polyiodide zusammengetragen. Diese wurden anschließend mit ORFFE berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Danach erfolgte die Eingabe aller Werte in Tabellen des Programms ORIGIN, die als Grundlage für die statistische Auswertung dienten. Somit konnten bisherige Ergebnisse aktualisiert und ergänzt werden (Lindenthal, 1993). Diese Untersuchungen wurden auch mit den einzelnen Polyiodid-Klassen  $I_x^-$  mit  $x < 7$ ,  $x = 7$  und  $x > 7$  durchgeführt. Dies lieferte wichtige Erkenntnisse über die topologischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse. In iodreichen Polyiodiden werden zwei Abstandsbereiche (gerichtete und ungerichtete Abstände) unterschieden. Zu den gerichteten Bindungen zählen die Abstände innerhalb der Polyiodid-Einheiten und die verknüpfenden Abstände zwischen diesen Einheiten. Zu den ungerichteten Bindungen gehören die van der Waals Abstände.

Insgesamt können Abstandshäufungen von  $I_2$ -Einheiten mit sehr kurzen Abständen, gefolgt von linearen symmetrischen und unsymmetrischen  $I_3^-$ -Einheiten innerhalb des Polyiodid-Gerüsts beobachtet werden. Diese weisen eine Winkelpräferenz von  $90^\circ$  und  $180^\circ$  auf. Der Bereich der verknüpfenden Abstände mit  $I_3^-I_2^-$ ,  $I^-I_2^-$ ,  $I_3^-I_3^-$  und  $I_2^-I_2^-$ -Einheiten kann nicht genau für die verschiedenen Bindungen innerhalb des Iodgerüsts unterteilt werden. Allgemein verliert sich die Winkelpräferenz mit größer werdenden Abständen  $d_1$  und  $d_2$  (mit  $d_1 < d_2$ ), so daß die Winkel in ungerichteten Bindungen beliebig werden. Diese statistische Analyse wird mit zunehmender Anzahl strukturell charakterisierter iodreicher Polyiodide genauer, so daß eine lückenlose Zuweisung in zukünftigen Arbeiten erfolgen kann.

## 3. Allgemeine Arbeitsmethoden und Ergebnisse

### 3.1. Qualitative Analysen

**Iodid** kann nach Lösen der jeweiligen Verbindung in Ethanol oder  $H_2O$  mit Silberionen gefällt werden. Iod wird durch die Iod - Stärke - Reaktion angezeigt.

Die **Alkalimetall-Verbindungen** können durch Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen werden. So zeigt Lithium eine karminrote, Natrium eine gelbe, Kalium eine violette, Rubidium und Cäsium eine violettrosa Flamme.

Mit einem Handspektroskop sind bei Lithium-Verbindungen zwei Linien bei  $670,8$  nm (rot) und  $610,3$  nm (gelborange) zu sehen. Natrium zeigt eine starke gelbe Linie bei  $589$  nm,

während Kalium zwei Spektrallinien bei 768,2 nm (rot) und 404,4 nm (violett) aufweist. Die spektralanalytische Untersuchung von Rubidiums Salzen ergibt zwei Linien bei 780 nm (rot) und 421,5 nm (violett). Cäsiumsalze ergeben eine blaue Linie bei 458 nm.

Das **Ammonium-Ion** läßt sich als entweichendes  $\text{NH}_3$  nachweisen. Dies kann durch den Geruch, Nebelbildung mit konzentrierter  $\text{HCl}$  und die Blaufärbung von rotem Lackmuspapier festgestellt werden.

Iodid und Iod werden ebenfalls durch weitere Analysemethoden nachgewiesen. Hierfür können HPLC, Gaschromatographie, polarographische und voltametrische Methoden eingesetzt werden (IUPAC, 1998). Diese Nachweise waren jedoch gerätebedingt nicht möglich.

## 3.2. Quantitative Analysen

Die Bestimmung der Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgte über Verbrennungsanalysen.

Die angegebenen Analysenergebnisse bestehen aus den Einzelmessungen. Hieraus werden die Mittelwerte  $\langle x \rangle$  berechnet und Standardabweichungen  $\sigma_{n-1}$  angegeben.

$$\langle x \rangle = \Sigma x / n$$

$$\sigma_{n-1} = \{ [\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2] / [n \cdot (n-1)] \}^{1/2}$$

### 3.2.1. Verbrennungsanalyse

Die Proben werden in der CHN-Apparatur (CHN-Mikro der Firma Leybold-Heraeus, Hanau) bei 1480 K verbrannt. Anschließend werden die Reaktionsprodukte Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff durch fraktioniertes Ausfrieren voneinander getrennt. Der Zusatz des Katalysators  $\text{V}_2\text{O}_5$  dient zur vollständigen Oxidation und verhindert gleichzeitig die Bildung von Schwermetallcarbiden, die einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt vortäuschen würden.

Die Bestimmung des Gehaltes von Sauerstoff war gerätebedingt nicht möglich.

### 3.2.2. Schmelzpunktsbestimmung

Die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen hängen von ihrem Iodgehalt ab.

Die Schmelzpunkte der dargestellten Komplexe des 12-Krone-4 werden kleiner, je höher der Anteil an Iod ist. Letztlich werden die iodreichsten Verbindungen an der Luft und bei Raumtemperatur so zersetzlich, daß diese nur noch bei tiefen Temperaturen unter Lichtausschluß gelagert werden können.

## 4. Spektroskopische Untersuchungsmethoden

### 4.1. NMR-Spektrometrie

Die NMR-Spektren wurden mit dem NMR-Spektrometer AC 200 der Firma Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen.

Als Locksubstanz diente Aceton-d<sub>6</sub>.

#### Meßfrequenzen und Standardsubstanzen

Kern	Meßfrequenz [MHz]	externer Standard
<sup>1</sup> H	220,1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si
<sup>13</sup> C	50,3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si

Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben. Negative Vorzeichen bedeuten relativ zur Standardsubstanz eine Verschiebung zu hohem Feld.

Die Multiplizität der Resonanzen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die Wasserstoffatome der CH<sub>2</sub>-Gruppen im 12-Krone-4 entspricht, wenn nicht anders angegeben, der eines A<sub>4</sub>-Systems.

### 4.2. Schwingungsspektroskopie

#### 4.2.1. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer vom Typ 580B der Firma Perkin-Elmer Spektrometer in Form von KBr-Preßlingen gemessen. Der Meßbereich betrug 250 bis 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2. Raman-Spektroskopie

Die Ramanspektren wurden mit einem Gerät U 100 der Firma Jobin Yvon mit einem Argon Laser der Firma Spectra-Physics (Meßfrequenz 514,5 nm) gemessen.

### 4.3. UV-Vis-Spektrometrie

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Cary E1 UV-Vis Spektrophotometer von Varian aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Methanol (p.a.). Der Meßbereich erstreckte sich gerätebedingt von 200 bis 500 nm.



## 5. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

### 5.1. Debye-Scherrer Aufnahmen

Pulveraufnahmen dienen zur Identifizierung von Substanzen und dort eventuell vorhandener Verunreinigungen. Die Probe wird in einem Achatmörser zerrieben und anschließend in ein dünnwandiges Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,1 mm gebracht. Diese mit Mikrokristallen dicht gefüllte Kapillare wird verschlossen, auf die Debye-Scherrer-Kamera gesetzt und justiert. Der Film befindet sich am Zylindermantel. Die Glaskapillare wird während der Aufnahme senkrecht zum Röntgenstrahl gedreht und mit monochromatischer Röntgenstrahlung ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, monochromatisiert mit einem Ni-Filter) belichtet. Die Bestrahlungszeit ist abhängig von der Substanz und beträgt maximal drei Stunden.

Auf dem Film entstehen symmetrisch zum Filmmittelpunkt Kreise unterschiedlichen Abstands und verschiedener Intensität. Der Durchmesser des Zylinders ist mit 57,3 mm so gewählt, daß der Umfang, auf dem Winkel von  $\pm 180^\circ$  abgebildet werden, genau 180 mm ergibt (Massa, 1996). Dadurch ist das einfache Ausmessen der Beugungswinkel möglich, da die Abstände in mm dem  $2\theta$ -Winkel entsprechen. Die Intensitäten werden anhand des Schwärzungsgrades des Röntgenfilms abgeschätzt. Die Auswertung der Filme erfolgt mit dem Programm PULVER durch Erzeugen eines Strichdiagramms mit gemessenen Abständen und geschätzten Intensitäten (Wieczorrek, 1998). Das Strichdiagramm einer bereits strukturell charakterisierten Verbindung konnte mit dem Programm CRYSTALLOGRAPHICA berechnet und mit den experimentell bestimmten Daten verglichen werden (Oxford Cryosystems, 1997). Die so erhaltenen Daten lassen sich dann mit denen aus einer Kristalldatenbank (z. B. JCPDS = Joint Comitee for Powder Diffraction Standards, ursprünglich ASTM = American Society for Testing Materials) vergleichen, da sie charakteristisch für eine Substanz sind und somit eine qualitative Analyse zulassen. Außerdem lassen sich anhand der Theta-Winkel mit Hilfe der Bragg'schen Bedingung Gitterabstände berechnen.

### 5.2. Laue-Aufnahmen

Um die Kristallqualität zu prüfen, werden Laue-Aufnahmen gemacht. Eine rein optische Beurteilung liefert keine Hinweise auf den Ordnungsgrad im Kristall, während Laue-Aufnahmen vorhandene Defekte, Verwachsungen oder Verzwilligungen im Kristall offenbaren. Die Schärfe und Form der Reflexe geben Aufschluß über die innere Ordnung des Kristalls.

Hierzu werden die Kristalle abgesaugt, getrocknet und mit dem Stereomikroskop bei zwanzig- bis achtzigfacher Vergrößerung unter polarisiertem Licht genauer betrachtet, wobei optisch gute Kristalle einheitliche Lichtlöschung zeigen. Die Einkristalle sollen klare, glatte Flächen und Kanten, aber keine Anzeichen auf Defekte, Verwachsungen oder Verunreinigungen aufweisen. Die Kantenlängen sollen nicht größer als 0,3 mm sein. Während die Triiodide rotbraun und transparent sind, nehmen die Kristalle der untersuchten Verbindungen mit steigendem Iodgehalt dunklere Farben an, verlieren an Transparenz und weisen niedrigere Schmelzpunkte auf, so daß sich iodreiche Verbindungen bereits bei Raumtemperatur zersetzen können.

Die ausgesuchten Kristalle werden mit Hilfe dünner Glasfäden in Glaskapillaren mit 0,3 mm Durchmesser gefüllt und mit hochviskosem Schliffett befestigt. Bei iodreichen Verbindungen

wird Substanz nachgestopft, um den Dampfdruck zu verringern und somit die Zersetzung der Meßkristalle zu verhindern.

Die Kapillare wird zugeschmolzen und auf einen Präparatehalter mit Pizein geklebt, der auf den Goniometerkopf der Buerger-Präzessions-Kamera gesetzt wird. Goniometerköpfe besitzen zwei senkrecht zueinander stehende Parallelschlitten, welche die Zentrierung des Kristalls in die Drehachse des Kopfes ermöglichen. Außerdem haben sie auch zwei senkrecht zueinander stehende Bogenschlitten, mit deren Hilfe der Kristall justiert werden kann.

Nach der Zentrierung belichtet man die Meßkristalle im Stand mit einem Einfallswinkel bei  $\mu = 0^\circ$  eine Stunde lang mit weißem Röntgenlicht (Mo-Strahlung). In diesem Falle liegen entsprechend der Ewald-Konstruktion viele Ewald-Kugeln vor, deren größter Radius durch die kleinste Wellenlänge vorgegeben ist. Auf den Film werden die innerhalb liegenden reziproken Gitterpunkte projiziert, die sich in Reflexionsstellung befinden. Für jeden dieser Gitterpunkte gilt jedoch eine eigene Wellenlänge und ein eigener Abstand zwischen Film und Kristall (Massa, 1996). Orientierte Laue-Aufnahmen lassen aus dem Beugungsbild die Lauesymmetrie erkennen, wenn die kristallographischen Achsen parallel zum Röntgenstrahl gerichtet sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich unorientierte Laue-Aufnahmen gemacht.

Die Schwärzungen auf dem entwickelten Film erlauben Rückschlüsse auf den inneren Aufbau, die Symmetrie des Kristalls in Röntgenstrahlrichtung, die Lauegruppe und die Elementarzelle. Ein meßbarer Einkristall liegt vor, wenn scharfe, punktförmige Reflexe in der Laue-Aufnahme zu beobachten sind.

### **5.3. Messungen mit dem Einkreisdiffraktometer (IPDS)**

In der Proteinkristallographie benutzt man seit Jahren Flächendetektoren, die wie bei Filmaufnahmen viele Reflexe gleichzeitig auf einer Bildplatte (imaging plate) sammeln.

Der Meßkristall wird in diesem Diffraktometer mit Einkreis-Geometrie um eine Achse ( $\varphi$ -Achse, Wertebereich von  $0^\circ$  bis  $359,9^\circ$ ) schrittweise in ausgewählten  $\varphi$ -Inkrementen mit einem Schrittmotor gedreht. Die gemessenen Intensitäten werden auf einer Photoplatte (Flächenzähler) gesammelt, der das gesamte Beugungsbild bei jeder  $\varphi$ -Position aufnimmt. Diese besteht aus einer mit Eu dotierten Schicht aus BaBrF (BaBrF:Eu), die während einer Belichtung von 2 bis 10 Minuten die Information auftreffender Röntgenquanten speichert. Die Photoplatte ist mit einer dünnen Schutzfolie von  $15\ \mu\text{m}$  überzogen. Sie hat einen Durchmesser von 18 cm und eine Dicke von 0,3 mm.

Die auf der Bildplatte gespeicherten Informationen werden durch einen Lesekopf gelesen, an dem sich ein Photomultiplier befindet. Dieser wandelt die während des Leseprozesses von der Bildplatte emittierte blaue Lumineszenzstrahlung in ein elektrisches Signal um. Die Röntgenquanten werden während des Leseprozesses durch Laser-Bestrahlung zur Emission von Photonen angeregt. Nach Belichtung mit sichtbarem Licht sind alle Informationen auf der Bildplatte gelöscht. Somit ist die Photoplatte wieder bereit für weitere Messungen (Massa, 1996).

Ein Rechner („Digital ALPHA Station 255/233 unter Open VMS 6.2 1H3“) steuert das gesamte System vollautomatisch.

Der Kristall wird von monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung (40 mA / 50 kV) senkrecht zur  $\varphi$ -Achse belichtet.

Die benutzten Programme sind Bestandteil des Programmpaketes zur Strukturbestimmung mit der IPDS-Anlage, Darmstadt, (1996).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen am Flächenzählerdiffraktometer IPDS („Imaging Plate Diffraction System“) der Firma Stoe & Cie., Darmstadt durchgeführt.

Der bereits mit Laue-Aufnahmen untersuchte Kristall wird auf den Goniometerkopf des Flächenzählerdiffraktometers gesetzt und vorsichtig in das Diffraktometer eingebracht.

Die Justierung des Kristalls beginnt mit dem Programm EXPOSE und dem Anklicken von PHI BUTTONS. Das Anwählen der Schaltfläche INIT MOTORS in demselben Programm initialisiert die Antriebseinheiten  $\phi$ -Kreis, Lesekopf, Scanner und schließlich IP-Wagen, der den Abstand zwischen Meßkristall und Bildplatte mit hoher Präzision einstellen läßt.

Anschließend werden die Daten eingegeben, die der Rechner für die Messung benötigt. Hierzu gehören Strahlungsart, Generator, Kollimatorgröße, Abstand zum Flächenzähler,  $\phi$ -Bewegungsmodus,  $\phi$ -Inkmente und  $\phi$ -Bereich, und schließlich Meßtemperatur und Meßzeit.

Soll die Messung bei tiefen Temperaturen erfolgen, so wird gleichzeitig die gewünschte Temperatur an der Kühlapparatur eingestellt (Oxford Cryosystems). Im Rahmen dieser Arbeit wurden Raumtemperaturmessungen bei den Verbindungen  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  und  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  vorgenommen, während die Verbindungen  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  sowie  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  bei 200 K und  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  bei 140 K gemessen wurden.

Nach der Eingabe sämtlicher Daten werden die Reflexe im Programm EXPOSE mit der Routine SERIES gesucht und ihre Intensitäten auf der Bildplatte gesammelt (Abb. 2).

Während der Messung lassen sich die Beugungsbilder auf dem Bildschirm des Steuerrechners betrachten. Diese Bilder ermöglichen eine genaue Beurteilung der Qualität des Meßkristalls anhand des Streuverhaltens und der Verteilung der Reflexe im reziproken Raum.

Vor jeder Messung wird eine vorläufige Metrik und Orientierungsmatrix aus einigen aufgenommenen Beugungsbildern mit INDEX und CELL ermittelt.

Durch Beurteilung dieser ersten Bilder im Hinblick auf Streustärke und Achslängen des Kristalls läßt sich der optimale Abstand zwischen dem Meßkristall und der Photoplatte auswählen. Reflexüberlappungen treten insbesondere bei zu kurzem Abstand gekoppelt mit großen Gitterkonstanten im Kristall auf, während bei zu großen Abständen die Reflexe an Schärfe verlieren.

Die gemessenen Reflexe werden mit dem Programm INDEX indiziert, indem man drei nicht kollineare und sich nicht in einem Punkt schneidende Linien in der Richtungskarte „direction map“ aussucht. Die Linien entsprechen jeweils einer Gruppe von parallel und äquidistant zueinander angeordneten Gitterebenen.

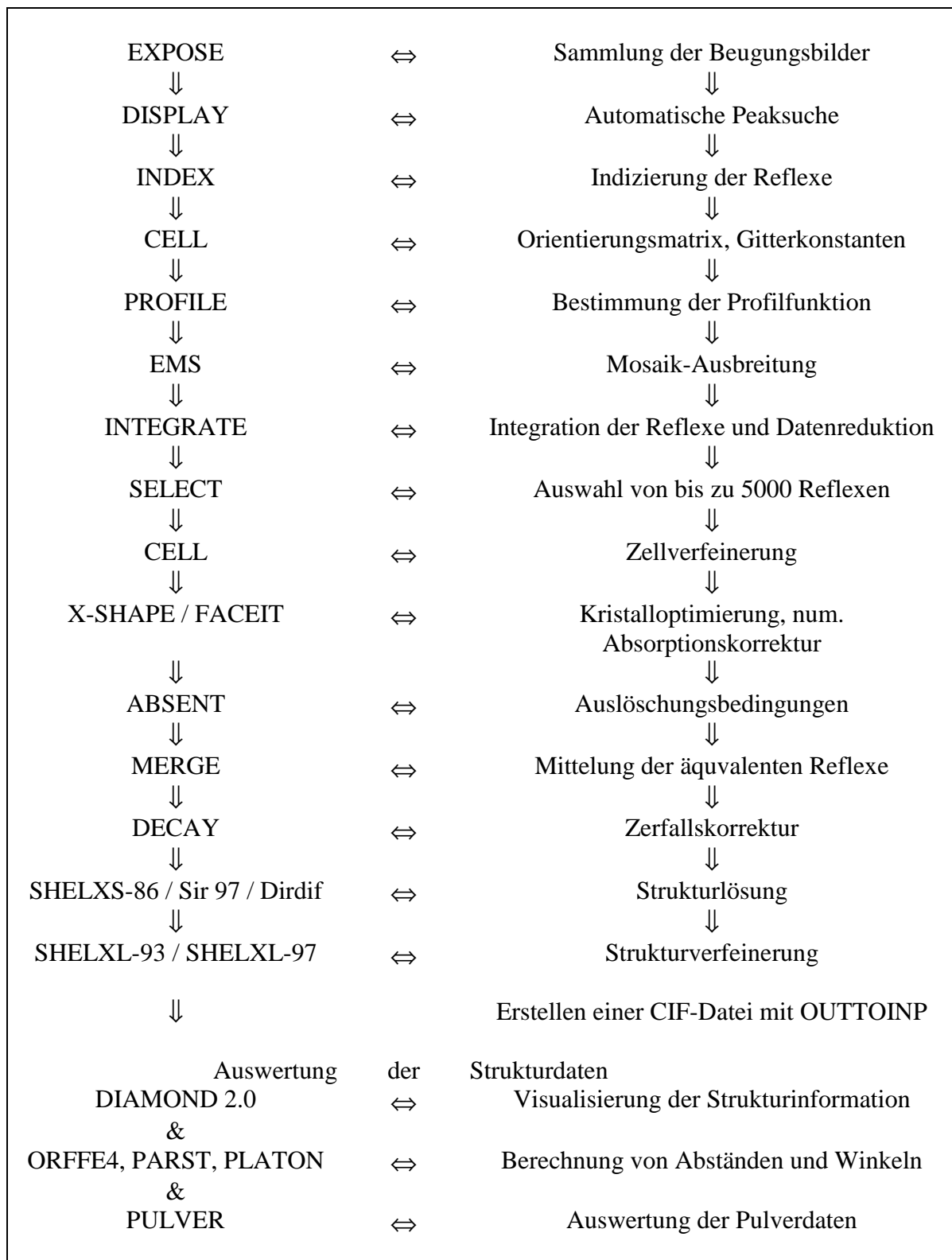
Mit CELL werden Metrik und Orientierungsmatrix ermittelt und danach die sog. Profilfunktion mit dem Programm PROFILE eingeführt. PROFILE ergibt eine bessere Integration der Reflexintensitäten durch Anpassung der beobachteten Peakdurchmesser an die von der Profilfunktion

$$\phi_{\text{cal}} = A + B \tan \theta$$

errechneten Werte.

Danach wird eine Prüfung der Mosaik-Ausbreitung durch das Programm EMS durchgeführt, gefolgt von einer später erläuterten Datenreduktion.

Insgesamt bedeutet eine Messung auf dem IPDS einen erheblichen Zeitgewinn im Vergleich zu Messungen, die bisher auf Vierkreisdiffraktometern mit Photomultiplier erfolgten (CAD4). Neuere Vierkreisdiffraktometer (KappaCCD) erlauben jedoch schnellere Messungen und eine Korrelation zwischen Detektorabstand und Theta-Bereich. Während im IPDS nur eine Drehung um  $\phi$  (1-Kreisdiffraktometer) möglich ist, erlaubt das KappaCCD Drehungen um  $\omega$ ,  $\kappa$ ,  $\phi$  und  $\theta$ . Eine Messung auf dem IPDS dauert länger, weil auch das Auslesen der Bildplatte zeitaufwendig ist.



**Abb. 2 :** Programme für die Kristallstrukturanalyse der Daten aus einer IPDS-Messung

#### 5.4. Messungen mit dem Vierkreisdiffraktometer (KappaCCD)

Vierkreisdiffraktometer besitzen drei Drehachsen, die sich genauer als 10  $\mu\text{m}$  in einem Punkt schneiden. Der Meßkristall muß genau in diesem Punkt zentriert werden. Er wird durch rechnergesteuerte Motoren im Raum derartig gedreht, daß für eine gewünschte Netzebene die Braggsche Gleichung erfüllt ist. In diesem Moment fällt der Reflex in die Horizontalebene. Seine Intensität wird durch ein Zählrohr auf einem vierten Kreis registriert, der zum gewünschten Beugungswinkel fährt (Massa, 1996).

Das KappaCCD der Firma Enraf-Nonius besteht aus einer Röntgenquelle, einem Drei-Achsen-Goniometer ( $\Omega$  :  $\pm 210^\circ$ ,  $\kappa$  :  $\pm 175^\circ$ ,  $\Phi$  :  $\pm 180^\circ$ ), um den Kristall zu positionieren, und einer Theta-Achse ( $-10^\circ$ ,  $+66^\circ$ ). Außerdem besitzt es eine Vorrichtung, um den Detektorabstand (25 - 170 mm) einzustellen.

Das Goniometer enthält neben analog angeordneten  $\omega$ - und  $\theta$ -Kreisen eine um  $50^\circ$  gegen die Horizontalebene geneigte  $\kappa$ -Achse, die den Kristall bewegt, und eine um  $50^\circ$  gegen die  $\kappa$ -Achse geneigte  $\phi$ -Achse des Goniometerkopfes.

Der Röntgengenerator hat einen eigenen Kühlkreislauf. Das CCD wird auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt.

Im zweidimensionalen Detektor wird Licht von  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  in  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung umgewandelt, das Bild im Fiberoptik-Band entmagnetisiert und das Signal im CCD gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Meßkristalle mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (30 mA / 50 kV) belichtet.

Die verwendeten Programme sind Bestandteil des Programmpaketes zur Strukturbestimmung mit der KappaCCD-Anlage, Delft, Niederlande (1998) (Otinowski et al., 1997).

Der vorbereitete Meßkristall (maximal 0,1 bis 0,3 mm Kantenlänge) auf einem Nonius-Kunststoffgoniometer wird auf das CAD4-Diffraktometer gesetzt. Hierbei werden das KappaCCD-Mikroskop und die Steuersoftware (Win 3.11) benutzt. Das Steuerprogramm wird unter ACQUISITION gestartet, indem MASTERSHIP GRABBED aktiviert und CRYSTAL MOUNTING POSITION angeklickt wird. Die über dem Kristall überstehende Länge der Glaskapillare darf nicht größer als 1,4 cm sein, da diese sonst mit dem Nullstrahlfänger kollidieren und abbrechen kann.

Gleichzeitig sollte für Tieftemperatur-Messungen die Kühlapparatur (Oxford Cryosystems) bereits auf die gewünschte Temperatur eingestellt sein. Die überstehende Länge der Glaskapillare darf in diesem Fall nur noch 0,9 cm betragen, da die Kühlapparatur heruntergeschraubt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]_3\text{I}_3$  auf diesem Gerät bei 200 K gemessen.

Nach der Vorjustierung müssen Probescans aufgenommen werden, um eine Kontrolle von Reflexform und -intensität vornehmen zu können. Dies ist für die Abschätzung des Detektorabstandes und der Meßzeit relevant. Die Probescans werden ebenfalls mit ACQUISITION unter POSITION GONIOMETER vorgenommen, wobei der Detektorabstand standardmäßig auf 35 mm gestellt wird. Anschließend gibt man die nötigen Werte wie Belichtungszeit und Stellung der Kreise mit ACQUISITION unter ACQUIRE IMAGES ein, um den Scan durchzuführen. Die aufgenommenen Bilder sind am Bildschirm des Rechners genauer zu betrachten. Hierbei können die Intensitäten der Reflexe mit Mausclick am entsprechenden Reflex angezeigt werden.

Der Detektor sollte so positioniert werden, um die gewünschte Auflösungsgrenze zu erreichen. Lange Achsen, große Mosaizität oder große Oszillationsweite beeinflussen die Reflexseparation und Überlappung. Reflexüberlappungen bei langen Achsen innerhalb der Zellachse in der Ebene des Detektors sind sofort zu beobachten, während sie bei hoher Auflösung, d.h. großem Detektorabstand aufgrund schwächer ausgeprägter Reflexe nicht zu sehen sind (Otinowski et al., 1997).

Liegen die Reflexe in diesen Bildern zu nahe beieinander, was bei langen Achsen, d.h. großen Gitterkonstanten und entsprechendem kurzen reziproken Gitter durchaus der Fall sein kann, so muß der Detektorabstand vergrößert werden. Sind die Reflexe zu schwach, so muß die Belichtungszeit verlängert werden. Im Falle eines zu starken Untergrundes ist jedoch die Belichtungszeit zu verkürzen.

Nachdem MASTERSHIP GRABBED deaktiviert wird, verläßt man den Steuerrechner und greift auf den Linuxrechner zu, um die Zellbestimmung unter COLLECT mit CELL DETERMINATION zu starten. Anschließend sind die Belichtungszeit, der Detektorabstand, die Anzahl der Bilder (10 Bilder) und der  $\phi$ -Bereich einzugeben.

Mit COLLECT unter ORIENTATIONS AND SINGLE SCANS lassen sich Achsaufnahmen und Indizierungen vornehmen.

Die Messung erfolgt triklin mit COLLECT unter COLLECT DATA, indem ein maximaler Theta-Wert von  $25^\circ$  eingegeben und Friedel Inverse zugelassen werden (Abb. 3). Wählt man den Theta-Bereich zu hoch, so verlängert sich die Meßzeit. Außerdem ergeben schwach streuende Kristalle keine brauchbaren Reflexe mehr. Deshalb sollte man bereits bei den Probescans darauf achten, ob bei einem Theta-Bereich von  $25^\circ$  die Reflexe bis zum Rand auftreten. Anschließend werden unter STRATEGY der Detektorabstand (für lange Achsen 40 oder 45 mm, sonst entsteht eine Überlappung) eingegeben, Phi- und Omega-Scans zugelassen und eine Meßstrategie berechnet. Nach der Strategie wählt man die Scan-Sets aus, wobei alle Sets mit weniger als 100 Reflexen deselektiert werden, und startet eine neue Berechnung der Strategie. Nach dieser Prozedur gibt der Rechner die Anzahl der Bilder und die benötigte Meßzeit genau an, während schon die ersten Bilder aufgenommen werden.

Nach beendeter Messung folgt eine Berechnung der gemessenen Reflexe mit DENZO und XDISPLAYF, gefolgt vom Erstellen der Framesets an der Workstation. Diese Framesets werden anschließend mit DISPLAY unter PEAK SEARCH ausgewertet, mit INDEX triklin indiziert und mit MAN REFINEMENT manuell verfeinert. Die Prüfung der Mosaik-Ausbreitung erfolgt mit MOSAICITY ADJUSTMENT, gefolgt von einer Integration der Reflexintensitäten durch INTEGRATE und einer Skalierung durch SCALE. Diese Auswertung wird für jedes Frameset einzeln durchgeführt, wobei alle Sets mit der gleichen Metrik ausgewertet werden müssen, da sie nachher gemeinsam skaliert werden. Mit dem Befehl CIFIN erstellt man nach der Skalierung aus den Ausgabedateien, in denen sich die Richtungskosinuse befinden, einen Reflexfile im CIF-Format, der mit IMPORT in MAXUS eingelesen werden kann. Anschließend folgt die weitere Datenreduktion, die später erläutert wird.

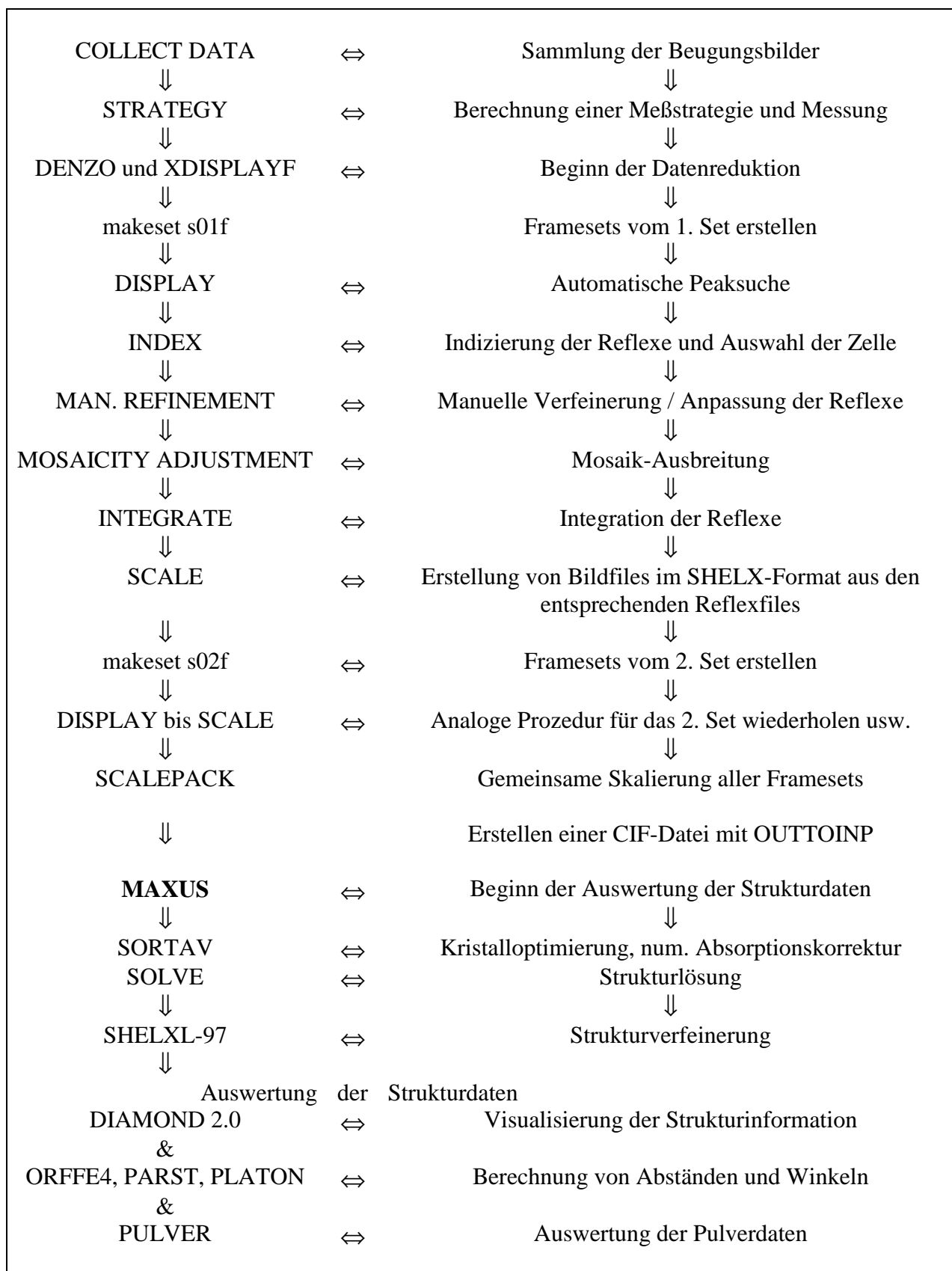
Hierbei werden die Programmpakete DENZO und XDISPLAYF verwendet für die

1. Visualisierung und vorläufige Analyse der Rohdaten
2. Indizierung der Reflexe
3. Verfeinerung der Kristall- und Detektor-Parameter und
4. Integration der Reflexe

Anschließend wird SCALEPACK eingesetzt für die

1. Auffindung der Scale Faktoren zwischen den Messungen
2. präzise Verfeinerung der Kristall-Parameter mit dem gesamten Datensatz
3. Zusammenfassung und statistische Analyse der Messungen im Bezug auf Raumgruppensymmetrie

(Otinowski et al., 1997).



**Abb. 3 :** Programme für die Kristallstrukturanalyse der Daten aus einer KappaCCD-Messung

## 5.5. Abschätzung der Zellbesetzung

Das Flächenzähldiffraktometer ermöglicht bereits mit wenigen Reflexen die Metrik des Meßkristalls zu bestimmen.

Das molare Volumen berechnet sich nach

$$V_{\text{mol}} = V_{\text{zelle}} \cdot N_L$$

( $N_L = 0,6022 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ ). Es wird mit dem Molvolumen verglichen, das aus Volumeninkrementen  $\Sigma V_{\text{ink}}$  erhalten wird (Biltz, 1934; Seifert, 1976; IUPAC, 1996). Die Abschätzung der Zellbesetzung  $Z$  (Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle) erfolgt nach

$$Z = V_{\text{mol}} / \Sigma V_{\text{ink}}$$

Das Programm WIN-Prime berechnet bei Eingabe von Gitterkonstanten oder des Zellvolumens die theoretischen Werte (Wieczorrek, 1999). Diese können anschließend mit den experimentellen Daten verglichen werden.

**Tab. 2 : Allgemeine Volumeninkremente  $V_{\text{ink}}$  [ $\text{cm}^3 / \text{mol}$ ]**

(Lang, T., 1984)	(Heinlein, T., 1985)	(Krauß, N., 1989)	(Farida, T., 1994)
C(arom.) 5,1	-C- 7,0	<b>Na<sup>+</sup></b> <b>9,4</b>	<b>I</b> <b>27,1</b>
C 9,8	=C 9,8	<b>K<sup>+</sup></b> <b>17,5</b>	P 10,0
CH <sub>3</sub> 20,0	<b>CH<sub>2</sub></b> <b>14,6</b>	<b>Rb<sup>+</sup></b> <b>22,1</b>	As 11,0
OH <sup>-</sup> 7,8	NH 8,7	<b>Cs<sup>+</sup></b> <b>27,1</b>	
<b>O</b> <b>4,5</b>	Zn <sub>2</sub> <sup>+</sup> 5,2	<b>I</b> <b>27,1</b>	
H 3,9	Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> 4,2	<b>I</b> <b>33,8</b>	
Γ 33,8	Pd <sub>2</sub> <sup>+</sup> 4,0	CN 20,8	
I <sub>2</sub> 54,2	-S- 18,0	H 6,5	
I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 88,0	=N- 5,9	<b>H<sub>2</sub>O</b> <b>12,8</b>	
Ni <sub>2</sub> <sup>+</sup> 3,7		<b>CH<sub>2</sub></b> <b>14,6</b>	

**Tab. 3 : Verwendete Volumeninkremente  $V_{\text{ink}}$  [ $\text{cm}^3 / \text{mol}$ ]**

CH <sub>2</sub>	14,6	I <sub>2</sub>	54,2
O	4,5	Γ	33,8
12-Krone-4	134,8	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	88,0
Li <sup>+</sup>	1,5	I <sub>5</sub> <sup>-</sup>	142,2
Na <sup>+</sup>	9,4	I <sub>7</sub> <sup>-</sup>	196,4
K <sup>+</sup>	17,5		
Rb <sup>+</sup>	22,1		
Cs <sup>+</sup>	27,1		

Das Programm VOLINCR (Lindenthal, 1993) dient zur Verbesserung der Volumeninkremente. Nachdem die Gitterparameter und die Zellbesetzung in das Programm eingegeben sind, berechnet dieses die Volumeninkremente aus den Zellvolumina.



## 5.6. Strukturanalyse

Die Strukturanalyse eines Kristalls ermöglicht eine genaue Bestimmung der Positionen der einzelnen Atome in der Elementarzelle. Hierzu werden die Intensitäten vieler Reflexe  $hkl$  benötigt, wobei jedoch das Problem der zeitlichen Konstanz der Meßwerte auftritt und gerätespezifische Korrekturen vorgenommen werden. Für eine Strukturanalyse wird die integrale Intensität  $I_{hkl}$  eines Reflexes  $hkl$  angegeben, die dem Inhalt des Flächenstückes zwischen der Intensitätskurve  $I(\vartheta)$  und dem Untergrund im Bereich des Glanzwinkels  $\vartheta$  entspricht. Diese integrale Intensität wird durch die Struktur des beugenden Kristalls (Strukturfaktor) und weitere geometrische und physikalische Faktoren (Korrekturfaktoren) bestimmt, die eine Korrektur erfordern (Kleber et al., 1990).

Eine Strukturanalyse beginnt mit der Datenreduktion über eine Lorentz- und Polarisations-, sowie Zerfallskorrektur. Hierbei erfolgt eine Berechnung von Strukturfaktoren und ihrer Standardabweichungen ( $|F_0|$  und  $\sigma(|F_0|)$ ) aus den gemessenen Intensitäten. Die Auswertung dieser Parameter über direkte Methoden ergibt ein passendes Strukturmodell, das mit einem Verfeinerungsprogramm über Fouriermethoden vervollständigt und verbessert wird. Somit werden gemessene und berechnete Strukturfaktoren verglichen und durch einen Übereinstimmungsfaktor (R-Wert) gekennzeichnet.

Diese Daten werden anschließend zur Berechnung von Abständen und Winkeln und zur graphischen Darstellung der Struktur benötigt. Die endgültigen Daten finden sich dann in CIF-Files.

### 5.6.1. Datenreduktion

Nach Beendigung der Datensammlung werden die Rohdaten (Zählraten und Meßzeiten für jeden Reflex sowie für die beidseitigen Untergrundbereiche) berechnet und korrigiert. Hieraus entstehen beobachtete Strukturfaktoren  $|F_0|$ , die mit den berechneten verglichen werden können. Die Messungen im Untergrundbereich ( $U_L$ ,  $U_R$  = Untergrund links und rechts) dauern halb so lange wie im eigentlichen Scanbereich des Reflexes. Werden die Reflexe mit unterschiedlicher Meßzeit  $t$  gemessen, so muß eine Normierung erfolgen, welche die Nettointensität  $I_{\text{Netto}}$  ergibt (Massa, 1996) :

$$I_{\text{Netto}} = [I_{\text{Brutto}} - 2 (U_L + U_R)] / t$$

Nach einer IPDS-Messung werden die gesammelten Intensitäten mit dem Programm INTEGRATE integriert (Stoe & Cie, 1996). Hierbei werden die Schwerpunkte der gemessenen Peaks anhand der Metrik und der Orientierungsmatrix festgelegt. Das Programm geht von der SRF-Datei (Crystal-File) aus und erzeugt aus dieser eine SHELX-Datei (HKL-File). Diese wird für die Strukturlösung und -verfeinerung benötigt. Mit dem Programm SELECT werden der Crystal File und die ORI-Datei gelesen, die die Orientierungskontrollreflexe enthält. Dies ermöglicht eine Verfeinerung der Metrik durch die Auswahl von 5000 Reflexen. Die Orientierungsmatrix kann durch die Auswahl weiterer Reflexe verbessert werden.

Mit dem Programm DECAY erfolgt die Zerfallskorrektur. Hierbei wird die Intensitätsänderung als Funktion der Bildnummer und somit der Phi-Position bestimmt. Die Absorptionskorrektur kann durch FACEIT oder X-SHAPE durchgeführt werden. Hierzu werden Kristallform, Flächenindizierung, Abmessung des Kristalls und HKL-Datei, die die Richtungskosinuse enthält, benötigt. Da die Meßkristalle der im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Komplexverbindungen oftmals zersetzt oder vereist waren, konnte in vielen Fällen keine Absorptionskorrektur mit FACEIT durchgeführt werden. In

triklinen Systemen konnte das Programm X-SHAPE keine Anwendung finden, so daß in den meisten Fällen eine Absorptionskorrektur mit DIFABS durchgeführt wurde.

Mit dem Programm ABSENT werden die Auslöschungsbedingungen bestimmt, während die Mittelung der Reflexe mit dem Programm MERGE durchgeführt wird.

Weitere Korrekturfaktoren und Abweichungen sind :

### 1. Polarisationsfaktor P

Streuung von Röntgenstrahlen im Kristall erfolgt durch Elektronen, die durch das elektrische Feld der elektromagnetischen Röntgenwelle zu Schwingungen und somit zur Emission einer Dipolstrahlung angeregt werden (Kleber et al., 1990).

Bei der Reflexion elektromagnetischer Strahlung wird der Strahlungsanteil mit Polarisationsrichtung des elektrischen Feldvektors parallel zur Reflexions-Ebene unabhängig vom Einfallswinkel gebeugt. Hierbei erfährt der Anteil mit senkrecht dazu stehendem Vektor eine winkelabhängige Schwächung bei der Reflexion, indem sie mit  $\cos^2 2 \theta$  abnimmt, also bei senkrechter Einstrahlung gegen Null geht. Somit führt unpolarisierte Röntgenstrahlung zu einem Polarisationsfaktor

$$P = (1 + \cos^2 2 \theta) / 2,$$

der durch die Schwächung der Hälfte der Strahlung charakterisiert ist und unabhängig vom Meßgerät auftritt (Massa, 1996).

### 2. Lorentzfaktor L

Die Intensität der Reflexe ist abhängig von der Verweildauer der entsprechenden einzelnen reflektierenden Netzebenenscharen  $hkl$  in Reflexionsstellung. Diese ist abhängig von der Drehbewegung des Kristalls während der Messung (Kleber et al., 1990).

Bei der Diffraktometermessung der Reflexintensitäten wird unabhängig von der Aufnahmetechnik beim  $\omega$ -Scan mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ein kurzer Streuvektor kürzer in Reflexionsstellung bleiben als ein langer, der fast tangential in die Ewald-Kugel-Schale hineinragt. Dieser winkelunabhängige Faktor heißt Lorentzfaktor L

$$L = 1 / \sin 2 \theta.$$

Polarisationsfaktor und Lorentzfaktor können auch gemeinsam durch

$$LP = P = (1 + \cos^2 2 \theta) / (2 \sin 2 \theta)$$

korrigiert werden. Dies führt zur Berechnung beobachteter Strukturformfaktoren  $|F_0|$  mit willkürlicher Skalierung

$$F_0 = (I_{\text{Netto}} / LP)^{1/2}$$

(Massa, 1996).

### 3. Standardabweichungen

An dieser Stelle wird auch der Fehler der Meßdaten berechnet. Da es sich bei der Intensitätsmessung mit einem Zählrohr um die Zählung der auftreffenden Röntgenquanten handelt, errechnet sich der statistische Fehler mathematisch aus der Wurzel der gezählten Ereignisse (Poisson-Statistik) :

$$\sigma(Z) = Z^{1/2}$$

Je höher die Zählraten sind, desto höher werden auch die Absolutwerte der Standardabweichung. Die relativen Werte werden jedoch immer kleiner, wobei die für den Untergrund gezählten Impulse addiert werden müssen.

$$\sigma(I) = [I_{\text{Brutto}} + 2(U_L + U_R) + (k \cdot I_{\text{netto}})^2]^{1/2} / t$$

Ein hoher Untergrund erhöht die Standardabweichung der  $|F_0|^2$ -Daten deutlich. Die relativen Fehler der  $|F_0|$ -Werte sind halb so groß wie die  $|F_0|^2$ -Daten

$$\sigma(|F_0|^2) = \sigma(I) / (2LPF_0).$$

Mit der Berechnung der Standardabweichungen ist die Datenreduktion abgeschlossen. Diese wird normalerweise durch ein Programm vorgenommen, das eine Reflexdatei erzeugt. Sie enthält die *hkl*-Indices, die  $|F_0|^2$ -Werte und deren Standardabweichung  $\sigma(|F_0|^2)$ . Zusätzlich kann bei der Messung eines Reflexes die Information über die Kristallorientierung in Form der Richtungscosinuse übernommen werden. Diese können aus den Goniometerwinkeln berechnet werden (Massa, 1996).

### 4. Absorptionskorrektur

Die Röntgenstrahlung wird auf dem Weg durch den Kristall von verschiedenen Prozessen wie elastische (Rayleigh-) und inelastische (Compton-) Streuung und von Paarbildung geschwächt. Diese Absorptionseffekte wachsen mit der 4. Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und etwa der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung an. Sie können durch den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  beschrieben werden :

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

Der Koeffizient  $\mu$  gibt an, um welchen Faktor die Intensität eines Röntgenstrahls geschwächt wird, wenn er den Weg  $x$  durchläuft. Er wird in  $\text{mm}^{-1}$  angegeben. Der Absorptionskoeffizient läßt sich für jede Verbindung aus den tabellierten atomaren Inkrementen, den Massenschwächungskoeffizienten (International Tables C, Tab. 4.2.4.3) und der Dichte berechnen (Massa, 1996).

## 5.6.2. Strukturlösung und Verfeinerung

Nachdem die wichtigen Informationen wie Elementarzelle, Raumgruppe und die Intensitäten einer Kristallstruktur vorliegen, müssen die Lagen der Atome in der asymmetrischen Einheit ermittelt werden. Sind die Strukturfaktoren  $F_0$  bekannt, kann man durch Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion  $\rho$  (die Kristallstruktur) berechnen. Da jedoch bei Messungen nur Intensitäten bestimmt werden können, ist der Betrag  $|F_0|$  bekannt. Die Amplitude der Streuwelle (die Phaseninformation) geht dadurch verloren. Dies ist das zentrale **Phasenproblem** der Kristallstrukturanalyse. Wenn man von der Lösung einer Struktur spricht, ist die Lösung dieses Phasenproblems gemeint (Massa, 1996). Dies kann durch die Anwendung der **Direkten Methoden** oder der **Patterson-Synthese** erfolgen. Mit den Patterson-Methoden lassen sich allerdings nur die Abstände zwischen den Elektronendichten der Atome bestimmen. Diese Methode ist geeignet für die Strukturlösung von Verbindungen, die wenige Schweratome neben den anderen enthalten. Die Direkten Methoden setzen voraus, daß die Elektronendichte an keinem Punkt des Kristalls negativ wird. Anschließend erfolgt eine statistische Auswertung der Verteilung der Strukturfaktoren und der Beziehungen zwischen den Strukturfaktoren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Atomlagen der Iodatome mit Hilfe der Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-86 berechnet (Sheldrick, 1990). Die Atomlagen der leichten Atome konnten aus den Differenzfouriersynthesen während der Verfeinerung jeweils mit den Programmen SHELXL-93 und SHELXL-97 errechnet werden (Sheldrick, 1993 und 1997). Anschließend erfolgte die Verfeinerung des Strukturmodells unter Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, indem die berechneten Strukturfaktoren  $|F_{\text{calc}}|^2$  den beobachteten  $|F_{\text{obs}}|^2$  angepaßt wurden. Zuerst wird das Modell ohne die Wasserstoffatome isotrop berechnet. Danach wurden die Iodatome, und anschließend die Kohlenstoffatome anisotrop verfeinert. Nach der Extinktionskorrektur wurde das Gewichtsschema optimiert. Letzlich mußte das Verhältnis von Parameterverschiebung zu Standardverschiebung minimiert werden. Hierbei müssen  $R_1$  und  $wR_2$  möglichst klein sein, wobei Werte nahe Null eine optimale Strukturlösung bedeuten.

$$R_1 = \sum | |F_0| - |F_c| | / \sum |F_0|$$

$$wR_2 = [\sum w ( |F_0|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum ( |F_0|^2 )^2 ]^{1/2}$$

Für die Berechnung von  $R_1$  werden nur Reflexe verwendet, die dem Beobachtungskriterium

$$|F_0| > 4 \sigma |F_c|$$

genügen.

## 5.6.3. Auswertung der Strukturdaten

Atomabstände, Bindungswinkel, Torsionswinkel, Ausgleichsebenen und andere geometrische Daten wurden mit den Programmen SHELXL-93 und SHELXL-97 (Sheldrick, 1993 und 1997), ORFFE4 (Busing et al., 1977), PLATON (Spek, 1990) und PARST (Nardelli, 1995) berechnet, während Dichten und Absorptionskoeffizienten zusätzlich mit dem Programm WIN-PRIME (Wieczorrek, 1999) überprüft wurden. Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen entstammen den Internationalen Tabellen (Wilson, 1992). Numerische Absorptionskorrekturen konnten mit dem Programm DIFABS gemacht werden (Walker et al., 1983). Molekülbilder mit Schwingungsellipsoiden, Zellbilder, Projektionen und andere Strukturgraphiken konnten mit dem Programm DIAMOND 2.0 (Brandenburg, 1998) realisiert werden. Diese verwendeten Programme benötigten Eingabe-Dateien, die

durch OUTTOINP (Gilles, 1993) aus der SHELXL-93 bzw. SHELXL-97-Ausgabedatei erhalten wurden. Diese Ausgabedatei erzeugte auch die CIF-Dateien, mithilfe derer Tabellen mit Atomlagen, Temperaturkoeffizienten, Atomabständen, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln durch die Programme CIFTAB (Sheldrick, 1993) und CIF-EDIT (Wieczorrek, 1999) erstellt wurden. Die Auswertung der Pulverdaten aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen erfolgte mit dem Programm PULVER durch Erzeugen eines Strichdiagramms mit gemessenen Abständen und geschätzten Intensitäten (Wieczorrek, 1998). Strichdiagramme bereits strukturell charakterisierten Verbindungen konnten mit dem Programm CRYSTALLOGRAPHICA berechnet und mit den experimentell bestimmten Daten verglichen werden (Oxford Cryosystems, 1997).

### **Temperaturkoeffizienten**

Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter  $U_{eq}$  [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] sind über

$$U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i * a_j * a_i a_j$$

berechnet worden.

## **5.7. Kristallographische Datenbanken**

Die Recherche nach strukturellen Daten erfolgte durch die kristallographischen Datenbanken CSD (Cambridge Structural Database, Allen et al., 1993) mit dem Retrievalsystem Quest und ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, Bergerhoff et al., 1987) mit dem Retrievalsystem CRYSTIN (Crystal Structure Information System). Die statistische Auswertung der Strukturinformationen aus den Datenbanken gelang mit dem Programm GSTAT, während die Suche nach Strukturfragmenten mit QUEST durchgeführt wurde (Allen et al., 1993). Hierzu wird das Programm MicroX aktiviert und Telnet über den Rechner axp.1 im Regionalen Rechenzentrum der Universität zu Köln (RRZ) gestartet.

## 6. Untersuchungsmethoden zur Detektion von Phasenumwandlungen

### 6.1. Thermische Methoden

In vielen Fällen kann durch eine Änderung der Temperatur oder des Druckes eine Modifikation in eine andere umgewandelt werden. Solche **Phasenumwandlungen** können mit einer sprunghaften Änderung der Struktur, des Volumens, der Entropie und anderer thermodynamischer Funktionen bei genau definierten Druck-Temperatur-Bedingungen herbeigeführt werden. Solche Umwandlungen werden **Phasenumwandlungen 1. Ordnung** genannt. Dabei wird Energie als Umwandlungsenthalpie mit der Umgebung ausgetauscht. Phasenumwandlungen erster Ordnung zeigen die Erscheinung der Hysterese, d.h. der Ablauf der Umwandlung kann zeitlich der verursachenden Temperatur- oder Druckänderung hinterherhinken. Wie schnell die Umwandlung stattfindet, ist auch abhängig von der Bildung und Anwesenheit von Keimen. Die Phasenumwandlung kann extrem langsam ablaufen. Viele thermodynamisch instabile Modifikationen sind deshalb bekannt und können unter Bedingungen untersucht werden, bei denen sie sich schon umgewandelt haben sollten (Müller, 1996).

Bei **Phasenumwandlungen 2. Ordnung** kann sich der Umwandlungsprozeß über einen gewissen Temperaturbereich erstrecken. Sie sind mit einer kontinuierlich verlaufenden Strukturänderung verbunden und weisen keine Hysterese auf (Müller, 1996).

**Enantiotrope** Phasenumwandlungen sind reversibel. Ist eine Modifikation bei jeder Temperatur und jedem Druck thermodynamisch instabil, dann verläuft ihre Umwandlung in eine andere Modifikation irreversibel. Solche Umwandlungen sind **monotrop**. Bei der Kristallisation von Verbindungen, die in mehreren Modifikationen auftreten, entsteht in manchen Fällen zunächst eine Modifikation, die unter den vorliegenden Bedingungen thermodynamisch instabil ist, und die sich danach in die stabilere Form umwandelt (OSTWALDsche Stufenregel). Maßgeblich dafür, welche Modifikation zunächst kristallisiert, ist die Keimbildungsarbeit, die ihrerseits von der Oberflächenenergie abhängig ist. Je geringer die Oberflächenenergie ist, desto geringer ist im allgemeinen die Keimbildungsarbeit. Diejenige Modifikation mit der geringsten Keimbildungsarbeit kristallisiert zuerst. Weil die Oberflächenenergie empfindlich von der Adsorption von Fremdpartikeln abhängt, können Fremdstoffe die Reihenfolge der Kristallisation der polymorphen Formen beeinflussen. Phasendiagramme enthalten Informationen darüber, welche Verbindungen in Stoffsystemen entstehen können. Diese Verbindungen können dann gezielt dargestellt und untersucht werden. Zur experimentellen Ermittlung eines Phasendiagramms bedient man sich der folgenden genannten Methoden (Müller, 1996).

#### 6.1.1. DTA

Die Differenzthermoanalyse (DTA) basiert auf einem Vergleich der Temperatur einer Probe mit der eines inerten Referenzmaterials bei kontinuierlicher Temperaturänderung (West, 1990).

Die Temperatur der beiden Substanzen sollte solange gleich bleiben, bis die Probe eine Änderung der Kristallstruktur oder eine thermodynamische Veränderung wie z.B. Schmelzen durchläuft. Die Auftragungen der Meßergebnisse ergeben Temperatur gegen Zeit und Temperaturdifferenz gegen Zeit oder Temperatur.

Während die Temperaturänderung der Referenzsubstanz im gesamten Meßbereich konstant bleibt, läßt die Änderung der Temperatur in der Probe auf mögliche Phasenumwandlungen schließen.

Hierbei liegt ein endothermer Vorgang vor, wenn die Temperatur der Probe während der Umwandlungszeit solange konstant bleibt, bis die Phasenumwandlung der Substanz vollständig beendet ist.

Ein exothermer Vorgang ist an der plötzlichen Steigung der Temperatur zu erkennen.

Bei Phasenumwandlungen innerhalb der Probe ist die Temperaturdifferenz von Probe und Referenz ungleich Null.

Zur Detektion von Phasenumwandlungen im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an einem Netzsch STA 409 durchgeführt. Die Temperatursteigerung betrug 10 K / min in Argon-Atmosphäre.

### **6.1.2. DSC/TG**

Die DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetrie) unterscheidet sich von der DTA-Methode nur wenig. Diese Methode basiert ebenfalls auf einer Vergleichsmessung der Temperatur von Probe und Referenzsubstanz. Bei der DSC wird jedoch die Probe auf der gleichen Temperatur wie die der Referenzsubstanz gehalten. Die hierzu nötige Energie wird gemessen. Es erfolgt eine Auftragung der Temperatur gegen den Wärmefluß. Die Meßgröße bei der DSC ist somit die Enthalpieänderung der Phasenumwandlung. Die TG (Thermogravimetrie) ermöglicht eine Auftragung der Temperatur gegen den Massenverlust. Die Proben können mit dieser Methode auf Zersetzung untersucht werden.

Die DSC/TG-Messungen im Rahmen dieser Arbeit erfolgten an einem Netzsch STA 409 mit 10 K / min in Argon-Atmosphäre.

## **6.2. Pulverdiffraktometrie**

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Hoch- und Tieftemperatur-Pulverdiffraktometer-Messungen an einem Pulverdiffraktometer der Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt. Dieser ist auf einem Stoe Transmissionsdiffraktometer Stadi P mit  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung montiert und hat einen linearen ortsempfindlichen Detektor. Weiterhin besitzt er einen Germanium-Monochromator und einen Kapillarenhochtemperaturofen.

## **6.3. Polarisationsmikroskopie**

Die optische Beurteilung der in dieser Arbeit beschriebenen Kristalle im Hinblick auf Phasenumwandlungen bei hohen und tiefen Temperaturen erfolgte an einem Polarisationsmikroskop mit dem Heiz- und Kühltisch THMS6000 der Firma Linkam, UK.

Hierbei werden die Kristalle auf eine Quarzglasplatte mit Heiz- und Kühltisch gelegt und beobachtet. Ausgehend von der Raumtemperatur erfährt die Probe eine langsame Temperaturänderung (bei Hochtemperaturmessungen bis kurz vor den Schmelzpunktsbeginn hochheizen). Anschließend wird sie wieder langsam auf Raumtemperatur gebracht, um die Art der Phasenumwandlung genau bestimmen zu können. Eine reversible Phasenumwandlung liegt vor, wenn der Kristall bei Raumtemperatur wieder wie die erste Phase aussieht. Eine irreversible Phasenumwandlung ist zu beobachten, wenn der Kristall noch das Aussehen der zweiten Phase behält, obwohl wieder die Raumtemperatur erreicht ist. Für Untersuchungen auf Tieftemperaturphasenumwandlungen wurde die Probe bis auf  $-120\text{ °C}$  heruntergekühlt.

### III. AUSGANGSSUBSTANZEN

Die verwendeten Ausgangssubstanzen sind nach den gültigen Sicherheitsbestimmungen gemäß der Gefahrstoffverordnung (Fassung 23. 4. 1990) zu handhaben. Neue Produkte sind wegen ihrer unbekanntem Wirkung als toxisch und krebserregend oder als nicht vollständig geprüfte Stoffe einzustufen.

Käuflich erworbene Ausgangssubstanzen :

<b>Substanz</b>	<b>Firma</b>
1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan	Merck-Schuchardt
Iod	Riedel-de-Haen
Lithiumiodid	Fluka
Natriumiodid	Janssen
Kaliumiodid	ACROS
Rubidiumiodid	Merck
Cäsiumiodid	Riedel-de-Haen

Verwendete Lösungsmittel :

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Firma</b>
Acetonitril	ACROS
Ethanol	Werner Hofmann GmbH
Methanol, p. a.	J. T. Baker
Deuterierte Lösungsmittel	Merck, Deutero



Methanol stammt aus Hochschullieferungen verschiedener Hersteller.

## 1. Entsorgung der Chemikalien

Chemikalien, Chemikalienreste, Produkte und Reststoffe aus chemischen Umsetzungen, die nicht mehr im Arbeitskreis Verwendung finden, wurden dem Entsorgungsbeauftragten in gekennzeichneten Gefäßen übergeben. Reaktive Chemikalien wurden vorher in weniger reaktive Verbindungen umgewandelt. Stark iodhaltige Lösungsmittel wurden zu festen Rückständen aufgearbeitet und in entsprechende Sammelbehälter überführt.

## 2. R- und S-Sätze der verwendeten Chemikalien

Substanz	R	S
Aceton	11	9-16-23-33
Acetonitril	11-23/24/25	16-27-45
Cäsiumiodid	-	-
Ethanol	11	7-16
Iod	20/21	23-25
Lithiumiodid	-	-
Kaliumiodid	-	-
Methanol	11-23/25	7-16-24
Natriumiodid	-	-
1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan	-	-
Rubidiumiodid	-	-

## IV. EXPERIMENTELLER TEIL

### A. Ansatz auf Lithium-bis(12-Krone-4)triiodid

#### 1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Zur Darstellung der Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  werden 0,08 g (0,63 mmol) Lithiumiodid und 0,16 g (0,63 mmol) Iod in 5 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 5 ml EtOH zugesetzt. Das Becherglas wird anschließend mit Parafilm verschlossen und drei Tage stehengelassen. Es bilden sich rotbraune Kristalle, die bei 205 °C schmelzen. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analyseergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

##### 1.1. Qualitative Analysen

Iod kann nach dem Lösen der Verbindung in Ethanol mit Silberionen gefällt werden. Lithium wird durch eine karminrote Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen. Im Handspektroskop zeigten sich die Linien bei 670,8 nm (rot) und 610,3 nm (gelborange).

##### 1.2. Quantitative Analysen

Die Bestimmung von C- und H- Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

**Tab. 1 :**  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
Gemessener Wert	26,05(2)	4,63(2)
Berechneter Wert	25,967(3)	4,3582(2)

Die Zusammensetzung der Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  konnte anhand analytischer und spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden (s. Abschnitt H).

## 2. Röntgenographische Untersuchungen

### 2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme

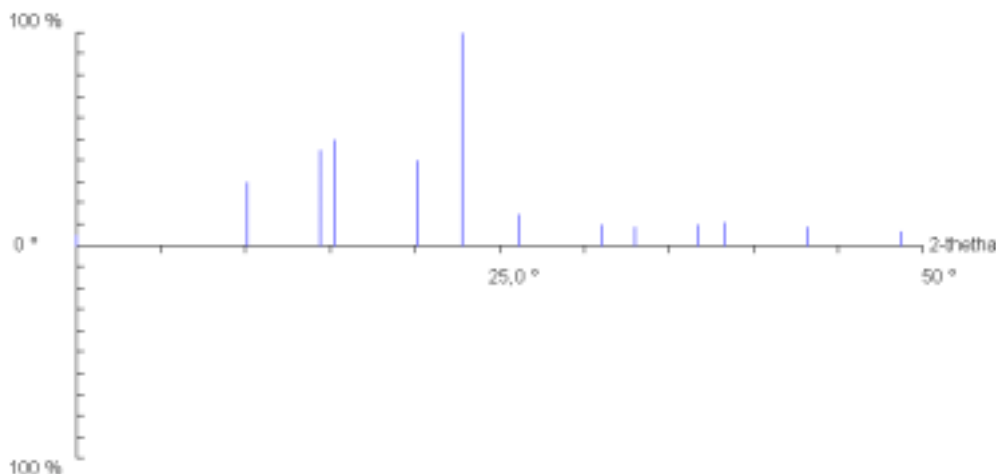


Abb. 1 : [Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>. Experimentelles Pulverdiagramm

### 2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung der Verbindung [Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> wurde mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS durchgeführt

### 2.3. Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 nicht vollständig gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome bestimmt und danach die gefundenen Atome des kationischen Anteils mit SHELXL-93 isotrop verfeinert. Diese konnten jedoch nicht zugeordnet werden, so daß das Strukturmodell nicht vervollständigt werden konnte. Die isotrope Verfeinerung des Datensatzes ergibt die Übereinstimmungsfaktoren von  $R_1 = 0,131$  und  $wR_2 = 0,554$ . Hierzu sind in Tab. 2 die Daten zur Messung, der versuchten Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

Tab. 2 : [Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>. Daten zur versuchten Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Lithium-bis(12-Krone-4)triiodid
Abgekürzte Formel	[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> LiI <sub>3</sub>

Molmasse ( $M_r$ )	740,07(2) g/mol
Berechnete Dichte	1,9267(1) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Fddd (Nr. 70)
Zellparameter	a = 12,467(0) Å b = 33,445(0) Å c = 36,708 (0) Å
Zellvolumen V	15,305(8) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	24
Morphologische Beschreibung des Kristalls	Rotbraunes Plättchen
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	200 K
Zählerabstand	75,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 240 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	3 / 5
Phi-Bewegung	Oszillation

Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	21 h

## 2.4. Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Fddd$  mit  $Z = 24$ . Es findet sich eine anionische Struktur bestehend aus den Triiodid-Einheiten  $\text{I1-I3-I1}'$  und  $\text{I2-I4-I2}'$  (Abb. 2). Die Iodatome  $\text{I2}$  und  $\text{I4}$  liegen speziell, während alle anderen allgemein liegen. In der kationischen Struktur liegt eine Unordnung vor. So konnten nicht alle Atome gefunden und zugeordnet werden.

Die Iodstruktur besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen halben Anionen  $\text{I}_3^-$  mit der Punktsymmetrie  $i$ , die parallel zueinander stehen (Abb. 2). Im Falle der Triiodid-Einheit  $\text{I1-I3-I1}'$  liegt ein Abstand von  $d(\text{I1-I3}) = 2,918(2) \text{ \AA}$  vor. Der eingeschlossene Winkel beträgt  $177^\circ$ . In der Triiodid-Einheit  $\text{I2-I4-I2}'$  findet sich der Abstand  $d(\text{I2-I4}) = 2,904(2) \text{ \AA}$  mit einem Winkel von  $180^\circ$ . Der Abstand in der Triiodid-Gruppe  $\text{I1-I3-I1}'$  ist hierbei länger als in der Gruppe  $\text{I2-I4-I2}'$  und deutet auf ein leicht aufgeweitetes Triiodid-Ion hin. Die anionische Teilstruktur läßt sich in parallel zueinander angeordnete Schichten zerlegen. Diese wechseln sich entlang  $[1\ 0\ 0]$  (Abb. 4),  $[0\ 1\ 0]$  (Abb. 6a) und  $[0\ 0\ 1]$  (Abb. 6b) ab. Die Teilprojektionen entlang  $[1\ 0\ 0]$  um  $x = 0$  (Abb. 5a) und  $x = \frac{1}{4}$  (Abb. 5b) weisen zwei Iodschichten auf, die jeweils versetzt zueinander stehen. Analog können auch in den Teilprojektionen entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = 0$  (Abb. 7a) und  $z = \frac{1}{6}$  (Abb. 7b) Triiodid-Einheiten beobachtet werden, die sich in gegeneinander versetzten Schichten sammeln. Innerhalb dieser anionischen Schichten stehen die isolierten Triiodid-Einheiten  $\text{I1-I3-I1}'$  und  $\text{I2-I4-I2}'$  jeweils parallel zueinander und wechseln sich gegenseitig ab.

Die Auslenkungsparameter sämtlicher Iodatome erscheinen annähernd normal. Das Strukturmodell des Ansatzes auf  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  konnte nicht vervollständigt werden, weil die übrigen Atome röntgenstrukturanalytisch nicht vollständig lokalisiert wurden.

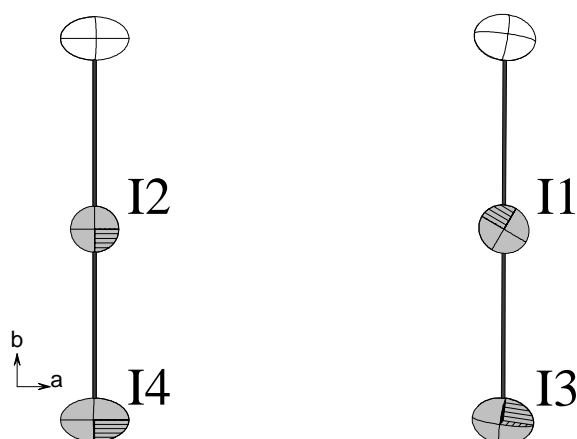


Abb. 2 :  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Baugruppen der anionischen Teilstruktur

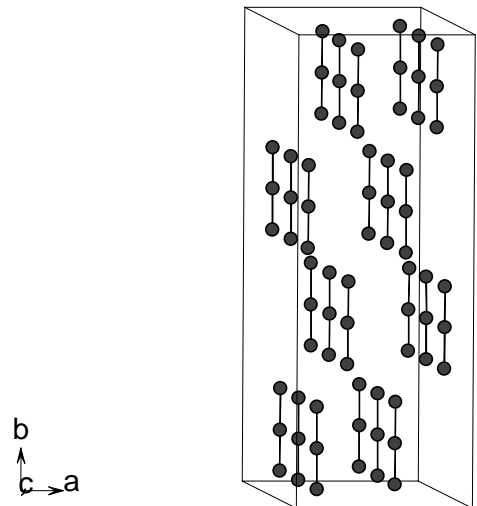


Abb. 3 :  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Ausschnitt aus der anionischen Teilstruktur

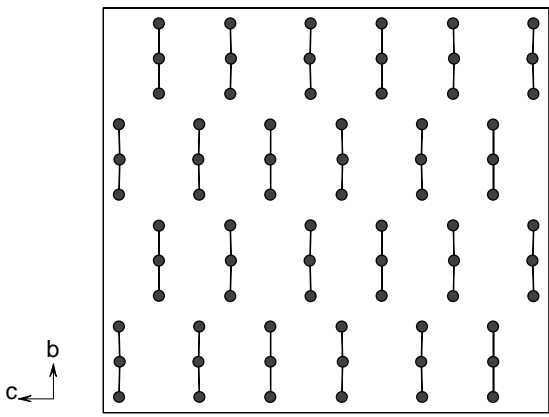


Abb. 4 :  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$

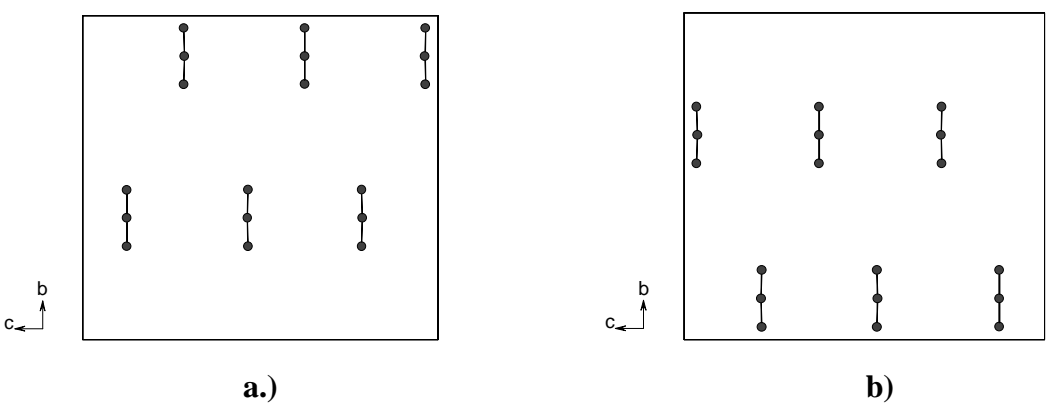
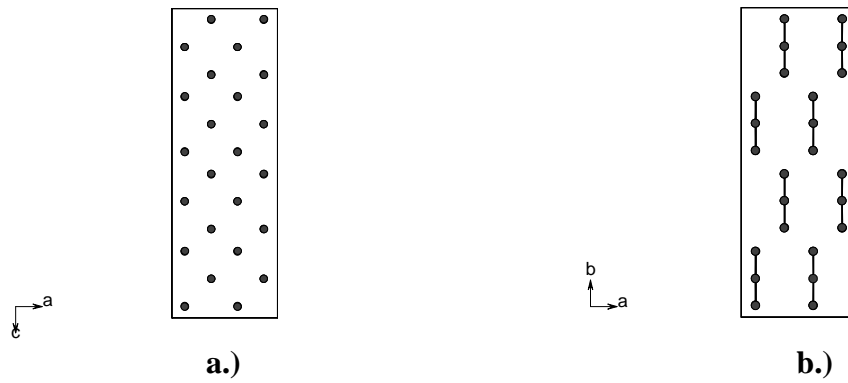
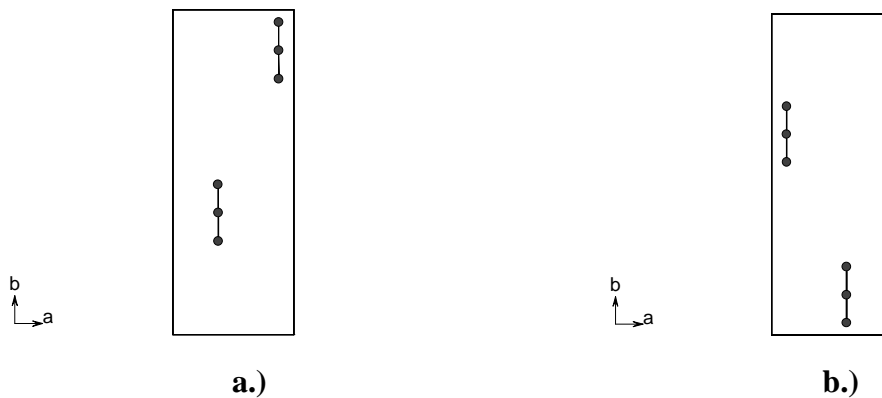


Abb. 5 :  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Teilprojektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$  um  
 a.)  $x = 0$   
 b.)  $x = 1/4$



**Abb. 6 :**  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  
a.)  $[0\ 1\ 0]$   
b.)  $[0\ 0\ 1]$



**Abb. 7 :**  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Teilprojektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  
a.)  $z = 0$   
b.)  $z = 1/6$

### 3. Phasenumwandlungen

Zur Untersuchung von Phasenumwandlungen wurden unterschiedliche Methoden angewendet (Kap. 6).

**Tab. 3 :**  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Phasenumwandlungen

Verbindung	DTA/ DSC [°C]	Pulver- diffrakto- metrie [°C]	Polarisations- mikroskopie [°C]	Phasenum- wandlung [°C]	Art
$[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$	45	45	45	45	reversibel

### 3.1. DSC/TG

Eine DSC/TG-Messung der Verbindung  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  bestätigte die bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtete Phasenumwandlung (Abb. 8). Bei einer Temperatur von  $140\text{ }^\circ\text{C}$  zersetzt sich die Probe.

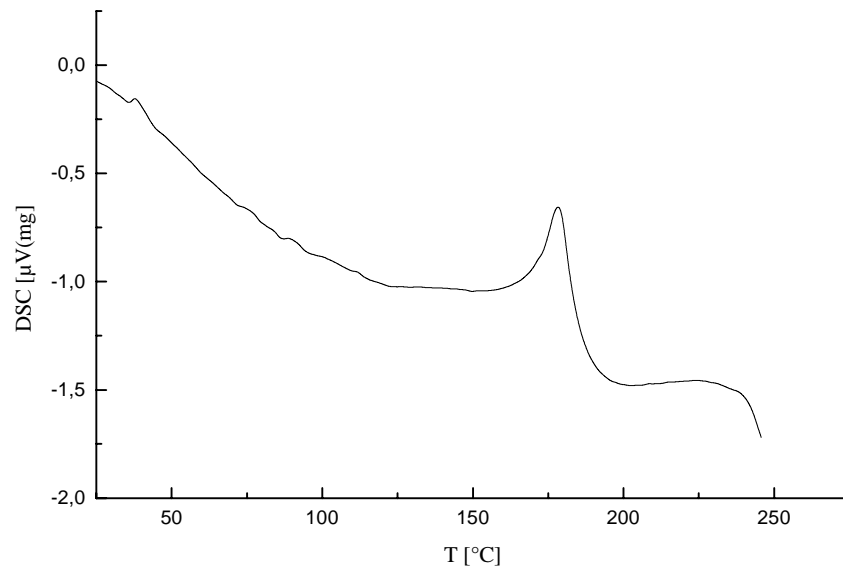


Abb. 8 :  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . DSC der Phasenumwandlung bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$

### 3.2. Pulverdiffraktometrie

Die beobachtete Phasenumwandlung bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$  kann durch die Methode der Pulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abb. 9).

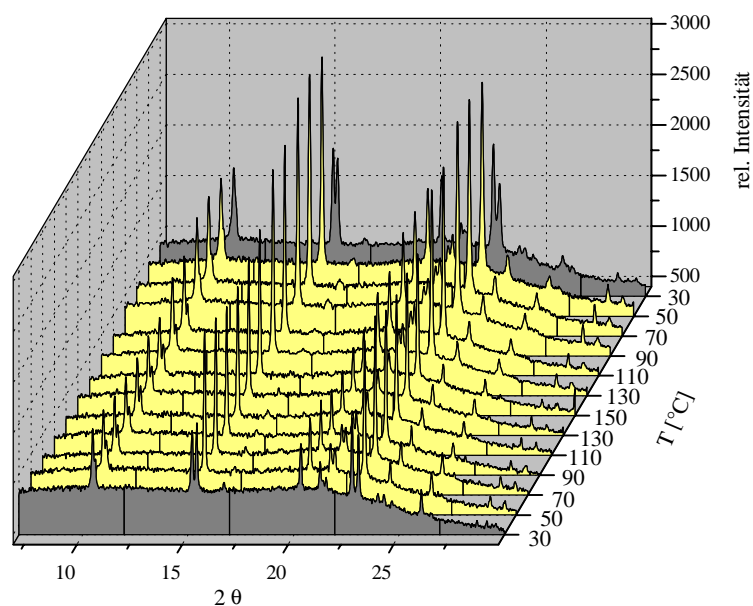


Abb. 10 :  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Pulverdiffraktogramm der Phasenumwandlung bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$



Im Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  ist ebenfalls die Phasenumwandlung bei 45 °C zu beobachten. Die dunkelgrauen Kurven beschreiben die Raumtemperaturphase, während die hellen Kurven der Hochtemperaturphase dieser Verbindung entsprechen. Die Phasenumwandlung ist reversibel, da die Substanz nach Rückkehr zur RT wieder dieselben Signale in der zweiten dunkelgrauen Kurve aufweist.

### 3.3. Polarisationsmikroskopie

DSC/TG-, DTA- und Pulverdiffraktometer-Messungen ergeben eine reversible Phasenumwandlung bei 45 °C, die mit der Polarisationsmikroskopie bestätigt wird (Kap.6). Im Rahmen dieser Methode entsteht bei 45 °C an einigen Stellen innerhalb des Kristalls schlagartig eine weitere Phase, die sich allmählich durch den ganzen Kristall zieht. Nachdem diese Phasenumwandlung bei etwa 47 °C abgeschlossen ist, löscht der Kristall nicht mehr so gut aus, wie dies vor der Phasenumwandlung der Fall war. Während des Herunterkühlens auf Raumtemperatur geht der Kristall bei 38 °C in den ursprünglichen Zustand über. Dabei ist eine leichte Hysterese zu beobachten, die aufgrund des schnellen Hochheizens und Runterkühlens auftritt und heizratenabhängig ist.

Bei Tieftemperaturmessungen ist außer der kontinuierlichen Farbänderung durch das Herunterkühlen auf -120 °C keine Phasenumwandlung zu beobachten.

In der Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  liegt eine reversible Phasenumwandlungen bei 45 °C vor. Versuche, die Hochtemperaturphase bei höheren Temperaturen herzustellen und zu vermessen, lieferten Kristalle, die bei Rückkehr zu RT nicht mehr als Meßkristalle geeignet waren. Diese Kristalle ergaben schlechte Laue-Aufnahmen und lieferten bei einer Messung eine Metrik, die auf Verzwilligung hinwies.

## B. Natriumverbindungen

### 1. Natrium-bis(12-Krone-4)triiodid

#### 1.1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Die Verbindung  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  wird dargestellt, indem 0,09 g (0,63 mmol) Natriumiodid und 0,16 g (0,63 mmol) Iod in 5 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst werden. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 15 ml EtOH zugesetzt. Anschließend wird das Becherglas mit Parafilm verschlossen und drei Tage stehengelassen. Es bilden sich rotbraune Kristalle, die bei 217 °C schmelzen. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analysenergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

##### 1.1.1. Qualitative Analysen

Iod kann nach dem Lösen dieser Verbindung in Ethanol mit Silberionen als Silberiodid gefällt werden.

Natrium kann durch eine gelbe Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen werden. Im Handspektroskop zeigte sich die Linie bei 589 nm (gelb).

##### 1.1.2. Quantitative Analysen

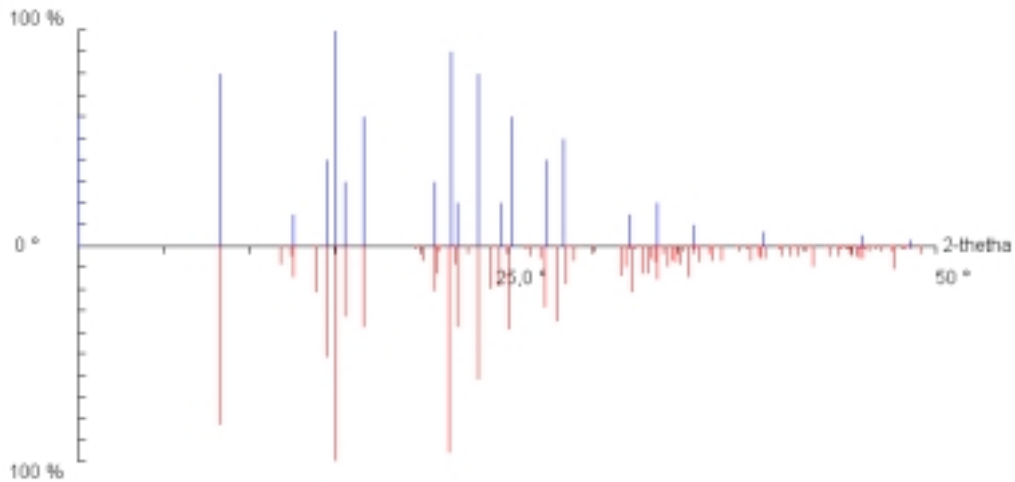
Die Bestimmung von C- und H- Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

**Tab. 1** :  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
Gemessener Wert	25,43(2)	4,44(2)
Berechneter Wert	25,416(6)	4,2657(9)

## 1.2. Röntgenographische Untersuchungen

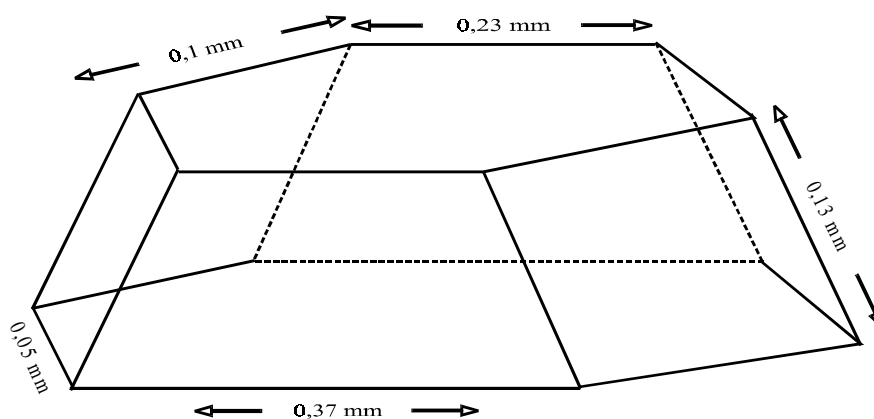
### 1.2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme



**Abb. 1 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Vergleich des experimentellen (oben) und des berechneten Pulverdiagramms (unten)

### 1.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung von  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS durchgeführt.



**Abb. 2 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Skizze des Meßkristalls

### 1.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach die C-, O- und Na- Atome mit SHELXL-97 isotrop verfeinert. Nach anisotroper Verfeinerung dieses Strukturmodells wurden die Wasserstofflagen mit den Standardwerten der Bindungsabstände und -winkel rechnerisch bestimmt. Außerdem erfolgte eine Korrektur der sekundären Extinktionseffekte und eine Optimierung des Gewichtsschemas. Die Fouriersynthese bestätigt das verfeinerte Strukturmodell. Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 2 :** [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Daten zur Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Natrium-bis(12-Krone-4)triiodid
Abgekürzte Formel	[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>3</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> I <sub>3</sub>
Molmasse (M <sub>r</sub> )	756,12(2) g/mol
Berechnete Dichte	1,9454(5) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallgröße	0,36 x 0,23 x 0,08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	a = 8,505(2) Å b = 14,280(3) Å c = 10,695(2) Å α = 89,86(2)° β = 85,00(2)° γ = 85,90(2)°
Zellvolumen V	1,2907(7) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	2

Morphologische Beschreibung des Kristalls	Stumpfe Pyramide
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	293(2) K
Zählerabstand	75,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 240 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	3 / 5
Phi-Bewegung	Oszillation
Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	21 h
Zerfallskorrektur	DECAY
Absorptionskoeffizient $\mu$	3,683 mm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	Numerisch mit DIFABS
Transmission T <sub>min/max</sub>	79,3 % / 99,9 %
Meßbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max}$	1,91° / 25,10°

h,k,l <sub>min/max</sub>	-10,-16,-12 / 10,16,12
Anzahl der gemessenen Reflexe	10398
Unabhängige Reflexe	4233
R <sub>int</sub>	0,0387
Beobachtete Reflexe mit  F  > 4 σ ( F )	2118
Anzahl der Parameter	259
Wichtung a / b	0,0537 / 0
Extinktionskoeffizient x	0,0006(4)
R <sub>1</sub> obs / alle	0,0386 / 0,0867
wR <sub>2</sub> obs / alle	0,1128 / 0,964
S <sub>2</sub> obs / alle	0,956 / 0,956
Parameterverschiebung  Δ  / σ	< 0,0005
Restelektronendichte Δρ <sub>min/max</sub>	-1,19 / 1,19 (10) e/Å <sup>3</sup>

Für das Gewichtsschema und die sekundäre Extinktion gelten folgende Beziehungen :

$$w^{-1} = \sigma^2 (F_0^2) + (aP)^2 + bP \text{ mit } P = (F_0^2 + 2 F_c^2) / 3$$

$$|F_c^*| = F_c k [(1 + 0,001 x |F_c|^2 \lambda^3) / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

**Tab. 3 : [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung).**

Atom	x	Y	z	U <sub>eq</sub>
I1	0	0	0	0,0504(2)
I2	0,28028(7)	0,10095(5)	0,02567(6)	0,0878(3)
I3	0,5	0,5	0	0,0671(3)
I4	0,22246(8)	0,39742(5)	-0,03111(6)	0,0953(3)
Na	0,7503(3)	0,25039(19)	0,4973(2)	0,0448(5)
O101	0,9889(5)	0,1415(3)	0,4462(4)	0,0474(11)
C102	1,1227(8)	0,1972(6)	0,4233(7)	0,0572(19)
H12A	1,2147	0,1564	0,3943	0,058(5)
H12B	1,1444	0,2257	0,5016	0,058(5)
C103	1,0988(8)	0,2720(5)	0,3295(7)	0,0560(19)
H13A	1,1919	0,3076	0,3175	0,058(5)
H13B	1,0802	0,2448	0,2496	0,058(5)
O104	0,9654(5)	0,3316(3)	0,3757(4)	0,0509(12)
C105	0,8979(9)	0,3886(5)	0,2821(7)	0,059(2)
H15A	0,9821	0,4131	0,2273	0,058(5)
H15B	0,8354	0,4415	0,3221	0,058(5)
C106	0,7951(9)	0,3355(6)	0,2050(7)	0,061(2)
H16A	0,7527	0,3757	0,1410	0,058(5)
H16B	0,8554	0,2821	0,1643	0,058(5)
O107	0,6688(5)	0,3044(3)	0,2904(4)	0,0540(12)
C108	0,5773(8)	0,2367(6)	0,2393(8)	0,066(2)
H18A	0,5566	0,2548	0,1545	0,058(5)
H18B	0,4764	0,2359	0,2889	0,058(5)
C109	0,6579(9)	0,1412(6)	0,2369(7)	0,065(2)
H19A	0,5908	0,0967	0,2040	0,058(5)
H19B	0,7559	0,1401	0,1830	0,058(5)
O110	0,6904(5)	0,1159(3)	0,3621(4)	0,0542(12)
C111	0,8107(8)	0,0405(5)	0,3688(7)	0,0554(19)
H11A	0,7989	-0,0059	0,3049	0,058(5)
H11B	0,7973	0,0104	0,4500	0,058(5)
C112	0,9735(8)	0,0750(5)	0,3502(7)	0,0525(19)
H11C	1,0525	0,0229	0,3546	0,058(5)
H11D	0,9892	0,1040	0,2684	0,058(5)
O201	0,6853(5)	0,1446(3)	0,6722(4)	0,0565(13)
C202	0,7318(9)	0,1712(6)	0,7919(7)	0,065(2)
H22A	0,7366	0,1175	0,8474	0,071(6)
H22B	0,6568	0,2193	0,8306	0,071(6)
C203	0,8937(9)	0,2087(6)	0,7670(7)	0,063(2)
H23A	0,9325	0,2252	0,8461	0,071(6)
H23B	0,9667	0,1600	0,7276	0,071(6)
O204	0,8887(5)	0,2887(3)	0,6882(4)	0,0533(12)
C205	0,8325(9)	0,3740(6)	0,7506(7)	0,062(2)

H25A	0,9157	0,3985	0,7948	0,071(6)
H25B	0,7440	0,3632	0,8112	0,071(6)
C206	0,7811(9)	0,4428(5)	0,6526(7)	0,059(2)
H26A	0,7401	0,5010	0,6938	0,071(6)
H26B	0,8728	0,4563	0,5969	0,071(6)
O207	0,6627(5)	0,4101(3)	0,5792(4)	0,0468(11)
C208	0,5079(8)	0,4185(5)	0,6431(7)	0,056(2)
H28A	0,4672	0,4838	0,6464	0,071(6)
H28B	0,5108	0,3955	0,7283	0,071(6)
C209	0,4033(8)	0,3611(6)	0,5715(7)	0,060(2)
H29A	0,2963	0,3676	0,6116	0,071(6)
H29B	0,4009	0,3853	0,4869	0,071(6)
O210	0,4564(5)	0,2641(3)	0,5658(4)	0,0512(12)
C211	0,4150(8)	0,2127(5)	0,6763(7)	0,0552(19)
H21A	0,3056	0,1973	0,6782	0,071(6)
H21B	0,4269	0,2501	0,7500	0,071(6)
C212	0,5216(9)	0,1247(6)	0,6759(7)	0,060(2)
H21C	0,4941	0,0888	0,7507	0,071(6)
H21D	0,5059	0,0869	0,6035	0,071(6)

**Tab. 4 :** [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	0,0585(4)	0,0544(5)	0,0361(4)	-0,0021(3)	-0,0035(3)	0,0113(3)
I2	0,0846(4)	0,1072(6)	0,0727(4)	-0,0129(4)	0,0074(3)	-0,0321(4)
I3	0,0803(5)	0,0752(6)	0,0403(4)	-0,0049(4)	-0,0043(4)	0,0316(4)
I4	0,1021(5)	0,1053(6)	0,0752(5)	-0,0022(4)	0,0115(4)	-0,0077(4)
Na	0,0457(12)	0,0455(13)	0,0425(12)	-0,0026(9)	0,0013(9)	-0,0048(10)
O101	0,048(3)	0,053(3)	0,042(2)	-0,004(2)	-0,004(2)	-0,008(2)
C102	0,040(4)	0,060(5)	0,072(5)	0,002(4)	-0,010(3)	-0,006(4)
C103	0,039(4)	0,062(5)	0,066(5)	0,003(4)	0,007(3)	-0,009(4)
O104	0,043(3)	0,056(3)	0,052(3)	-0,002(2)	0,002(2)	-0,002(2)
C105	0,055(5)	0,058(5)	0,062(5)	0,017(4)	0,000(4)	-0,007(4)
C106	0,071(5)	0,064(5)	0,046(4)	0,016(4)	-0,009(4)	0,004(4)
O107	0,045(3)	0,063(3)	0,055(3)	0,002(2)	-0,005(2)	-0,008(2)
C108	0,046(4)	0,086(7)	0,068(5)	0,003(4)	-0,019(4)	-0,004(4)
C109	0,061(5)	0,069(6)	0,066(5)	-0,013(4)	-0,022(4)	-0,002(4)
O110	0,046(3)	0,059(3)	0,057(3)	-0,008(2)	-0,009(2)	-0,003(2)
C111	0,058(5)	0,043(5)	0,065(5)	-0,003(3)	-0,006(4)	-0,002(4)
C112	0,049(4)	0,053(5)	0,054(5)	-0,007(4)	-0,003(3)	0,004(4)
O201	0,050(3)	0,063(3)	0,056(3)	0,009(2)	-0,002(2)	-0,007(2)
C202	0,068(5)	0,075(6)	0,051(5)	0,022(4)	-0,003(4)	0,002(4)
C203	0,065(5)	0,062(5)	0,063(5)	0,010(4)	-0,023(4)	0,009(4)
O204	0,058(3)	0,046(3)	0,054(3)	-0,002(2)	-0,006(2)	0,003(2)



C205	0,070(5)	0,063(6)	0,055(5)	-0,013(4)	-0,016(4)	-0,001(4)
C206	0,061(5)	0,044(5)	0,075(5)	-0,010(4)	-0,013(4)	-0,006(4)
O207	0,043(2)	0,049(3)	0,047(3)	-0,005(2)	-0,003(2)	-0,001(2)
C208	0,063(5)	0,051(5)	0,051(5)	-0,011(4)	0,001(4)	0,005(4)
C209	0,045(4)	0,069(6)	0,066(5)	0,003(4)	-0,013(4)	0,001(4)
O210	0,055(3)	0,054(3)	0,045(3)	-0,001(2)	-0,004(2)	-0,007(2)
C211	0,049(4)	0,064(5)	0,053(5)	0,005(4)	0,001(3)	-0,013(4)
C212	0,064(5)	0,064(6)	0,054(5)	0,008(4)	-0,003(4)	-0,021(4)

**Tab. 5 :** [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Bindungsabstände (Standardabweichung) [Å].

I1	-	I2	2,9058(8)	O107	-	C108	1,422(8)
I1	-	I2'	2,9058(9)	C109	-	O110	1,431(8)
I3	-	I4	2,9090(9)	O110	-	C111	1,437(8)
I3	-	I4'	2,9090(9)	O201	-	C202	1,432(8)
				O201	-	C212	1,437(8)
Na	-	O201	2,453(5)	O204	-	C205	1,422(8)
Na	-	O107	2,481(5)	C206	-	O207	1,434(7)
Na	-	O207	2,485(5)	O207	-	C208	1,427(8)
Na	-	O101	2,489(5)	C202	-	C203	1,515(10)
Na	-	O104	2,503(5)	C203	-	O204	1,420(8)
Na	-	O110	2,514(5)	C209	-	O210	1,426(9)
Na	-	O204	2,524(5)	O210	-	C211	1,420(8)
Na	-	O210	2,536(5)	C102	-	C103	1,479(10)
				C205	-	C206	1,507(11)
O101	-	C112	1,421(7)	C105	-	C106	1,497(9)
O101	-	C102	1,438(7)	C108	-	C109	1,482(11)
C103	-	O104	1,421(8)	C111	-	C112	1,499(9)
O104	-	C105	1,423(8)	C208	-	C209	1,508(9)
C106	-	O107	1,442(8)	C211	-	C212	1,496(11)

**Tab. 6 :** [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

I2	-	I1	-	I2'	180	O104	-	C103	-	C102	107,6(6)
I4	-	I3	-	I4'	180	C105	-	O104	-	C103	114,0(6)
						C105	O104	Na			108,9(4)
O201	-	Na	-	O107	143,24(18)	C103	-	O104	-	Na	115,1(4)
O201	-	Na	-	O207	104,82(18)	O104	-	C105	-	C106	112,3(6)
O107	-	Na	-	O207	87,56(18)	O107	-	C106	-	C105	106,6(6)
O201	-	Na	-	O101	86,25(18)	C108	-	O107	-	C106	114,6(6)
O107	-	Na	-	O101	104,63(17)	C108	-	O107	-	Na	109,8(4)
O207	-	Na	-	O101	142,98(16)	C106	-	O107	-	Na	114,8(4)
O201	-	Na	-	O104	145,66(19)	O107	-	C108	-	C109	112,3(6)
O107	-	Na	-	O104	68,61(16)	O110	-	C109	-	C108	108,6(6)
O207	-	Na	-	O104	84,49(16)	C109	-	O110	-	C111	114,0(6)
O101	-	Na	-	O104	68,61(16)	C109	-	O110	-	Na	114,8(4)
O201	-	Na	-	O110	84,49(18)	C111	-	O110	-	Na	109,6(4)
O107	-	Na	-	O110	68,07(17)	O110	-	C111	-	C112	111,6(6)

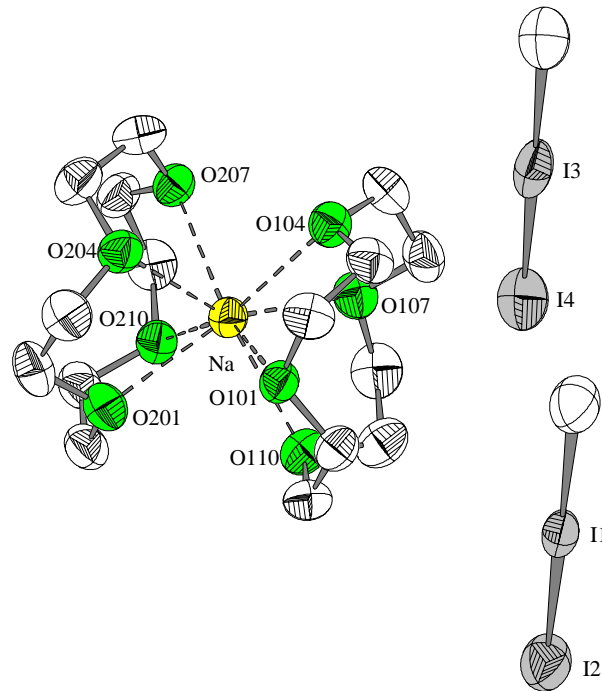
O207 - Na - O110	146,44(19)	O101 - C112 - C111	108,2(6)
O101 - Na - O110	68,45(16)	C202 - O201 - C212	113,1(5)
O104 - Na - O110	106,08(17)	C202 - O201 - Na	116,1(4)
O201 - Na - O204	68,36(17)	C212 - O201 - Na	110,0(4)
O107 - Na - O204	146,52(19)	O201 - C202 - C203	106,2(6)
O207 - Na - O204	68,55(16)	O204 - C203 - C202	111,4(6)
O101 - Na - O204	83,90(16)	C203 - O204 - C205	114,5(6)
O104 - Na - O204	85,46(16)	C203 - O204 - Na	108,6(4)
O110 - Na - O204	142,5(2)	C205 - O204 - Na	115,4(4)
O201 - Na - O210	68,53(17)	O204 - C205 - C206	107,7(6)
O107 - Na - O210	84,99(17)	O207 - C206 - C205	113,7(6)
O207 - Na - O210	68,62(16)	C208 - O207 - C206	112,9(5)
O101 - Na - O210	145,86(19)	C208 - O207 - Na	114,9(4)
O104 - Na - O210	143,2(2)	C206 - O207 - Na	109,3(4)
O110 - Na - O210	85,95(16)	O207 - C208 - C209	107,6(6)
O204 - Na - O210	106,20(17)	O210 - C209 - C208	112,4(6)
		C211 - O210 - C209	114,5(6)
C112 - O101 - C102	114,2(5)	C211 - O210 - Na	113,7(4)
C112 - O101 - Na	114,7(4)	C209 - O210 - Na	108,6(4)
C102 - O101 - Na	107,8(4)	O210 - C211 - C212	108,4(6)
O101 - C102 - C103	113,3(5)	O201 - C212 - C211	111,7(6)

#### 1.2.4. Strukturbeschreibung

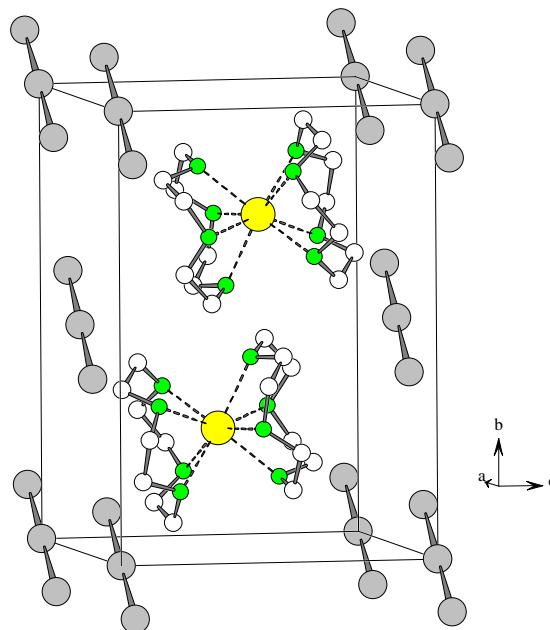
[Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Kristallstruktur des Natrium-bis(12-Krone-4)triiodids wird aus dem Kation [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und zwei kristallographisch unabhängigen Anionen I<sub>3</sub><sup>-</sup> aufgebaut (Abb. 3). Die Atome I1 und I3 dieser isolierten, symmetrischen Triiodid-Ionen liegen in spezieller Lage. Im Falle der Triiodid-Einheit I1-I2-I1' ist ein Abstand von  $d(I1-I2) = 2,9058 \text{ \AA}$  zu beobachten. Der eingeschlossene Winkel beträgt 180°. In der Triiodid-Gruppe I3-I4-I3' findet sich der Abstand  $d(I3-I4) = 2,9090 \text{ \AA}$ , ebenfalls mit einem Winkel von  $\phi(I3-I4-I3') = 180^\circ$ . Der Abstand der Triiodid-Einheit I3-I4-I3 ist hierbei länger als der im I1-I2-I1' und deutet auf ein leicht aufgeweitetes Triiodid-Ion hin, wofür auch die leichte Abweichung von der Orthogonalität spricht.

Die Kristallstruktur lässt sich in parallel zueinander angeordnete kationische und anionische Schichten zerlegen. Diese wechseln sich entlang [1 0 0] (Abb. 5) und [0 1 0] ab (Abb. 7). Innerhalb dieser Schichten stehen die Triiodid-Einheiten parallel zueinander und sammeln sich um  $x, y, z = 0, 1$  und  $y, z = \frac{1}{2}$ . In den Teilprojektionen entlang [1 0 0] um  $x = 0, 1$  (Abb. 6) sowie entlang [0 1 0] um  $y = 0$  und 1 (Abb. 8) sind zwei Iodschichten der Triiodid-Einheiten I2-I1-I2' zu beobachten, die parallel zueinander stehen. Die Teilprojektion entlang [0 1 0] um  $y = \frac{1}{2}$  weist die andere Iodschicht mit den Triiodid-Einheiten I4-I3-I4' auf, die ebenfalls parallel zueinander stehen (Abb. 8b). Diese Struktur ähnelt der Anionenstruktur der Verbindung [i-PrMe<sub>2</sub>PhN]I<sub>3</sub>. In dieser Verbindung sammeln sich die Kationen und die zwei kristallographisch unabhängigen Triiodid-Einheiten auch in parallel zueinander angeordneten Schichten entlang [0 1 0]. Die symmetrischen Triiodid-Ionen weisen ebenfalls Punktsymmetrie auf. Innerhalb der anionischen Schichten ( $y = 0, \frac{1}{2}$ ) stehen jedoch die Triiodid-Einheiten einer Sorte parallel zueinander, aber schräg gegen die der anderen Sorte (Loukili, 1998). Die Projektion der Kristallstruktur entlang [0 0 1] weist zwei Schichten um  $z = \frac{1}{4}$  und  $z = \frac{3}{4}$  auf, in denen die Kationen jeweils versetzt aber parallel zueinander stehen (Abb. 9).

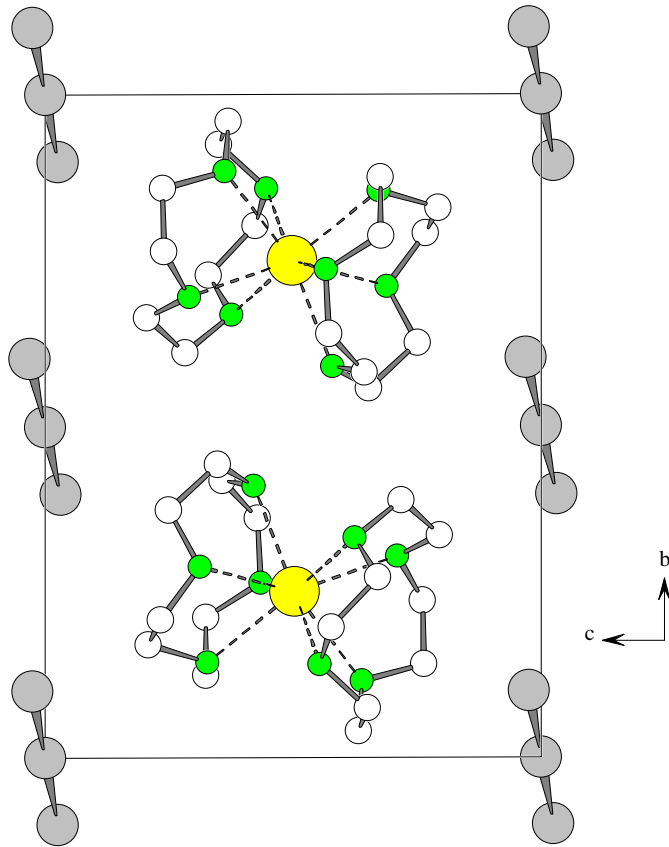
Die Abstände und Winkel der kationischen Struktur von  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  entsprechen den Untersuchungsergebnissen von Rogers und Hay (Rogers et al., 1988; Hay et al., 1995). Die Abstände Na-O liegen zwischen 2,45 und 2,54 Å. Für die C-C-Bindungen werden Abstände von 1,48 bis 1,52 Å beobachtet, während die Abstände in C-O-Bindungen zwischen 1,42 bis 1,44 Å variieren. In  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  nehmen die Kronenether-Moleküle eine  $C_4$ -Konformation ein, in der sich die Sauerstoffatome auf einer Seite der Ringebene befinden. Die C-O-C<sub>g</sub> Winkel liegen zwischen 67 und 80°, während die C-O-C-C<sub>a</sub>-Gruppen Winkel von 160 bis 167° aufweisen. Somit bildet Natrium einen achtfach koordinierten Sandwich-Komplex mit zwei Kronenethern der  $D_4$ -Symmetrie, in dem jeder einzelne Kronenether eine  $C_4$ -Symmetrie aufweist.



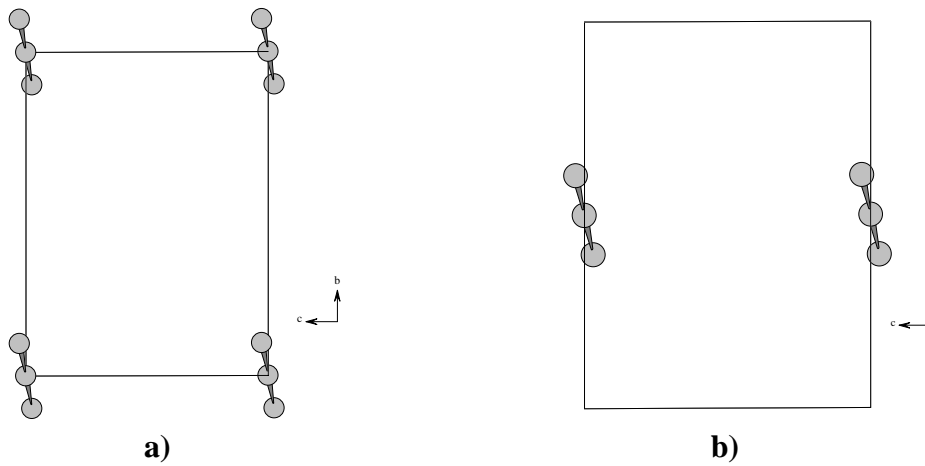
**Abb. 3 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit)



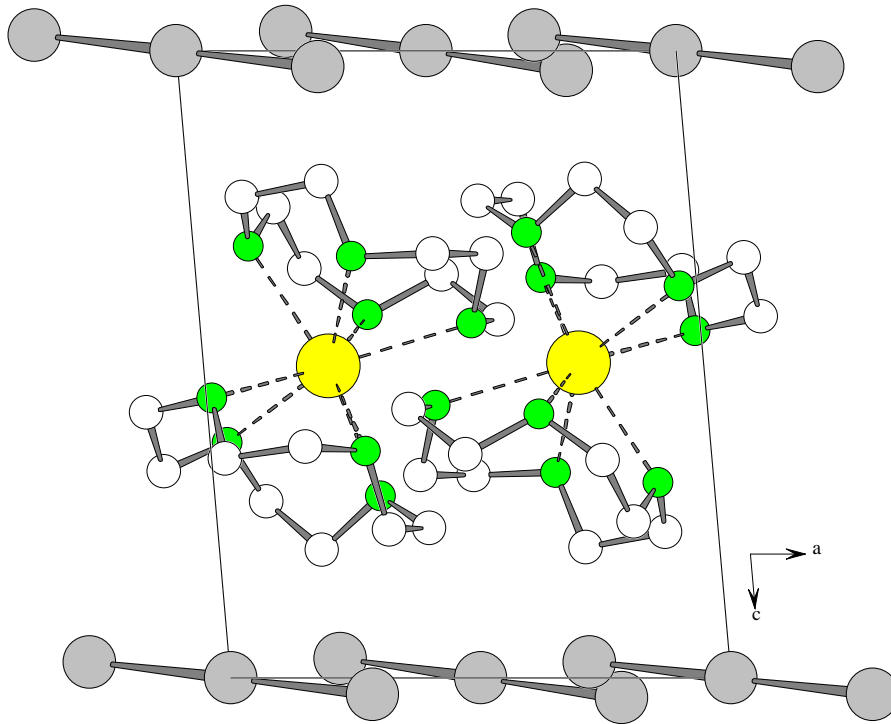
**Abb. 4 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Kristallstruktur



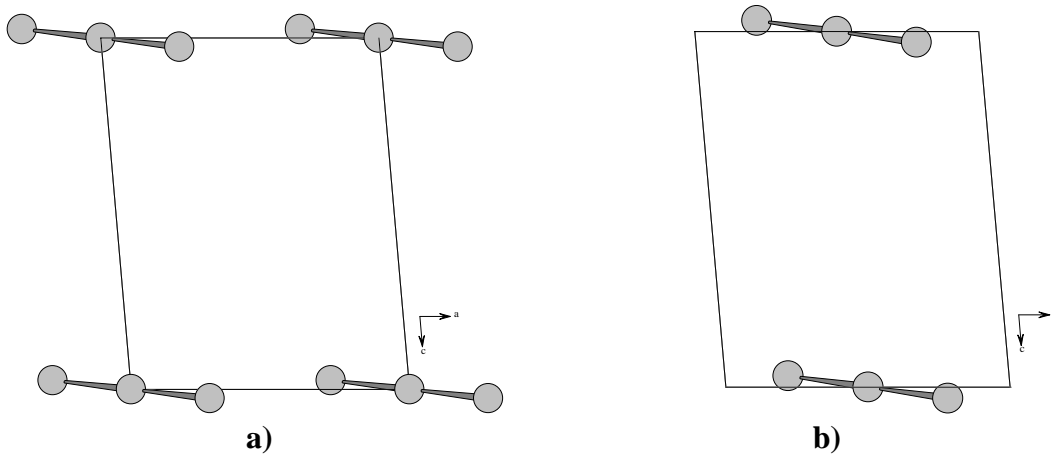
**Abb. 5 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$



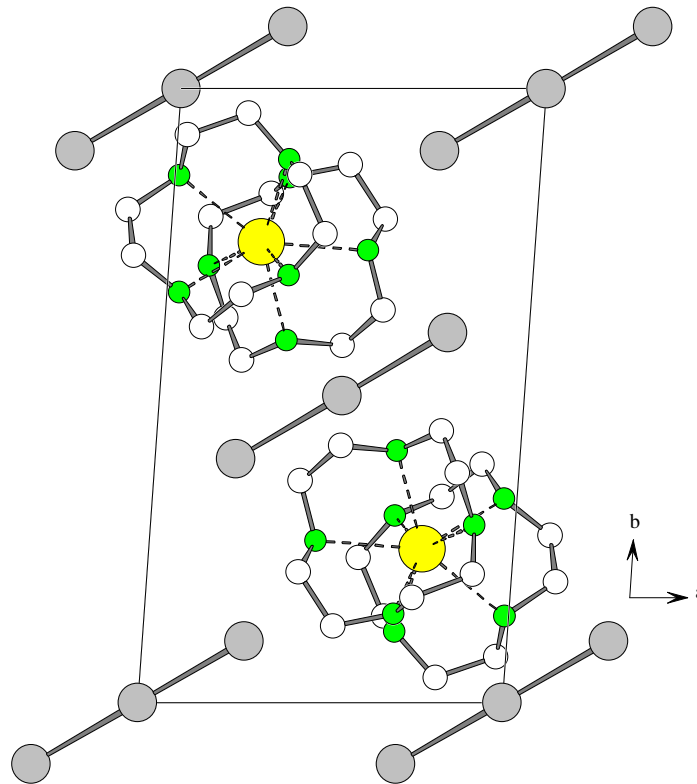
**Abb. 6 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Teilprojektionen der Anionenstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$  um  $x = 0$  und  $1$



**Abb. 7 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 1\ 0]$



**Abb. 8 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Teilprojektion der Anionenstruktur entlang  $[0\ 1\ 0]$  um  
a)  $y = 0, 1$  und b)  $y = \frac{1}{2}$



**Abb. 9 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$

### 1.3. Phasenumwandlungen

Die Verbindung wurde anhand unterschiedlicher Methoden auf mögliche Phasenumwandlungen untersucht (Tab. 7).

**Tab. 7 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Phasenumwandlungen

Verbindung	DTA/ DSC [°C]	Pulver- diffrakto- metrie [°C]	Polarisations- mikroskopie [°C]	Phasenum- wandlung [°C]	Art
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$	65	65	65	65	irreversibel

In der Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  liegt eine irreversible Phasenumwandlung bei 65 °C vor. Dies konnte anhand der verschiedenen Methoden unabhängig voneinander nachgewiesen werden (Tab. 7).

Versuche zur Darstellung von Kristallen der Hochtemperaturphase von  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  lieferten keine meßbaren Kristalle. Hierbei wurden rotbraune Kristalle bei 80 °C dargestellt. Sobald diese auf Raumtemperatur abkühlen, liegen nur noch schwarze Kristalle mit Rissen an der Oberfläche vor, die somit nicht mehr für eine Messung eingesetzt werden können. Folglich findet eine weitere irreversible Phasenumwandlung statt, wenn die Kristalle sich wieder abkühlen. Um einen meßbaren Einkristall zu erhalten, muß die bei hohen

Temperaturen dargestellte Verbindung bei dieser Temperatur aufbewahrt werden. Somit sind Laue-Aufnahmen bei RT ausgeschlossen. Außerdem müßte der Kristall bei hohen Temperaturen abgefüllt und sofort vermessen werden. Diese Bedingungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erfüllt werden. Die Kristallstrukturanalyse der Hochtemperaturphase der Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  aufgrund dieser Erkenntnisse nicht möglich.

### 1.3.1. DSC/TG

Die DSC-Messung der Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  bestätigte die bereits durch die anderen Methoden nachgewiesene Phasenumwandlung bei 65 °C. Bei einer Temperatur von 80 °C setzt die Zersetzung der Probe ein (Abb. 10).

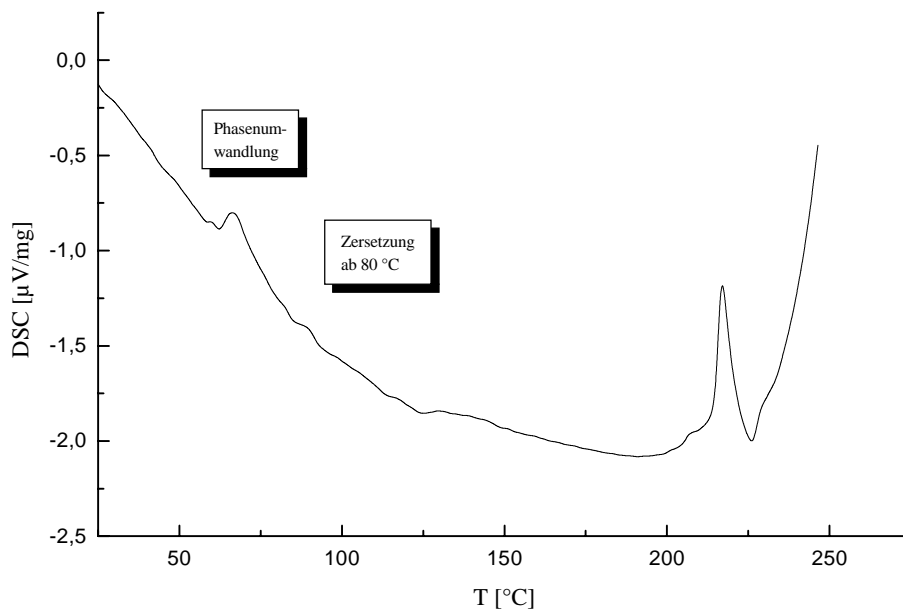
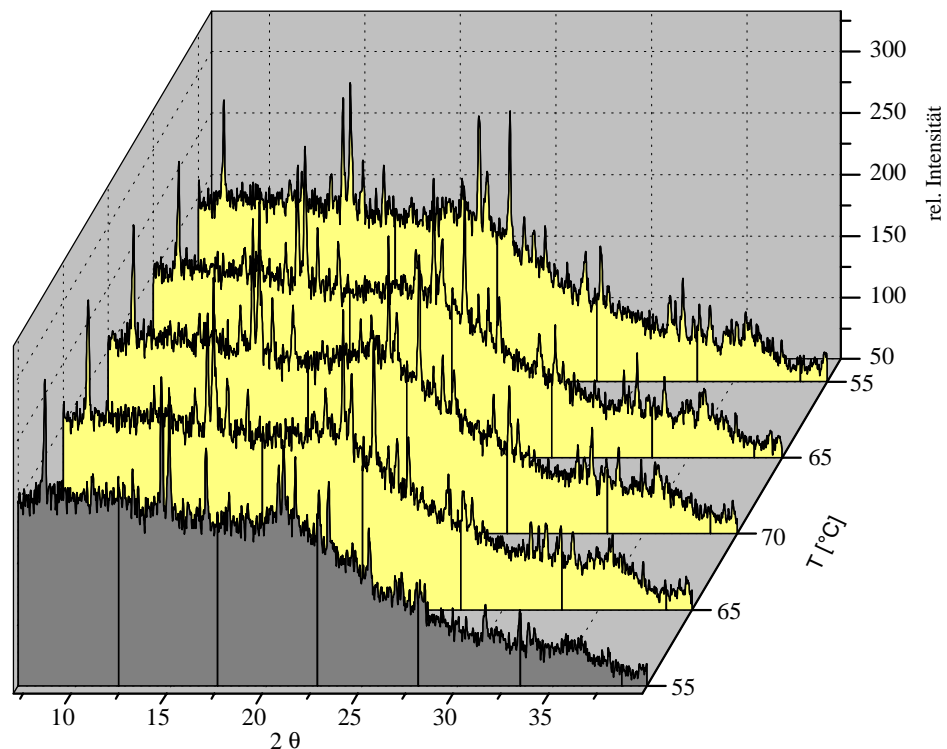


Abb. 10 :  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . DSC der Phasenumwandlung bei 65 °C

### 1.3.2. Pulverdiffraktometrie

Die Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  wurde am Pulverdiffraktometer gemessen, um die Art der Phasenumwandlung bei 65 °C festzustellen (Abb. 11).



**Abb. 11 :**  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Pulverdiffraktogramm der Phasenumwandlung bei 65 °C

Die Raumtemperaturphase der Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  wird durch die dunkelgraue Kurve in Abbildung 11 dargestellt. Das Aufheizen der Probe führt bei 65 °C zu einer Phasenumwandlung (hellgraue Kurve). Diese Hochtemperaturphase bleibt auch beim graduellen Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur erhalten. Die Phasenumwandlung findet bei 65 °C statt und ist irreversibel.

### 1.3.3. Polarisationsmikroskopie

Durch DSC/TG-, DTA- und Pulverdiffraktometer-Messungen der Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  ist eine irreversible Phasenumwandlung bei 65 °C nachgewiesen worden, die mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bei 71 °C zu beobachten ist. Hierbei erfolgt eine schlagartige Änderung der Orientierung der Auslöschung im Kristall, die auf eine massive strukturelle Änderung verbunden mit einer Symmetrieänderung hinweist. Diese Hochtemperaturphase bleibt auch nach dem Herunterkühlen auf RT bestehen und ist somit irreversibel. Die Tieftemperaturmessungen bis -120 °C weisen keine Phasenumwandlungen auf.

In der Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  liegt eine irreversible Phasenumwandlung bei 65 °C vor, die anhand verschiedener Untersuchungsmethoden nachgewiesen wurde.



## 2. Natrium-bis(12-Krone-4)pentaiodid

### 2.1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Zur Darstellung der Verbindung  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$  werden 0,09 g (0,63 mmol) Natriumiodid und 0,32 g (1,26 mmol) Iod in 5 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 7 ml EtOH zugesetzt. Das Becherglas wird anschließend mit Parafilm verschlossen und drei Tage stehengelassen. Es bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die bei 160 °C schmelzen. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analysenergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

#### 2.1.1. Qualitative Analysen

Iod kann nach dem Lösen der Verbindung in Ethanol mit Silberionen gefällt werden. Natrium kann durch eine gelbe Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen werden. Im Handspektroskop zeigte sich die Linie bei 589 nm (gelb).

#### 2.1.2. Quantitative Analysen

Die Bestimmung von C- und H- und Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

**Tab. 1** :  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
Gemessener Wert	20,35(2)	3,71(2)
Berechneter Wert	19,029(3)	3,1937(5)

Die Zusammensetzung der Verbindung  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$  konnte anhand analytischer und spektroskopischer Methoden bestätigt werden (s. Abschnitt H).

## 2.2. Röntgenographische Untersuchungen

### 2.2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme

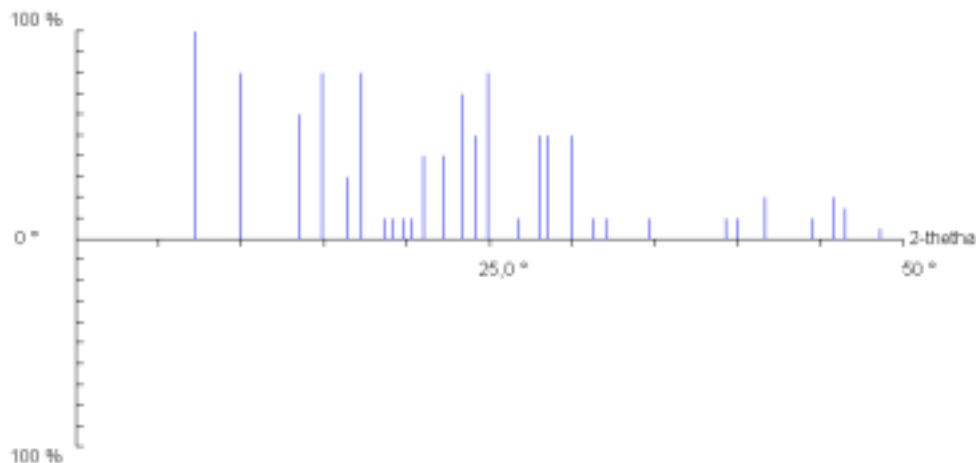


Abb. 1 :  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Experimentelles Pulverdiagramm

### 2.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung der Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$  konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS durchgeführt werden.

### 2.2.3. Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 nicht gelöst werden. Bei dem Strukturlösungsversuch wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach die weiteren gefundenen Atome mit SHELXL-93 isotrop verfeinert. Die isotrope Verfeinerung des Datensatzes ergibt die Übereinstimmungsfaktoren von  $R_1 = 0,085$  und  $wR_2 = 0,309$ . Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

Tab. 2 :  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Daten zur versuchten Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Natrium-bis(12-Krone-4)pentaiodid
Abgekürzte Formel	$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{NaI}_5$
Molmasse ( $M_r$ )	1009,93(2) g/mol

Berechnete Dichte	2,2427(5) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Zellparameter	a = 13,743(10) Å b = 9,510(10) Å c = 22,883 (20) Å
Zellvolumen V	2,99072(2) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	4
Morphologische Beschreibung des Kristalls	Dunkelgrüner Polyeder
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	140(2) K
Zählerabstand	75,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 260 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	2 / 6
Phi-Bewegung	Oszillation
Kollimatorgröße	0,5 mm

## 2.2.4. Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$  kristallisiert in der Raumgruppe Pnma mit der Besetzungszahl  $Z = 4$ . Es liegt eine hohe Fehlordnung sowohl im kationischen als auch im anionischen Bereich vor.

Das Modell der kationischen Struktur ist nicht vollständig, da nicht alle C- und O-Lagen gefunden und zugeordnet werden konnten. Die gefundenen Atome weisen hohe Auslenkungsparameter auf. Somit kann die kationische Teilstruktur aufgrund der Fehlordnungen nicht beschrieben werden.

Die anionische Teilstruktur besteht aus den Iodatomen I1 bis I4, die eine Pentaiodid-Struktur ergeben (Abb. 2). Sie weisen ebenfalls hohe Auslenkungsparameter auf, so daß eine genaue Strukturbeschreibung unmöglich wird. Für die Iodatome I3 und I4 schlägt das Programm Shelxl-93 Splitlagen vor. Die Abstände innerhalb der anionischen Struktur sind nicht genau festzulegen, da die Atome stark in Bindungsrichtung schwingen.

Die Verbindung wurde mehrmals bei Raumtemperatur mit den Diffraktometern IPDS und KappaCCD gemessen. Alle Lösungsversuche scheiterten, da die Struktur eine starke Unordnung aufwies. Es wurden weitere Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um die Schwingungsbewegungen innerhalb der Struktur einzufrieren. Die Fehlordnungen in der Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$  treten dennoch auch bei Tieftemperatur-Messungen bei 140 K auf. Das Strukturmodell konnte somit röntgenstrukturanalytisch nicht vervollständigt werden.

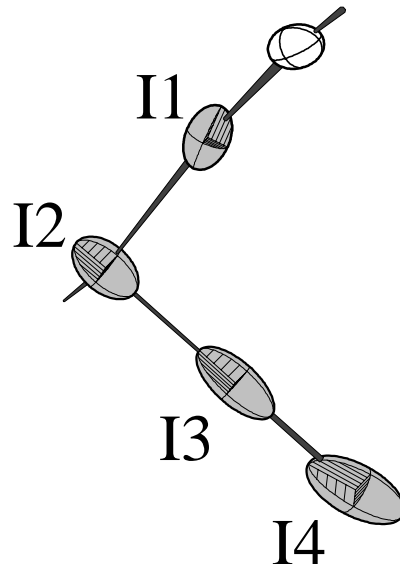


Abb. 2 :  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Baugruppen der anionischen Teilstruktur

Anhand analytischer und spektroskopischer Methoden konnte die Verbindung mit der Zusammensetzung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$  bestätigt werden.

## 2.3. Phasenumwandlungen

In der Verbindung konnten anhand DTA/TG-, Pulverdiffraktometrie und Polarisationsmikroskopie keine Phasenumwandlungen nachgewiesen werden.

## C. Kaliumverbindungen

### 1. Kalium-bis(12-Krone-4)triiodid

Die Ansätze auf  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  ergaben ein Gemisch von rotbraunen und dunkelrotbraunen Kristallen. Im Rahmen dieser Arbeit kristallisierten rotbraune Kristalle in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und konnten strukturell charakterisiert werden. Im folgenden Abschnitt wird diese Verbindung beschrieben. Die dunkelrotbraunen Kristalle waren in allen Fällen für eine Messung ungeeignet. Sie kristallisieren in der Raumgruppe  $Pnma$  und werden im zweiten Abschnitt dieses Kapitels beschrieben. In der Verbindung  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  ist eine Polymorphie zu beobachten.

#### I. Strukturlösung in $P\bar{1}$ (Nr. 2)

##### 1.1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Zur Darstellung der Verbindung  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  werden 0,11 g (0,63 mmol) Kaliumiodid und 0,16 g (0,63 mmol) Iod in 10 ml Methanol unter Rühren bei RT gelöst. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 5 ml MeOH zugesetzt. Das Becherglas wird anschließend mit Parafilm verschlossen und drei Tage stehengelassen. Es bildet sich ein Gemisch von rotbraunen und dunkelrotbraunen Kristallen, die jeweils bei 190 °C schmelzen. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analysenergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

##### 1.1.1. Qualitative Analysen

Iod wurde als Silberiodid nach dem Lösen dieser Verbindung in Ethanol mit Silberionen gefällt.

Kalium ist durch eine violette Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen worden. Im Handspektroskop waren Linien bei 768,2 nm (rot) und 404,4 nm (violett) zu beobachten.

##### 1.1.2. Quantitative Analysen

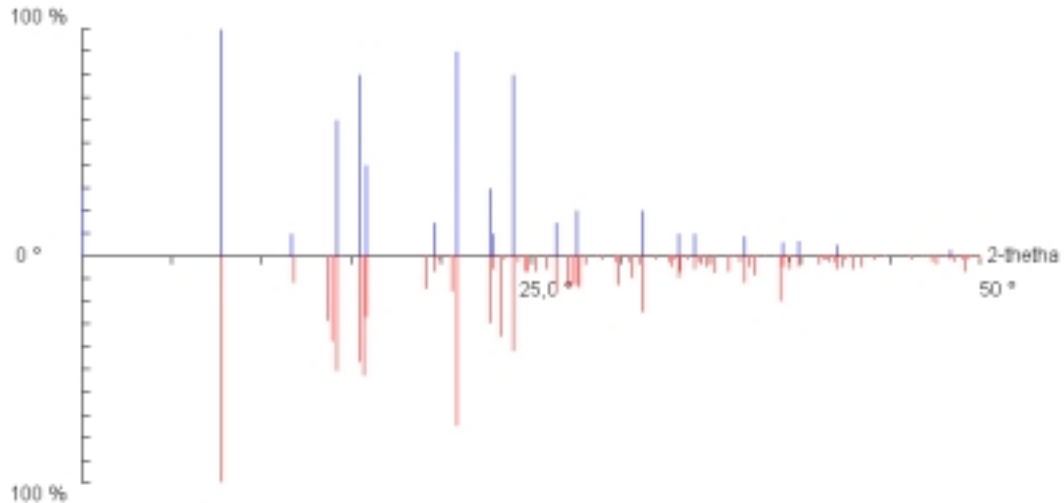
Die Bestimmung von C- und H- Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

**Tab. 1** :  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
Gemessener Wert	24,94(2)	4,42(2)
Berechneter Wert	24,886(3)	4,1767(4)

## 1.2. Röntgenographische Untersuchungen

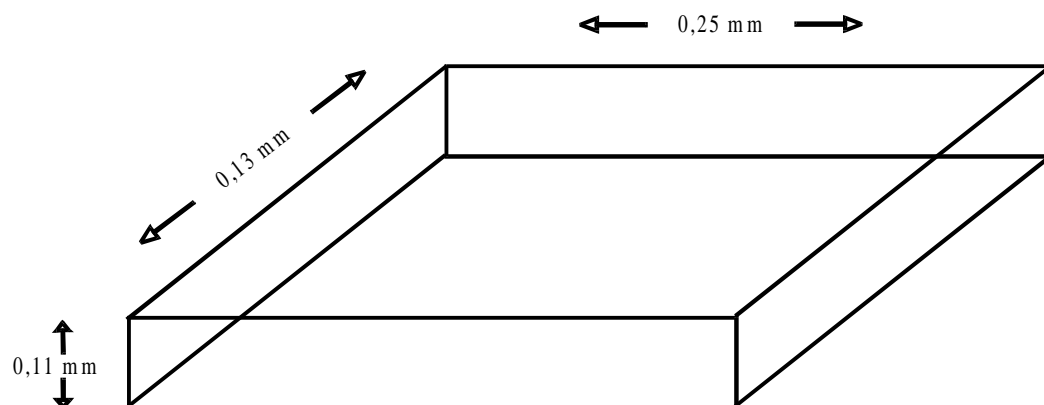
### 1.2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme



**Abb. 1 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Vergleich des experimentellen (oben) und des berechneten Pulverdiagramms (unten)

### 1.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung der Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS durchgeführt werden.



**Abb. 2 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Skizze des Meßkristalls

### 1.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach alle weiteren Atome des Komplexes ohne die Wasserstoffatome mit SHELXL-93 isotrop verfeinert. Nach anisotroper Verfeinerung dieses Strukturmodells wurden die Wasserstofflagen mit den Standardwerten der Bindungsabstände und -winkel rechnerisch bestimmt. Außerdem erfolgte eine Korrektur der sekundären Extinktionseffekte und eine Optimierung des Gewichtsschemas. Die Fouriersynthese bestätigt das verfeinerte Strukturmodell. Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 2 : [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>.** Daten zur Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Kalium-bis(12-Krone-4)triiodid
Abgekürzte Formel	[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> KI <sub>3</sub>
Molmasse (M <sub>r</sub> )	772,23(2) g/mol
Berechnete Dichte	1,8768(4) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallgröße	(0,11 x 0,13 x 0,25) mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	a = 9,2540(10) Å b = 12,900(2) Å c = 13,713(2) Å α = 117,22(2)° β = 107,54(2)° γ = 90,66(2)°
Zellvolumen V	1,3663(3) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	2

Morphologische Beschreibung des Kristalls	Rotbraunes Plättchen
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	293(2) K
Zählerabstand	75,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 200 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	2 / 8
Phi-Bewegung	Rotation
Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	20 h
Zerfallskorrektur	DECAY
Absorptionskoeffizient $\mu$	3,616 mm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	Numerisch mit DIFABS
Transmission T <sub>min/max</sub>	79,0 % / 99,9 %
Meßbereich $\theta_{\min}$ / $\theta_{\max}$	2,41° / 25,09°



h,k,l <sub>min/max</sub>	-10,-15,0 / 9,13,16
Anzahl der gemessenen Reflexe	4487
Unabhängige Reflexe	4487
R <sub>int</sub>	0,0411
Beobachtete Reflexe mit  F  > 4 σ ( F )	2310
Anzahl der Parameter	255
Wichtung a / b	0,0474 / 0
Extinktionskoeffizient x	0
R <sub>1</sub> obs / alle	0,0438 / 0,0905
wR <sub>2</sub> obs / alle	0,1002 / 0,1152
S <sub>2</sub> obs / alle	1,090 / 0,877
Parameterverschiebung  Δ  / σ	< 0,0005
Restelektronendichte Δρ <sub>min/max</sub>	-0,614 / 0,732 e/Å <sup>3</sup>

Für das Gewichtsschema und die sekundäre Extinktion gelten folgende Beziehungen :

$$w^{-1} = \sigma^2 (F_0^2) + (aP)^2 + bP \text{ mit } P = (F_0^2 + 2 F_c^2) / 3$$

$$|F_c^*| = F_c k [(1 + 0,001 \times |F_c|^2 \lambda^3) / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

**Tab. 3 : [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung).**

Atom	X	y	z	Ueq
I1	0,25453(7)	0,74690(5)	0,49380(4)	0,0706(2)
I2	0,55973(8)	0,82394(7)	0,50776(5)	0,1154(3)
I3	-0,05419(9)	0,67011(8)	0,47460(6)	0,1218(3)
K	0,7623(2)	0,7526(2)	0,99555(13)	0,0777(5)
O101	0,8978(8)	0,8250(6)	0,8777(5)	0,101(2)
C102	0,8346(14)	0,8922(13)	0,8321(10)	0,133(5)
H10A	0,7575(14)	0,8434(13)	0,7555(10)	0,179(13)
H10B	0,9126(14)	0,9354(13)	0,8239(10)	0,179(13)
C103	0,7615(15)	0,9772(10)	0,9141(10)	0,118(4)
H10C	0,8403(15)	1,0260(10)	0,9898(10)	0,179(13)
H10D	0,7171(15)	1,0292(10)	0,8842(10)	0,179(13)
O104	0,6384(10)	0,9149(6)	0,9289(5)	0,111(2)
C105	0,5077(16)	0,8830(11)	0,8392(9)	0,135(5)
H10E	0,5277(16)	0,8497(11)	0,7662(9)	0,179(13)
H10F	0,4577(16)	0,9507(11)	0,8474(9)	0,179(13)
C106	0,4050(13)	0,7890(13)	0,8415(11)	0,118(4)
H10G	0,3900(13)	0,8230(13)	0,9164(11)	0,179(13)
H10H	0,3048(13)	0,7674(13)	0,7813(11)	0,179(13)
O107	0,4736(8)	0,6810(8)	0,8226(5)	0,112(2)
C108	0,4627(15)	0,6088(12)	0,7113(9)	0,142(5)
H10I	0,4807(15)	0,6559(12)	0,6761(9)	0,179(13)
H10J	0,3597(15)	0,5624(12)	0,6669(9)	0,179(13)
C109	0,5754(18)	0,5293(10)	0,7065(10)	0,128(4)
H10K	0,5634(18)	0,4766(10)	0,6255(10)	0,179(13)
H10L	0,5552(18)	0,4812(10)	0,7400(10)	0,179(13)
O110	0,7374(9)	0,5953(6)	0,7709(6)	0,105(2)
C111	0,7999(19)	0,6267(11)	0,7076(11)	0,139(5)
H11A	0,7260(19)	0,6574(11)	0,6651(11)	0,179(13)
H11B	0,8287(19)	0,5586(11)	0,6520(11)	0,179(13)
C112	0,9350(14)	0,7174(12)	0,7903(10)	0,120(4)
H11C	0,9838(14)	0,7399(12)	0,7477(10)	0,179(13)
H11D	1,0080(14)	0,6847(12)	0,8310(10)	0,179(13)
O201	0,6865(8)	0,5936(6)	1,0640(5)	0,104(2)
C202	0,6334(13)	0,6319(11)	1,1558(8)	0,118(4)
H20A	0,7188(13)	0,6582(11)	1,2283(8)	0,150(10)
H20B	0,5637(13)	0,5679(11)	1,1452(8)	0,150(10)
C203	0,5502(12)	0,7334(14)	1,1600(9)	0,115(4)
H20C	0,4642(12)	0,7054(14)	1,0874(9)	0,150(10)
H20D	0,5090(12)	0,7598(14)	1,2230(9)	0,150(10)
O204	0,6510(8)	0,8348(7)	1,1777(5)	0,107(2)
C205	0,7449(14)	0,9015(10)	1,2910(8)	0,117(4)
H20E	0,7893(14)	0,8512(10)	1,3231(8)	0,150(10)

H20F	0,6879(14)	0,9512(10)	1,3382(8)	0,150(10)
C206	0,8712(13)	0,9775(9)	1,2890(8)	0,104(3)
H20G	0,8245(13)	1,0275(9)	1,2573(8)	0,150(10)
H20H	0,9401(13)	1,0287(9)	1,3683(8)	0,150(10)
O207	0,9603(7)	0,9052(5)	1,2187(5)	0,089(2)
C208	1,0725(11)	0,8666(8)	1,2791(7)	0,093(3)
H20I	1,0319(11)	0,8385(8)	1,3219(7)	0,150(10)
H20J	1,1585(11)	0,9308(8)	1,3343(7)	0,150(10)
C209	1,1239(10)	0,7679(8)	1,1916(7)	0,080(2)
H20K	1,1648(10)	0,7978(8)	1,1502(7)	0,150(10)
H20L	1,2064(10)	0,7413(8)	1,2326(7)	0,150(10)
O210	0,9995(8)	0,6667(5)	1,1066(5)	0,086(2)
C211	0,9641(13)	0,5994(9)	1,1524(9)	0,100(3)
H21A	0,9611(13)	0,6498(9)	1,2300(9)	0,150(10)
H21B	1,0410(13)	0,5499(9)	1,1579(9)	0,150(10)
C212	0,8076(15)	0,5231(9)	1,0712(8)	0,105(3)
H21C	0,8120(15)	0,4745(9)	0,9938(8)	0,150(10)
H21D	0,7823(15)	0,4706(9)	1,0988(8)	0,150(10)

**Tab. 4 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung)  $[10^{-20} \text{ m}^2]$ .

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	0,0812(4)	0,0742(3)	0,0481(2)	0,0278(2)	0,0137(2)	0,0269(2)
I2	0,0909(5)	0,1504(7)	0,0889(4)	0,0544(5)	0,0169(4)	-0,0077(5)
I3	0,0962(6)	0,1810(8)	0,0879(4)	0,0655(5)	0,0315(4)	0,0014(5)
K	0,0752(12)	0,1148(14)	0,0610(8)	0,0572(9)	0,0226(8)	0,0206(9)
O101	0,096(5)	0,118(5)	0,084(4)	0,056(4)	0,013(3)	-0,022(4)
C102	0,103(9)	0,183(13)	0,144(10)	0,121(11)	0,017(8)	-0,020(9)
C103	0,138(11)	0,086(8)	0,131(9)	0,062(7)	0,033(8)	0,004(7)
O104	0,127(6)	0,110(5)	0,075(4)	0,035(4)	0,020(4)	0,061(5)
C105	0,148(12)	0,130(10)	0,106(7)	0,057(7)	0,014(8)	0,078(9)
C106	0,080(9)	0,160(12)	0,143(9)	0,088(9)	0,051(7)	0,045(8)
O107	0,093(5)	0,150(7)	0,087(4)	0,059(5)	0,023(4)	-0,008(5)
C108	0,119(11)	0,126(11)	0,098(8)	0,012(8)	0,000(7)	-0,037(9)
C109	0,160(14)	0,067(7)	0,123(8)	0,026(6)	0,034(8)	0,008(8)
O110	0,136(7)	0,081(5)	0,108(4)	0,045(4)	0,058(5)	0,027(4)
C111	0,217(16)	0,112(10)	0,130(9)	0,057(8)	0,117(11)	0,042(10)
C112	0,120(10)	0,146(11)	0,111(7)	0,052(8)	0,080(8)	0,028(8)
O201	0,100(5)	0,117(5)	0,073(3)	0,039(4)	0,013(3)	-0,036(4)
C202	0,092(9)	0,153(11)	0,088(6)	0,048(7)	0,024(6)	-0,049(8)
C203	0,047(7)	0,206(14)	0,113(7)	0,091(9)	0,033(5)	0,023(8)
O204	0,101(6)	0,150(7)	0,093(4)	0,069(5)	0,046(4)	0,062(5)
C205	0,146(11)	0,129(10)	0,083(6)	0,043(6)	0,061(7)	0,071(8)
C206	0,148(10)	0,085(7)	0,105(7)	0,045(6)	0,076(7)	0,051(7)

O207	0,093(5)	0,077(4)	0,097(4)	0,054(3)	0,015(3)	0,005(3)
C208	0,080(7)	0,081(6)	0,095(6)	0,044(5)	-0,002(5)	-0,012(5)
C209	0,062(6)	0,098(7)	0,087(5)	0,048(5)	0,028(5)	0,016(5)
O210	0,110(5)	0,089(4)	0,088(4)	0,054(4)	0,052(4)	0,043(4)
C211	0,121(9)	0,084(7)	0,122(7)	0,062(6)	0,056(7)	0,040(6)
C212	0,122(10)	0,075(7)	0,101(7)	0,038(6)	0,026(6)	0,015(7)

**Tab. 5 :** [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>. Bindungsabstände (Standardabweichung) [Å].

I1	-	I2	2,9046(11)	C106	-	O107	1,484(13)
I1	-	I3	2,9078(11)	O107	-	C108	1,346(11)
				C109	-	O110	1,495(14)
K	-	O110	2,739(6)	O110	-	C111	1,368(11)
K	-	O204	2,752(6)	O201	-	C202	1,370(10)
K	-	O207	2,761(6)	O201	-	C212	1,460(12)
K	-	O101	2,762(6)	C203	-	O204	1,478(13)
K	-	O201	2,776(7)	O204	-	C205	1,362(11)
K	-	O104	2,777(7)	C206	-	O207	1,468(10)
K	-	O107	2,782(7)	O207	-	C208	1,372(10)
K	-	O210	2,819(6)	C209	-	O210	1,468(10)
K	-	C203	3,488(9)	O210	-	C211	1,369(10)
K	-	C112	3,498(9)	C102	-	C103	1,51(2)
K	-	C109	3,508(12)	C105	-	C106	1,55(2)
K	-	C106	3,514(12)	C108	-	C109	1,47(2)
				C111	-	C112	1,45(2)
O101	-	C102	1,332(12)	C202	-	C203	1,51(2)
O101	-	C112	1,490(12)	C205	-	C206	1,532(15)
C103	-	O104	1,501(13)	C208	-	C209	1,499(12)
O104	-	C105	1,332(12)	C211	-	C212	1,516(14)

**Tab. 6 :** [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>. Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

I2	-	I1	-	I3	178,60(3)	O101	-	K	-	C106	89,0(2)
						O201	-	K	-	C106	104,2(3)
O110	-	K	-	O204	151,1(3)	O104	-	K	-	C106	40,9(3)
O110	-	K	-	O207	146,0(2)	O107	-	K	-	C106	23,8(3)
O204	-	K	-	O207	61,0(2)	O210	-	K	-	C106	164,1(3)
O110	-	K	-	O101	60,8(2)	C203	-	K	-	C106	81,1(3)
O204	-	K	-	O101	143,0(2)	C112	-	K	-	C106	95,6(3)
O207	-	K	-	O101	97,3(2)	C109	-	K	-	C106	62,7(3)
O110	-	K	-	O201	99,0(2)						
O204	-	K	-	O201	62,0(2)	C102	-	O101	-	C112	111,8(9)
O207	-	K	-	O201	91,8(2)	C102	-	O101	-	K	121,9(7)
O101	-	K	-	O201	154,0(2)	C112	-	O101	-	K	106,9(6)
O110	-	K	-	O104	91,6(2)	O101	-	C102	-	C103	107,2(9)
O204	-	K	-	O104	91,6(2)	O104	-	C103	-	C102	112,5(8)
O207	-	K	-	O104	100,1(2)	C105	-	O104	-	C103	109,9(9)

O101 - K - O104	61,1(2)	C105 - O104 - K	121,3(7)
O201 - K - O104	140,9(3)	C103 - O104 - K	108,5(6)
O110 - K - O107	61,9(2)	O104 - C105 - C106	106,1(10)
O204 - K - O107	94,9(2)	O107 - C106 - C105	112,1(9)
O207 - K - O107	150,6(2)	O107 - C106 - K	49,2(5)
O101 - K - O107	93,1(2)	C105 - C106 - K	82,5(6)
O201 - K - O107	90,8(2)	C108 - O107 - C106	114,7(10)
O104 - K - O107	61,5(2)	C108 - O107 - K	118,1(7)
O110 - K - O210	96,7(2)	C106 - O107 - K	107,0(6)
O204 - K - O210	92,4(2)	O107 - C108 - C109	110,5(11)
O207 - K - O210	60,9(2)	C108 - C109 - O110	112,3(9)
O101 - K - O210	102,8(2)	C108 - C109 - K	82,3(6)
O201 - K - O210	60,9(2)	O110 - C109 - K	47,8(4)
O104 - K - O210	154,9(3)	C111 - O110 - C109	114,4(10)
O107 - K - O210	142,6(2)	C111 - O110 - K	121,8(7)
O110 - K - C203	128,6(3)	C109 - O110 - K	108,3(6)
O204 - K - C203	23,9(3)	O110 - C111 - C112	107,1(10)
O207 - K - C203	79,6(2)	C111 - C112 - O101	112,9(9)
O101 - K - C203	164,1(3)	C111 - C112 - K	84,2(5)
O201 - K - C203	41,9(3)	O101 - C112 - K	49,1(4)
O104 - K - C203	103,8(3)	C202 - O201 - C212	113,5(9)
O107 - K - C203	82,9(2)	C202 - O201 - K	119,6(7)
O210 - K - C203	89,4(2)	C212 - O201 - K	109,9(5)
O110 - K - C112	40,4(3)	O201 - C202 - C203	108,1(9)
O204 - K - C112	166,8(3)	O204 - C203 - C202	112,8(8)
O207 - K - C112	110,3(3)	O204 - C203 - K	48,9(4)
O101 - K - C112	24,0(3)	C202 - C203 - K	83,9(5)
O201 - K - C112	130,4(3)	C205 - O204 - C203	112,3(8)
O104 - K - C112	79,8(3)	C205 - O204 - K	122,1(6)
O107 - K - C112	89,9(3)	C203 - O204 - K	107,2(6)
O210 - K - C112	91,3(2)	O204 - C205 - C206	105,8(8)
C203 - K - C112	169,0(3)	O207 - C206 - C205	112,1(8)
O110 - K - C109	23,9(3)	O207 - C206 - K	47,7(4)
O204 - K - C109	127,7(3)	C205 - C206 - K	82,7(5)
O207 - K - C109	168,3(3)	C208 - O207 - C206	112,4(7)
O101 - K - C109	79,1(3)	C208 - O207 - K	121,5(5)
O201 - K - C109	87,0(2)	C206 - O207 - K	109,1(6)
O104 - K - C109	88,1(3)	O207 - C208 - C209	107,5(7)
O107 - K - C109	41,1(3)	O210 - C209 - C208	113,0(7)
O210 - K - C109	108,7(3)	C211 - O210 - C209	112,8(7)
C203 - K - C109	106,8(3)	C211 - O210 - K	119,1(6)
C112 - K - C109	62,6(3)	C209 - O210 - K	107,1(5)
O110 - K - C106	79,7(3)	O210 - C211 - C212	107,3(8)
O204 - K - C106	84,1(2)	O201 - C212 - C211	112,3(8)
O207 - K - C106	128,7(3)		

## 1.2.4. Strukturbeschreibung

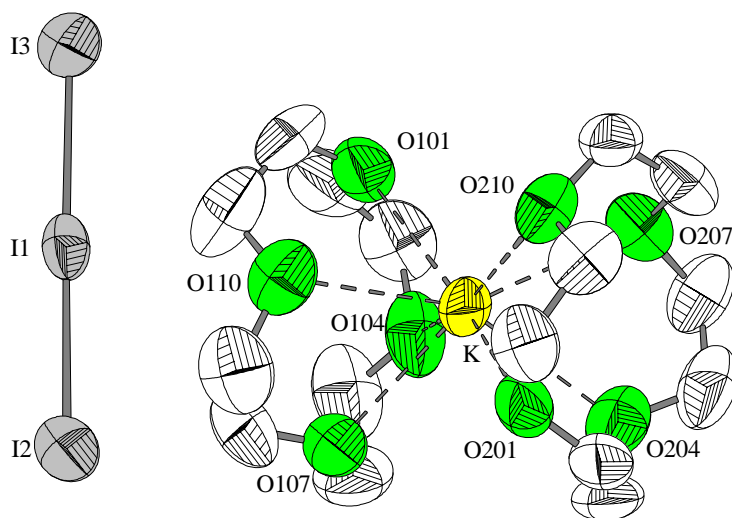
[K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Kristallstruktur des Kalium-bis(12-Krone-4)triiodids wird aus dem Kation [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und dem isolierten Triiodid-Anion I<sub>3</sub><sup>-</sup> aufgebaut (Abb. 3). Alle Atome befinden sich auf allgemeiner Lage.

Im Triiodid-Ion I<sub>2</sub>-I<sub>1</sub>-I<sub>3</sub> liegen die Abstände  $d(I_1-I_2) = 2,9046 \text{ \AA}$  und  $d(I_1-I_3) = 2,9078 \text{ \AA}$  vor. Der eingeschlossene Winkel beträgt  $178,60^\circ$ . Das Triiodid ist somit unsymmetrisch und weicht mit  $1,4^\circ$  von der Orthogonalität ab.

Die Kristallstruktur lässt sich in parallel zueinander angeordnete kationische und anionische Schichten zerlegen. Diese wechseln sich entlang  $[1\ 0\ 0]$  (Abb. 5) und  $[0\ 1\ 0]$  (Abb. 6) ab. Die anionische Teilstruktur besteht aus isolierten Triiodid-Einheiten, die sich parallel zueinander und zu den Kationen in Schichten um  $x = \frac{1}{2}$  und  $y = \frac{1}{2}$  sammeln. In diesen Schichten sind die Anionen und die Kationen voneinander getrennt. Die kationischen Schichten sammeln sich entlang  $[1\ 0\ 0]$  um  $x = 1, 2$  (Abb. 5) und  $[0\ 1\ 0]$  (Abb. 6) um  $y = 1, 2$ .

In der kationischen Teilstruktur der Verbindung [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> sind Abstände und Winkel zu beobachten, die den Literaturdaten entsprechen (Rogers et al., 1988; Hay et al., 1995). Hierbei liegen die Abstände K-O zwischen  $2,74$  und  $2,82 \text{ \AA}$  vor. Diese sind deutlich länger als die Na-O-Abstände in der Verbindung [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> mit  $2,45$  und  $2,54 \text{ \AA}$ . Dies ist auf den größeren Ionendurchmesser des Zentralatoms Kalium zurückzuführen, der etwas weiter von den Liganden im Komplex entfernt liegt als das Natrium. Für die C-C-Bindungen werden Abstände von  $1,3$  bis  $1,51 \text{ \AA}$  beobachtet. Die Abstände in den C-O-Bindungen liegen zwischen  $1,47$  und  $1,55 \text{ \AA}$ . Im Vergleich zu den entsprechenden Abständen des Natriumkomplexes weisen, die Werte in der Verbindung [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> einen größeren Abstandsbereich auf. Folglich wird der Ligand in der Kalium-Verbindung weniger deformiert. Dafür sprechen auch die ins hohe Feld verschobenen Signale der Verbindung [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Diese weisen auf eine stärkere Abschirmung der Protonen und entsprechend geringere Verzerrung der Liganden im Vergleich zu denen von [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> hin. Dennoch nehmen die Kronenether-Moleküle in der Verbindung [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> eine C<sub>4</sub>-Konformation ein, in der sich die Sauerstoffatome auf einer Seite der Ringebene befinden. Die C-O-C-C<sub>g</sub> Winkel liegen zwischen  $76$  und  $83^\circ$ , während die C-O-C-C<sub>a</sub>-Gruppen Winkel von  $160$  bis  $164^\circ$  aufweisen.

Die Auslenkungsparameter sämtlicher Parameter erscheinen normal.



**Abb. 3** : [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit)

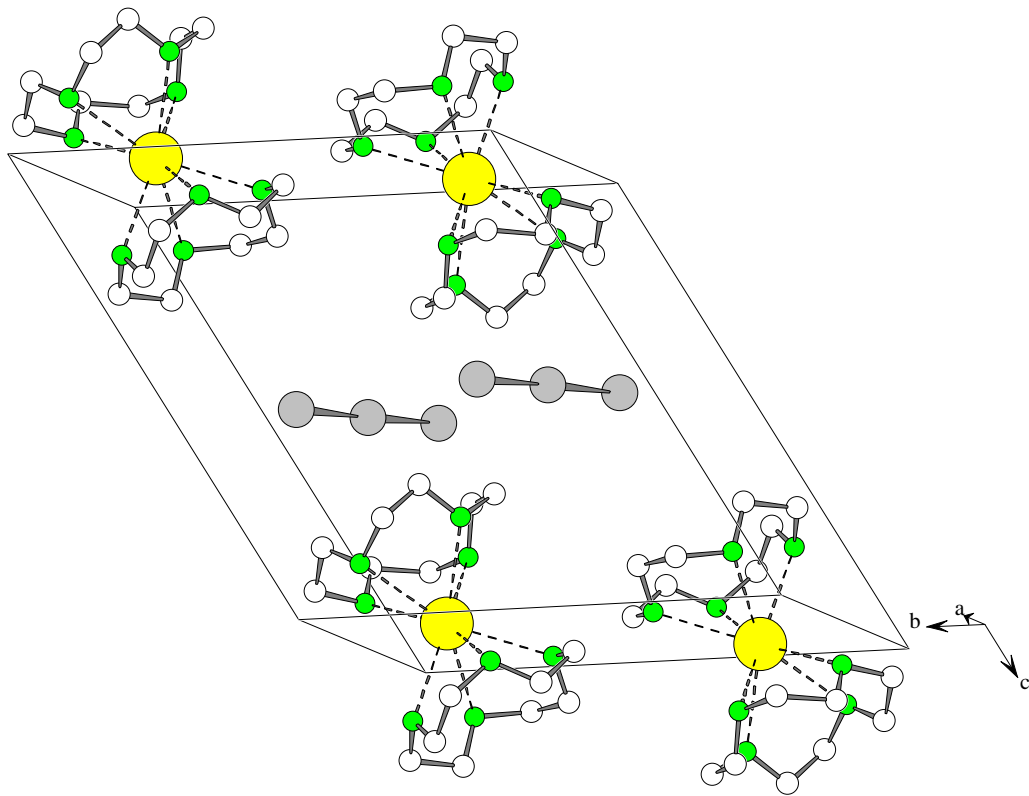


Abb. 4 :  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Kristallstruktur

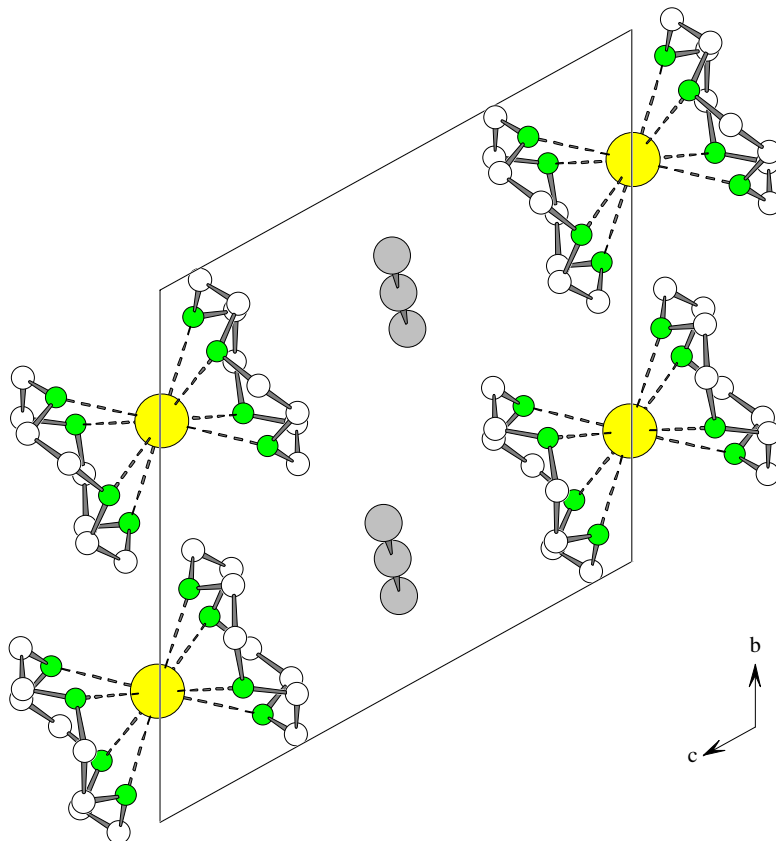


Abb. 5 :  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$

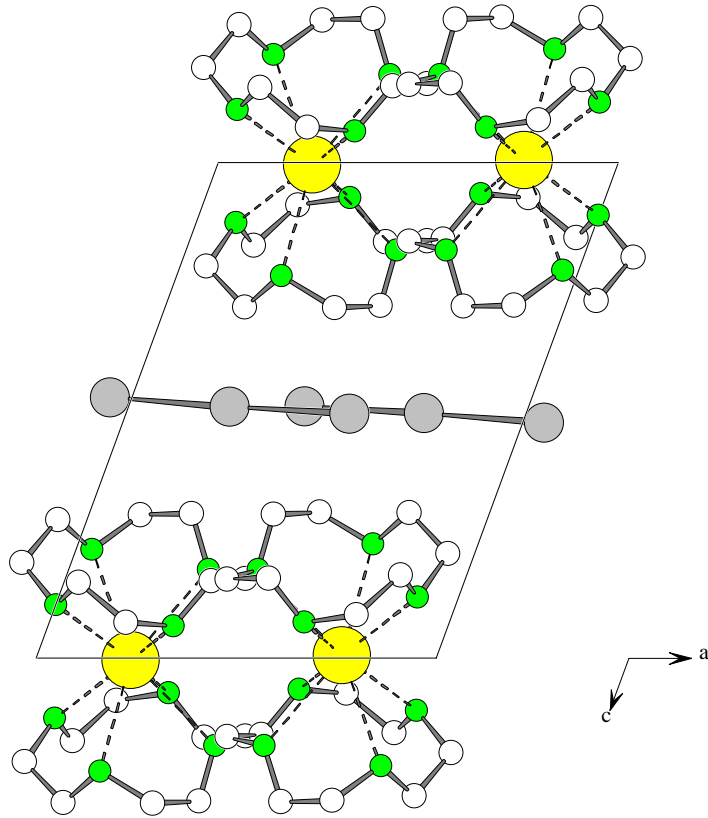


Abb. 6 :  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 1\ 0]$

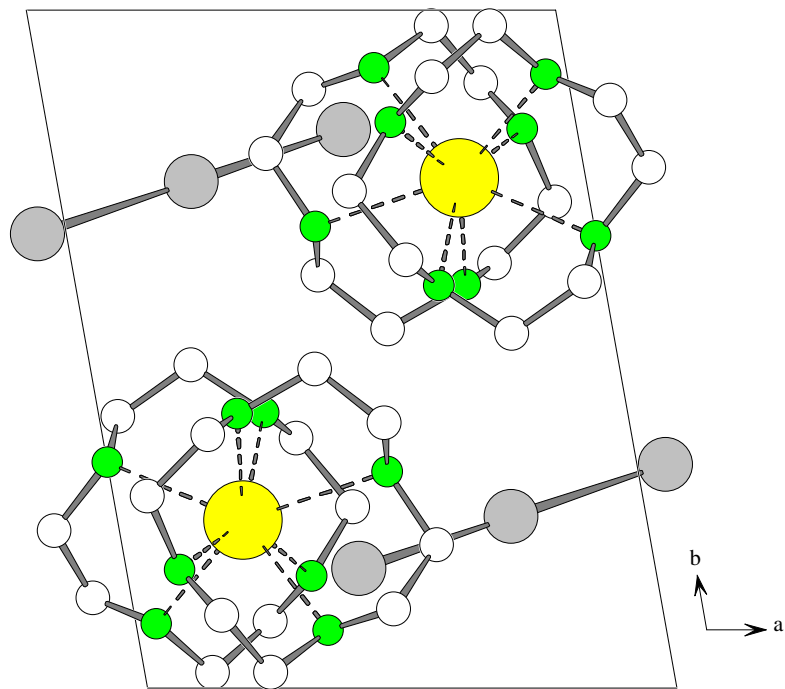


Abb. 7 :  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$



### 1.3. Phasenumwandlungen

In der Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  wurden anhand verschiedener Untersuchungsmethoden Phasenumwandlungen nachgewiesen (Tab. 7).

Tab. 7 :  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Phasenumwandlungen

Verbindung	DTA/ DSC [°C]	Pulver- diffrakto- metrie [°C]	Polarisations- mikroskopie [°C]	Phasenum- wandlung [°C]	Art
$[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$	85	85 / -74	-74	85 / -74	irreversibel

#### 1.3.1. DSC/TG

In der DSC-Kurve der Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  ist eine Phasenumwandlung bei 85 °C zu beobachten (Abb. 8). Die TG-Messung weist eine Zersetzung der Substanz bei 140 °C auf.

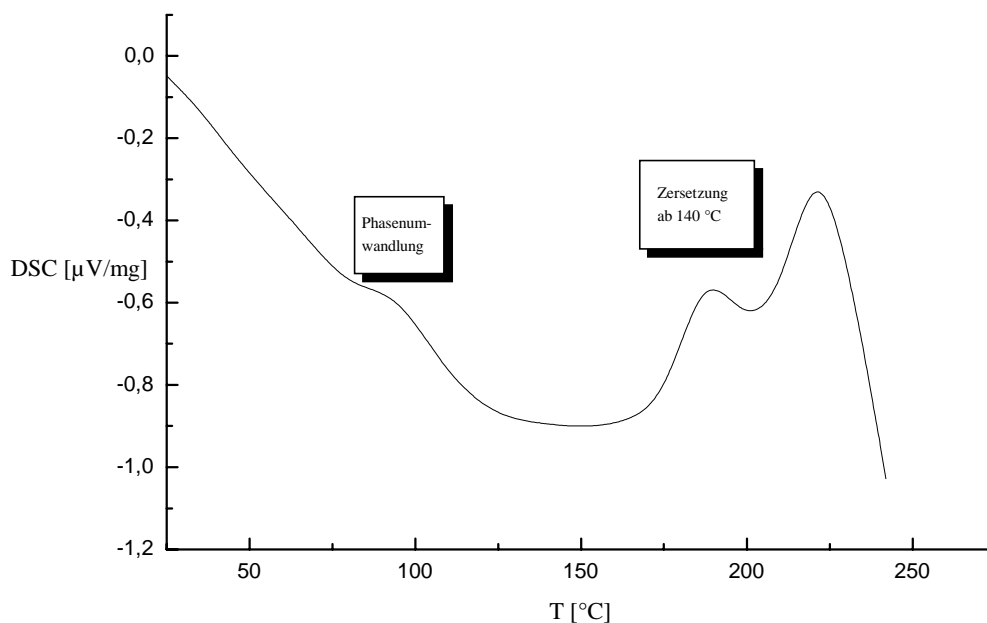
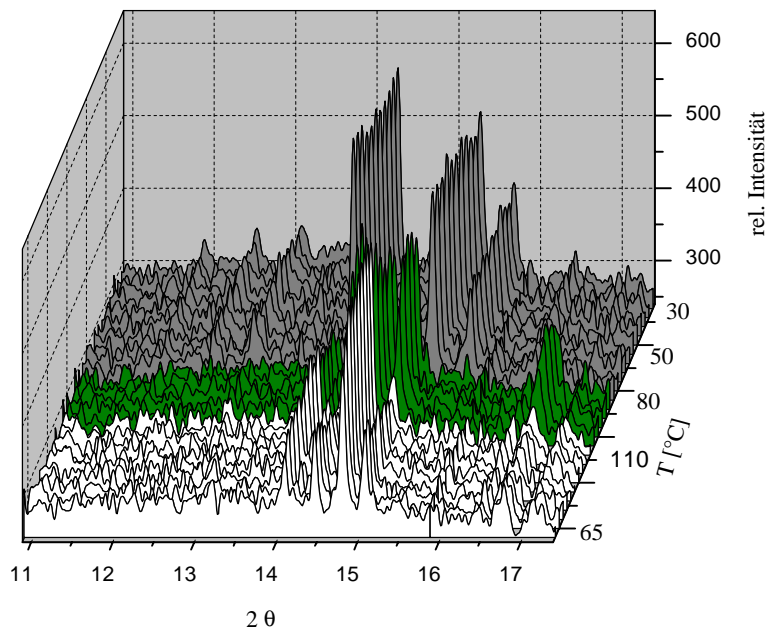


Abb. 8 :  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . DSC der Phasenumwandlung bei 85 °C

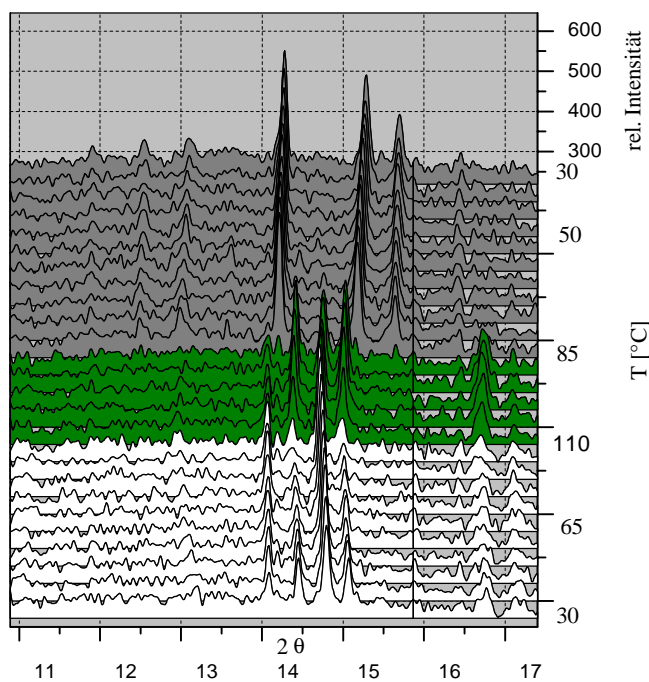
#### 1.3.2. Pulverdiffraktometrie

Die Phasenumwandlung bei 85 °C konnte anhand einer Hochtemperatur-Pulverdiffraktometer-Messung genauer analysiert werden (Abb. 9).



**Abb. 9 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Pulverdiffraktogramm der Phasenumwandlung bei 85 °C

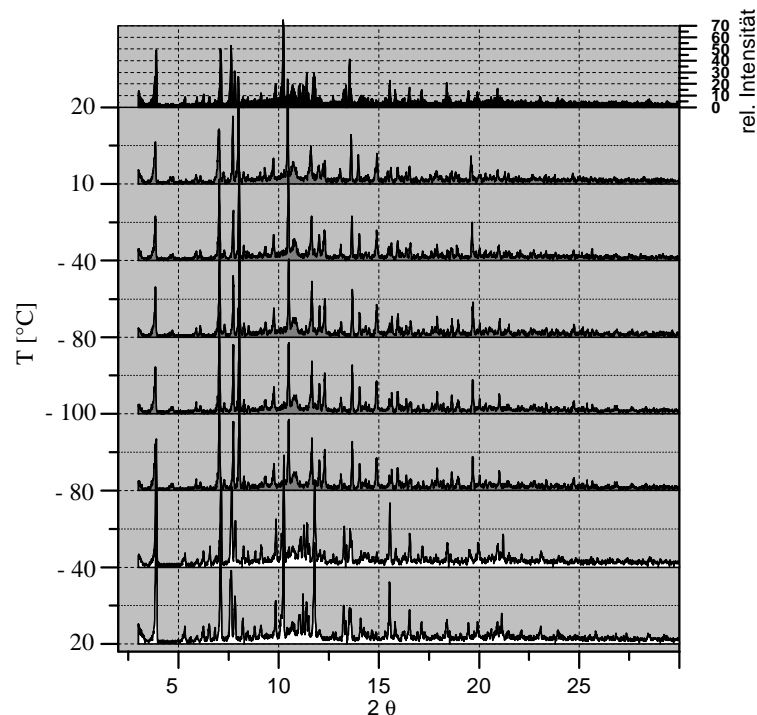
Im Pulverdiffraktogramm ist die Raumtemperaturphase mit der hellgrauen Kurve gekennzeichnet. Bei einer Temperatur von 85 °C bildet sich eine andere Phase, die durch die dunkelgrauen Kurven dargestellt wird. Anschließend ist eine weitere Umwandlung bei etwa 110 °C zu beobachten (weiße Kurve). Diese letzte Veränderung der Probe wird im nächsten Bild genauer dargestellt (Abb. 10).



**Abb. 10 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Pulverdiffraktogramm der Phasenumwandlung bei 85 °C

Insgesamt können anhand der Pulverdiffraktometer-Messungen mehrere irreversible Phasenumwandlungen nachgewiesen werden. Die Raumtemperaturphase (hellgrau) erfährt eine irreversible Phasenumwandlung bei 85 °C (dunkelgrau). Diese Phase wandelt sich bei 110 °C wiederum irreversibel in eine weitere Phase (dunkelgrau) um, die bei 65 °C eine weitere leichte Veränderung aufweist.

Pulverdiffraktometer-Messungen bei tiefen Temperaturen bis zu -100 °C deuten auf eine weitere Phasenumwandlung bei -74 °C hin (Abb. 11).



**Abb. 11 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Pulverdiffraktogramm der Phasenumwandlung bei -74 °C

Die weißen Kurven in Abbildung 11 stellen die Raumtemperaturphase der Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  dar. Bei -74 °C erfolgt die irreversible Phasenumwandlung dargestellt durch die grauen Kurven im Pulverdiffraktogramm. Diese Tieftemperaturphase bleibt bei weiterem Abkühlen bis auf -100 °C bestehen. Wird die Probe wieder langsam auf Raumtemperatur erwärmt, kann eine weitere Umwandlung bei 20 °C (schwarze Kurve) beobachtet werden.

Versuche zur Darstellung von Kristallen der Hochtemperaturphase von  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  lieferten analog zu der Natrium-Verbindung keine meßbaren Kristalle. Hierbei wurden rotbraune Kristalle bei 70 °C dargestellt, die jedoch beim Abkühlen auf RT eine weitere irreversible Phasenumwandlung aufweisen. Um einen meßbaren Einkristall zu erhalten, muß die bei hohen Temperaturen dargestellte Verbindung untersucht, abgefüllt und gemessen werden. Diese Bedingungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erfüllt werden. Somit war die strukturelle Charakterisierung der Hochtemperaturphase der Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  auf diesem Wege nicht möglich. Analoges gilt für die Untersuchung der Tieftemperaturphase bei -74 °C.

### 1.3.3. Polarisationsmikroskopie

Durch Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop konnte die irreversible Phasenumwandlung bei 85 °C, die durch DSC/TG-, DTA- und Pulverdiffraktometer-Messungen nachgewiesen wurde, nicht beobachtet werden. Bei 109 °C beginnt eine irreversible Teilaufschmelzung. Hierbei wird der Kristall undurchsichtig, nachdem er vollständig aufgeschmolzen ist. Beim Herunterkühlen kristallisiert die rötliche Schmelzschicht aus. Gleichzeitig ist eine Bewegung des Kristalls auf der Quarzglasplatte bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Dies kann die Folge von statischer Aufladung sein. Insgesamt ist eine Änderung der Raumgruppe in dieser Verbindung zu vermuten.

Bei Tieftemperaturmessungen ist eine destruktive Phasenumwandlung bei -74 °C zu sehen, die irreversibel ist. Hierbei zerspringen alle Kristalle auf der Quarzglasplatte, indem sich die Auslöschung an einigen Stellen geringfügig ändert und die Kristalle Risse bekommen. Die Auslöschung ist jedoch in allen Bereichen gleich, so daß eine Strukturänderung vorliegt.

In der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  liegen somit zwei unterschiedliche irreversible Phasenumwandlungen bei 85 °C und -74 °C vor, die anhand der verwendeten Methoden nachgewiesen werden konnten.

## II. Versuchte Strukturlösung in Pnma (Nr. 62)

Dieser Meßkristall wurde im selben Ansatz gefunden und entsprechend untersucht.

### 1.1. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung der dunkelrotbraunen Kristalle der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS durchgeführt werden.

### 1.2. Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 nicht gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und diese zusammen mit den gefundenen Atomen mit SHELXL-93 isotrop verfeinert. Diese isotrope Verfeinerung ergibt die Übereinstimmungsfaktoren von  $R_1 = 0,068$  und  $wR_2 = 0,213$ . Hierzu sind in Tab. 8 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 8 :**  $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_3$ . Daten zur versuchten Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Kalium-bis(12-Krone-4)triiodid
Abgekürzte Formel	$[K(12\text{-Krone-4})_2]I_3$

Summenformel	$C_{16}H_{32}O_8KI_3$
Molmasse ( $M_r$ )	772,24(2) g/mol
Berechnete Dichte	1,8778(5) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Zellparameter	a = 13,574(1) Å b = 22,642(2) Å c = 8,904 (1) Å
Zellvolumen V	2,7311(4) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	4
Morphologische Beschreibung des Kristalls	Dunkelrotbraune Platte
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	293(2) K
Zählerabstand	75,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 150 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	2 / 5

Phi-Bewegung	Oszillation
Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	11 h

## 1.4. Strukturbeschreibung

In der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  mit der Raumgruppe Pnma liegt eine hohe Fehlordnung sowohl im kationischen als auch im anionischen Bereich vor.

Das Modell der kationischen Struktur kann nicht vervollständigt werden, weil nicht alle C- und O-Lagen gefunden und zugeordnet werden konnten. Die gefundenen Atome weisen hohe Auslenkungsparameter auf. Für fast alle C- und O-Atome schlägt das Programm SHELXL-93 Splitlagen vor. Somit kann die kationische Struktur aufgrund der Fehlordnungen nicht beschrieben werden. Das Kaliumatom befindet sich in allgemeiner Lage.

Die anionische Struktur besteht aus den Iodatomen I1, I2 und I3, die ebenfalls hohe Auslenkungsparameter aufweisen, so daß eine Strukturbeschreibung unmöglich wird. Die Abstände innerhalb der anionischen Teilstruktur sind aufgrund der hohen Auslenkungsparameter nicht genau festzulegen. Weiterhin treten Fehlordnungen durch hohe Korrelationseffekte auf. Aufgrund der unvollständigen Daten dieser Messung erfolgt keine Strukturbeschreibung.

## 2. Kalium-bis(12-Krone-4)pentaiodid

### 2.1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Zur Darstellung der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  werden 0,11 g (0,63 mmol) Kaliumiodid und 0,32 g (1,26 mmol) Iod in 10 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 5 ml EtOH zugesetzt. Das Becherglas wird anschließend mit Parafilm verschlossen und vier Tage stehengelassen. Es bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die bei 110 °C schmelzen. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analysenergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

#### 2.1.1. Qualitative Analysen

Iod kann nach dem Lösen dieser Verbindung in Ethanol mit Silberionen gefällt werden. Kalium kann durch eine violette Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen werden. Im Handspektroskop zeigten sich die Linien bei 768,2 nm (rot) und 404,4 nm (violett).

## 2.1.2. Quantitative Analysen

Die Bestimmung von C- und H- Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

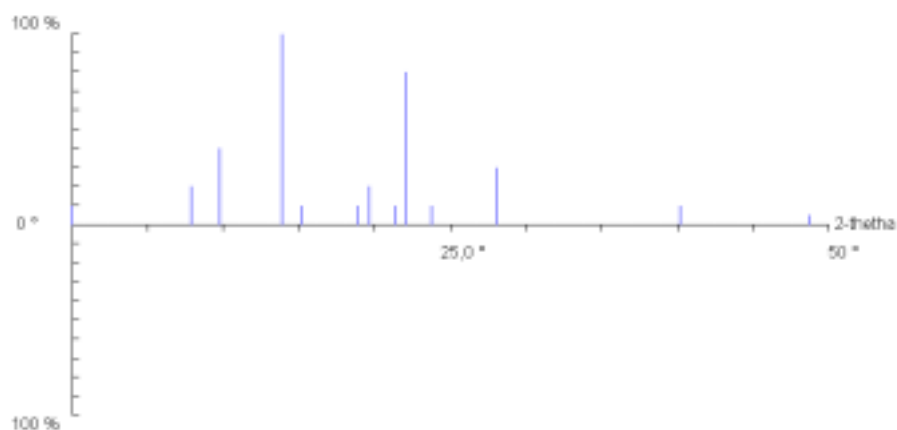
**Tab. 1** : [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>5</sub>. Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
Gemessener Wert	19,38(2)	3,30(2)
Berechneter Wert	18,730(6)	3,1435(9)

Die Zusammensetzung der Verbindung [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>5</sub> konnte anhand analytischer und spektroskopischer Methoden bestätigt werden (s. Abschnitt H).

## 2.2. Röntgenographische Untersuchungen

### 2.2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme



**Abb. 1** : [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>5</sub>. Experimentelles Pulverdiagramm

### 2.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung von [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>5</sub> konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS durchgeführt werden.

### 2.2.3. Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 nicht gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach die vereinzelt gefundenen Atome mit

SHELXL-93 isotrop verfeinert. Die isotrope Verfeinerung dieses Datensatzes ergibt die Übereinstimmungsfaktoren von  $R_1 = 0,419$  und  $wR_2 = 0,750$ . Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, sowie der versuchten Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 2 : [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub>.** Daten zur versuchten Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Kalium-bis(12-Krone-4)pentaiodid
Abgekürzte Formel	[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> KI <sub>5</sub>
Molmasse (M <sub>r</sub> )	1026,04(2) g/mol
berechnete Dichte	3,1410(7) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P4/nbm (Nr. 125)
Zellparameter	a = 18,0700(30) Å c = 13,2880(30) Å
Zellvolumen V	4,3389(4) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	4
morphologische Beschreibung des Kristalls	Dunkelgrüner Polyeder
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoKα
Wellenlänge	0,71073 Å



Meßtemperatur	200(2) K
Zählerabstand	75,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 199,5 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	1,5 / 4,0
Phi-Bewegung	Oszillation
Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	18 h

#### 2.2.4. Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P4/nbm$  mit der Besetzungszahl  $Z = 4$ . Im kationischen sowie im anionischen Bereich liegt eine hohe Fehlordnung vor.

Das Modell der kationischen Struktur ist nicht vollständig, weil nicht alle C- und O-Lagen gefunden und zugeordnet werden konnten. Die gefundenen weisen hohe Auslenkungsparameter auf. Somit kann die kationische Teilstruktur aufgrund der Fehlordnungen nicht beschrieben werden.

Die anionische Struktur besteht aus den Iodatomen I1 und I2, die hohe Auslenkungsparameter aufweisen, so daß eine genaue Strukturbeschreibung unmöglich wird. Die Abstände innerhalb der anionischen Struktur sind nicht genau festzulegen, da die Atome stark in Bindungsrichtung schwingen. Zusätzlich treten Fehlordnungen durch Korrelationseffekte auf. Die Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  wurde mehrmals bei Raumtemperatur mit verschiedenen Diffraktometern (IPDS und KappaCCD) gemessen. Um die Schwingungsbewegungen innerhalb der Struktur einzufrieren, wurden weitere Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Alle Messungen führten aufgrund stark ungeordneter Strukturen nicht zur Vervollständigung des Modells. Das Strukturmodell dieser Zusammensetzung konnte röntgenstrukturanalytisch nicht vervollständigt werden.

Anhand analytischer und spektroskopischer Methoden konnten jedoch Hinweise auf den Aufbau der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  erhalten werden.

#### 2.3. Phasenumwandlungen

In der Verbindung konnten anhand DTA, DSC/TG, Pulverdiffraktometrie und Polarisationsmikroskopie keine Phasenumwandlungen nachgewiesen werden.

### 3. Kalium-bis(12-Krone-4)heptaiodid

#### 3.1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Die Darstellung der Verbindung  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  erfolgt durch das Lösen von 0,11 g (0,63 mmol) Kaliumiodid und 0,48 g (1,89 mmol) Iod in 10 ml Methanol unter Rühren bei RT. In diese Lösung werden 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 gegeben. Anschließend werden weitere 10 ml MeOH zugesetzt. Das Becherglas wird einen Tag stehengelassen. Es bilden sich schwarze Würfel, die bei 80 °C schmelzen. Die Substanz löst sich in polaren Lösungsmitteln. Die Analysenergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

##### 3.1.1. Qualitative Analysen

Iod wird nach dem Lösen dieser Verbindung in Ethanol mit Silberionen als weißes Silberiodid gefällt.

Kalium kann durch eine violette Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen werden. Im Handspektroskop sind die Kalium-Linien bei 768,2 nm (rot) und 404,4 nm (violett) zu beobachten.

##### 3.1.2. Quantitative Analysen

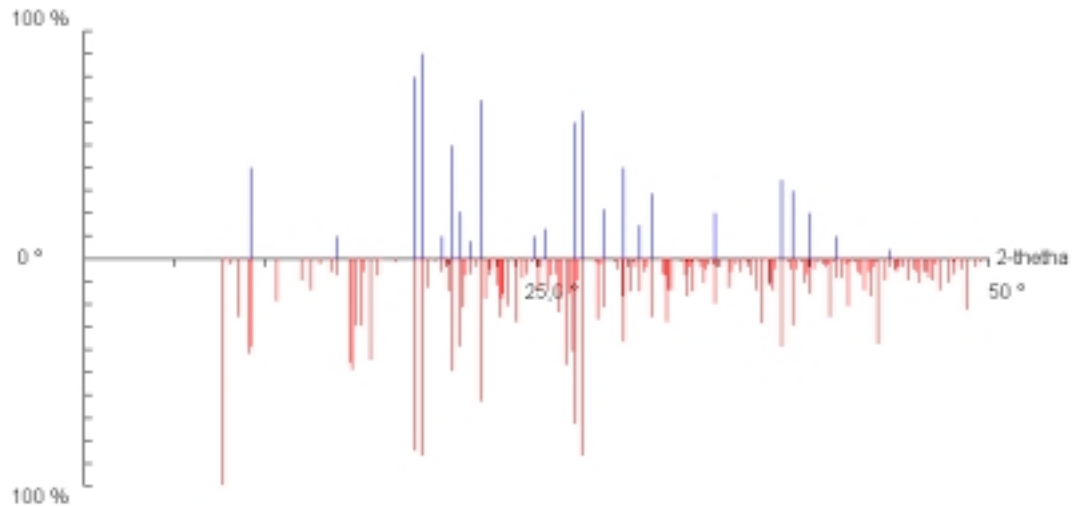
Die Bestimmung von C- und H- Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

**Tab. 1 :**  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
gemessener Wert	15,26(2)	2,59(2)
berechneter Wert	15,016(2)	2,5201(3)

## 3.2. Röntgenographische Untersuchungen

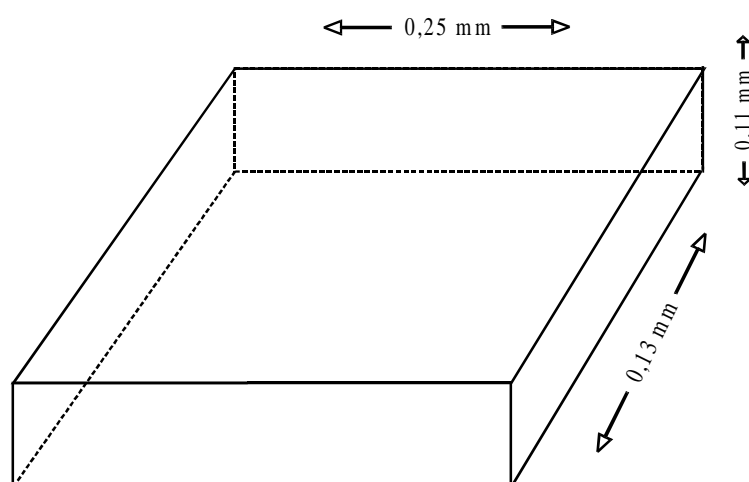
### 3.2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme



**Abb. 1 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Vergleich des experimentellen (oben) und des berechneten Pulverdiagramms (unten)

### 3.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung von  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS durchgeführt werden.



**Abb. 2 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Skizze des Meßkristalls

### 3.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach die C-, O- und K-Atome mit SHELXL-97 isotrop verfeinert. Nach anisotroper Verfeinerung dieses Strukturmodells wurden die Wasserstofflagen mit den Standardwerten der Bindungsabstände und -winkel rechnerisch bestimmt. Außerdem erfolgte eine Korrektur der sekundären Extinktionseffekte und eine Optimierung des Gewichtsschemas. Die Fouriersynthese bestätigt das verfeinerte Strukturmodell. Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 2 :** [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>. Daten zur Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Kalium-bis(12-Krone-4)heptaiodid
Abgekürzte Formel	[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> KI <sub>7</sub>
Molmasse (M <sub>r</sub> )	1279,85(2) g/mol
Berechnete Dichte	2,510(6) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallgröße	0,11 x 0,13 x 0,25 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	a = 12,223(2) Å b = 12,477(2) Å c = 13,467(2) Å α = 115,690(10)° β = 97,690(10)° γ = 106,58(2)°
Zellvolumen V	1,6932(5) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	2

Morphologische Beschreibung des Kristalls	schwarzer Würfel
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	140(2) K
Zählerabstand	75,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 280 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	2 / 5
Phi-Bewegung	Oszillation
Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	21 h
Zerfallskorrektur	DECAY
Absorptionskoeffizient $\mu$	6,570 mm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	numerisch mit DIFABS
Meßbereich $\theta_{\min}$ / $\theta_{\max}$	1,82° / 25,11°
Transmission $T_{\min/\max}$	74,1 % / 99,9 %

h,k,l <sub>min/max</sub>	-14,-14,-15 / 14,14,15
Anzahl der gemessenen Reflexe	11097
Unabhängige Reflexe	5602
R <sub>int</sub>	0,0387
Beobachtete Reflexe mit  F  > 4 σ ( F )	3767
Anzahl der Parameter	291
Wichtung a / b	0,0339 / 0
Extinktionskoeffizient x	0
R <sub>1</sub> obs / alle	0,0378 / 0,0668
wR <sub>2</sub> obs / alle	0,0785 / 0,0863
S <sub>2</sub> obs / alle	0,956 / 0,852
Parameterverschiebung  Δ  / σ	< 0,0005
Restelektronendichte Δρ <sub>min/max</sub>	-0,846 / 0,853 e/Å <sup>3</sup>

Für das Gewichtsschema und die sekundäre Extinktion gelten folgende Beziehungen :

$$w^{-1} = \sigma^2 (F_0^2) + (aP)^2 + bP \text{ mit } P = (F_0^2 + 2 F_c^2) / 3$$

$$|F_c^*| = F_c k [(1 + 0,001 x |F_c|^2 \lambda^3) / \sin (2\theta)]^{-1/4}$$

**Tab. 3 : [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>17</sub>.** Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung).

Atom	X	y	z	Ueq
I1	0,34779(6)	0,27154(7)	0,17747(6)	0,04356(18)
I2	0,17525(5)	0,02319(7)	0,09158(5)	0,03328(16)
I3	-0,01046(5)	-0,25430(7)	-0,00255(5)	0,03618(17)
I4	0,17544(5)	-0,36992(6)	-0,01261(5)	0,03159(15)
I5	0,35232(6)	-0,47936(7)	-0,02298(6)	0,0469(2)
I6	0,33889(6)	-0,58281(8)	-0,31326(7)	0,0486(2)
I7	0,33248(6)	-0,64937(8)	-0,53705(7)	0,0553(2)
K	0,71823(17)	0,1311(2)	0,42780(15)	0,0301(5)
O101	0,6053(5)	0,1555(6)	0,2491(5)	0,0317(15)
C102	0,5130(8)	0,0388(9)	0,1633(7)	0,030(2)
H10A	0,4809	0,0502	0,1003	0,040(6)
H10B	0,4491	0,0171	0,1954	0,040(6)
C103	0,5550(8)	-0,0713(11)	0,1167(8)	0,038(2)
H10C	0,4887	-0,1502	0,0594	0,040(6)
H10D	0,6160	-0,0532	0,0805	0,040(6)
O104	0,6024(5)	-0,0852(6)	0,2104(5)	0,0332(15)
C105	0,6724(10)	-0,1609(11)	0,1863(9)	0,045(3)
H10E	0,6327	-0,2368	0,1106	0,040(6)
H10F	0,6798	-0,1893	0,2426	0,040(6)
C106	0,7976(11)	-0,0847(12)	0,1898(9)	0,053(3)
H10G	0,8426	-0,1396	0,1688	0,040(6)
H10H	0,7913	-0,0532	0,1357	0,040(6)
O107	0,8565(6)	0,0211(7)	0,3048(5)	0,0406(18)
C108	0,9577(9)	0,1200(13)	0,3115(10)	0,050(3)
H10I	1,0037	0,0800	0,2651	0,040(6)
H10J	1,0085	0,1735	0,3909	0,040(6)
C109	0,9239(9)	0,2036(12)	0,2713(9)	0,050(3)
H10K	0,9950	0,2671	0,2757	0,040(6)
H10L	0,8735	0,1517	0,1917	0,040(6)
O110	0,8605(6)	0,2665(7)	0,3441(5)	0,0411(17)
C111	0,7939(9)	0,3215(11)	0,3002(9)	0,047(3)
H11A	0,8430	0,3688	0,2702	0,040(6)
H11B	0,7749	0,3823	0,3629	0,040(6)
C112	0,6775(8)	0,2207(10)	0,2044(8)	0,035(2)
H11C	0,6361	0,2626	0,1765	0,040(6)
H11D	0,6952	0,1602	0,1402	0,040(6)
O201	0,9360(8)	0,2241(9)	0,5898(6)	0,076(3)
C202	0,9468(17)	0,137(2)	0,6277(14)	0,120(8)
H20A	1,0089	0,1093	0,6013	0,040(6)
H20B	0,9756	0,1856	0,7114	0,040(6)
C203	0,858(2)	0,039(3)	0,599(3)	0,26(2)
H20C	0,8627	0,0297	0,6674	0,16(2)

H20D	0,8730	-0,0320	0,5432	0,16(2)
O204	0,7434(8)	0,0160(10)	0,5570(9)	0,078(3)
C205	0,6645(15)	0,0096(19)	0,6164(15)	0,093(5)
H20E	0,6951	-0,0080	0,6755	0,16(2)
H20F	0,5905	-0,0628	0,5642	0,16(2)
C206	0,6379(17)	0,1224(18)	0,6705(15)	0,102(6)
H20G	0,5707	0,1021	0,6994	0,16(2)
H20H	0,7061	0,1889	0,7365	0,16(2)
O207	0,6105(6)	0,1723(8)	0,5992(6)	0,052(2)
C208	0,6223(12)	0,3024(15)	0,6626(13)	0,078(4)
H20I	0,5956	0,3136	0,7298	0,16(2)
H20J	0,5687	0,3175	0,6149	0,16(2)
C209	0,7425(13)	0,4015(15)	0,7019(15)	0,088(5)
H20K	0,7371	0,4850	0,7280	0,16(2)
H20L	0,7917	0,4046	0,7666	0,16(2)
O210	0,7963(7)	0,3758(7)	0,6129(6)	0,0494(19)
C211	0,9196(11)	0,4274(14)	0,6621(12)	0,070(4)
H21A	0,9399	0,5051	0,7352	0,16(2)
H21B	0,9567	0,4529	0,6123	0,16(2)
C212	0,9718(12)	0,3475(15)	0,6824(14)	0,095(6)
H21C	1,0580	0,3892	0,7038	0,16(2)
H21D	0,9523	0,3410	0,7476	0,16(2)

**Tab. 4 :**  $[\mathbf{K}(12\text{-Krone-4})_2\mathbf{I}]_7$ . Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	0,0496(4)	0,0365(4)	0,0437(4)	0,0156(3)	0,0132(3)	0,0226(4)
I2	0,0357(3)	0,0472(4)	0,0262(3)	0,0190(3)	0,0114(3)	0,0262(3)
I3	0,0330(3)	0,0409(4)	0,0355(3)	0,0169(3)	0,0112(3)	0,0184(3)
I4	0,0366(3)	0,0314(4)	0,0240(3)	0,0120(3)	0,0079(3)	0,0127(3)
I5	0,0502(4)	0,0428(5)	0,0491(4)	0,0172(4)	0,0139(3)	0,0290(4)
I6	0,0427(4)	0,0424(5)	0,0721(5)	0,0344(4)	0,0181(4)	0,0215(4)
I7	0,0465(4)	0,0479(5)	0,0672(5)	0,0311(4)	0,0085(4)	0,0120(4)
K	0,0372(11)	0,0374(13)	0,0192(9)	0,0153(9)	0,0094(9)	0,0165(10)
O101	0,040(4)	0,037(4)	0,029(3)	0,020(3)	0,016(3)	0,020(3)
C102	0,029(5)	0,031(6)	0,025(5)	0,012(4)	0,006(4)	0,009(5)
C103	0,032(5)	0,052(7)	0,036(5)	0,026(5)	0,005(4)	0,015(5)
O104	0,040(4)	0,034(4)	0,031(3)	0,017(3)	0,011(3)	0,019(3)
C105	0,066(7)	0,037(7)	0,035(6)	0,015(5)	0,014(5)	0,030(6)
C106	0,076(8)	0,061(9)	0,042(6)	0,025(6)	0,023(6)	0,052(8)
O107	0,038(4)	0,063(5)	0,034(4)	0,028(4)	0,015(3)	0,031(4)
C108	0,042(6)	0,091(10)	0,044(6)	0,040(7)	0,029(5)	0,041(7)
C109	0,034(5)	0,079(10)	0,049(7)	0,043(7)	0,024(5)	0,017(6)
O110	0,037(4)	0,050(5)	0,035(4)	0,025(4)	0,003(3)	0,011(4)



C111	0,048(6)	0,040(7)	0,047(6)	0,025(6)	0,008(5)	0,007(6)
C112	0,045(6)	0,029(6)	0,033(5)	0,016(5)	0,007(5)	0,018(5)
O201	0,072(6)	0,083(7)	0,037(4)	0,000(5)	-0,019(4)	0,047(6)
C202	0,114(15)	0,17(2)	0,077(10)	0,045(12)	-0,012(10)	0,110(16)
C203	0,13(2)	0,33(5)	0,59(7)	0,42(5)	0,12(3)	0,13(3)
O204	0,100(7)	0,109(9)	0,116(8)	0,100(7)	0,069(7)	0,076(7)
C205	0,115(13)	0,118(16)	0,092(12)	0,076(12)	0,060(11)	0,055(13)
C206	0,168(17)	0,093(14)	0,088(11)	0,067(11)	0,094(13)	0,050(14)
O207	0,041(4)	0,066(6)	0,038(4)	0,017(4)	0,013(3)	0,019(4)
C208	0,062(9)	0,069(11)	0,090(10)	0,017(9)	0,029(8)	0,039(9)
C209	0,069(9)	0,053(10)	0,115(13)	0,009(9)	0,043(9)	0,032(9)
O210	0,059(5)	0,036(5)	0,042(4)	0,013(4)	0,011(4)	0,016(4)
C211	0,058(8)	0,051(9)	0,083(10)	0,037(8)	0,003(7)	-0,001(7)
C212	0,048(8)	0,048(10)	0,097(11)	-0,015(9)	-0,014(8)	-0,004(8)

**Tab. 5 :** [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>. Bindungsabstände (Standardabweichung) [Å].

I1	-	I2	2,8103(14)	O101	-	C112	1,401(11)
I1	-	I7	3,5775(12)	O101	-	C102	1,408(11)
I1	-	I6	4,0711(17)	C102	-	C103	1,512(13)
I2	-	I3	3,1122(14)	C103	-	O104	1,418(9)
I3	-	I4	3,0077(9)	O104	-	C105	1,413(10)
I4	-	I5	2,8563(9)	C105	-	C106	1,536(16)
I5	-	I6	3,5082(12)	C106	-	O107	1,430(13)
I5	-	I5	3,7975(13)	O107	-	C108	1,436(13)
I6	-	I7	2,7401(12)	C108	-	C109	1,492(14)
I6	-	I1	4,0711(17)	C109	-	O110	1,435(12)
I7	-	I1	3,5776(12)	O110	-	C111	1,423(10)
				C111	-	C112	1,533(14)
K	-	O204	2,731(7)	O201	-	C212	1,386(16)
K	-	O207	2,739(7)	O201	-	C202	1,41(2)
K	-	O210	2,747(8)	C202	-	C203	1,24(3)
K	-	O107	2,754(6)	C203	-	O204	1,34(2)
K	-	O110	2,766(7)	O204	-	C205	1,339(15)
K	-	O201	2,771(7)	C205	-	C206	1,43(2)
K	-	O104	2,778(7)	C206	-	O207	1,405(15)
K	-	O101	2,788(5)	O207	-	C208	1,420(16)
K	-	C203	3,455(19)	C208	-	C209	1,47(2)
K	-	C111	3,487(10)	C209	-	O210	1,404(16)
K	-	C105	3,498(11)	O210	-	C211	1,390(14)
K	-	C211	3,506(14)	C211	-	C212	1,425(18)

**Tab. 6 :** [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>. Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

I2	-	I1	-	I7	89,81(3)	C203	-	K	-	C105	88,8(7)
I2	-	I1	-	I6	163,86(2)	C111	-	K	-	C105	96,3(3)

I7 - I1 - I6	89,62(3)	O204 - K - C211	89,4(3)
I1 - I2 - I3	178,49(2)	O207 - K - C211	75,7(3)
I4 - I3 - I2	94,09(3)	O210 - K - C211	21,6(3)
I5 - I4 - I3	179,71(3)	O107 - K - C211	105,6(3)
I4 - I5 - I6	98,16(2)	O110 - K - C211	71,5(3)
I4 - I5 - I5	162,95(4)	O201 - K - C211	42,4(3)
I6 - I5 - I5	88,57(3)	O104 - K - C211	164,0(3)
I7 - I6 - I5	176,76(3)	O101 - K - C211	112,9(3)
I7 - I6 - I1	93,84(3)	C203 - K - C211	77,4(7)
I5 - I6 - I1	83,77(3)	C111 - K - C211	77,4(3)
I6 - I7 - I1	175,74(3)	C105 - K - C211	148,5(3)
		C112 - O101 - C102	113,4(7)
O204 - K - O207	61,7(2)	C112 - O101 - K	117,8(5)
O204 - K - O210	95,4(3)	C102 - O101 - K	112,1(5)
O207 - K - O210	61,3(2)	O101 - C102 - C103	112,6(7)
O204 - K - O107	89,2(2)	O104 - C103 - C102	108,0(8)
O207 - K - O107	150,9(2)	C105 - O104 - C103	114,2(7)
O210 - K - O107	126,3(2)	C105 - O104 - K	108,7(5)
O204 - K - O110	138,1(2)	C103 - O104 - K	119,6(6)
O207 - K - O110	140,2(3)	O104 - C105 - C106	111,3(8)
O210 - K - O110	80,4(2)	O104 - C105 - K	48,8(4)
O107 - K - O110	62,3(2)	C106 - C105 - K	83,1(6)
O204 - K - O201	60,6(3)	O107 - C106 - C105	107,8(8)
O207 - K - O201	89,3(2)	C106 - O107 - C108	112,8(8)
O210 - K - O201	62,0(2)	C106 - O107 - K	117,7(6)
O107 - K - O201	74,8(2)	C108 - O107 - K	109,6(6)
O110 - K - O201	81,5(3)	O107 - C108 - C109	113,3(7)
O204 - K - O104	100,1(3)	O107 - C108 - K	47,7(4)
O207 - K - O104	120,1(2)	C109 - C108 - K	83,5(5)
O210 - K - O104	162,60(18)	O110 - C109 - C108	108,2(7)
O107 - K - O104	62,13(19)	C111 - O110 - C109	115,5(7)
O110 - K - O104	93,0(2)	C111 - O110 - K	108,4(5)
O201 - K - O104	133,4(2)	C109 - O110 - K	117,3(6)
O204 - K - O101	155,8(3)	O110 - C111 - C112	113,0(8)
O207 - K - O101	113,37(19)	O110 - C111 - K	48,8(4)
O210 - K - O101	102,4(2)	C112 - C111 - K	84,0(5)
O107 - K - O101	93,19(17)	O101 - C112 - C111	108,7(7)
O110 - K - O101	62,14(18)	C212 - O201 - C202	111,0(12)
O201 - K - O101	142,9(3)	C212 - O201 - K	116,3(7)
O104 - K - O101	60,53(18)	C202 - O201 - K	113,1(10)
O204 - K - C203	21,1(4)	C203 - C202 - O201	119,8(13)
O207 - K - C203	75,8(6)	C202 - C203 - O204	127,3(17)
O210 - K - C203	89,8(7)	C202 - C203 - K	85,0(11)
O107 - K - C203	76,2(6)	O204 - C203 - K	47,3(7)
O110 - K - C203	117,1(4)	C203 - O204 - C205	122,6(17)
O201 - K - C203	41,5(5)	C203 - O204 - K	111,6(10)
O104 - K - C203	107,5(7)	C205 - O204 - K	115,4(7)

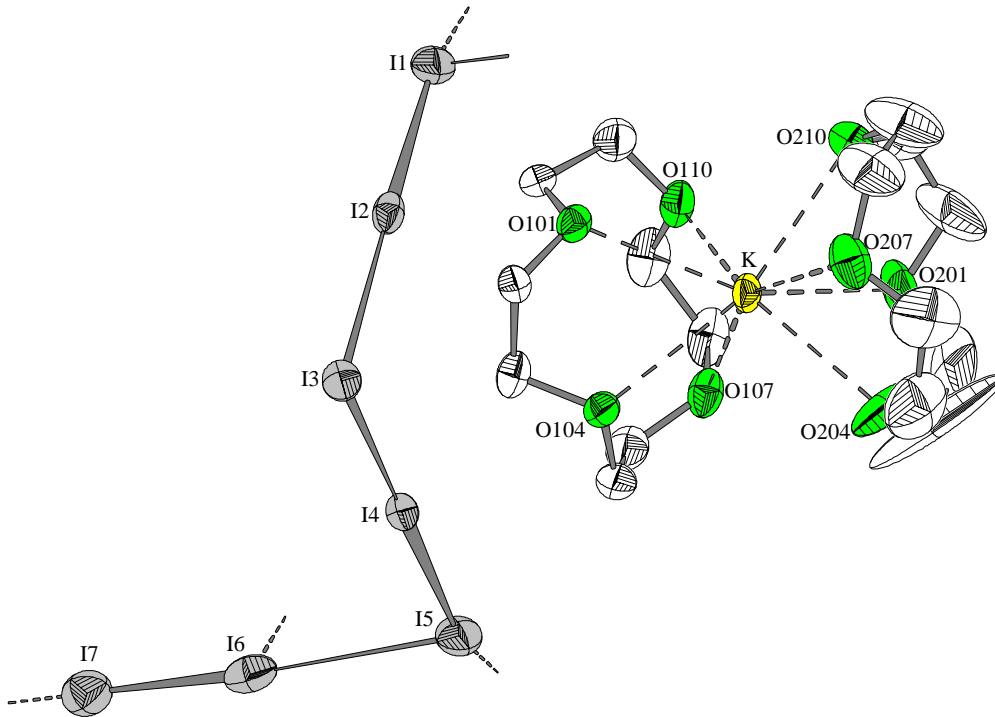
O101 - K - C203	167,2(7)	O204 - C205 - C206	115,6(14)
O204 - K - C111	160,0(3)	O204 - C205 - K	44,5(5)
O207 - K - C111	127,3(3)	C206 - C205 - K	80,4(8)
O210 - K - C111	77,9(3)	O207 - C206 - C205	115,2(13)
O107 - K - C111	80,2(2)	C206 - O207 - C208	112,8(11)
O110 - K - C111	22,8(2)	C206 - O207 - K	115,3(8)
O201 - K - C111	100,0(3)	C208 - O207 - K	112,6(8)
O104 - K - C111	89,9(2)	O207 - C208 - C209	116,6(10)
O101 - K - C111	42,9(2)	O207 - C208 - K	45,7(6)
C203 - K - C111	139,0(4)	C209 - C208 - K	83,3(8)
O204 - K - C105	87,1(3)	O210 - C209 - C208	111,1(13)
O207 - K - C105	128,5(3)	C211 - O210 - C209	108,5(10)
O210 - K - C105	169,2(3)	C211 - O210 - K	111,6(7)
O107 - K - C105	43,1(2)	C209 - O210 - K	120,6(8)
O110 - K - C105	90,7(2)	O210 - C211 - C212	117,3(11)
O201 - K - C105	110,9(2)	O210 - C211 - K	46,7(6)
O104 - K - C105	22,50(18)	C212 - C211 - K	82,4(8)
O101 - K - C105	78,5(2)	O201 - C212 - C211	115,1(12)

### 3.2.4. Strukturbeschreibung

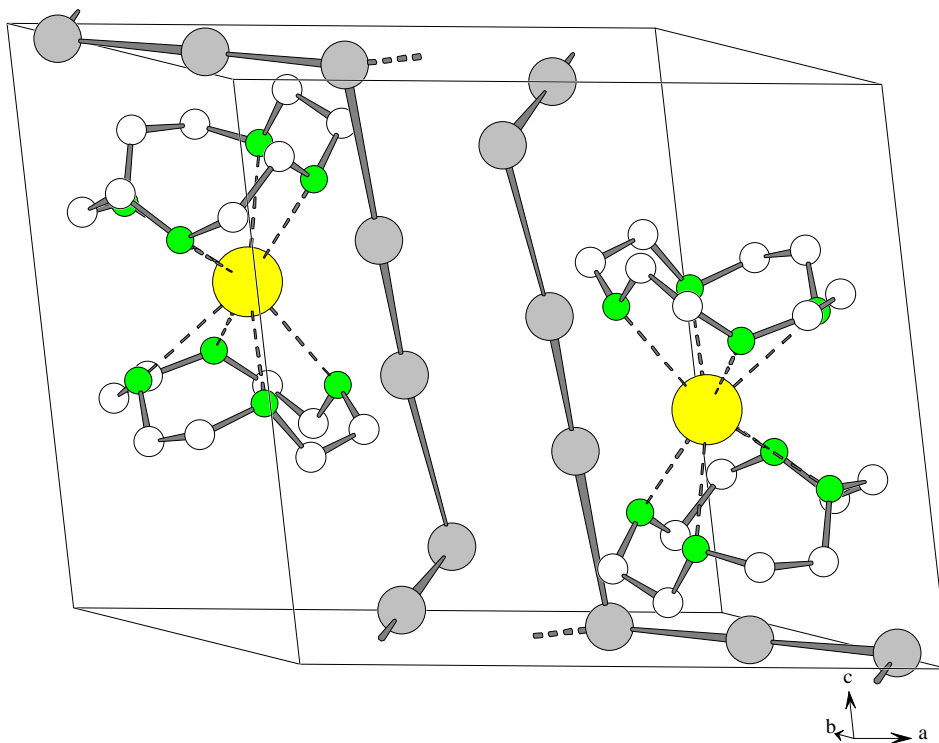
Die Verbindung  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit der Besetzungszahl  $Z = 2$ . Die Kristallstruktur des Kaliumbis(12-Krone-4)heptaiodids wird aus dem Kation  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]^+$  und dem verketteten, Z-förmigen Heptaiodid-Anion  $\text{I}_7^-$  in allgemeiner Lage aufgebaut (Abb. 3).

Die Z-förmigen Heptaiodid-Einheiten bestehen aus einer V-förmigen Pentaoidid-Einheit  $\text{I}_5^-$  (I1 bis I5) und einem Iodmolekül  $\text{I}_2$  (I6-I7), das mit dem  $\text{I}_5^-$ -Ion über einen Winkel von  $98,16^\circ$  verbunden ist. Folglich läßt sich diese Verbindung mit der Formel  $[\text{I}_5^- \cdot \text{I}_2]$  beschreiben. Die Pentaoidid-Einheiten sind wiederum aus  $\text{I}_3^-$ - und  $\text{I}_2$ -Gruppen aufgebaut. Die Triiodidartige-Gruppe I1-I2-I3 weist die Abstände  $d(\text{I1-I2}) = 2,8103 \text{ \AA}$  und  $d(\text{I2-I3}) = 3,1122 \text{ \AA}$  auf. Der eingeschlossene Winkel beträgt  $178,49^\circ$ . Diese Triiodid-Einheit ist somit unsymmetrisch und weicht mit  $1,4^\circ$  von der Orthogonalität ab. An das Kopfatome I3 der V-förmigen Pentaoidid-Einheit ist das Iodmolekül I4-I5 über einen Winkel von  $\varphi(\text{I3-I4-I5}) = 94,09^\circ$  gebunden. Die Abstände betragen  $d(\text{I4-I5}) = 2,8563 \text{ \AA}$  und  $d(\text{I3-I4}) = 3,0077 \text{ \AA}$ . Somit liegt insgesamt ein annähernd symmetrisches Pentaoidid-Ion vor. An das Fußatome I5 dieser Pentaoidid-Einheit ist das Iodmolekül I6-I7 über einen Winkel von  $\varphi(\text{I5-I6-I7}) = 98,16^\circ$  verbrückt. Der Abstand im wenig aufgeweiteten Iodmolekül beträgt  $d(\text{I6-I7}) = 2,7401 \text{ \AA}$ .

Die Verkettung dieser Heptaiodid-Einheiten erfolgt über die beiden Fußatome I1 und I7 der Heptaiodid-Einheit mit einem Abstand von  $d(\text{I1-I7}) = 3,5775 \text{ \AA}$ . Durch eine zusätzliche Verbrückung des Schenkelatoms I5 der Heptaiodid-Gruppe mit einem weiteren I5-Atom der nächsten verdrillten Strickleiter mit  $d(\text{I5-I5}) = 3,7975 \text{ \AA}$  entsteht eine Doppelkette.



**Abb. 3 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit)

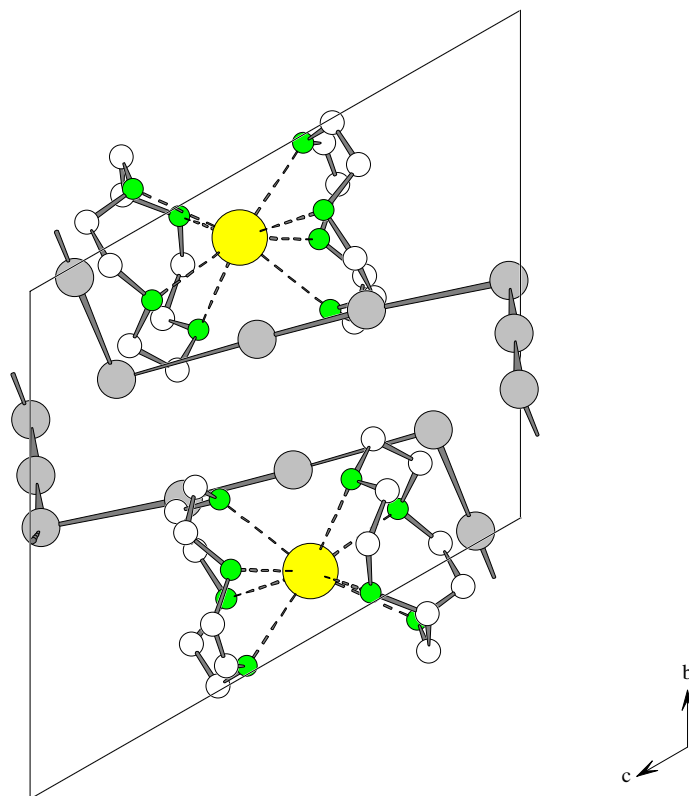


**Abb. 4 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Kristallstruktur

Die Kristallstruktur lässt sich in parallel zueinander angeordnete kationische und anionische Schichten zerlegen (Abb 4). Diese wechseln sich entlang  $[1\ 0\ 0]$  (Abb. 5),  $[0\ 1\ 0]$  (Abb. 6) und  $[0\ 0\ 1]$  (Abb. 7) ab.

Die anionische Teilstruktur besteht aus zwei leicht versetzt, aber parallel zueinander stehenden Schichten von verketteten Heptaiodid-Einheiten entlang  $[0\ 1\ 0]$  und  $[0\ 0\ 1]$ . In diesen Schichten sammeln sich die Ketten strickleiterartig um  $y, z = \frac{1}{2}$  und  $\frac{3}{4}$  (Abb. 6 und 7). Die kationische Teilstruktur besteht aus zwei parallel, aber auf Lücke zueinander versetzt stehenden Schichten entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = 0$  und  $z = 1$  (Abb. 7). Diese Schichten werden durch Stränge von anionischen Doppelketten voneinander getrennt (Abb. 8). Die leicht verzerrten  $K(12\text{-Krone-}4)_2^+$ -Einheiten stapeln sich in den Lücken der strickleiterartigen Doppelkette.

In der kationischen Struktur der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  sind Abstände und Winkel entsprechend den Untersuchungsergebnissen von Rogers und Hay zu beobachten (Rogers et al., 1988; Hay et al., 1995). Die K-O Abstände in den Verbindungen  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  und  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  liegen zwischen 2,74 und 2,82 Å. Diese sind deutlich länger als die Na-O-Abstände in der Verbindung  $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  mit 2,45 bis 2,54 Å. Dies ist auf den größeren Ionendurchmesser des Zentralatoms Kalium zurückzuführen, der etwas weiter von den Liganden im Komplex entfernt liegt als das Natrium. In der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  sind C-C-Abstände zwischen 1,24 und 1,54 Å zu finden. In der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  werden diese jedoch im Abstandsbereich von 1,3 bis 1,51 Å beobachtet. Die Abstände in C-O-Bindungen liegen im Heptaiodid zwischen 1,34 und 1,44 Å, während sie im Triiodid von 1,47 bis 1,55 Å zu finden sind. Die Abstände im Heptaiodid sind im Vergleich zu den entsprechenden Abständen in der Verbindung  $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  etwas kleiner. Dementsprechend sind die Kronenether in der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  stärker deformiert. Dies ist auf den Aufbau der anionische Struktur zurückzuführen, die die Kationen in Hohlräume ihrer Doppelketten drängt. Dies wird auch durch die Systematik der Signallagen in  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrischen Untersuchungen bestätigt (Kap. V.). Die Liganden in der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  weisen eine verzerrte  $C_4$ -Konformation auf, in der sich die Sauerstoffatome auf einer Seite der Ringebene befinden. Für C-O-C<sub>g</sub>-Gruppen werden Winkel zwischen 82 und 124° und C-O-C<sub>a</sub>-Gruppen Winkel von 160 bis 164° beobachtet. Die Auslenkungsparameter sämtlicher Parameter erscheinen annähernd normal.



**Abb. 5 :**  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$

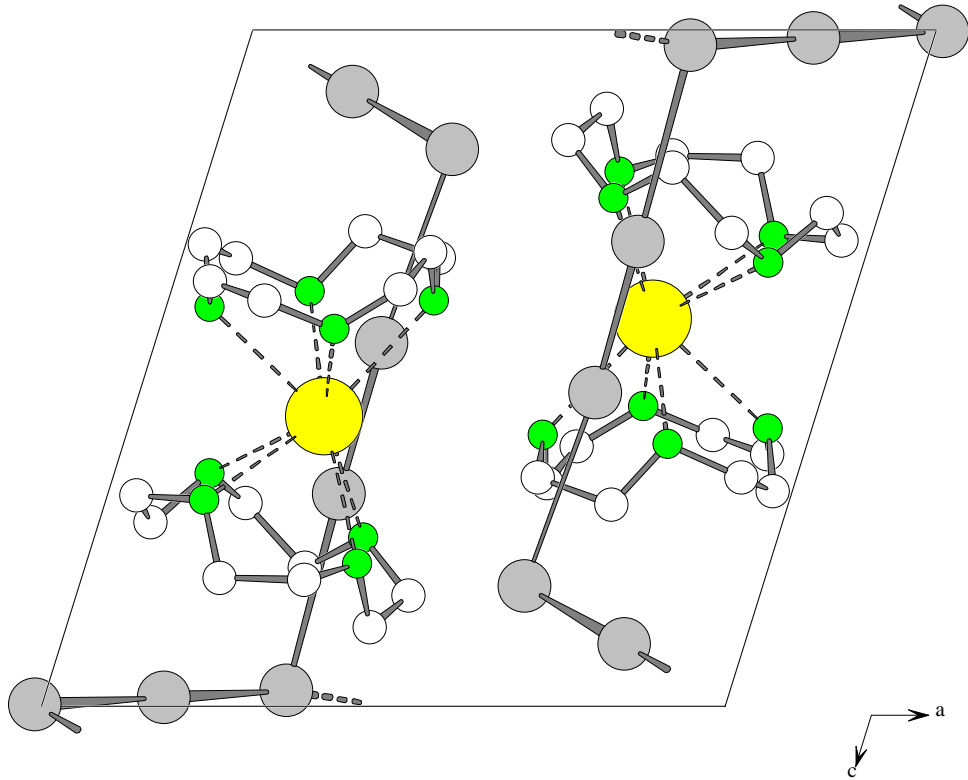


Abb. 6 :  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 1\ 0]$

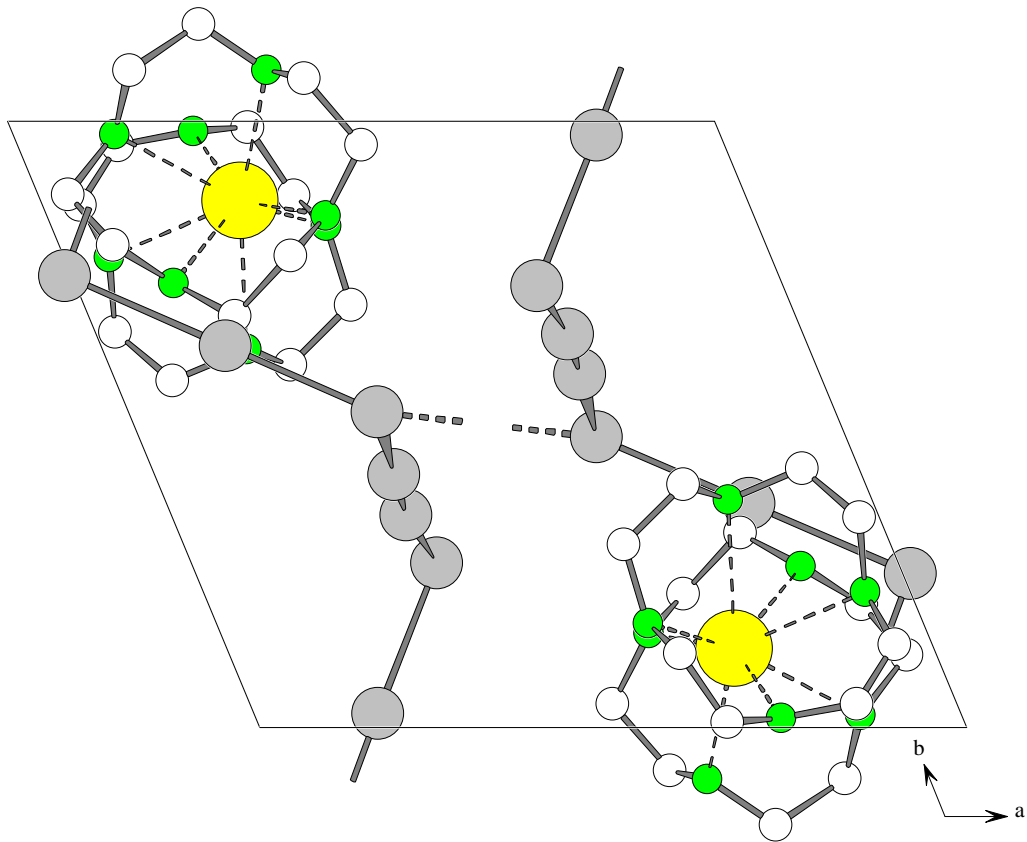


Abb. 7 :  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$

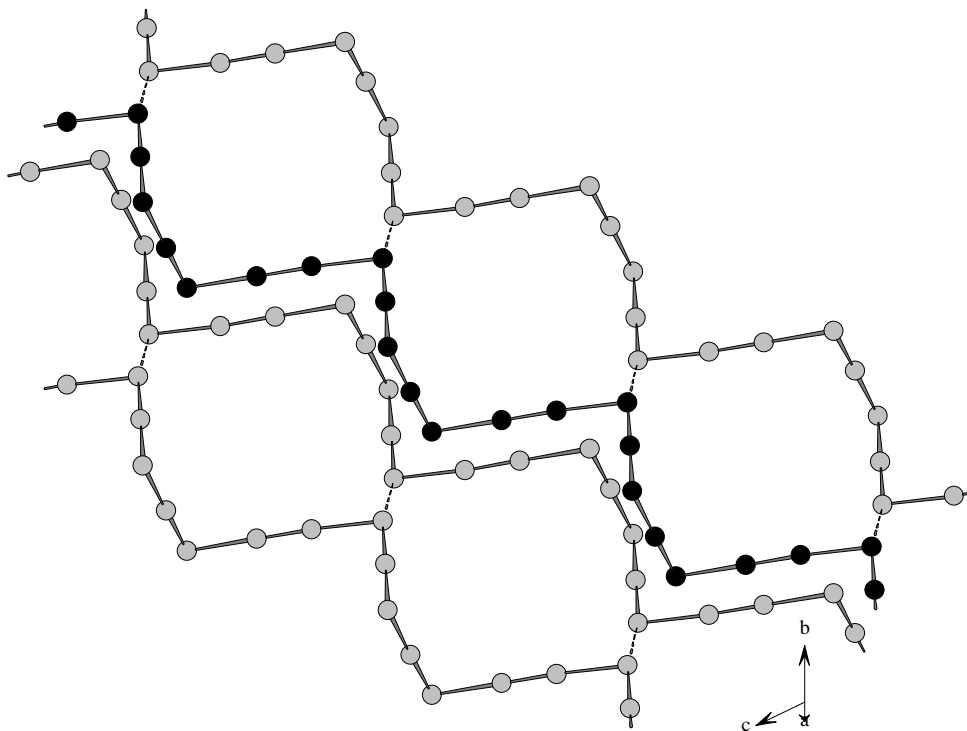


Abb. 8 :  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Anionische Doppelkette

### 3.3. Phasenumwandlungen

In der Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  konnten durch angewendeten Methoden DTA, DSC/TG und Pulverdiffraktometrie keine Phasenumwandlungen beobachtet werden. Die schwarzen undurchsichtigen Kristalle waren für optische Untersuchungen mit der Polarisationsmikroskopie nicht geeignet.

## D. Rubidiumverbindungen

### 1. Rubidium-bis(12-Krone-4)triiodid

#### 1.1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Zur Darstellung des  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]_3\text{I}_3$  werden 0,13 g (0,63 mmol) Rubidiumiodid und 0,16 g (0,63 mmol) Iod in 10 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 5 ml EtOH zugesetzt. Das Becherglas wird anschließend mit Parafilm verschlossen und zwei Tage stehengelassen. Es bilden sich rotbraune Kristalle, die bei 140 °C schmelzen. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analyseergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

##### 1.1.1. Qualitative Analysen

Iod kann nach dem Lösen dieser Verbindung in Ethanol mit Silberionen gefällt werden. Rubidium wird durch eine violettrosa Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen. Im Handspektroskop zeigten sich die Linien bei 780 nm (rot) und 421,5 nm (violett).

##### 1.1.2. Quantitative Analysen

Die Bestimmung von C- und H- und Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

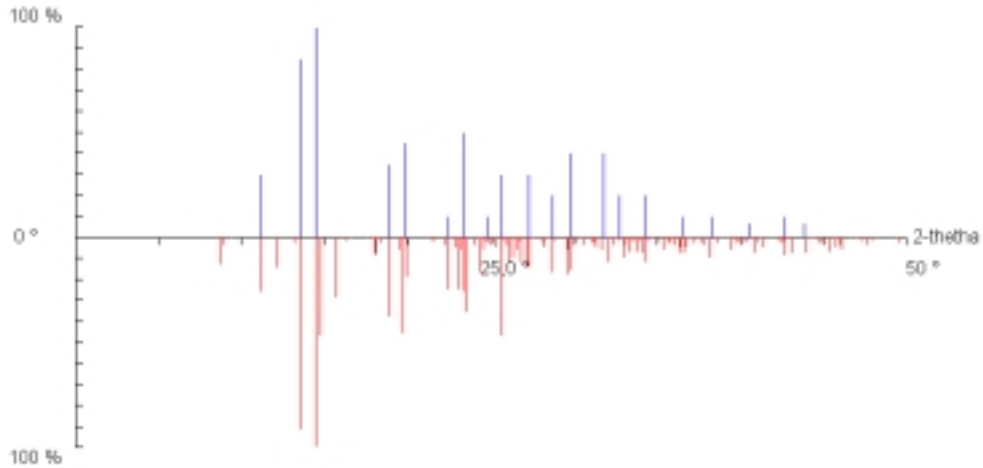
**Tab. 1** :  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]_3\text{I}_3$ . Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
gemessener Wert	23,40(2)	3,98(2)
berechneter Wert	23,476(5)	3,9401(7)



## 1.2. Röntgenographische Untersuchungen

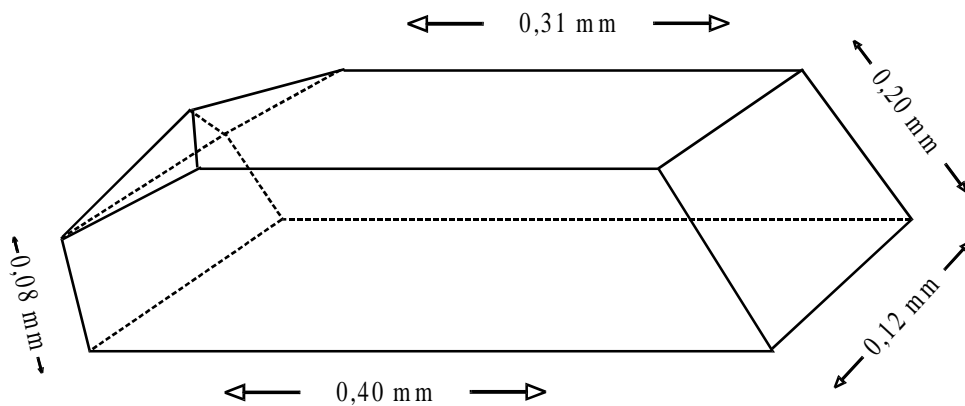
### 1.2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme



**Abb. 1 :**  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Vergleich des experimentellen (oben) und des berechneten Pulverdiagramms (unten)

### 1.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS durchgeführt werden.



**Abb. 2 :**  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Skizze des Meßkristalls

### 1.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach die C-, O- und Rb-Atome mit SHELXL-93 isotrop verfeinert. Nach anisotroper Verfeinerung dieses Strukturmodells wurden die Wasserstofflagen mit den Standardwerten der Bindungsabstände und -winkel rechnerisch bestimmt. Außerdem erfolgte eine Korrektur der sekundären Extinktionseffekte und eine Optimierung des Gewichtsschemas. Die Fouriersynthese bestätigt das verfeinerte Strukturmodell. Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 2 :** [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Daten zur Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Rubidium-bis(12-Krone-4)triiodid
Abgekürzte Formel	[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>3</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> RbI <sub>3</sub>
Molmasse (M <sub>r</sub> )	818,602(2) g/mol
Berechnete Dichte	1,9762(2) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallgröße	0,43 x 0,20 x 0,08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	a = 10,694(2) Å b = 11,598(2) Å c = 12,718(2) Å α = 71,00(2)° β = 86,97(2)° γ = 67,710(10)°
Zellvolumen V	1,3755(4) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	2

Morphologische Beschreibung des Kristalls	rotbraunes schiefes Stäbchen
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	293 K
Zählerabstand	75,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 280°
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	2 / 3
Phi-Bewegung	Rotation
Kollimatorgröße	0,8 mm
Meßzeit	17 h
Zerfallskorrektur	DECAY
Absorptionskoeffizient $\mu$	5,199 mm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	numerisch mit DIFABS
Transmission T <sub>min/max</sub>	70,9 % / 99,9 %
Meßbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max}$	2,01° / 25,14°

h,k,l <sub>min/max</sub>	-12,-12, 0 / 12,13,15
Anzahl der gemessenen Reflexe	4542
Unabhängige Reflexe	4542
R <sub>int</sub>	0,0437
Beobachtete Reflexe mit  F  > 4 σ ( F )	2628
Anzahl der Parameter	258
Wichtung a / b	0,0698 / 0
Extinktionskoeffizient x	0
R <sub>1</sub> obs / alle	0,0474 / 0,0812
WR <sub>2</sub> obs / alle	0,126 / 0,0920
S <sub>2</sub> obs / alle	1,143 / 0,933
Parameterverschiebung  Δ  / σ	< 0,0005
Restelektronendichte Δρ <sub>min/max</sub>	-1,054 / 0,984 e/Å <sup>3</sup>

Für das Gewichtsschema und die sekundäre Extinktion gelten folgende Beziehungen :

$$w^{-1} = \sigma^2 (F_0^2) + (aP)^2 + bP \text{ mit } P = (F_0^2 + 2 F_c^2) / 3$$

$$|F_c^*| = F_c k [(1 + 0,001 x |F_c|^2 \lambda^3) / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

**Tab. 3 : [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung).**

Atom	x	y	z	Ueq
I1	0	0	0	0,0711(2)
I2	-0,25024(8)	0,11496(8)	-0,14418(6)	0,1064(3)
I3	0,5	0	0,5	0,0854(3)
I4	0,27583(10)	0,18666(10)	0,33269(8)	0,1367(4)
Rb	0,84345(10)	0,43683(8)	0,26281(8)	0,0869(3)
O101	0,6167(7)	0,4165(6)	0,3987(5)	0,0835(17)
C102	0,4921(13)	0,4837(17)	0,3271(15)	0,147(6)
H12A	0,4197	0,4711	0,3729	0,23(2)
H12B	0,4738	0,5774	0,3019	0,23(2)
C103	0,4819(13)	0,4497(17)	0,2330(13)	0,143(6)
H13A	0,4763	0,3635	0,2571	0,23(2)
H13B	0,3984	0,5128	0,1885	0,23(2)
O104	0,5860(7)	0,4465(7)	0,1684(6)	0,099(2)
C105	0,6166(18)	0,3570(15)	0,1040(13)	0,158(7)
H15A	0,5320	0,3541	0,0834	0,23(2)
H15B	0,6524	0,3946	0,0355	0,23(2)
C106	0,7072(15)	0,2279(18)	0,1549(15)	0,152(6)
H16A	0,6633	0,1828	0,2133	0,23(2)
H16B	0,7286	0,1828	0,1001	0,23(2)
O107	0,8250(7)	0,2183(7)	0,2002(6)	0,0923(18)
C108	0,8980(15)	0,0940(11)	0,2868(12)	0,134(5)
H18A	0,8922	0,0232	0,2652	0,23(2)
H18B	0,9928	0,0813	0,2905	0,23(2)
C109	0,8530(16)	0,0826(11)	0,3928(12)	0,135(5)
H19A	0,9108	-0,0016	0,4451	0,23(2)
H19B	0,7616	0,0845	0,3924	0,23(2)
O110	0,8543(6)	0,1862(6)	0,4281(5)	0,0846(17)
C111	0,7620(13)	0,2095(15)	0,5123(9)	0,130(5)
H11A	0,7586	0,1256	0,5577	0,23(2)
H11B	0,7997	0,2404	0,5603	0,23(2)
C112	0,6270(17)	0,3007(13)	0,4756(12)	0,151(6)
H11C	0,5806	0,2602	0,4444	0,23(2)
H11D	0,5806	0,3183	0,5397	0,23(2)
O201	0,6623(7)	0,7198(7)	0,2024(7)	0,103(2)
C202	0,6479(14)	0,8032(14)	0,0953(13)	0,134(5)
H22A	0,6990	0,8583	0,0896	0,32(3)
H22B	0,5532	0,8602	0,0739	0,32(3)
C203	0,6969(19)	0,7263(17)	0,0228(11)	0,141(5)
H23A	0,6884	0,7863	-0,0527	0,32(3)
H23B	0,6384	0,6793	0,0243	0,32(3)
O204	0,8356(10)	0,6312(8)	0,0478(6)	0,115(2)
C205	0,9339(19)	0,6835(17)	0,0207(12)	0,145(5)

H25A	0,8948	0,7759	0,0149	0,32(3)
H25B	0,9636	0,6788	-0,0518	0,32(3)
C206	1,0516(16)	0,6148(17)	0,1027(16)	0,173(7)
H26A	1,1129	0,5420	0,0804	0,32(3)
H26B	1,0969	0,6755	0,0934	0,32(3)
O207	1,0420(11)	0,5634(12)	0,2169(12)	0,165(4)
C208	1,055(2)	0,620(3)	0,287(2)	0,258(15)
H28A	1,0577	0,7038	0,2410	0,32(3)
H28B	1,1453	0,5668	0,3242	0,32(3)
C209	0,9734(19)	0,6464(17)	0,3691(13)	0,152(6)
H29A	1,0277	0,6002	0,4399	0,32(3)
H29B	0,9423	0,7402	0,3572	0,32(3)
O210	0,8630(10)	0,6137(10)	0,3777(7)	0,125(3)
C211	0,738(2)	0,720(3)	0,363(2)	0,292(18)
H21A	0,6825	0,6853	0,4175	0,32(3)
H21B	0,7559	0,7826	0,3884	0,32(3)
C212	0,6594(18)	0,7886(16)	0,2760(16)	0,163(6)
H21C	0,6836	0,8634	0,2372	0,32(3)
H21D	0,5674	0,8229	0,2971	0,32(3)

**Tab. 4 : [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	0,0851(5)	0,0584(4)	0,0679(5)	-0,0175(4)	0,0096(4)	-0,0287(4)
I2	0,0986(5)	0,1054(5)	0,0989(5)	-0,0110(4)	-0,0163(4)	-0,0376(4)
I3	0,1039(6)	0,0843(5)	0,1046(6)	-0,0519(5)	0,0441(5)	-0,0622(5)
I4	0,1453(8)	0,1362(7)	0,1313(7)	-0,0227(6)	0,0049(6)	-0,0741(6)
Rb	0,0958(7)	0,0723(5)	0,1012(7)	-0,0180(5)	0,0212(5)	-0,0521(5)
O101	0,089(4)	0,073(4)	0,098(4)	-0,031(3)	0,023(4)	-0,041(3)
C102	0,079(8)	0,187(14)	0,195(15)	-0,125(13)	0,024(10)	-0,024(9)
C103	0,089(9)	0,175(14)	0,133(11)	0,008(11)	-0,013(8)	-0,064(9)
O104	0,091(5)	0,086(4)	0,107(5)	-0,024(4)	-0,009(4)	-0,026(4)
C105	0,191(16)	0,120(10)	0,146(12)	-0,042(10)	-0,082(12)	-0,028(11)
C106	0,116(11)	0,200(17)	0,196(16)	-0,150(15)	0,023(11)	-0,051(11)
O107	0,097(5)	0,095(5)	0,095(4)	-0,041(4)	0,027(4)	-0,042(4)
C108	0,180(13)	0,072(7)	0,125(10)	-0,032(8)	0,063(10)	-0,028(7)
C109	0,169(13)	0,069(7)	0,133(11)	-0,009(8)	-0,045(10)	-0,023(8)
O110	0,083(4)	0,072(4)	0,094(4)	-0,014(3)	-0,001(3)	-0,034(3)
C111	0,103(9)	0,164(12)	0,077(7)	0,019(8)	0,004(7)	-0,050(9)
C112	0,190(15)	0,108(10)	0,135(11)	-0,039(9)	0,101(11)	-0,049(10)
O201	0,097(5)	0,093(5)	0,107(5)	-0,027(5)	0,018(4)	-0,029(4)
C202	0,114(10)	0,111(10)	0,132(11)	-0,003(10)	0,013(9)	-0,025(8)
C203	0,170(15)	0,144(13)	0,092(9)	0,004(9)	-0,036(10)	-0,074(12)
O204	0,161(8)	0,113(6)	0,094(5)	-0,038(5)	0,035(5)	-0,077(6)

C205	0,202(16)	0,175(14)	0,102(9)	-0,046(10)	0,052(10)	-0,125(14)
C206	0,138(13)	0,162(15)	0,176(16)	0,012(13)	0,037(13)	-0,070(11)
O207	0,159(9)	0,184(10)	0,185(11)	-0,063(9)	0,063(8)	-0,106(8)
C208	0,21(2)	0,44(4)	0,37(3)	-0,32(3)	0,18(2)	-0,25(3)
C209	0,163(14)	0,186(15)	0,134(12)	-0,039(11)	-0,005(11)	-0,107(13)
O210	0,125(7)	0,155(7)	0,112(6)	-0,058(6)	0,011(5)	-0,061(6)
C211	0,182(19)	0,38(4)	0,27(3)	-0,27(3)	-0,057(19)	0,09(2)
C212	0,156(15)	0,134(12)	0,173(16)	-0,086(13)	0,005(12)	0,002(10)

**Tab. 5 :** [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Bindungsabstände (Standardabweichung) [Å].

I1	-	I2	2,9191(10)	C105	-	C106	1,391(19)
I1	-	I2'	2,9192(10)	C106	-	O107	1,364(14)
I3	-	I4	2,9265(13)	O107	-	C108	1,451(14)
I3	-	I4'	2,9265(13)	C108	-	C109	1,389(17)
				C109	-	O110	1,417(14)
Rb	-	O204	2,904(8)	O110	-	C111	1,439(14)
Rb	-	O101	2,940(6)	C111	-	C112	1,419(18)
Rb	-	O110	2,945(6)	O201	-	C202	1,366(14)
Rb	-	O207	2,946(10)	O201	-	C212	1,407(17)
Rb	-	O210	2,949(9)	C202	-	C203	1,43(2)
Rb	-	O201	2,967(7)	C203	-	O204	1,449(18)
Rb	-	O107	2,968(7)	O204	-	C205	1,379(15)
Rb	-	O104	3,010(7)	C205	-	C206	1,46(2)
				C206	-	O207	1,394(18)
O101	-	C112	1,348(13)	O207	-	C208	1,30(2)
O101	-	C102	1,446(15)	C208	-	C209	1,36(2)
C102	-	C103	1,398(19)	C209	-	O210	1,360(15)
C103	-	O104	1,344(15)	O210	-	C211	1,41(2)
O104	-	C105	1,457(16)	C211	-	C212	1,26(2)

**Tab. 6 :** [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

I2	-	I1	-	I2'	180	O107	-	Rb	-	C102	81,5(3)
I4	-	I3	-	I4'	180	O104	-	Rb	-	C102	38,7(3)
						O204	-	Rb	-	C206	39,9(3)
O204	-	Rb	-	O101	128,4(2)	O101	-	Rb	-	C206	153,5(3)
O204	-	Rb	-	O110	159,5(2)	O110	-	Rb	-	C206	144,1(3)
O101	-	Rb	-	O110	57,57(17)	O207	-	Rb	-	C206	20,6(4)
O204	-	Rb	-	O207	58,6(3)	O210	-	Rb	-	C206	71,8(4)
O101	-	Rb	-	O207	142,8(3)	O201	-	Rb	-	C206	75,7(3)
O110	-	Rb	-	O207	131,4(3)	O107	-	Rb	-	C206	118,8(4)
O204	-	Rb	-	O210	90,4(2)	O104	-	Rb	-	C206	124,2(3)
O101	-	Rb	-	O210	86,7(2)						
O110	-	Rb	-	O210	109,9(2)	C112	-	O101	-	C102	114,2(11)
O207	-	Rb	-	O210	56,2(3)	C112	-	O101	-	Rb	120,6(7)

O204 - Rb - O201	57,0(2)	C102 - O101 - Rb	109,0(7)
O101 - Rb - O201	79,58(19)	C103 - C102 - O101	119,6(11)
O110 - Rb - O201	136,6(2)	C103 - C102 - Rb	86,3(8)
O207 - Rb - O201	78,8(3)	O101 - C102 - Rb	49,2(5)
O210 - Rb - O201	56,4(2)	O104 - C103 - C102	114,1(12)
O204 - Rb - O107	102,7(2)	C103 - O104 - C105	116,0(13)
O101 - Rb - O107	84,96(17)	C103 - O104 - Rb	119,0(8)
O110 - Rb - O107	56,92(19)	C105 - O104 - Rb	110,5(8)
O207 - Rb - O107	131,6(3)	C106 - C105 - O104	117,1(11)
O210 - Rb - O107	166,8(2)	O107 - C106 - C105	114,0(13)
O201 - Rb - O107	131,5(2)	C106 - O107 - C108	115,2(11)
O204 - Rb - O104	84,5(2)	C106 - O107 - Rb	121,8(7)
O101 - Rb - O104	57,4(2)	C108 - O107 - Rb	109,0(7)
O110 - Rb - O104	85,00(18)	C109 - C108 - O107	115,6(10)
O207 - Rb - O104	142,8(3)	C108 - C109 - O110	111,4(12)
O210 - Rb - O104	125,9(2)	C109 - O110 - C111	112,5(11)
O201 - Rb - O104	76,8(2)	C109 - O110 - Rb	120,3(7)
O107 - Rb - O104	56,4(2)	C111 - O110 - Rb	111,0(6)
O204 - Rb - C203	22,8(3)	C112 - C111 - O110	117,3(9)
O101 - Rb - C203	105,6(3)	O101 - C112 - C111	114,5(12)
O110 - Rb - C203	153,8(3)	C202 - O201 - C212	108,8(12)
O207 - Rb - C203	74,5(4)	C202 - O201 - Rb	120,6(8)
O210 - Rb - C203	87,0(3)	C212 - O201 - Rb	119,3(8)
O201 - Rb - C203	39,2(4)	O201 - C202 - C203	108,8(12)
O107 - Rb - C203	105,1(3)	C202 - C203 - O204	116,4(11)
O104 - Rb - C203	68,8(3)	C205 - O204 - C203	115,5(12)
O204 - Rb - C211	84,0(5)	C205 - O204 - Rb	122,6(9)
O101 - Rb - C211	75,3(5)	C203 - O204 - Rb	106,2(7)
O110 - Rb - C211	115,7(5)	O204 - C205 - C206	112,8(13)
O207 - Rb - C211	69,1(5)	O207 - C206 - C205	123,2(13)
O210 - Rb - C211	21,2(3)	C208 - O207 - C206	122,4(17)
O201 - Rb - C211	37,6(4)	C208 - O207 - Rb	116,9(10)
O107 - Rb - C211	158,7(4)	C206 - O207 - Rb	111,5(10)
O104 - Rb - C211	105,1(4)	O207 - C208 - C209	127,8(15)
O204 - Rb - C102	107,9(4)	O210 - C209 - C208	116,5(14)
O101 - Rb - C102	21,9(3)	C209 - O210 - C211	115,1(17)
O110 - Rb - C102	73,6(3)	C209 - O210 - Rb	120,1(9)
O207 - Rb - C102	144,5(3)	C211 - O210 - Rb	109,5(10)
O210 - Rb - C102	94,4(3)	C212 - C211 - O210	128,9(17)
O201 - Rb - C102	67,5(3)	C211 - C212 - O201	114,1(15)



## 1.2.4. Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Kristallstruktur des Rubidium-bis(12-Krone-4)triiodids wird aus dem Kation  $\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2^+$  in allgemeiner Lage und zwei kristallographisch unabhängigen Anionen  $\text{I}_3^-$  aufgebaut (Abb. 3). Es liegen folglich zwei unterschiedliche Triiodid-Ionen vor. Beide sind symmetrisch und folgen der Punktsymmetrie  $i$ . Im Falle des Triiodid-Ions  $\text{I1-I2-I1}'$  liegt ein Abstand von  $d(\text{I1-I2}) = 2,9191 \text{ \AA}$  vor. Der eingeschlossene Winkel beträgt  $180^\circ$ . In der Triiodid-Gruppe  $\text{I3-I4-I3}'$  findet sich der Abstand  $d(\text{I3-I4}) = 2,9265 \text{ \AA}$  mit einem Winkel von  $\varphi(\text{I3-I4-I3}') = 180^\circ$ . Der Abstand im Triiodid  $\text{I3-I4-I3}'$  ist hierbei länger als der in der  $\text{I1-I2-I1}'$ -Einheit und deutet auf ein leicht aufgeweitetes Triiodid-Ion hin.

Die Kristallstruktur lässt sich in parallel zueinander angeordnete kationische und anionische Schichten zerlegen (Abb. 4). Diese wechseln sich entlang  $[0\ 1\ 0]$  ab (Abb. 6).

Innerhalb der anionischen Schicht entlang  $[1\ 0\ 0]$  (Abb. 5) und  $[0\ 0\ 1]$  (Abb. 7) stehen die Triiodid-Einheiten der einen Sorte jeweils parallel zueinander, aber schräg gegen die der anderen Sorte. Die anionische Teilstruktur besteht somit aus isolierten Triiodid-Einheiten  $\text{I1-I2-I1}'$ , die sich parallel zueinander und zu den Kationen in Schichten entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = 0$  und  $1$  sammeln (Abb. 7). In diesen Schichten sind die Anionen und die Kationen voneinander getrennt. Dazu schräg liegen die Triiodid-Gruppen  $\text{I3-I4-I3}'$  entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = 1/2$ , die annähernd isoliert sind. Interatomare Abstände beginnen bei  $d(\text{I4-Rb}) = 4,3780 \text{ \AA}$ . Die anionische Teilstruktur dieser Verbindung weist fast analoge Merkmale wie die der Verbindung  $[\text{i-PrMe}_2\text{PhN}]\text{I}_3$  (Loukili, 1998) auf. In dieser sammeln sich die Kationen und die zwei kristallographisch unabhängigen Triiodid-Einheiten ebenfalls in parallel zueinander angeordneten Schichten entlang  $[0\ 1\ 0]$ . Die symmetrischen Triiodid-Ionen weisen auch eine Punktsymmetrie auf. Innerhalb der anionischen Schichten ( $y = 0, 1/2$ ) stehen die Triiodid-Einheiten einer Sorte ebenfalls parallel zueinander, aber schräg gegen die der anderen Sorte (Loukili, 1998).

Die kationische Teilstruktur besteht aus den verzerrten Kationen  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ , die sich in parallel zueinander, aber versetzt stehenden Schichten entlang  $[0\ 1\ 0]$  um  $y = 0$  und  $1$  sammeln (Abb. 6). Die Abstände und Winkel der kationischen Struktur in der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  sind mit den Literaturdaten vergleichbar (Rogers et al., 1988; Hay et al., 1995). Die Abstände  $\text{Rb-O}$  liegen zwischen  $2,90$  und  $3,01 \text{ \AA}$ . Für die  $\text{C-C}$ -Bindungen werden Abstände von  $1,26$  bis  $1,46 \text{ \AA}$  beobachtet, während die Abstände in  $\text{C-O}$ -Bindungen von  $1,34$  bis  $1,46 \text{ \AA}$  liegen. In der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  nehmen die Kronenether-Moleküle eine verzerrte  $\text{C}_4$ -Konformation an, in der sich die Sauerstoffatome auf der dem Kation zugewandten Seite der Ringebene befinden. Die  $\text{C-O-C-C}_g$  Winkel liegen zwischen  $74$  und  $120^\circ$ , während die  $\text{C-O-C-C}_a$ -Gruppen Winkel von  $132$  bis  $165^\circ$  aufweisen. Somit bildet das Rubidium einen verzerrten achtfach koordinierten Sandwich-Komplex mit zwei Kronenethern der  $\text{D}_4$ -Symmetrie. Die Verzerrung der Sandwich-Struktur in der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  ist aufgrund der Winkel- und Abstand-betrachtungen stärker, als die in den bisher beschriebenen Natrium- und Kalium-12-Krone-4-Komplexen.

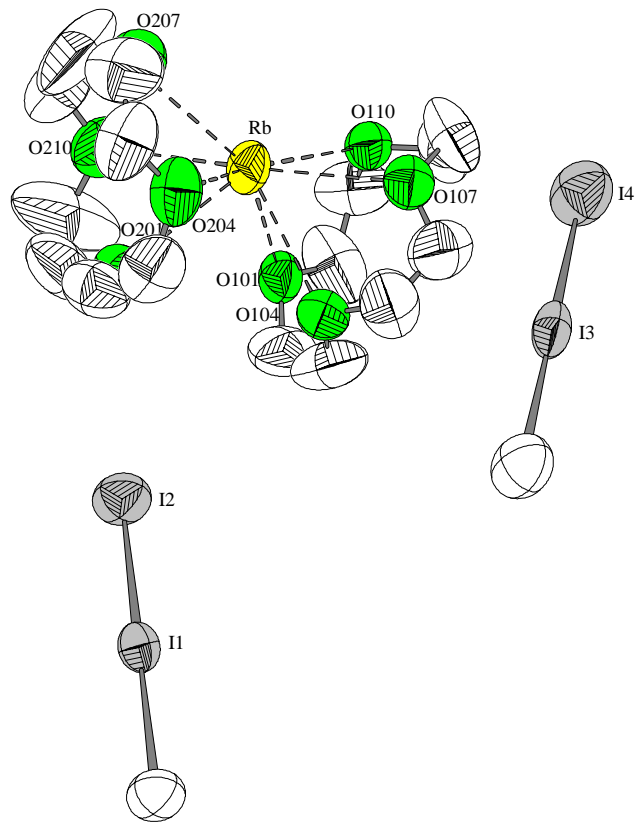


Abb. 3 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit)

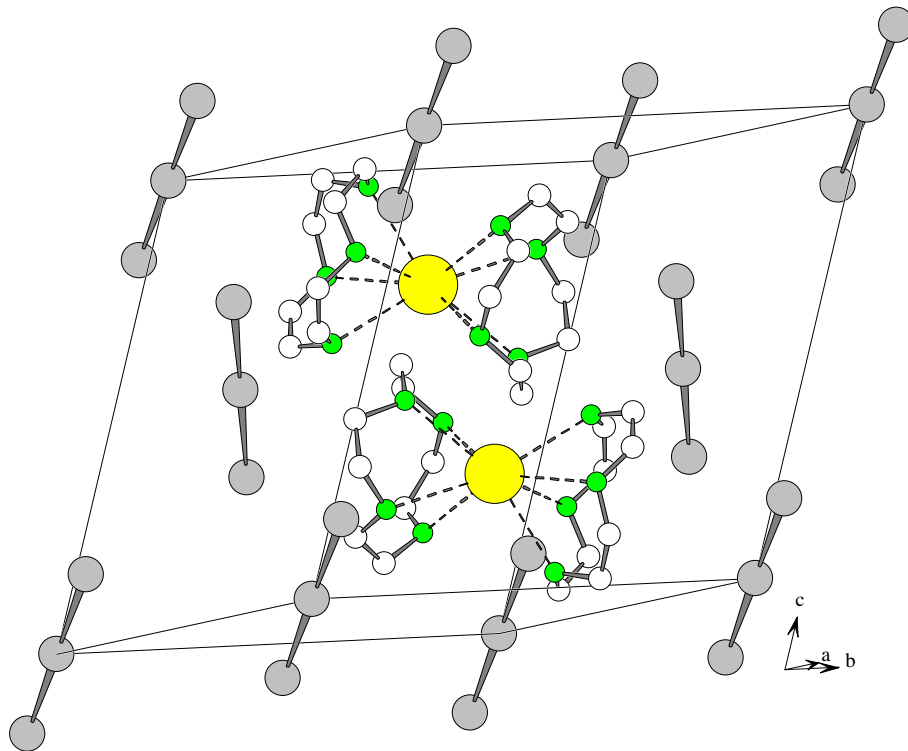


Abb. 4 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Kristallstruktur

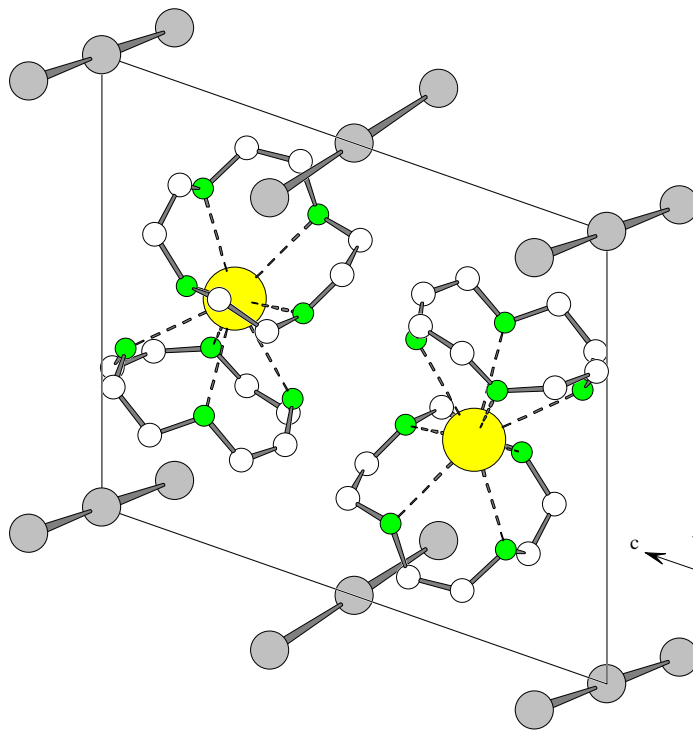


Abb. 5 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$

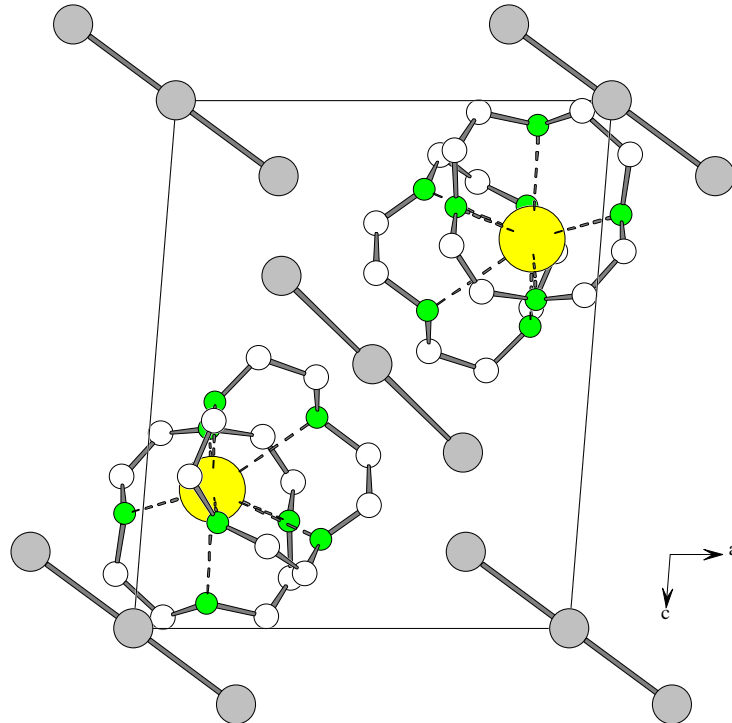


Abb. 6 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 1\ 0]$

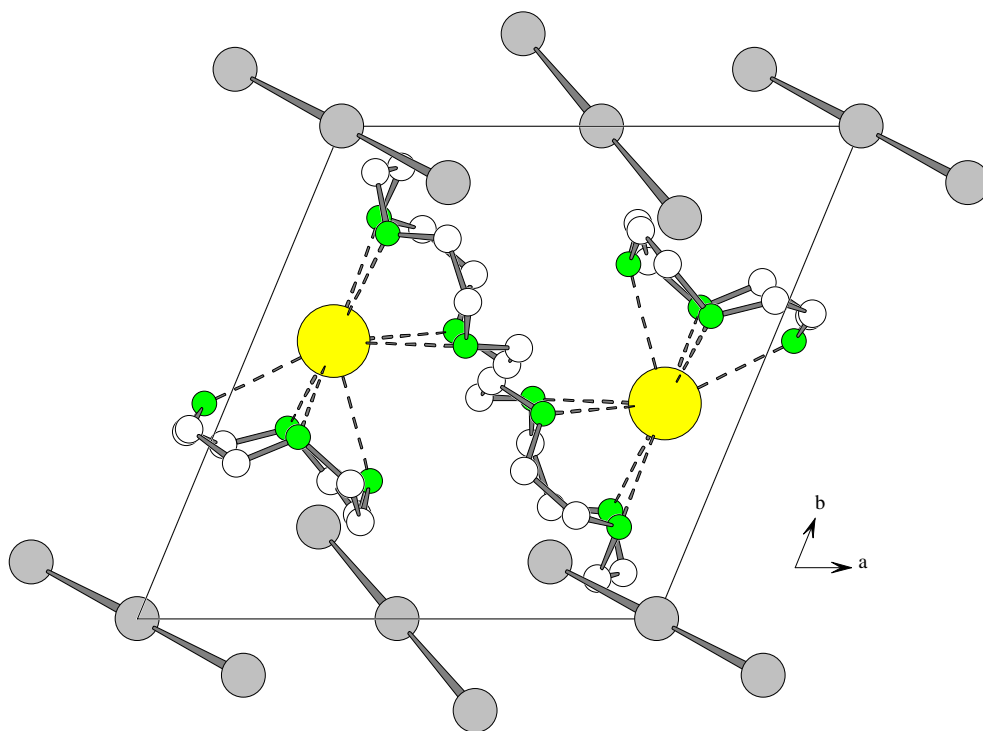


Abb. 7 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$

### 1.3. Phasenumwandlungen

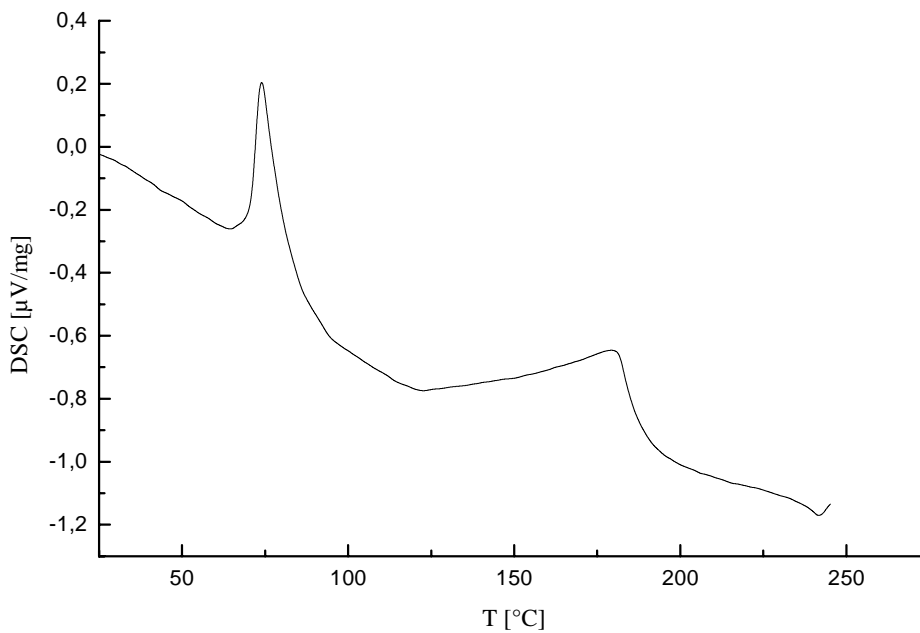
Die unterschiedlichen Methoden ergaben folgende Ergebnisse :

Tab. 7 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Phasenumwandlungen

Verbindung	DTA/ DSC [°C]	Pulver- diffrakto- metrie [°C]	Polarisations- mikroskopie [°C]	Phasenum- wandlung [°C]	Art
$[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$	62	-	62	62	Reversibel

#### 1.3.1. DSC/TG

Die DSC/TG Messungen der Verbindung deuten auf eine Phasenumwandlung bei 62 °C hin (Abb. 8). Die untersuchte Probe zersetzt sich bei 100 °C.



**Abb. 8 :**  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . DSC der Phasenumwandlung bei 62 °C

Die Phasenumwandlung bei 60 °C konnte durch DSC/TG nachgewiesen werden. Die Messungen am Pulverdiffraktometer lieferten keine eindeutigen Hinweise auf diese Phasenumwandlung.

### 1.3.2. Polarisationsmikroskopie

Durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen konnte der Phasenübergang bei 62 °C beobachtet und als reversibel erkannt werden. Hierbei ändern sich die Interferenzfarben des Kristalls unter gekreuztem polarisiertem Licht. Daneben ist auch eine statische Aufladung zu beobachten, die ein möglicher Hinweis auf Pyroelektrizität ist.

Die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen bis -120 °C ergeben keine Hinweise auf Phasenumwandlungen.

Insgesamt wurde anhand der verwendeten Methoden in der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  eine reversible Phasenumwandlung bei 62 °C nachgewiesen.

## 2. Rubidium-bis(12-Krone-4)pentaiodid

### 2.1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Zur Darstellung der Verbindung  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$  werden 0,13 g (0,63 mmol) Rubidiumiodid und 0,32 g (1,26 mmol) Iod in 10 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 10 ml MeOH zugesetzt. Das Becherglas wird anschließend mit Parafilm verschlossen und zwei Tage stehengelassen. Es bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die bei 75 °C schmelzen. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analysenergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

#### 2.1.1. Qualitative Analysen

Iod kann nach dem Lösen dieser Verbindung in Ethanol mit Silberionen als Silberiodid gefällt werden.

Rubidium kann durch eine violettrosa Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen werden. Im Handspektroskop zeigten sich die Linien bei 780 nm (rot) und 421,5 nm (violett).

#### 2.1.2. Quantitative Analysen

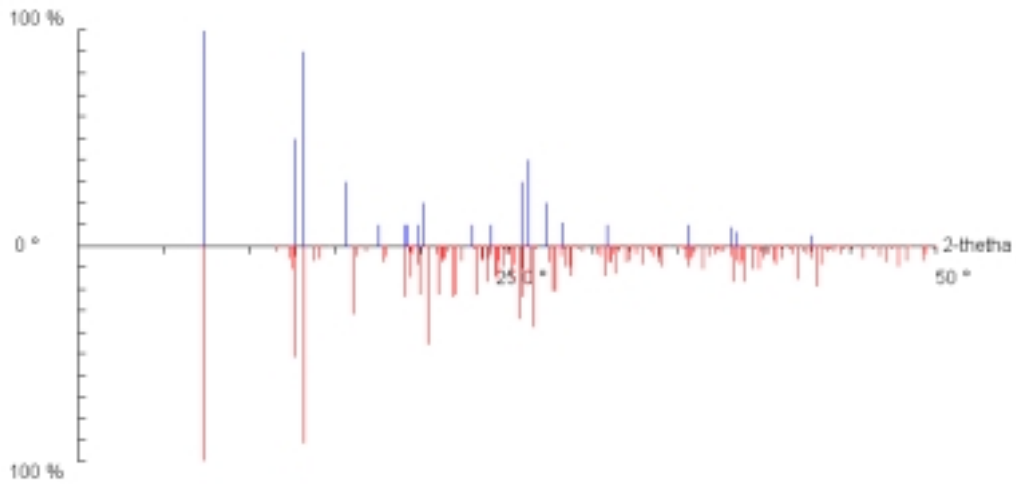
Die Bestimmung von C- und H- und Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

**Tab. 1** :  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
gemessener Wert	17,92(2)	3,11(2)
berechneter Wert	17,9199(34)	3,0076(5)

## 2.2. Röntgenographische Untersuchungen

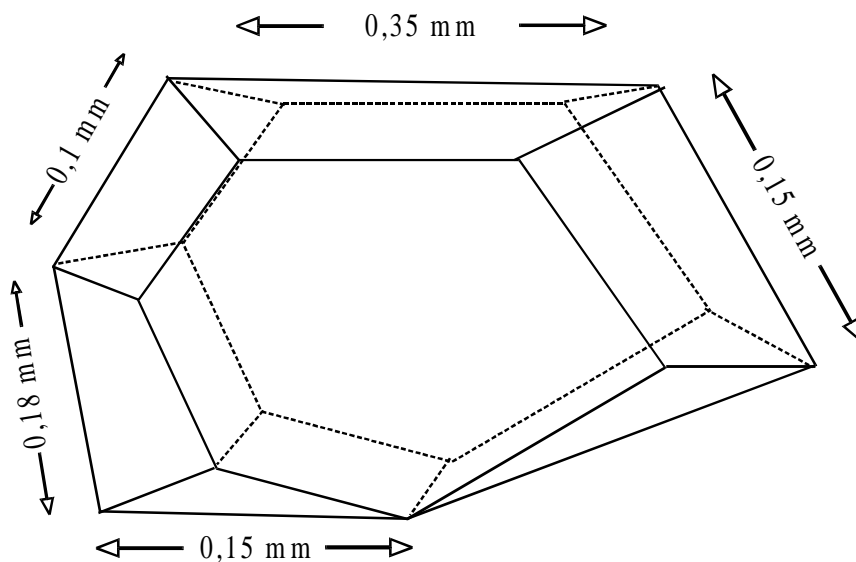
### 2.2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme



**Abb. 1 :**  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Vergleich des experimentellen (oben) und des berechneten Pulverdiagramms (unten)

### 2.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung von  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$  konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS vorgenommen werden.



**Abb. 2 :**  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Skizze des Meßkristalls

### 2.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach die C-, O- und Rb-Atome mit SHELXL-93 isotrop verfeinert. Nach anisotroper Verfeinerung dieses Strukturmodells wurden die Wasserstofflagen mit den Standardwerten der Bindungsabstände und -winkel rechnerisch bestimmt. Außerdem erfolgte eine Korrektur der sekundären Extinktionseffekte und eine Optimierung des Gewichtsschemas. Die Fouriersynthese bestätigt das verfeinerte Strukturmodell. Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 2 : [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub>.** Daten zur Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>
abgekürzte Formel	Rubidium-bis(12-Krone-4)pentaiodid
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> RbI <sub>5</sub>
Molmasse (M <sub>r</sub> )	1072,41(2) g/mol
berechnete Dichte	2,37(13) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallgröße	0,1 x 0,15 x 0,35 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Zellparameter	a = 8,9200(10) Å b = 24,069(2) Å c = 13,9950(10) Å β = 91,984(9)°
Zellvolumen V	3,0029(5) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	4



Morphologische Beschreibung des Kristalls	dunkelgrüner Polyeder
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	200(2) K
Zählerabstand	70,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 259,5 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	1,5 / 4
Phi-Bewegung	Oszillation
Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	24 h
Zerfallskorrektur	DECAY
Absorptionskoeffizient $\mu$	6,822 mm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	numerisch mit DIFABS
Transmission T <sub>min/max</sub>	83,2 % / 99,9 %
Meßbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max}$	2,23 ° / 26,06 °

h,k,l <sub>min/max</sub>	-10,0,0 / 10,29,17
Anzahl der gemessenen Reflexe	5533
unabhängige Reflexe	5533
R <sub>int</sub>	0,0376
beobachtete Reflexe mit  F  > 4 σ ( F )	4240
Anzahl der Parameter	272
Wichtung a / b	0,0023 / 0
Extinktionskoeffizient x	0
R <sub>1</sub> obs / alle	0,0387 / 0,0510
wR <sub>2</sub> obs / alle	0,0879 / 0,0947
S <sub>2</sub> obs / alle	0,989 / 0,927
Parameterverschiebung  Δ  / σ	< 0,0005
Restelektronendichte Δρ <sub>min/max</sub>	-1,184 / 1,720 e/Å <sup>3</sup>

Für das Gewichtsschema und die sekundäre Extinktion gelten folgende Beziehungen :

$$w^{-1} = \sigma^2 (F_0^2) + (aP)^2 + bP \text{ mit } P = (F_0^2 + 2 F_c^2) / 3$$

$$|F_c^*| = F_c k [(1 + 0,001 x |F_c|^2 \lambda^3) / \sin (2\theta)]^{-1/4}$$

**Tab. 3 : [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>5</sub>. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung).**

Atom	x	Y	z	Ueq
I1	0,17402(8)	0,15068(3)	0,40912(4)	0,06587(19)
I2	0,47533(7)	0,211614(19)	0,40664(3)	0,04764(15)
I3	0,74653(8)	0,27155(3)	0,40976(4)	0,06871(19)
I4	0,23862(6)	0,03709(2)	0,50542(3)	0,04257(13)
I5	0,28029(8)	-0,06803(2)	0,58667(4)	0,06323(18)
Rb	0,26368(8)	0,35612(3)	0,41006(4)	0,03549(16)
O101	0,4055(5)	0,33374(18)	0,2289(3)	0,0358(11)
C102	0,3172(8)	0,3175(3)	0,1459(4)	0,0416(17)
H10A	0,3773	0,2957	0,1032	0,059(4)
H10B	0,2805	0,3501	0,1116	0,059(4)
C103	0,1883(9)	0,2836(3)	0,1793(5)	0,0426(17)
H10C	0,1324	0,2693	0,1239	0,059(4)
H10D	0,2274	0,2520	0,2153	0,059(4)
O104	0,0881(6)	0,3138(2)	0,2376(3)	0,0393(11)
C105	-0,0141(8)	0,3476(3)	0,1853(5)	0,0428(18)
H10E	-0,0988	0,3257	0,1618	0,059(4)
H10F	0,0343	0,3639	0,1309	0,059(4)
C106	-0,0666(8)	0,3928(3)	0,2509(5)	0,0478(18)
H10G	-0,1372	0,4165	0,2158	0,059(4)
H10H	-0,1193	0,3760	0,3030	0,059(4)
O107	0,0513(5)	0,42585(18)	0,2892(3)	0,0348(10)
C108	0,1109(8)	0,4639(3)	0,2246(4)	0,0382(16)
H10I	0,0400	0,4938	0,2119	0,059(4)
H10J	0,1304	0,4455	0,1647	0,059(4)
C109	0,2534(8)	0,4866(3)	0,2679(4)	0,0341(15)
H10K	0,2913	0,5151	0,2260	0,059(4)
H10L	0,2321	0,5041	0,3284	0,059(4)
O110	0,3670(5)	0,44566(18)	0,2838(3)	0,0336(10)
C111	0,4466(8)	0,4328(3)	0,1986(4)	0,0395(16)
H11A	0,5258	0,4598	0,1897	0,059(4)
H11B	0,3786	0,4340	0,1430	0,059(4)
C112	0,5126(8)	0,3752(3)	0,2105(5)	0,0387(16)
H11C	0,5637	0,3655	0,1528	0,059(4)
H11D	0,5868	0,3759	0,2628	0,059(4)
O201	0,4481(8)	0,4070(3)	0,5707(4)	0,081(2)
C202	0,5095(9)	0,3592(4)	0,6291(5)	0,052(2)
H20A	0,5738	0,3734	0,6808	0,059(4)
H20B	0,5700	0,3358	0,5892	0,059(4)
C203	0,3769(13)	0,3225(4)	0,6730(5)	0,087(4)
H20C	0,4174	0,2923	0,7120	0,059(4)
H20D	0,3123	0,3451	0,7114	0,059(4)
O204	0,3051(10)	0,3037(3)	0,5976(4)	0,087(3)

C205	0,1589(10)	0,2787(3)	0,6262(5)	0,049(2)
H20E	0,1701	0,2617	0,6889	0,059(4)
H20F	0,1267	0,2504	0,5806	0,059(4)
C206	0,0422(12)	0,3265(4)	0,6278(7)	0,082(4)
H20G	-0,0540	0,3113	0,6445	0,059(4)
H20H	0,0727	0,3528	0,6773	0,059(4)
O207	0,0256(7)	0,3535(3)	0,5453(4)	0,0722(19)
C208	-0,0433(10)	0,4062(3)	0,5534(6)	0,060(2)
H20I	-0,1252	0,4036	0,5970	0,059(4)
H20J	-0,0850	0,4173	0,4913	0,059(4)
C209	0,0678(12)	0,4507(4)	0,5898(8)	0,087(4)
H20K	0,0161	0,4857	0,5987	0,059(4)
H20L	0,1136	0,4395	0,6507	0,059(4)
O210	0,1757(8)	0,4567(3)	0,5227(4)	0,0655(17)
C211	0,3017(10)	0,4841(3)	0,5630(6)	0,057(2)
H21A	0,2675	0,5156	0,5995	0,059(4)
H21B	0,3609	0,4984	0,5116	0,059(4)
C212	0,4015(13)	0,4489(5)	0,6272(7)	0,095(4)
H21C	0,4863	0,4703	0,6522	0,059(4)
H21D	0,3464	0,4345	0,6804	0,059(4)

**Tab. 4 : [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>5</sub>.** Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	0,0843(5)	0,0558(4)	0,0566(3)	0,0046(3)	-0,0110(3)	-0,0096(3)
I2	0,0790(4)	0,0339(3)	0,0300(2)	0,00307(18)	0,0015(2)	0,0113(2)
I3	0,0818(5)	0,0792(5)	0,0453(3)	0,0163(3)	0,0046(3)	-0,0117(3)
I4	0,0467(3)	0,0504(3)	0,0311(2)	-0,0124(2)	0,0083(2)	-0,0090(2)
I5	0,0893(5)	0,0529(4)	0,0469(3)	-0,0007(2)	-0,0056(3)	-0,0086(3)
Rb	0,0466(4)	0,0384(4)	0,0215(3)	0,0013(2)	0,0020(3)	0,0058(3)
O101	0,039(3)	0,039(3)	0,030(2)	0,0044(19)	0,004(2)	-0,001(2)
C102	0,050(5)	0,042(4)	0,032(3)	-0,003(3)	0,003(3)	0,006(3)
C103	0,050(5)	0,033(4)	0,045(4)	-0,009(3)	-0,007(4)	-0,003(3)
O104	0,041(3)	0,046(3)	0,031(2)	0,000(2)	-0,005(2)	-0,005(2)
C105	0,038(4)	0,060(5)	0,029(3)	0,004(3)	-0,014(3)	-0,008(4)
C106	0,031(4)	0,049(5)	0,063(5)	0,006(4)	0,001(4)	-0,005(3)
O107	0,037(3)	0,034(3)	0,034(2)	0,0062(19)	0,005(2)	-0,003(2)
C108	0,038(4)	0,042(4)	0,034(3)	0,000(3)	0,003(3)	0,007(3)
C109	0,040(4)	0,027(3)	0,036(3)	-0,003(3)	0,006(3)	0,005(3)
O110	0,038(3)	0,037(3)	0,026(2)	0,0030(18)	0,003(2)	0,000(2)
C111	0,039(4)	0,046(4)	0,034(3)	0,000(3)	0,009(3)	-0,003(3)
C112	0,034(4)	0,044(4)	0,038(3)	-0,003(3)	0,008(3)	0,005(3)
O201	0,077(5)	0,114(6)	0,052(3)	-0,020(4)	0,015(3)	-0,034(4)
C202	0,040(5)	0,082(6)	0,034(4)	0,016(4)	-0,003(3)	0,000(4)

C203	0,115(9)	0,120(9)	0,025(4)	0,004(5)	-0,006(5)	0,068(7)
O204	0,150(8)	0,075(5)	0,036(3)	0,002(3)	0,007(4)	0,053(5)
C205	0,065(6)	0,040(4)	0,044(4)	-0,006(3)	0,015(4)	-0,020(4)
C206	0,075(7)	0,087(8)	0,082(7)	0,042(6)	-0,024(6)	-0,052(6)
O207	0,069(5)	0,093(5)	0,055(3)	-0,012(3)	0,010(3)	-0,018(4)
C208	0,062(6)	0,049(5)	0,070(5)	-0,014(4)	0,004(5)	0,016(4)
C209	0,081(8)	0,074(7)	0,109(8)	0,055(6)	0,037(7)	0,029(6)
O210	0,066(4)	0,073(4)	0,057(3)	0,002(3)	0,005(3)	0,016(3)
C211	0,059(6)	0,052(5)	0,059(5)	-0,009(4)	-0,003(5)	-0,021(4)
C212	0,084(8)	0,122(10)	0,079(7)	-0,041(7)	-0,008(7)	-0,053(8)

**Tab. 5 :** [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub>. Bindungsabstände (Standardabweichung) [Å].

I1	-	I2	3,0630(9)	C102	-	C103	1,498(10)
I1	-	I4	3,0936(8)	C103	-	O104	1,429(8)
I2	-	I3	2,8156(9)	O104	-	C105	1,409(8)
I2	-	I5	4,0853(9)	C105	-	C106	1,510(10)
I4	-	I5	2,7934(8)	C106	-	O107	1,409(8)
I5	-	I2	4,0852(8)	O107	-	C108	1,404(8)
				C108	-	C109	1,493(9)
Rb	-	O207	2,894(6)	C109	-	O110	1,426(8)
Rb	-	O101	2,923(4)	O110	-	C111	1,443(7)
Rb	-	O204	2,925(5)	C111	-	C112	1,513(10)
Rb	-	O110	2,954(4)	O201	-	C212	1,356(12)
Rb	-	O201	3,000(6)	O201	-	C202	1,503(10)
Rb	-	O107	3,007(4)	C202	-	C203	1,615(13)
Rb	-	O210	3,007(6)	C203	-	O204	1,297(10)
Rb	-	O104	3,010(4)	O204	-	C205	1,502(11)
Rb	-	C208	3,655(9)	C205	-	C206	1,553(13)
Rb	-	C112	3,657(7)	C206	-	O207	1,328(9)
Rb	-	C205	3,700(7)	O207	-	C208	1,417(10)
Rb	-	C202	3,708(7)	C208	-	C209	1,535(14)
				C209	-	O210	1,376(11)
O101	-	C112	1,412(8)	O210	-	C211	1,405(9)
O101	-	C102	1,436(8)	C211	-	C212	1,503(14)

**Tab. 6 :** [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub>. Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

I2	-	I1	-	I4	106,13(2)	O101	-	Rb	-	C202	117,35(16)
I3	-	I2	-	I1	177,30(3)	O204	-	Rb	-	C202	38,2(2)
I3	-	I2	-	I5	88,60(2)	O110	-	Rb	-	C202	106,98(15)
I2	-	I3	-	Rb	56,128(19)	O201	-	Rb	-	C202	22,9(2)
I5	-	I4	-	I1	176,36(2)	O107	-	Rb	-	C202	142,83(16)
I4	-	I5	-	I2	147,02(2)	O210	-	Rb	-	C202	73,03(18)
						O104	-	Rb	-	C202	161,15(17)
O207	-	Rb	-	O101	155,91(15)	C208	-	Rb	-	C202	88,43(19)

O207 - Rb - O204	58,4(2)	C112 - Rb - C202	105,76(16)
O101 - Rb - O204	130,84(16)	C205 - Rb - C202	59,54(18)
O207 - Rb - O110	131,17(17)	C112 - O101 - C102	113,6(5)
O101 - Rb - O110	57,48(12)	C112 - O101 - Rb	110,1(3)
O204 - Rb - O110	145,02(19)	C102 - O101 - Rb	120,7(4)
O207 - Rb - O201	85,09(17)	O101 - C102 - C103	107,6(5)
O101 - Rb - O201	118,86(16)	O104 - C103 - C102	113,8(5)
O204 - Rb - O201	57,0(2)	O104 - C103 - Rb	50,4(3)
O110 - Rb - O201	88,64(15)	C102 - C103 - Rb	84,1(4)
O207 - Rb - O107	85,28(16)	C105 - O104 - C103	113,8(5)
O101 - Rb - O107	84,17(12)	C105 - O104 - Rb	122,0(4)
O204 - Rb - O107	143,43(17)	C103 - O104 - Rb	108,2(4)
O110 - Rb - O107	57,33(12)	O104 - C105 - C106	108,0(5)
O201 - Rb - O107	120,80(18)	O107 - C106 - C105	113,2(6)
O207 - Rb - O210	57,59(18)	O107 - C106 - Rb	49,0(3)
O101 - Rb - O210	137,04(15)	C105 - C106 - Rb	86,4(4)
O204 - Rb - O210	84,50(16)	C108 - O107 - C106	114,6(5)
O110 - Rb - O210	79,56(15)	C108 - O107 - Rb	118,7(4)
O201 - Rb - O210	54,91(19)	C106 - O107 - Rb	110,3(4)
O107 - Rb - O210	71,03(14)	O107 - C108 - C109	108,3(5)
O207 - Rb - O104	98,27(15)	O110 - C109 - C108	113,6(5)
O101 - Rb - O104	58,04(13)	O110 - C109 - Rb	47,7(3)
O204 - Rb - O104	128,29(19)	C108 - C109 - Rb	84,9(4)
O110 - Rb - O104	86,10(12)	C109 - O110 - C111	112,7(5)
O201 - Rb - O104	174,74(16)	C109 - O110 - Rb	111,3(4)
O107 - Rb - O104	55,80(12)	C111 - O110 - Rb	120,7(4)
O210 - Rb - O104	123,72(15)	O110 - C111 - C112	107,8(5)
O207 - Rb - C208	21,18(19)	O101 - C112 - C111	113,9(6)
O101 - Rb - C208	153,14(17)	O101 - C112 - Rb	48,6(3)
O204 - Rb - C208	73,96(19)	C111 - C112 - Rb	87,5(4)
O110 - Rb - C208	110,03(17)	C212 - O201 - C202	111,4(7)
O201 - Rb - C208	81,71(19)	C212 - O201 - Rb	124,7(6)
O107 - Rb - C208	69,81(16)	C202 - O201 - Rb	106,0(5)
O210 - Rb - C208	39,89(19)	O201 - C202 - C203	111,6(6)
O104 - Rb - C208	99,96(17)	O201 - C202 - Rb	51,1(3)
O207 - Rb - C112	168,82(18)	C203 - C202 - Rb	83,3(4)
O101 - Rb - C112	21,26(14)	O204 - C203 - C202	103,3(7)
O204 - Rb - C112	132,74(19)	C203 - O204 - C205	109,4(7)
O110 - Rb - C112	40,64(14)	C203 - O204 - Rb	128,5(7)
O201 - Rb - C112	100,92(16)	C205 - O204 - Rb	109,1(5)
O107 - Rb - C112	83,55(14)	O204 - C205 - C206	107,2(6)
O210 - Rb - C112	118,39(17)	O204 - C205 - Rb	48,3(3)
O104 - Rb - C112	75,10(14)	C206 - C205 - Rb	80,0(5)
C208 - Rb - C112	149,76(17)	O207 - C206 - C205	113,9(9)
O207 - Rb - C205	40,76(19)	C206 - O207 - C208	113,9(8)
O101 - Rb - C205	138,19(15)	C206 - O207 - Rb	121,1(6)
O204 - Rb - C205	22,6(2)	C208 - O207 - Rb	111,3(5)

O110 - Rb - C205	161,65(14)	O207 - C208 - C209	112,0(8)
O201 - Rb - C205	74,95(17)	O207 - C208 - Rb	47,6(4)
O107 - Rb - C205	124,66(17)	C209 - C208 - Rb	85,7(6)
O210 - Rb - C205	84,21(17)	O210 - C209 - C208	107,7(9)
O104 - Rb - C205	110,23(15)	C209 - O210 - C211	110,1(7)
C208 - Rb - C205	60,16(19)	C209 - O210 - Rb	118,4(6)
C112 - Rb - C205	149,88(17)	C211 - O210 - Rb	111,7(5)
O207 - Rb - C202	83,46(17)	O210 - C211 - C212	115,1(7)
		O201 - C212 - C211	104,9(8)

## 2.2.4. Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit der Besetzungszahl  $Z = 4$ . Alle Atome befinden sich auf allgemeiner Lage.

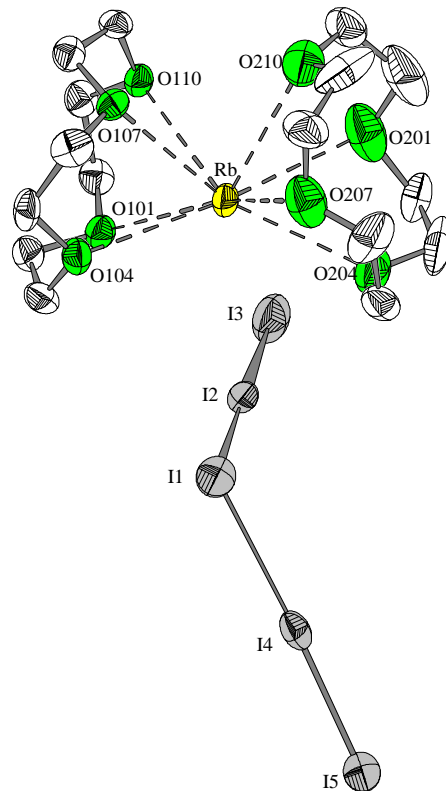
Die Kristallstruktur des Rubidium-bis(12-Krone-4)pentaiodids wird aus dem Kation  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]^+$  und dem isolierten, V-förmigen Pentaiodid-Anion  $\text{I}_5^-$  aufgebaut (Abb. 3). Dieses besteht aus einem Kopfatom I1, das mit zwei aufgeweiteten Iodmolekülen I2-I3 und I4-I5 ( $d(\text{I1-I2}) = 3,0630 \text{ \AA}$  und  $d(\text{I1-I4}) = 3,0936 \text{ \AA}$ ) über einen Winkel von  $\varphi(\text{I2-I1-I4}) = 106,13^\circ$  verknüpft ist. Die Iodmoleküle weisen Abstände von  $d(\text{I2-I3}) = 2,8156 \text{ \AA}$  und  $d(\text{I4-I5}) = 2,7934 \text{ \AA}$  auf. Folglich läßt sich diese Verbindung mit der Formel  $[\text{I} \cdot 2\text{I}_2]$  beschreiben.

Die Kristallstruktur läßt sich in fast parallel zueinander angeordnete anionische und kationische Schichten zerlegen, die längs  $[1\ 0\ 0]$  im Wechsel aufeinander folgen (Abb. 5). Das annähernd spiegelsymmetrische planare Anion steht fast senkrecht zur Längsachse des Kations. In diesen Schichten sind die Anionen und die Kationen voneinander getrennt. In der Teilprojektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = \frac{1}{2}$  sind diagonale Schichten von parallel zueinander stehenden Anionen und Kationen zu beobachten (Abb. 8).

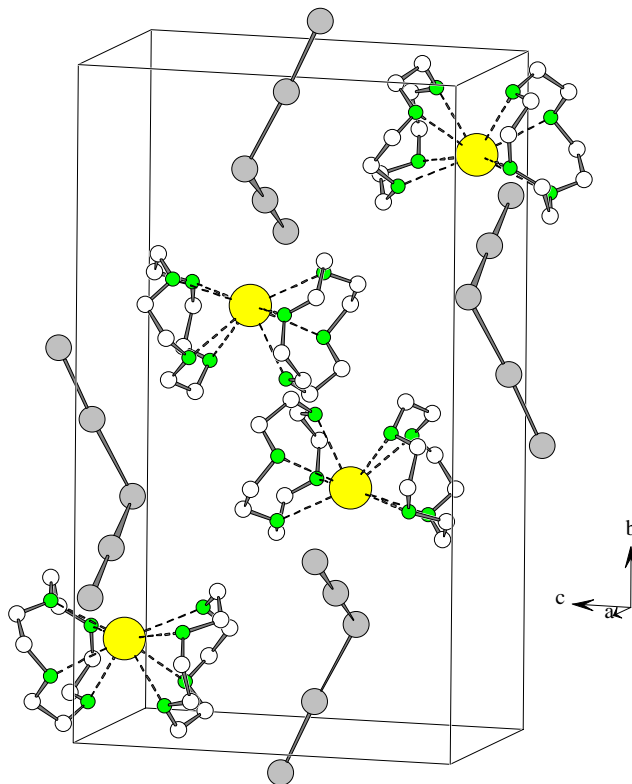
Die anionische Teilstruktur besteht aus isolierten Pentaiodid-Einheiten, die sich fast parallel zueinander in schwach gewellten Schichten entlang  $[1\ 0\ 0]$  um  $x = 0, \frac{1}{2}$  und 1 sammeln (Abb. 5). Diese Struktur ähnelt der Kristallstruktur von  $[\text{DMFc}]\text{I}_5$ , in der die ebenfalls isolierten V-förmigen Pentaiodid-Ionen parallel zu  $[1\ 0\ 0]$  liegen (Tebbe et al., 1998). Das Kopfatom I1 in der Verbindung  $\text{DMFcI}_5$  knüpft mit den aufgeweiteten Iodmolekül-Einheiten I2-I3 und I4-I5 ( $d(\text{I2-I3}) = 2,800 \text{ \AA}$ ) und  $d(\text{I4-I5}) = 2,801 \text{ \AA}$ ) Bindungsabstände von  $3,067 \text{ \AA}$  bei einem Bindungswinkel von  $102,06^\circ$ . Dieses planare Anion steht ebenfalls fast senkrecht zur Längsachse der Kationen mit Sandwich-Struktur.

Die kationische Teilstruktur besteht aus den verzerrten Kationen  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]^+$ , die sich in parallel zueinander, aber versetzt stehenden Schichten diagonal entlang  $[0\ 1\ 0]$  um  $y = 0$  und 1 sammeln (Abb. 6). Die Abstände und Winkel der kationischen Struktur in der Verbindung  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$  ähneln den Untersuchungsergebnissen von Rogers und Hay (Rogers et al., 1988; Hay et al., 1995). Die Abstände Rb-O variieren zwischen  $2,89$  und  $3,01 \text{ \AA}$ , während die C-O-Bindungsabstände im Bereich zwischen  $1,30$  und  $1,40 \text{ \AA}$  liegen. Dieselben Abstandsbereiche treten auch in der Verbindung  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Für die C-C-Bindungen werden Abstände von  $1,50$  bis  $1,62 \text{ \AA}$  beobachtet. Die C-O-Abstände sind somit deutlich länger als in der entsprechenden Triiodid-Verbindung  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  mit  $1,26$  bis  $1,46 \text{ \AA}$ . Die Kronenether-Moleküle nehmen auch in der Verbindung  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$  eine verzerrte  $\text{C}_4$ -Konformation ein, in der sich die Sauerstoffatome auf einer Seite der Ringebene befinden. Die C-O-C- $\text{C}_g$  Winkel liegen zwischen  $75$  und  $87^\circ$ , während die C-O-C- $\text{C}_a$ -Gruppen Winkel von  $156$  bis  $167^\circ$  aufweisen. Hierbei nehmen die C-O-C-C-Gruppen im Vergleich zu der entsprechenden Triiodid-Verbindung größere Abstandsbereiche ein. Insgesamt bildet das Rubidium einen stark verzerrten achtfach koordinierten Sandwich-

Komplex mit zwei Kronenethern der  $D_4$ -Symmetrie. Die Verzerrung der Sandwich-Struktur wird mit der Zunahme des Ionendurchmessers des Kations und der Anzahl an Iodatomen in der Verbindung größer.



**Abb. 3** :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit)



**Abb. 4** :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Kristallstruktur



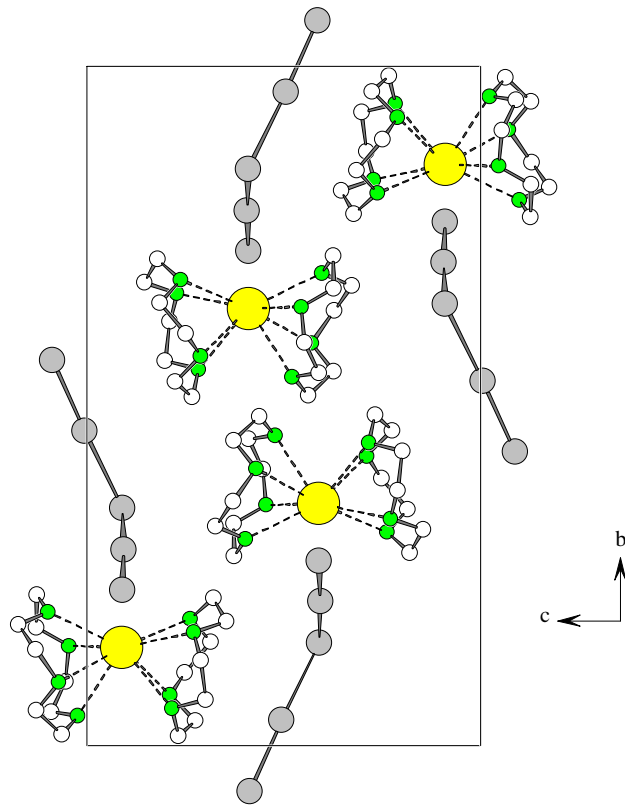


Abb. 5 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$

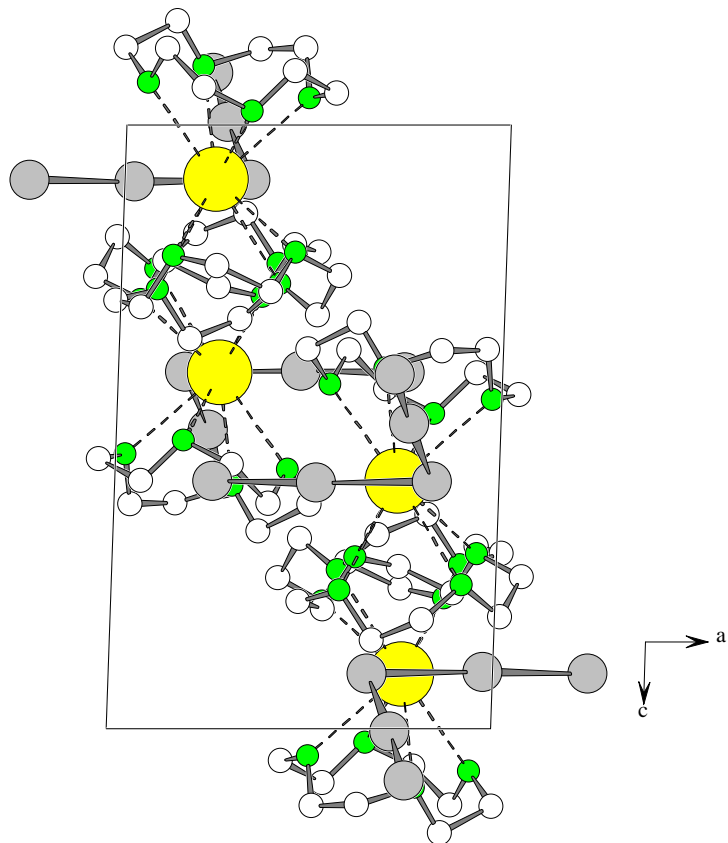


Abb. 6 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 1\ 0]$

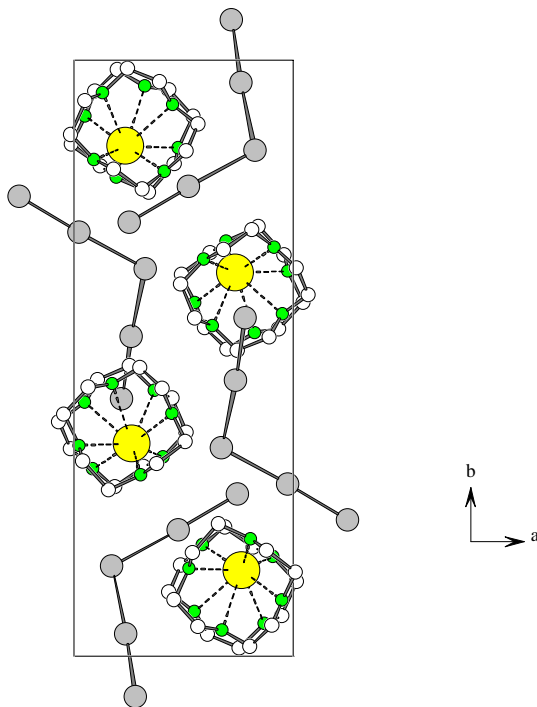


Abb. 7 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$

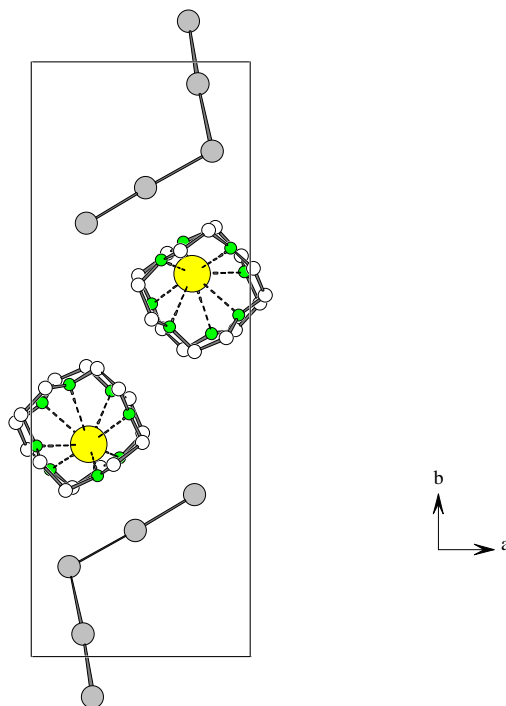


Abb. 8 :  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ . Teilprojektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = \frac{1}{2}$

### 2.3. Phasenumwandlungen

DTA-, DSC/TG- und Pulverdiffraktometer-Messungen der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$  lieferten keine Hinweise auf Phasenumwandlungen. Da die Kristalle undurchsichtig sind, konnten keine Untersuchungen am Polarisationsmikroskop vorgenommen werden. Insgesamt konnten keine Phasenumwandlungen in der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$  beobachtet werden.

## E. Cäsiumverbindungen

### 1. Cäsium-bis(12-Krone-4)triiodid

#### 1.1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Zur Darstellung der Verbindung  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  werden 0,16 g (0,63 mmol) Cäsiumiodid und 0,16 g (0,63 mmol) Iod in 10 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 5 ml EtOH zugesetzt. Das Becherglas wird anschließend mit Parafilm verschlossen und vier Tage stehengelassen. Es bilden sich rotbraune Kristalle, die bei 85 °C schmelzen. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analysenergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

##### 1.1.1. Qualitative Analysen

Iod kann nach dem Lösen dieser Verbindung in Ethanol mit Silberionen gefällt werden. Cäsium kann durch eine violettrosa Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen werden. Im Handspektroskop zeigte sich die Linie bei 458 nm (blau).

##### 1.1.2. Quantitative Analysen

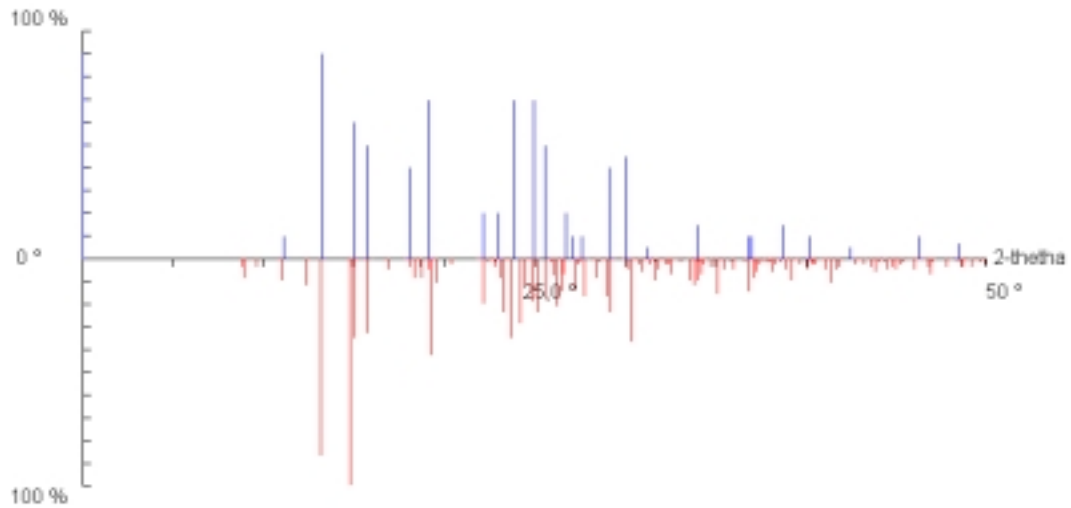
Die Bestimmung von C- und H- Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

**Tab. 1** :  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
gemessener Wert	22,29(2)	4,13(2)
berechneter Wert	22,190(6)	3,7243(9)

## 1.2. Röntgenographische Untersuchungen

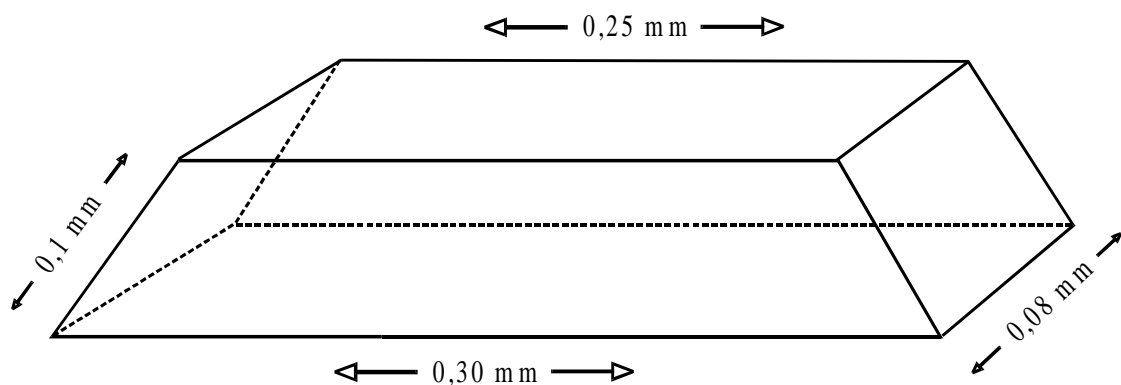
### 1.2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme



**Abb. 1 :**  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Vergleich des experimentellen (oben) und des berechneten Pulverdiagramms (unten)

### 1.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer KappaCCD durchgeführt werden.



**Abb. 2 :**  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Skizze des Meßkristalls

Die Reflexe werden im Programm COLLECT DATA gesucht und ihre Intensitäten auf der Bildplatte gesammelt.

Die gemessenen Reflexe werden mit dem Programm INDEX indiziert. Danach folgt eine Integration der Reflexintensität mit dem Programm INTEGRATE. Die Auswertung der Strukturdaten erfolgt mit dem Programm MAXUS.

Die Absorptionskorrektur konnte nicht durchgeführt werden. Die Raumgruppe entspricht  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Mit dem Programm EXTRACT wurden die Auslöschungsbedingungen bestimmt. Die Zellbesetzung  $Z = 2$  wird aus dem Verhältnis des molaren Volumens zu der Summe der Volumeninkremente  $\Sigma(v_{\text{ink}})$  berechnet.

### 1.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach die C-, O- und Cs-Atome mit SHELXL-97 isotrop verfeinert. Nach anisotroper Verfeinerung dieses Strukturmodells wurden die Wasserstofflagen mit den Standardwerten der Bindungsabstände und -winkel rechnerisch bestimmt. Außerdem erfolgte eine Korrektur der sekundären Extinktionseffekte und eine Optimierung des Gewichtsschemas. Die Fouriersynthese bestätigt das verfeinerte Strukturmodell. Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 2 :** [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>I<sub>3</sub>. Daten zur Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Cäsium-bis(12-Krone-4)triiodid
Abgekürzte Formel	[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> I <sub>3</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> CsI <sub>3</sub>
Molmasse (M <sub>r</sub> )	866,04(2) g/mol
Berechnete Dichte	2,1245(3) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallgröße	0,30 x 0,10 x 0,10 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)

Zellparameter	$a = 10,7930(5) \text{ \AA}$ $b = 11,5610(5) \text{ \AA}$ $c = 12,4880(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 73,050(10)^\circ$ $\beta = 88,870(10)^\circ$ $\gamma = 66,060(10)^\circ$
Zellvolumen V	1,35362(19) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	2
Morphologische Beschreibung des Kristalls	rotbraunes Stäbchen
Diffraktometer	KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,7093 Å
Meßtemperatur	200(2) K
Belichtungszeit	35s
Zählerabstand	35,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 240 °
Phi-Bewegung	Oszillation
Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	12 h
Absorptionskoeffizient $\mu$	4,822 mm <sup>-1</sup>

Meßbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max}$	3,03 ° / 26,44 °
h,k,l <sub>min/max</sub>	0,-12,-15 / 13,14,15
Anzahl der gemessenen Reflexe	4853
Unabhängige Reflexe	4853
R <sub>int</sub>	0,0548
Beobachtete Reflexe mit $ F  > 4 \sigma ( F )$	4166
Anzahl der Parameter	259
Wichtung a / b	0 / 19,57
Extinktionskoeffizient x	0,00076(11)
R <sub>1</sub> obs / alle	0,0569 / 0,0729
wR <sub>2</sub> obs / alle	0,1203 / 0,1113
S <sub>2</sub> obs / alle	1,295 / 1,295
Parameterverschiebung $ \Delta  / \sigma$	< 0,0005
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\min/\max}$	-1,151 / 1,409 e/Å <sup>3</sup>

Für das Gewichtsschema und die sekundäre Extinktion gelten folgende Beziehungen :

$$w^{-1} = \sigma^2 (F_0^2) + (aP)^2 + bP \text{ mit } P = (F_0^2 + 2 F_c^2) / 3$$

$$|F_c^*| = F_c k [(1 + 0,001 x |F_c|^2 \lambda^3) / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

**Tab. 3 : [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung).**

Atom	x	y	z	Ueq
I1	0,5	0	0,5	0,0450(3)
I2	0,23567(8)	0,11039(9)	0,36785(7)	0,0628(3)
I3	0	0	0	0,0445(3)
I4	-0,21920(10)	0,19986(11)	-0,17290(9)	0,0861(4)
Cs	0,36847(7)	0,42184(7)	-0,21745(7)	0,0542(2)
O101	0,1126(7)	0,4183(7)	-0,1014(7)	0,0479(18)
C102	0,1055(12)	0,2997(11)	-0,0331(10)	0,053(3)
H10A	0,0746	0,2601	-0,0795	0,056(8)
H10B	0,0412	0,3194	0,0215	0,056(8)
C103	0,2462(12)	0,2042(12)	0,0269(9)	0,051(3)
H10C	0,2751	0,2445	0,0737	0,056(8)
H10D	0,2419	0,1239	0,0759	0,056(8)
O104	0,3444(7)	0,1695(7)	-0,0486(6)	0,0481(18)
C105	0,3434(12)	0,0666(10)	-0,0890(10)	0,053(3)
H10E	0,2505	0,0764	-0,1005	0,056(8)
H10F	0,3958	-0,0198	-0,0345	0,056(8)
C106	0,4051(12)	0,0768(12)	-0,1986(11)	0,058(3)
H10G	0,4976	0,0672	-0,1857	0,056(8)
H10H	0,4096	0,0042	-0,2248	0,056(8)
O107	0,3301(8)	0,1997(7)	-0,2840(6)	0,0507(19)
C108	0,2053(12)	0,2116(13)	-0,3300(11)	0,059(3)
H10I	0,1537	0,1867	-0,2702	0,056(8)
H10J	0,2222	0,1536	-0,3763	0,056(8)
C109	0,1269(13)	0,3544(14)	-0,4002(10)	0,065(4)
H10K	0,1798	0,3772	-0,4598	0,056(8)
H10L	0,0424	0,3639	-0,4352	0,056(8)
O110	0,0959(8)	0,4447(8)	-0,3371(7)	0,053(2)
C111	-0,0165(11)	0,4556(13)	-0,2768(10)	0,056(3)
H11A	-0,0198	0,3694	-0,2487	0,056(8)
H11B	-0,0999	0,5172	-0,3260	0,056(8)
C112	-0,0058(12)	0,5038(12)	-0,1812(11)	0,059(3)
H11C	-0,0049	0,5909	-0,2109	0,056(8)
H11D	-0,0864	0,5144	-0,1422	0,056(8)
O201	0,3404(9)	0,6302(8)	-0,4486(7)	0,062(2)
C202	0,2008(14)	0,7235(15)	-0,4758(11)	0,069(4)
H20A	0,1447	0,6753	-0,4733	0,135(18)
H20B	0,1883	0,7817	-0,5523	0,135(18)
C203	0,1531(13)	0,8050(13)	-0,4009(13)	0,072(4)
H20C	0,2085	0,8536	-0,4021	0,135(18)
H20D	0,0593	0,8690	-0,4262	0,135(18)
O204	0,1623(8)	0,7217(8)	-0,2902(7)	0,060(2)
C205	0,1514(15)	0,7801(16)	-0,2027(15)	0,082(5)



H20E	0,1213	0,7311	-0,1386	0,135(18)
H20F	0,0814	0,8706	-0,2286	0,135(18)
C206	0,2737(19)	0,7831(17)	-0,1659(18)	0,105(6)
H20G	0,2581	0,8238	-0,1061	0,135(18)
H20H	0,3039	0,8348	-0,2278	0,135(18)
O207	0,3790(10)	0,6431(10)	-0,1238(7)	0,067(2)
C208	0,5071(15)	0,6452(14)	-0,1238(11)	0,071(4)
H20I	0,5714	0,5629	-0,0707	0,135(18)
H20J	0,5024	0,7177	-0,0973	0,135(18)
C209	0,5607(14)	0,6614(15)	-0,2362(13)	0,071(4)
H20K	0,5061	0,7500	-0,2864	0,135(18)
H20L	0,6538	0,6519	-0,2274	0,135(18)
O210	0,5576(10)	0,5685(9)	-0,2828(8)	0,071(3)
C211	0,5644(15)	0,6020(15)	-0,4024(12)	0,073(4)
H21A	0,6043	0,5199	-0,4216	0,135(18)
H21B	0,6260	0,6453	-0,4205	0,135(18)
C212	0,4338(14)	0,6890(14)	-0,4748(11)	0,068(4)
H21C	0,3965	0,7754	-0,4628	0,135(18)
H21D	0,4489	0,7018	-0,5534	0,135(18)

**Tab. 4 :** [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>].

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	0,0496(6)	0,0396(5)	0,0419(5)	-0,0068(4)	0,0047(4)	-0,0190(4)
I2	0,0538(5)	0,0666(5)	0,0584(5)	-0,0058(4)	-0,0059(4)	-0,0247(4)
I3	0,0418(5)	0,0413(5)	0,0574(6)	-0,0210(5)	0,0165(5)	-0,0209(4)
I4	0,0617(6)	0,0858(7)	0,0795(7)	0,0092(5)	-0,0040(5)	-0,0239(5)
Cs	0,0483(4)	0,0404(4)	0,0741(5)	-0,0085(3)	0,0081(4)	-0,0251(3)
O101	0,043(4)	0,045(4)	0,060(5)	-0,020(4)	0,004(4)	-0,018(3)
C102	0,061(7)	0,053(7)	0,046(6)	-0,013(6)	0,015(6)	-0,027(6)
C103	0,073(8)	0,061(7)	0,029(5)	-0,011(5)	0,006(5)	-0,039(6)
O104	0,045(4)	0,042(4)	0,057(5)	-0,012(4)	0,001(4)	-0,021(3)
C105	0,052(7)	0,035(5)	0,061(7)	-0,007(5)	0,001(6)	-0,014(5)
C106	0,045(6)	0,048(7)	0,072(8)	-0,014(6)	0,007(6)	-0,014(5)
O107	0,048(4)	0,049(4)	0,051(5)	-0,016(4)	0,003(4)	-0,016(4)
C108	0,057(7)	0,070(8)	0,059(8)	-0,034(7)	0,002(6)	-0,026(6)
C109	0,053(7)	0,083(9)	0,047(7)	-0,018(7)	-0,005(6)	-0,018(7)
O110	0,048(4)	0,049(4)	0,054(5)	-0,011(4)	0,010(4)	-0,016(4)
C111	0,038(6)	0,066(8)	0,052(7)	-0,016(6)	-0,006(5)	-0,011(5)
C112	0,045(6)	0,054(7)	0,072(8)	-0,014(6)	0,007(6)	-0,018(6)
O201	0,070(6)	0,059(5)	0,071(6)	-0,025(5)	0,020(5)	-0,038(5)
C202	0,070(9)	0,083(10)	0,049(7)	-0,003(7)	-0,009(7)	-0,039(8)
C203	0,051(7)	0,056(8)	0,084(10)	-0,006(8)	0,000(7)	-0,009(6)
O204	0,057(5)	0,055(5)	0,067(6)	-0,019(5)	0,009(4)	-0,021(4)

C205	0,065(9)	0,089(11)	0,119(13)	-0,066(11)	0,020(9)	-0,036(8)
C206	0,115(14)	0,083(12)	0,149(18)	-0,074(13)	0,040(13)	-0,047(11)
O207	0,075(6)	0,085(7)	0,053(5)	-0,030(5)	0,016(5)	-0,040(5)
C208	0,094(11)	0,075(9)	0,058(8)	-0,013(7)	-0,005(7)	-0,052(8)
C209	0,062(8)	0,082(10)	0,087(10)	-0,044(9)	0,013(8)	-0,036(8)
O210	0,079(6)	0,067(6)	0,075(6)	-0,021(5)	0,020(5)	-0,039(5)
C211	0,075(9)	0,079(9)	0,083(10)	-0,034(9)	0,037(8)	-0,044(8)
C212	0,068(8)	0,079(9)	0,057(8)	-0,004(7)	0,010(7)	-0,044(8)

**Tab. 5 :** [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Bindungsabstände (Standardabweichung) [Å].

I1	-	I2	2,9144(9)	C103	-	O104	1,417(13)
I1	-	I2'	2,9144(9)	O104	-	C105	1,425(13)
I3	-	I4	2,9076(11)	C105	-	C106	1,504(16)
I3	-	I4'	2,9077(11)	C106	-	O107	1,424(13)
I4	-	Cs	4,0862(13)	O107	-	C108	1,413(13)
				C108	-	C109	1,503(17)
Cs	-	O107	3,096(8)	C109	-	O110	1,417(15)
Cs	-	O201	3,101(8)	O110	-	C111	1,397(13)
Cs	-	O101	3,103(7)	C111	-	C112	1,481(17)
Cs	-	O210	3,106(9)	O201	-	C212	1,414(14)
Cs	-	O204	3,127(8)	O201	-	C202	1,427(16)
Cs	-	O207	3,147(9)	C202	-	C203	1,46(2)
Cs	-	O104	3,167(7)	C203	-	O204	1,414(15)
Cs	-	O110	3,204(8)	O204	-	C205	1,422(16)
Cs	-	C106	3,781(12)	C205	-	C206	1,42(2)
Cs	-	C202	3,794(13)	C206	-	O207	1,492(19)
Cs	-	C112	3,807(12)	O207	-	C208	1,393(15)
Cs	-	C211	3,837(13)	C208	-	C209	1,497(19)
				C209	-	O210	1,374(15)
O101	-	C102	1,420(12)	O210	-	C211	1,437(16)
O101	-	C112	1,433(13)	C211	-	C212	1,479(19)
C102	-	C103	1,513(16)				

**Tab. 6 :** [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

I2	-	I1	-	I2'	180	O210	-	Cs	-	C211	20,7(3)
I4	-	I3	-	I4'	180	O204	-	Cs	-	C211	76,1(3)
I3	-	I4	-	Cs	141,12(4)	O207	-	Cs	-	C211	69,7(3)
						O104	-	Cs	-	C211	153,5(3)
O107	-	Cs	-	O201	102,9(2)	O110	-	Cs	-	C211	116,5(3)
O107	-	Cs	-	O101	78,7(2)	C106	-	Cs	-	C211	124,8(3)
O201	-	Cs	-	O101	120,9(2)	C202	-	Cs	-	C211	56,7(3)
O107	-	Cs	-	O210	134,7(2)	C112	-	Cs	-	C211	135,3(3)
O201	-	Cs	-	O210	55,2(2)						
O101	-	Cs	-	O210	146,1(2)	C102	-	O101	-	C112	113,2(8)

O107 - Cs - O204	125,4(2)	C102 - O101 - Cs	123,1(6)
O201 - Cs - O204	54,5(2)	C112 - O101 - Cs	108,4(6)
O101 - Cs - O204	76,3(2)	O101 - C102 - C103	108,3(9)
O210 - Cs - O204	77,2(2)	O104 - C103 - C102	112,7(8)
O107 - Cs - O207	171,8(2)	C103 - O104 - C105	113,5(8)
O201 - Cs - O207	82,9(2)	C103 - O104 - Cs	112,3(6)
O101 - Cs - O207	93,4(2)	C105 - O104 - Cs	119,9(6)
O210 - Cs - O207	53,4(2)	O104 - C105 - C106	108,2(9)
O204 - Cs - O207	53,5(2)	O107 - C106 - C105	113,0(9)
O107 - Cs - O104	54,3(2)	O107 - C106 - Cs	51,2(5)
O201 - Cs - O104	156,3(2)	C105 - C106 - Cs	90,0(7)
O101 - Cs - O104	53,93(19)	C108 - O107 - C106	114,5(9)
O210 - Cs - O104	144,1(2)	C108 - O107 - Cs	124,6(6)
O204 - Cs - O104	130,0(2)	C106 - O107 - Cs	107,7(7)
O207 - Cs - O104	119,1(2)	O107 - C108 - C109	107,7(10)
O107 - Cs - O110	53,4(2)	O110 - C109 - C108	113,2(10)
O201 - Cs - O110	79,3(2)	C111 - O110 - C109	114,9(10)
O101 - Cs - O110	54,1(2)	C111 - O110 - Cs	119,3(6)
O210 - Cs - O110	134,3(2)	C109 - O110 - Cs	111,1(6)
O204 - Cs - O110	72,7(2)	O110 - C111 - C112	109,7(10)
O207 - Cs - O110	123,3(2)	O101 - C112 - C111	114,5(10)
O104 - Cs - O110	80,84(18)	O101 - C112 - Cs	50,7(5)
O107 - Cs - C106	21,0(2)	C111 - C112 - Cs	89,6(7)
O201 - Cs - C106	121,0(3)	C212 - O201 - C202	113,9(10)
O101 - Cs - C106	79,3(2)	C212 - O201 - Cs	122,0(7)
O210 - Cs - C106	133,7(3)	C202 - O201 - Cs	108,1(7)
O204 - Cs - C106	143,4(2)	O201 - C202 - C203	114,1(11)
O207 - Cs - C106	155,5(3)	O201 - C202 - Cs	51,0(5)
O104 - Cs - C106	38,7(2)	C203 - C202 - Cs	88,4(7)
O110 - Cs - C106	70,9(2)	O204 - C203 - C202	109,2(11)
O107 - Cs - C202	102,8(3)	C203 - O204 - C205	116,2(11)
O201 - Cs - C202	21,0(3)	C203 - O204 - Cs	120,1(7)
O101 - Cs - C202	100,1(3)	C205 - O204 - Cs	112,7(8)
O210 - Cs - C202	70,3(3)	O204 - C205 - C206	115,1(13)
O204 - Cs - C202	38,0(3)	O204 - C205 - Cs	47,7(6)
O207 - Cs - C202	80,6(3)	C206 - C205 - Cs	88,6(9)
O104 - Cs - C202	145,5(2)	C205 - C206 - O207	107,7(13)
O110 - Cs - C202	64,8(2)	C208 - O207 - C206	108,3(11)
C106 - Cs - C202	123,6(3)	C208 - O207 - Cs	112,8(8)
O107 - Cs - C112	78,2(2)	C206 - O207 - Cs	121,1(8)
O201 - Cs - C112	100,3(2)	O207 - C208 - C209	114,6(11)
O101 - Cs - C112	20,9(2)	O207 - C208 - Cs	48,0(6)
O210 - Cs - C112	139,0(3)	C209 - C208 - Cs	84,2(7)
O204 - Cs - C112	62,0(2)	O210 - C209 - C208	111,2(12)
O207 - Cs - C112	95,2(3)	C209 - O210 - C211	114,4(11)
O104 - Cs - C112	70,9(2)	C209 - O210 - Cs	123,9(8)
O110 - Cs - C112	38,0(2)	C211 - O210 - Cs	109,7(7)

C106	- Cs	- C112	86,2(3)	O210	- C211	- C212	116,4(11)
C202	- Cs	- C112	79,8(3)	O210	- C211	- Cs	49,7(6)
O107	- Cs	- C211	118,4(3)	C212	- C211	- Cs	86,7(7)
O201	- Cs	- C211	38,0(3)	O201	- C212	- C211	109,7(10)
O101	- Cs	- C211	152,4(3)				

#### 1.2.4. Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit der Besetzungszahl  $Z = 2$ .

Die Kristallstruktur des Cäsium-bis(12-Krone-4)triiodids wird aus dem Kation  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]^+$  und zwei kristallographisch unabhängigen Anionen  $\text{I}_3^-$  aufgebaut (Abb. 3). Es liegen folglich zwei unterschiedliche Triiodid-Ionen vor. Beide sind symmetrisch und folgen der Punktsymmetrie  $i$ . Im Falle der Triiodid-Einheit  $\text{I1-I2-I1}'$  liegt ein Abstand von  $d(\text{I1-I2}) = 2,9144 \text{ \AA}$  vor. Der eingeschlossene Winkel beträgt  $\varphi(\text{I1-I2-I1}') = 180^\circ$ . Im Triiodid-Ion  $\text{I3-I4-I3}'$  findet sich der Abstand  $d(\text{I3-I4}) = 2,9076 \text{ \AA}$  mit einem Winkel von  $\varphi(\text{I3-I4-I3}') = 180^\circ$ . Der Abstand in der Triiodid-Einheit  $\text{I1-I2-I1}'$  ist hierbei länger als in der  $\text{I3-I4-I3}'$ -Gruppe und deutet auf eine leicht aufgeweitete Triiodid-Ion hin. Die Auslenkungsparameter sämtlicher Atome erscheinen annähernd normal.

Die Kristallstruktur lässt sich in parallel zueinander angeordnete kationische und anionische Schichten zerlegen (Abb. 4). Diese wechseln sich entlang  $[0\ 1\ 0]$  ab (Abb. 6).

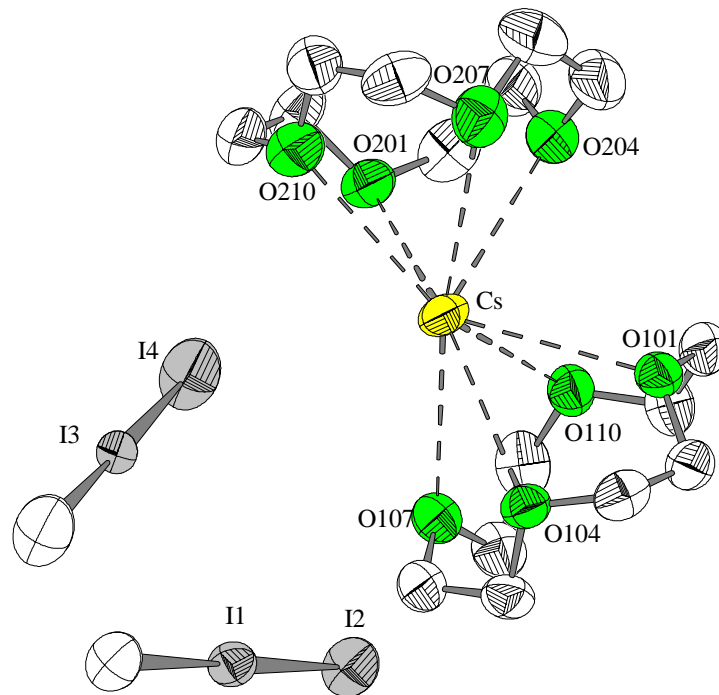
Innerhalb der anionischen Schicht entlang  $[1\ 0\ 0]$  (Abb. 5) und  $[0\ 0\ 1]$  (Abb. 7) stehen die Triiodid-Einheiten der einen Sorte jeweils parallel zueinander, aber schräg gegen die der anderen Sorte. Die anionische Teilstruktur besteht somit aus isolierten Triiodid-Einheiten  $\text{I1-I2-I1}'$ , die sich parallel zueinander und zu den Kationen in Schichten entlang  $[0\ 1\ 0]$  um  $y = 1, 0$  (Abb. 6) und entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = 0, 1$  (Abb. 7) sammeln. In diesen Schichten sind die Anionen und die Kationen voneinander getrennt. Dazu schräg liegen die Atome  $\text{I3-I4-I3}'$  entlang  $[0\ 1\ 0]$  um  $y = 1/2$  und  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = 1/2$ , die annähernd isolierte Triiodid-Einheiten aufweisen. Interatomare Abstände beginnen bei  $d(\text{I4-Cs}) = 4,0862 \text{ \AA}$ .

Die anionische Teilstruktur dieser Verbindung weist fast analoge Merkmale wie die der Verbindung  $[\text{i-PrMe}_2\text{PhN}]\text{I}_3$  (Loukili, 1998) auf. In dieser Verbindung sammeln sich die Kationen und die zwei kristallographisch unabhängigen Triiodid-Einheiten in parallel zueinander angeordnete Schichten entlang  $[0\ 1\ 0]$ . Die symmetrischen Triiodid-Ionen weisen auch eine Punktsymmetrie auf. Innerhalb der anionischen Schichten ( $y = 0, 1/2$ ) stehen die Triiodid-Einheiten einer Sorte parallel zueinander, aber schräg gegen die der anderen Sorte (Loukili, 1998).

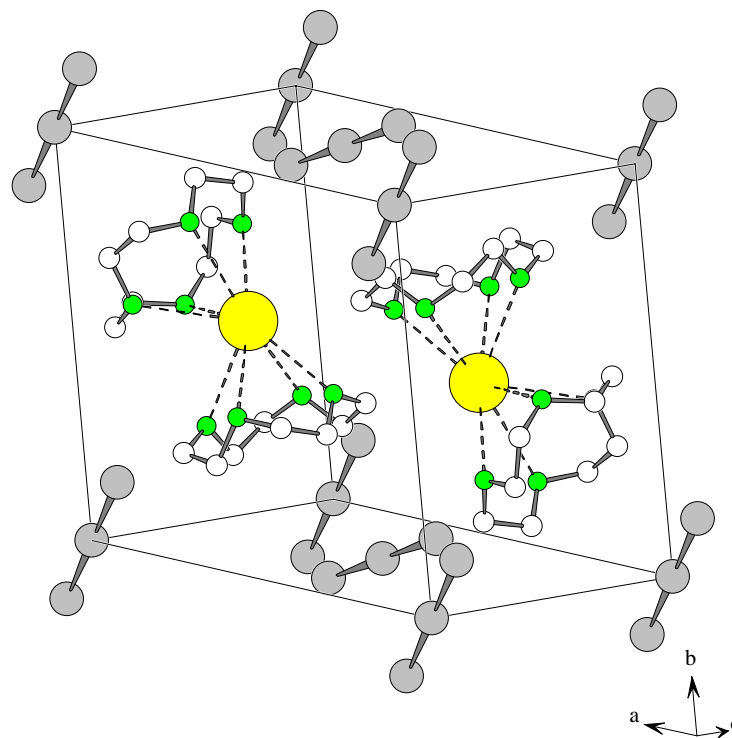
Die kationische Teilstruktur besteht aus den verzerrten Kationen  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]^+$ , die sich in parallel zueinander, aber versetzt stehenden Schichten entlang  $[0\ 1\ 0]$  um  $y = 0$  und  $1$  sammeln (Abb. 6).

Die Abstände und Winkel der kationischen Struktur in der Verbindung  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  zeigen fast analoge Werte zu den Literaturdaten (Rogers et al., 1988; Hay et al., 1995). Die Abstände Cs-O liegen im Bereich zwischen  $3,09$  und  $3,20 \text{ \AA}$ . Für die C-O-Bindungsabstände werden Werte von  $1,37$  bis  $1,49 \text{ \AA}$  beobachtet. Die C-C-Bindungen weisen Abstände zwischen  $1,42$  und  $1,51 \text{ \AA}$  auf. Die Liganden nehmen auch in der Verbindung  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  eine verzerrte  $\text{C}_4$ -Konformation ein, in der sich die Sauerstoffatome auf der dem Kation zugewandten Seite der Ringebene befinden. Die C-O-C- $\text{C}_g$  Winkel liegen zwischen  $73$  und  $85^\circ$ , während die C-O-C- $\text{C}_a$ -Gruppen Winkel zwischen  $155$  bis  $169^\circ$  aufweisen. Hierbei sind die Winkel der C-O-C-C-Gruppen vergleichbar mit denen der Verbindung  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$ .

$4_2I_5$ . Insgesamt bildet das Cäsium somit einen stark verzerrten achtfach koordinierten Sandwich-Komplex mit zwei Kronenethern der  $D_4$ -Symmetrie.



**Abb. 3 :**  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$ . Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit)



**Abb. 4 :**  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$ . Kristallstruktur

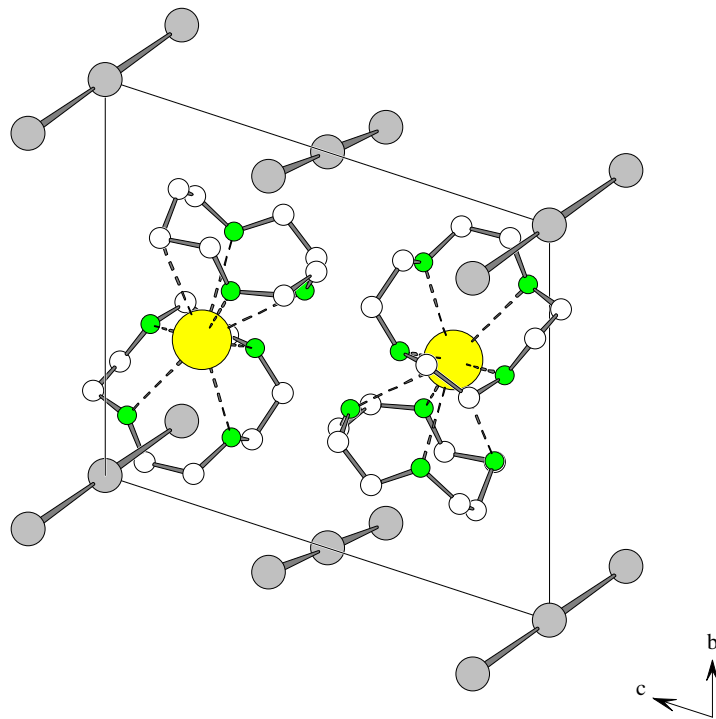


Abb. 5 :  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$

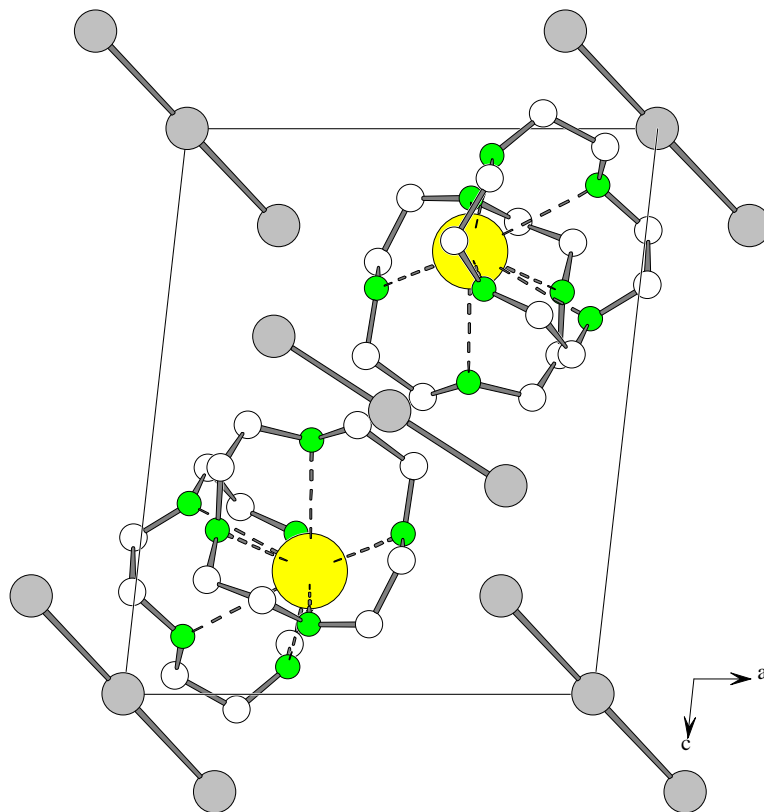
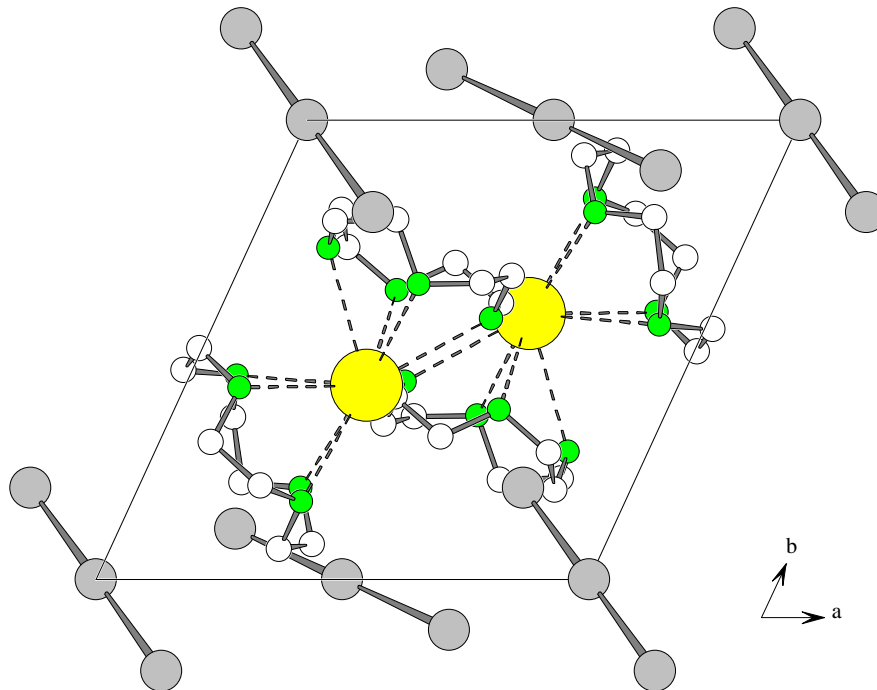


Abb. 6 :  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 1\ 0]$



**Abb. 7 :**  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$

### 1.3. Phasenumwandlungen

DTA-, DSC/TG- und Pulverdiffraktometer-Messungen der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  lieferten keine Hinweise auf Phasenumwandlungen.

## 2. Cäsium-bis(12-Krone-4)heptaiodid

### 2.1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Zur Darstellung der Verbindung  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  werden 0,16 g (0,63 mmol) Cäsiumiodid und 0,48 g (1,89 mmol) Iod in 10 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 10 ml EtOH zugesetzt. Das Becherglas wird anschließend mit Parafilm verschlossen und drei Tage stehengelassen. Es bilden sich schwarze Kristalle, die bei 80 °C schmelzen. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analysenergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung.

#### 2.1.1. Qualitative Analysen

Iod wurde nach dem Lösen dieser Verbindung in Ethanol mit Silberionen als Silberiodid gefällt.

Cäsium kann durch eine violettrosa Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen werden. Im Handspektroskop zeigte sich die Linie bei 458 nm (blau).

#### 2.1.2. Quantitative Analysen

Die Bestimmung von C- und H- Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

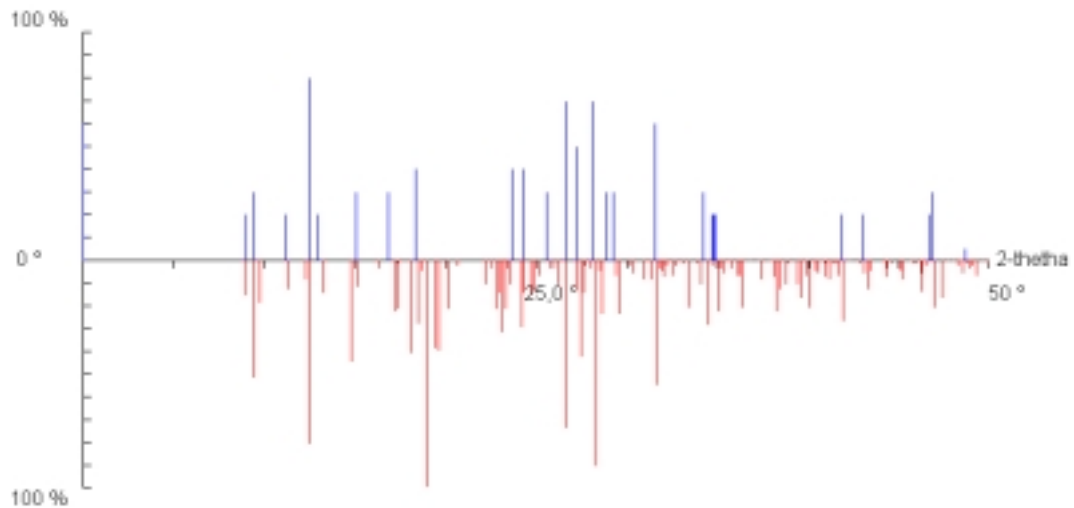
**Tab. 1** :  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Elementaranalyse

Element	C (CHN) %	H (CHN) %
gemessener Wert	14,09(2)	2,39(2)
berechneter Wert	13,990(3)	2,3480(5)



## 2.2. Röntgenographische Untersuchungen

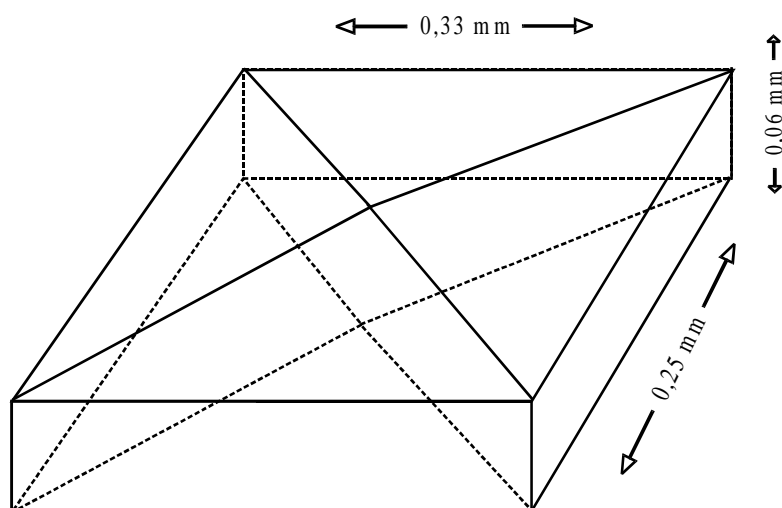
### 2.2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme



**Abb. 1 :**  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Vergleich des experimentellen (oben) und des berechneten Pulverdiagramms (unten)

### 2.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  erfolgte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS.



**Abb. 2 :**  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Skizze des Meßkristalls

### 2.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 gelöst werden. Hierbei wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach die C-, O- und Cs-Atome mit SHELXL-93 isotrop verfeinert. Nach anisotroper Verfeinerung dieses Strukturmodells wurden die Wasserstofflagen mit den Standardwerten der Bindungsabstände und -winkel rechnerisch bestimmt. Außerdem erfolgte eine Korrektur der sekundären Extinktionseffekte und eine Optimierung des Gewichtsschemas. Die Fouriersynthese bestätigt das verfeinerte Strukturmodell. Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 2 :** [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>7</sub>I<sub>7</sub>. Daten zur Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Cäsium-bis(12-Krone-4)heptaiodid
Abgekürzte Formel	[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> I <sub>7</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> CsI <sub>7</sub>
Molmasse (M <sub>r</sub> )	1373,66(2) g/mol
Berechnete Dichte	2,632(1) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallgröße	0,06 x 0,25 x 0,33 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	I2/a (Nr. 15)
Zellparameter	a = 16,386(2) Å b = 11,7050(10) Å c = 19,005(3) Å β = 108,008(14)°
Zellvolumen V	3,4666(8) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	4

Morphologische Beschreibung des Kristalls	Schwarzer Würfel
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	200(2) K
Zählerabstand	75,0 mm
Phi-Bereich	0 bis 300 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	2 / 4
Phi-Bewegung	Rotation
Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	20 h
Zerfallskorrektur	DECAY
Absorptionskoeffizient $\mu$	7,333 mm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur	Numerisch mit DIFABS
Transmission T <sub>min/max</sub>	56,3 % / 99,9 %
Meßbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max}$	1,82° / 25,11°

h,k,l <sub>min/max</sub>	-17, 0,-22 / 18,13,22
Anzahl der gemessenen Reflexe	5705
Unabhängige Reflexe	2873
R <sub>int</sub>	0,0352
Beobachtete Reflexe mit  F  > 4 σ ( F )	2498
Anzahl der Parameter	148
Wichtung a / b	0,084 / 1,650
Extinktionskoeffizient x	0,00000(8)
R <sub>1</sub> obs / alle	0,0359 / 0,0418
wR <sub>2</sub> obs / alle	0,1053 / 0,1143
S <sub>2</sub> obs / alle	0,967 / 0,976
Parameterverschiebung  Δ  / σ	< 0,0005
Restelektronendichte Δρ <sub>min/max</sub>	-1,097 / 1,176 e/Å <sup>3</sup>

Für das Gewichtsschema und die sekundäre Extinktion gelten folgende Beziehungen :

$$w^{-1} = \sigma^2 (F_0^2) + (aP)^2 + bP \text{ mit } P = (F_0^2 + 2 F_c^2) / 3$$

$$|F_c^*| = F_c k [(1 + 0,001 x |F_c|^2 \lambda^3) / \sin (2\theta)]^{-1/4}$$

**Tab. 3 : [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>7</sub>I<sub>7</sub>. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung).**

Atom	x	y	z	Ueq
I1	0,75	0,20465(6)	1	0,0439(2)
I2	0,74495(3)	0,20798(5)	0,84433(3)	0,0512(2)
I3	0,57724(4)	0,01640(5)	0,77634(3)	0,0519(2)
I4	0,43855(4)	-0,12572(4)	0,72230(2)	0,0511(2)
Cs	0,25	0,17492(5)	0	0,0407(2)
O01	0,0867(4)	0,3261(6)	-0,0616(3)	0,0636(17)
C02	0,1098(6)	0,4496(8)	-0,0393(5)	0,064(3)
H02A	0,1567	0,4729	-0,0572	0,086(8)
H02B	0,0608	0,4979	-0,0629	0,086(8)
C03	0,1348(7)	0,4672(8)	0,0403(6)	0,068(2)
H03A	0,1460	0,5476	0,0517	0,086(8)
H03B	0,0890	0,4429	0,0593	0,086(8)
O04	0,2077(4)	0,4039(5)	0,0721(4)	0,0625(16)
C05	0,2290(6)	0,3865(8)	0,1535(4)	0,055(2)
H05A	0,2878	0,3599	0,1730	0,086(8)
H05B	0,2250	0,4591	0,1768	0,086(8)
C06	0,1715(6)	0,3034(7)	0,1725(4)	0,054(2)
H06A	0,1834	0,2997	0,2257	0,086(8)
H06B	0,1121	0,3257	0,1502	0,086(8)
O07	0,1864(4)	0,1984(5)	0,1455(3)	0,0558(15)
C08	0,1172(6)	0,1141(7)	0,1382(4)	0,053(2)
H08A	0,1390	0,0385	0,1332	0,086(8)
H08B	0,1008	0,1149	0,1830	0,086(8)
C09	0,0407(6)	0,1360(9)	0,0745(5)	0,062(2)
H09A	-0,0045	0,0820	0,0738	0,086(8)
H09B	0,0194	0,2127	0,0768	0,086(8)
O10	0,0665(4)	0,1230(5)	0,0123(3)	0,0559(14)
C11	0,0051(6)	0,1705(9)	-0,0561(5)	0,067(3)
H11A	0,0183	0,1393	-0,0986	0,086(8)
H11B	-0,0524	0,1459	-0,0590	0,086(8)
C12	0,0066(7)	0,2957(10)	-0,0599(6)	0,076(3)
H12A	-0,0369	0,3225	-0,1041	0,086(8)
H12B	-0,0046	0,3288	-0,0170	0,086(8)

**Tab. 4 : [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>7</sub>I<sub>7</sub>. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ].**

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	0,0352(4)	0,0460(4)	0,0464(4)	0	0,0065(3)	0
I2	0,0396(4)	0,0724(4)	0,0391(3)	-0,0017(2)	0,0084(2)	0,0015(2)

I3	0,0648(4)	0,0500(3)	0,0503(3)	-0,0043(2)	0,0313(3)	0,0014(2)
I4	0,0669(4)	0,0494(3)	0,0403(3)	0,0014(2)	0,0218(2)	0,0021(2)
Cs	0,0348(4)	0,0399(4)	0,0550(4)	0	0,0249(3)	0
O01	0,046(4)	0,100(5)	0,048(3)	0,014(3)	0,019(2)	0,028(3)
C02	0,069(6)	0,060(5)	0,077(6)	0,036(4)	0,044(5)	0,040(5)
C03	0,060(6)	0,057(5)	0,096(7)	0,012(5)	0,037(5)	0,011(4)
O04	0,040(3)	0,057(3)	0,098(5)	-0,009(3)	0,033(3)	0,003(3)
C05	0,044(5)	0,070(5)	0,049(4)	-0,023(4)	0,011(3)	-0,011(4)
C06	0,058(6)	0,062(5)	0,042(4)	-0,009(3)	0,016(4)	-0,004(4)
O07	0,052(4)	0,071(4)	0,039(3)	-0,007(2)	0,007(2)	0,016(3)
C08	0,058(6)	0,050(4)	0,058(5)	0,011(4)	0,029(4)	-0,010(4)
C09	0,059(6)	0,077(6)	0,054(5)	-0,011(4)	0,022(4)	-0,009(5)
O10	0,052(4)	0,058(3)	0,064(3)	-0,013(3)	0,027(3)	-0,009(3)
C11	0,036(5)	0,102(8)	0,052(5)	-0,022(5)	-0,002(4)	0,004(5)
C12	0,056(7)	0,103(9)	0,057(5)	0,011(5)	0,001(4)	0,029(5)

**Tab. 5 :** [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>. Bindungsabstände (Standardabweichung) [Å].

I1	-	I2	2,9342(7)	Cs	-	C11	3,820(9)
I1	-	I2'	2,9342(7)	Cs	-	C11	3,820(9)
I2	-	I3	3,4719(9)	Cs	-	C02	3,888(8)
I2	-	I4	3,4755(9)	Cs	-	C02	3,888(8)
I2	-	I2'	3,7708(11)				
I3	-	I4	2,7465(9)	O01	-	C12	1,370(14)
I4	-	I2'	3,4755(9)	O01	-	C02	1,521(12)
				C02	-	C03	1,454(14)
Cs	-	O01	3,119(6)	C03	-	O04	1,377(11)
Cs	-	O01	3,119(6)	O04	-	C05	1,491(10)
Cs	-	O10	3,146(6)	C05	-	C06	1,476(12)
Cs	-	O10	3,146(6)	C06	-	O07	1,382(10)
Cs	-	O04	3,182(6)	O07	-	C08	1,477(10)
Cs	-	O04	3,182(6)	C08	-	C09	1,472(13)
Cs	-	O07	3,254(6)	C09	-	O10	1,382(10)
Cs	-	O07	3,254(6)	O10	-	C11	1,484(11)
				C11	-	C12	1,468(14)

**Tab. 6 :** [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>. Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

I2	-	I1	-	I2'	178,48(3)	O10	-	Cs	-	C11	21,97(19)
I1	-	I2	-	I3	97,99(2)	O04	-	Cs	-	C11	77,41(18)
I1	-	I2	-	I4	97,26(2)	O04	-	Cs	-	C11	103,9(2)
I3	-	I2	-	I4	74,342(19)	O07	-	Cs	-	C11	110,42(18)
I1	-	I2	-	I2'	165,10(3)	O07	-	Cs	-	C11	69,72(17)
I3	-	I2	-	I2'	94,41(2)	C11	-	Cs	-	C11	178,4(3)

I4	-	I2	-	I2'	78,16(2)	O01	-	Cs	-	C02	89,5(2)
I4	-	I3	-	I2	176,93(2)	O01	-	Cs	-	C02	21,7(2)
I3	-	I4	-	I2	176,47(2)	O10	-	Cs	-	C02	131,85(17)
						O10	-	Cs	-	C02	69,67(19)
O01	-	Cs	-	O01	110,9(3)	O04	-	Cs	-	C02	36,08(19)
O01	-	Cs	-	O10	53,76(17)	O04	-	Cs	-	C02	54,20(17)
O01	-	Cs	-	O10	144,15(16)	O07	-	Cs	-	C02	95,30(16)
O01	-	Cs	-	O10	144,15(16)	O07	-	Cs	-	C02	76,57(16)
O01	-	Cs	-	O10	53,76(17)	C11	-	Cs	-	C02	124,9(2)
O10	-	Cs	-	O10	157,7(2)	C11	-	Cs	-	C02	56,7(2)
O01	-	Cs	-	O04	68,66(17)	O01	-	Cs	-	C02	21,7(2)
O01	-	Cs	-	O04	53,71(17)	O01	-	Cs	-	C02	89,5(2)
O10	-	Cs	-	O04	122,34(16)	O10	-	Cs	-	C02	69,67(19)
O10	-	Cs	-	O04	77,92(15)	O10	-	Cs	-	C02	131,85(17)
O01	-	Cs	-	O04	53,71(17)	O04	-	Cs	-	C02	54,20(17)
O01	-	Cs	-	O04	68,66(17)	O04	-	Cs	-	C02	36,08(19)
O10	-	Cs	-	O04	77,92(15)	O07	-	Cs	-	C02	76,57(16)
O10	-	Cs	-	O04	122,34(16)	O07	-	Cs	-	C02	95,30(16)
O04	-	Cs	-	O04	65,2(2)	C11	-	Cs	-	C02	56,7(2)
O01	-	Cs	-	O07	78,93(15)	C11	-	Cs	-	C02	124,9(2)
O01	-	Cs	-	O07	95,51(16)	C02	-	Cs	-	C02	68,4(3)
O10	-	Cs	-	O07	52,32(15)	C12	-	O01	-	C02	113,5(7)
O10	-	Cs	-	O07	130,08(15)	C12	-	O01	-	Cs	124,1(6)
O04	-	Cs	-	O07	117,65(16)	C02	-	O01	-	Cs	108,9(5)
O04	-	Cs	-	O07	52,66(16)	C03	-	C02	-	O01	113,0(7)
O01	-	Cs	-	O07	95,51(16)	C03	-	C02	-	Cs	87,6(5)
O01	-	Cs	-	O07	78,93(15)	O01	-	C02	-	Cs	49,4(3)
O10	-	Cs	-	O07	130,08(15)	O04	-	C03	-	C02	107,9(8)
O10	-	Cs	-	O07	52,32(15)	C03	-	O04	-	C05	115,0(7)
O04	-	Cs	-	O07	52,66(16)	C03	-	O04	-	Cs	122,6(6)
O04	-	Cs	-	O07	117,65(16)	C05	-	O04	-	Cs	108,6(5)
O07	-	Cs	-	O07	170,3(2)	C06	-	C05	-	O04	112,4(6)
						O07	-	C06	-	C05	107,2(7)
O01	-	Cs	-	C11	36,7(2)	C06	-	O07	-	C08	114,2(7)
O01	-	Cs	-	C11	144,9(2)	C06	-	O07	-	Cs	122,0(5)
O10	-	Cs	-	C11	21,97(19)	C08	-	O07	-	Cs	107,5(4)
O10	-	Cs	-	C11	157,23(17)	C09	-	C08	-	O07	113,3(7)
O04	-	Cs	-	C11	103,9(2)	O10	-	C09	-	C08	106,0(8)
O04	-	Cs	-	C11	77,41(18)	C09	-	O10	-	C11	113,8(7)
O07	-	Cs	-	C11	69,73(17)	C09	-	O10	-	Cs	126,5(5)
O07	-	Cs	-	C11	110,42(18)	C11	-	O10	-	Cs	105,5(5)
O01	-	Cs	-	C11	144,9(2)	C12	-	C11	-	O10	113,6(7)
O01	-	Cs	-	C11	36,7(2)	C12	-	C11	-	Cs	88,2(6)
O10	-	Cs	-	C11	157,23(17)	O10	-	C11	-	Cs	52,5(4)
						O01	-	C12	-	C11	106,9(8)

## 2.2.4. Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $I2/a$  mit  $Z = 4$ .

Die Kristallstruktur des Cäsiumbis(12-Krone-4)heptaiodids wird aus dem Kation  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]^+$  und dem zentrosymmetrischen trigonal pyramidalen Heptaiodid-Anion  $\text{I}_7^-$  aufgebaut (Abb. 3). Die Kationen und die Anionen befinden sich auf einer allgemeiner Lage. Die Heptaiodid-Einheiten bestehen aus einer symmetrischen Triiodid-Einheit  $\text{I}_3^-$  ( $\text{I2-I1-I2}'$ ) und einem Iodmolekül  $\text{I}_2$  ( $\text{I3-I4}$ ), das mit dem  $\text{I}_3^-$ -Ion über einen Winkel von  $97,99^\circ$  verbunden ist. Folglich läßt sich diese Verbindung durch die Formel  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  beschreiben. Im Triiodid-Ion  $\text{I1-I2-I1}'$  liegt ein Abstand von  $d(\text{I1-I2}) = 2,9342 \text{ \AA}$  vor. Der eingeschlossene Winkel beträgt  $\varphi(\text{I1-I2-I1}') = 178,48^\circ$ . Dieses Triiodid ist somit aufgeweitet, symmetrisch und weicht mit  $1,4^\circ$  von der Orthogonalität ab. An das Kopfatom  $\text{I2}$  der Triiodid-Einheit ist das Iodmolekül  $\text{I3-I4}$  über einen Abstand von  $d(\text{I2-I3}) = 3,4719 \text{ \AA}$  gebunden. Somit liegen Zickzackketten längs  $[0 \ 1 \ 0]$  vor, in denen die Iodmoleküle transartig zu den  $\text{I}_3^-$ -Ionen kreuzweise verbrückt sind (Abb. 6). Der Iod-Iod-Abstand innerhalb des Iodmoleküls beträgt  $d(\text{I3-I4}) = 2,7465 \text{ \AA}$ . An das Kopfatom  $\text{I2}$  ist ein weiteres Iodatom  $\text{I4}$  über einen Winkel von  $\varphi(\text{I1-I2-I4}) = 97,26^\circ$  mit einem Abstand von  $d(\text{I2-I4}) = 3,4755 \text{ \AA}$  verbrückt. Daneben besteht eine andere Verbrückung zu einem weiteren Iodatom  $\text{I2}'$  über einen Winkel von  $\varphi(\text{I1-I2-I2}') = 165,10^\circ$  mit einem Abstand von  $d(\text{I2-I2}') = 3,7708 \text{ \AA}$ . Somit ist das Kopfatom  $\text{I2}$  der Triiodid-Einheit vierfach koordiniert. An das Iodmolekül ist ein weiteres Iodatom  $\text{I2}$  über einen Winkel von  $\varphi(\text{I3-I4-I2}) = 176,47^\circ$  mit einem Abstand von  $d(\text{I4-I2}) = 3,4755 \text{ \AA}$  verbrückt.

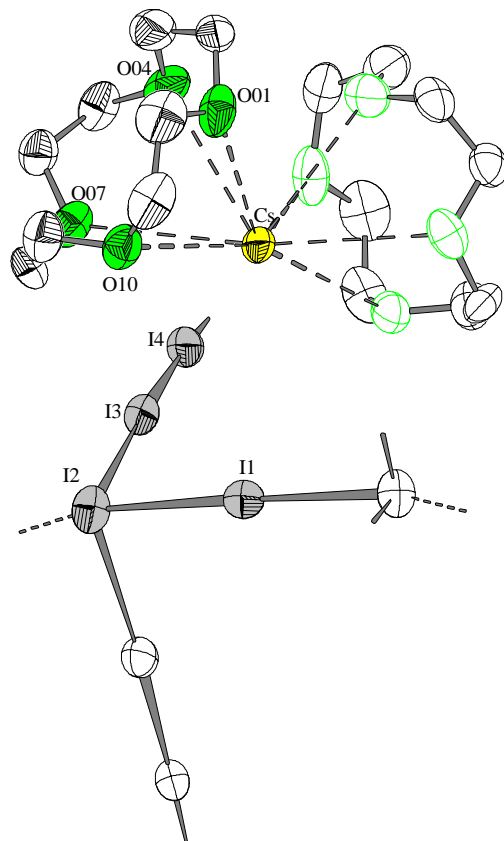
Die Kristallstruktur weist entlang  $[0 \ 0 \ 1]$  eine gewellte netzartige Anionenschicht auf, in deren kanalartigen Hohlräumen sich die Kationen sammeln (Abb. 8). In diesen Schichten sind die Anionen und die Kationen voneinander getrennt.

Die anionische Teilstruktur besteht aus netzartigen, gezackten Schichten, die parallel zueinander entlang  $[0 \ 1 \ 0]$  liegen (Abb. 6). Die Verbrückung dieser gewellten Schichten erfolgt über das Atom  $\text{I2}$  mit einem Abstand von  $d(\text{I2-I2}') = 3,7708 \text{ \AA}$  (Abb. 9). Dadurch wird ein dreidimensionales Raumnetz gebildet.

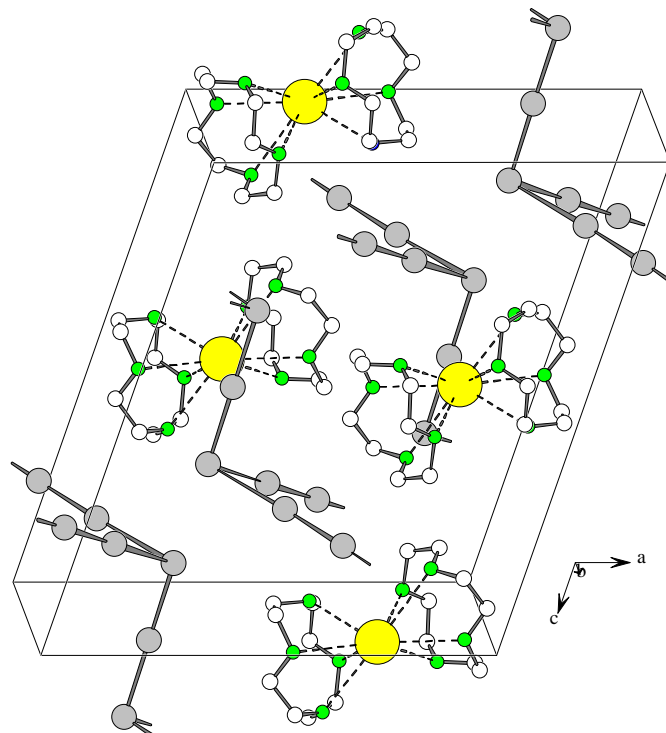
Die Auslenkungsparameter sämtlicher Parameter erscheinen annähernd normal.

Die kationische Teilstruktur besteht aus Schichten entlang  $[1 \ 0 \ 0]$ , in denen sich die Kationen parallel zueinander um  $x = 0$  und  $\frac{1}{2}$  sammeln (Abb. 5). Die Abstände und Winkel der kationischen Struktur in der Verbindung  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  stimmen mit den Untersuchungsergebnissen von Rogers und Hay überein (Rogers et al., 1988; Hay et al., 1995). Die Abstände  $\text{Cs-O}$  in der Verbindung  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  variieren zwischen  $3,12$  und  $3,15 \text{ \AA}$  und weisen die längsten  $\text{M-O}$ -Abstände innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Verbindungen  $[\text{M}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_x$  mit  $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$  mit  $x > 1$  auf. Analoges gilt für die  $\text{C-O}$ -Bindungsabstände von  $1,37$  und  $1,52 \text{ \AA}$ . Ähnliche Abstandsbereiche treten auch in der Verbindung  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  auf. Für die  $\text{C-C}$ -Bindungen werden Abstände von  $1,45$  bis  $1,47 \text{ \AA}$  beobachtet. Die  $\text{C-O-C-C}_g$  Winkel liegen zwischen  $65$  und  $75^\circ$ , während die  $\text{C-O-C-C}_a$ -Gruppen Winkel zwischen  $160$  bis  $165^\circ$  aufweisen. Insgesamt bildet das Cäsium einen stark verzerrten achtfach koordinierten Sandwich-Komplex mit zwei Kronenethern der  $D_4$ -Symmetrie.





**Abb. 3** :  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit)



**Abb. 4** :  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Kristallstruktur

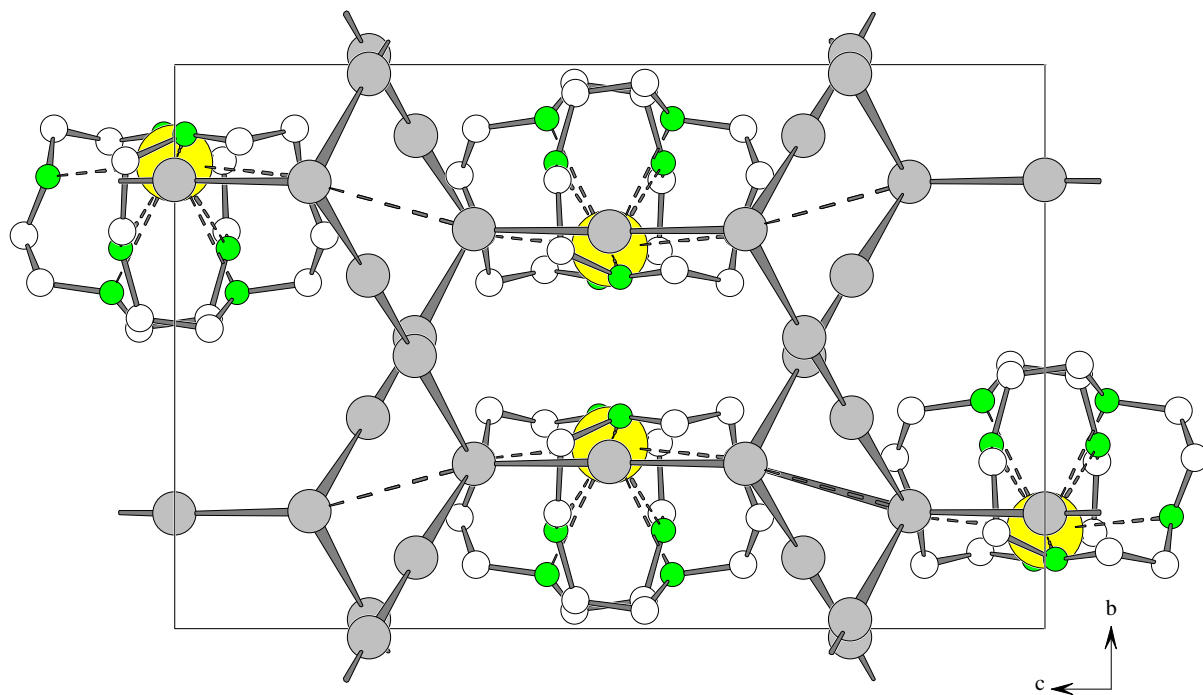


Abb. 5 :  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$

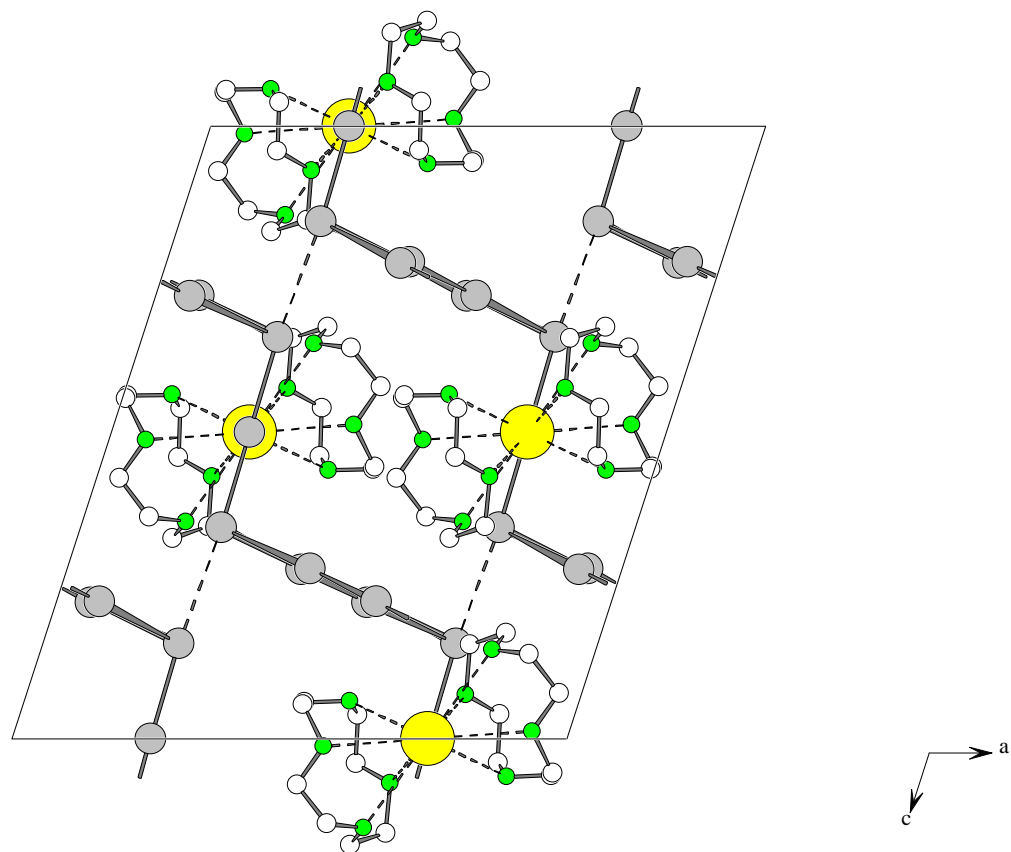
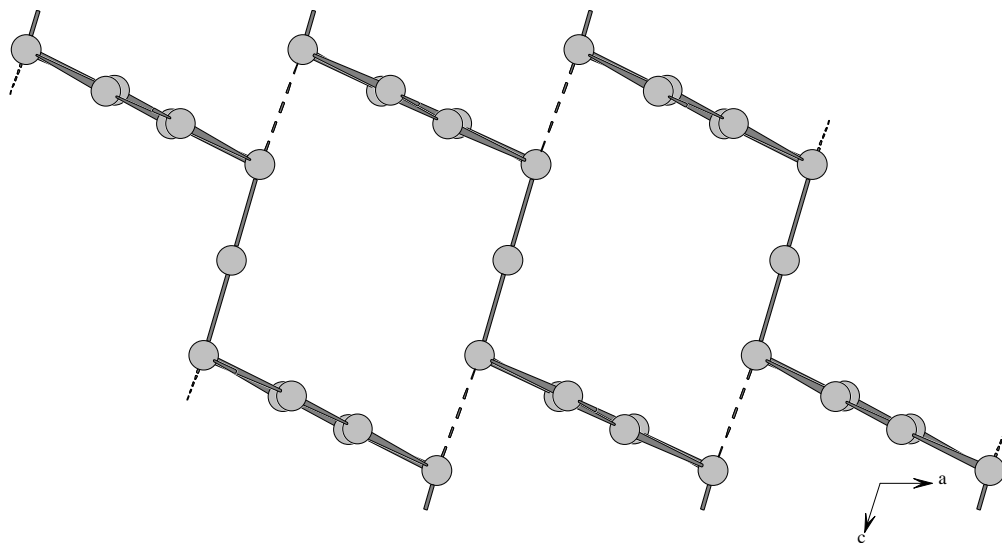
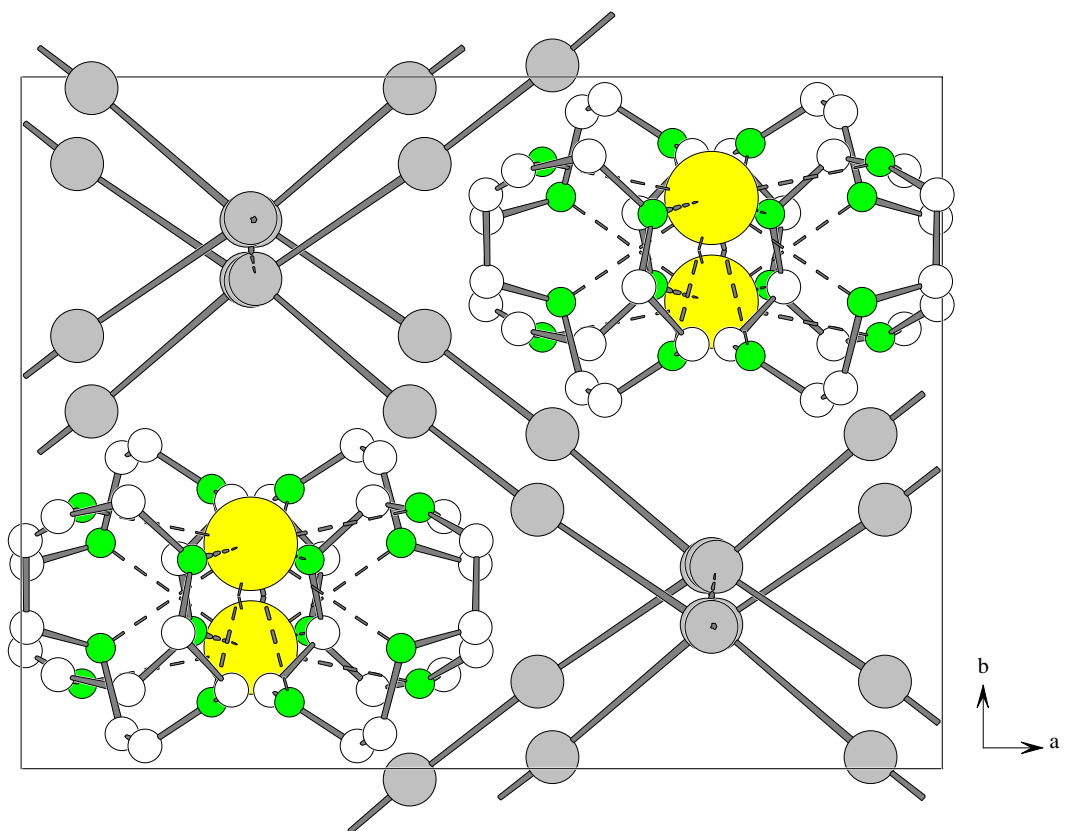


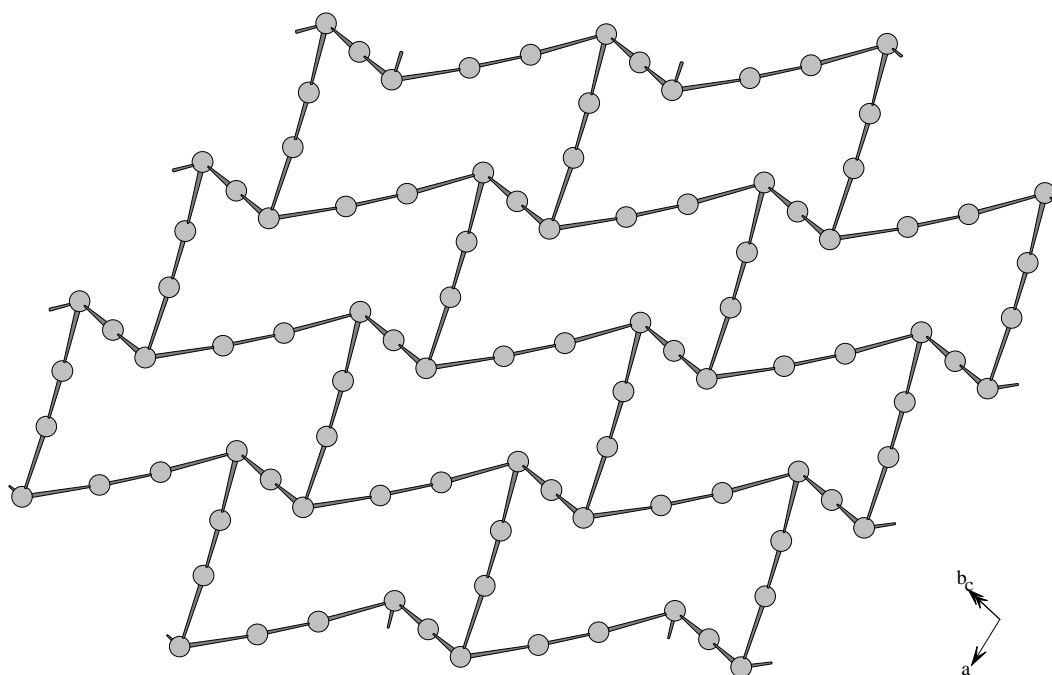
Abb. 6 :  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 1\ 0]$



**Abb. 7 :**  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Projektion der Iodstruktur entlang  $[0\ 1\ 0]$  mit einem verknüpfenden Abstand von  $d(\text{I2-I2}') = 3,7708(11)\ \text{\AA}$ .



**Abb. 8 :**  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Projektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$



**Abb. 9 :**  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Gewellte Iodsicht mit einem verknüpfenden Abstand bis 3,6 Å.

### 2.3. Phasenumwandlungen

DTA-, DSC/TG- und Pulverdiffraktometer-Messungen der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  lieferten keine Hinweisen auf Phasenumwandlungen. Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop waren nicht möglich, da die Kristalle undurchsichtig sind.

Insgesamt konnten keine Phasenumwandlung in der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  anhand der verwendeten Methoden nachgewiesen werden.

## F. Ansatz auf „ $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ mit $M = Li^+$ und $Na^+$

Die Ansätze zur Darstellung von  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  mit  $M = Li^+$  und  $Na^+$  lieferten dieselben schwarzen Würfel. Anhand der Eigenschaften dieser Würfel und den angewendeten analytischen, spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Methoden liegt in beiden Verbindungen dieselbe Anionenstruktur vor. Alle in diesem Kapitel für die Iodstruktur der Verbindung „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen für „ $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ überein.

### 1. Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Zur Darstellung der Verbindung „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ werden 0,08 g (0,63 mmol) Lithiumiodid und 0,48 g (1,89 mmol) Iod in 10 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Anschließend werden unter Rühren bei RT weitere 5 ml EtOH zugesetzt. Das Becherglas wird mit Parafilm verschlossen und drei Tage stehengelassen.

Die Verbindung „ $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ wird dargestellt, indem 0,09 g (0,63 mmol) Natriumiodid und 0,48 g (1,89 mmol) Iod in 10 ml Ethanol unter Rühren bei RT gelöst werden. Diese Lösung wird mit 0,2 ml (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren werden bei RT weitere 5 ml EtOH zugesetzt. Anschließend wird das Becherglas mit Parafilm verschlossen und drei Tage stehengelassen.

In beiden Fällen bilden sich schwarze Würfel, die bei 150 °C schmelzen. Die Substanzen sind in polaren Lösungsmitteln löslich. Die Analysenergebnisse bestätigen die Zusammensetzung der Verbindungen.

#### 1.1. Qualitative Analysen

Iod kann nach dem Lösen dieser Verbindung in Ethanol mit Silberionen gefällt werden.

Lithium wird durch eine leichte karminrote Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen. Im Handspektroskop sind schwache Linien bei 670,8 nm (rot) und 610,3 nm (gelborange) zu beobachten.

Natrium kann durch eine gelbe Flammenfärbung mit einem Platindraht nachgewiesen werden. Im Handspektroskop zeigte sich die Linie bei 589 nm (gelb).

#### 1.2. Quantitative Analysen

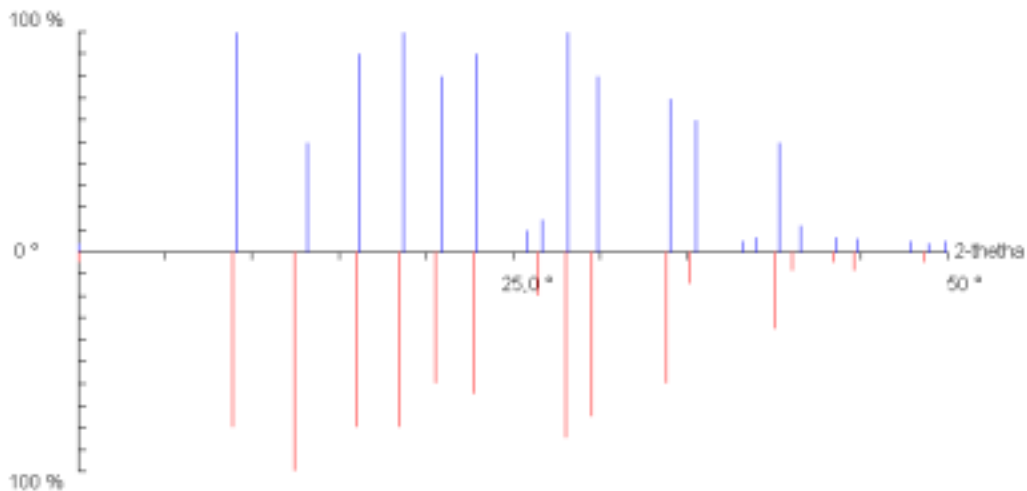
Die Bestimmung von C- und H- Gehalten lieferte folgende Ergebnisse :

**Tab. 1** : „ $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ mit  $M = Li^+$  und  $Na^+$ . Elementaranalyse

Element M	C (CHN) % $Li^+$	H (CHN) % $Li^+$	C (CHN) % $Na^+$	H (CHN) % $Na^+$
gemessener Wert	15,41(2)	2,66(2)	15,84(2)	2,87(2)
berechneter Wert	15,403(2)	2,5851(3)	15,199(2)	2,551(2)

## 2. Röntgenographische Untersuchungen

### 2.1. Debye-Scherrer-Aufnahme



**Abb. 1** „ $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ mit  $M = Li^+$  und  $Na^+$ . Vergleich der experimentellen Pulverdiagramme der Verbindungen „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ (oben) und „ $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ (unten)

Die Pulveraufnahmen von „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ und „ $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ weisen nahezu identische Signallagen mit unterschiedlicher Intensität auf (Abb. 1). Folglich kann für beide Verbindungen eine ähnliche Zusammensetzung angenommen werden.

### 2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Messung der Verbindung „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ konnte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS durchgeführt werden. Eine Messung der Verbindung „ $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ konnte aufgrund schlechter Qualität der Kristalle nicht durchgeführt werden. Die Kristallisation gelang trotz Anwendung verschiedener Methoden nicht. Alle Kristalle waren sehr spröde und ergaben Laue-Aufnahmen mit verschmierten Reflexen.

### 2.3. Versuche zur Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS-86 nicht gelöst werden. Beim Strukturlösungsversuch wurden zuerst die Lagen der Iodatome gefunden und danach weitere vereinzelt gefundene Atome mit SHELXL-93 isotrop verfeinert. Diese isotrope Verfeinerung ergibt die Übereinstimmungsfaktoren von  $R_1 = 0,075$  und  $wR_2 = 0,222$ . Hierzu sind in Tab. 2 alle kristallographischen Daten zur Messung, Strukturlösung und -verfeinerung zusammengestellt.

**Tab. 2 :** „[Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>I<sub>7</sub>]“. Daten zur versuchten Kristallstrukturanalyse

Name der Verbindung	Lithiumbis(12-Krone-4)heptaiodid
Abgekürzte Formel	„[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> I <sub>7</sub> ]“
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> LiI <sub>7</sub>
Molmasse (M <sub>r</sub> )	1247,69(2) g/mol (ohne Li 1240,75(2))
Berechnete Dichte	2,400(1) mg/mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Kubisch
Raumgruppe	Pm $\bar{3}m$ (Nr. 221)
Zellparameter	a = 9,521(3) Å
Zellvolumen V	2,1991(1) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung Z	1
Morphologische Beschreibung des Kristalls	schwarzer Würfel
Diffraktometer	IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0,71073 Å
Meßtemperatur	298 K
Zählerabstand	75,0 mm

Phi-Bereich	0 bis 240 °
Phi-Inkrement / Zeit [°/min]	2 / 6
Phi-Bewegung	Oszillation
Kollimatorgröße	0,5 mm
Meßzeit	21 h

## 2.4. Strukturbeschreibung

Die Verbindung „ $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $\text{Pm } \bar{3}\text{m}$  mit  $Z = 1$ .

In dieser Verbindung findet sich eine anionische Struktur, die aus den Iod-Einheiten I1 und I2 in spezieller Lage aufgebaut wird (Abb. 2). Die kationische Struktur kann nicht vollständig gefunden und zugeordnet werden. Im Ursprung der Zelle auf spezieller Lage liegt ein Atom, das ebenfalls nicht genau zugeordnet werden konnte. Es handelt sich vermutlich um das Alkalikation.

Die kleinen Atome C, O, Li sind neben dem schweren Iod mittels Röntgenstrukturanalyse nicht vollständig lokalisierbar. So konnte das kationische Strukturmodell dieser Verbindung nicht vervollständigt werden. Das ist auf die sterischen Eigenschaften des eingesetzten Kronenethers 12-Krone-4 zurückzuführen, der wegen des hohen Ordnungsgrades und der bei der Verbindungsbildung entstehenden Ringspannung eine Komplexierung mit den größeren Metallionen bevorzugt. Diese Ringspannung ist maximal für kleine, hochvalente Ionen und minimal für große, niedervalente Ionen (Hay et al., 1996). Die Anwesenheit eines Kations mit der angenommenen Zusammensetzung „ $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ “ wird anhand analytischer und spektroskopischer Untersuchungen in Kapitel G bestätigt.

Im Iodmolekül I2-I2' liegt ein Abstand von 2,779(4) Å vor. An diese I<sub>2</sub>-Einheit ist ein oktaedrisch koordiniertes Iodatom I1 mit einem Abstand von 3,371(2) Å gebunden (Abb. 2). Der eingeschlossene Winkel beträgt 180°. Die anionische Struktur besteht somit aus einer dreidimensional vernetzten Heptaiodid-Einheit, die sich durch die Formel  ${}^3_{\infty}[\text{I} \cdot 3\text{I}_2]$  beschreiben läßt (Abb. 3). Dadurch werden die aufgrund spektroskopischer Untersuchungsmethoden erzielten Ergebnisse bestätigt. Die Iodstruktur läßt sich in parallel zueinander angeordnete anionische Schichten entlang [1 0 0], [0 1 0] und [0 0 1] zerlegen (Abb. 4). Die Schichten sind durch die parallel zueinander stehenden Iodmoleküle I2-I2' verbrückt und ergeben ein dreidimensionales, kubisches Netzwerk (Abb. 3). Hierbei handelt es sich um eine Arista-Struktur.

Die Anionenstruktur ähnelt der dreidimensional vernetzten Iodstruktur in der Verbindung  $[\{\text{Ag}(\text{18-AnS}_6)\}\text{I}_7]_n$  (Blake et al., 1995). Dieses Netzwerk ist ebenfalls aus I<sub>7</sub><sup>-</sup>-Polyanionen beschreibbar, die jedoch ein verzerrtes kubisches Gitter mit einem Winkel von 103,8° ausbilden. Die I<sup>-</sup>-Ionen besetzen hierbei auch die Eckpunkte eines primitiven



rhomboedrischen Gitters, während die I<sub>2</sub>-Moleküle die Kanten besetzen und somit zwei I<sup>-</sup>-Ionen verbrücken.

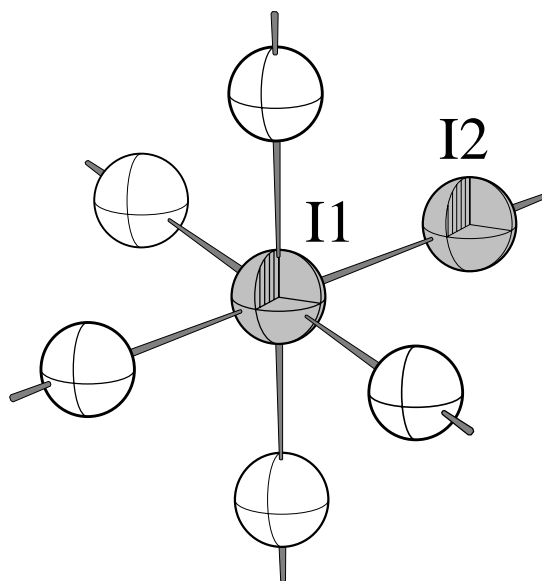


Abb. 2 : „[Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>“. Baugruppe der anionischen Teilstruktur

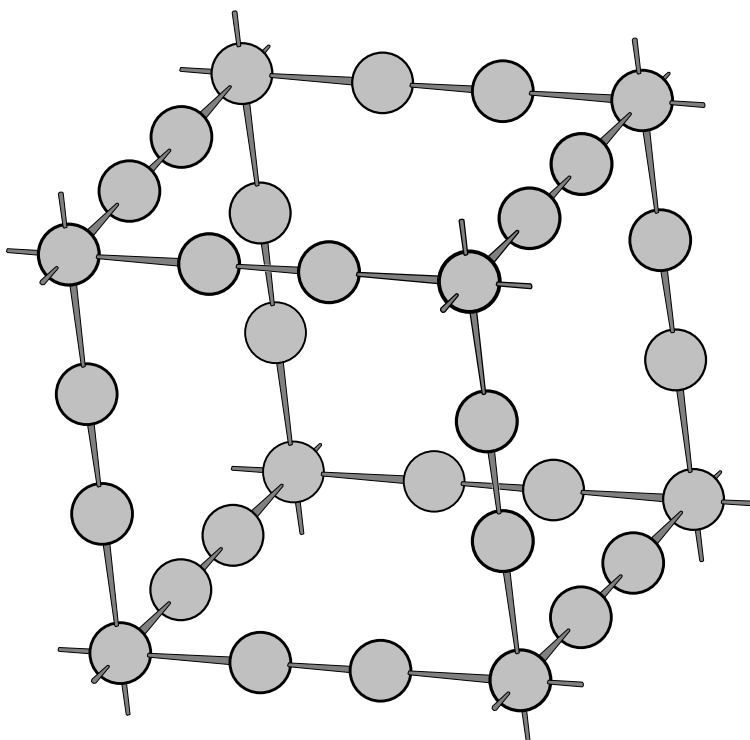
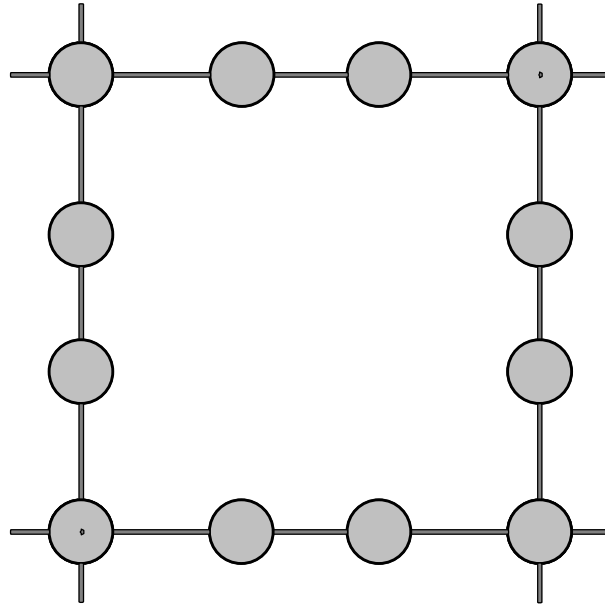


Abb. 3 : „[Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>“. Ausschnitt aus der anionischen Teilstruktur



**Abb. 4 :** „ $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “. Projektion der Kristallstruktur entlang  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  und  $[0\ 0\ 1]$

### 3. Phasenumwandlungen

Die Verbindungen „ $[\text{M}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ mit  $\text{M} = \text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  wurden anhand DSC/TG, DTA, Pulverdiffraktometrie und Polarisationsmikroskopie auf mögliche Phasenumwandlungen untersucht. In beiden Verbindungen konnte keine Phasenumwandlung beobachtet werden.

## G. Schmelzpunktsbestimmungen an den neu dargestellten Polyiodiden

Die Schmelzpunkte der dargestellten Komplexe des 12-Krone-4 werden kleiner, je höher der Anteil an Iod ist. Letztlich werden die iodreichsten Verbindungen an der Luft und bei Raumtemperatur so zersetzlich, daß diese nur noch bei tiefen Temperaturen unter Lichtausschluß gelagert werden können (Tab. 1).

**Tab. 1 :**  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_x$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H_3O^+, NH_4^+$  und  $x > 1$ .  
Beschreibung und Schmelzpunkte

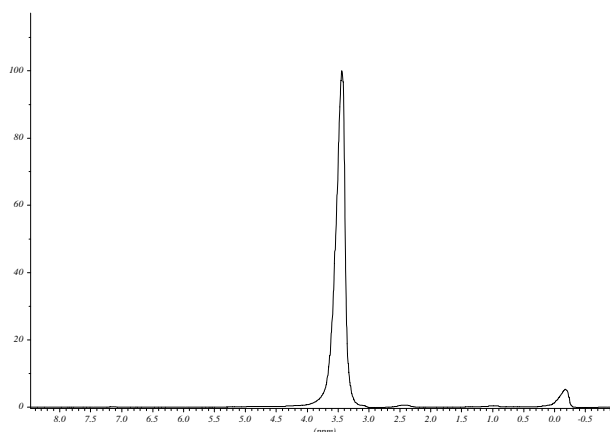
$I_x$	Farbe	Kristallform	Schmelzpunkt [°C]						
			$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$	$NH_4^+$	$H_3O^+$
3	Rotbraun	Polyeder	205	217	190	140	85	80	RT
5	Dunkelgrün	Polyeder	-	160	110	75	75	76	RT
7	Schwarz	Würfel	150	150	80	70	72	72	RT
9	Schwarz	Polyeder	-	-	67	65	59	69	RT
$x > 9$	Schwarz		-	-	-	-	-	RT	RT

Die Verbindungen mit einem Iodgehalt ab  $x = 7$  zersetzen sich bereits in einigen Stunden nach dem Abfüllen in Markröhrchen. Dies erschwerte die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung dieser Verbindungen.

## H. Spektroskopische Untersuchungen

### 1. NMR-Spektrometrie

Im Kronenether sind acht chemisch und magnetisch äquivalente CH<sub>2</sub>-Gruppen vorhanden, die ein Singulett erzeugen (Abb. 1). Hier ist die CH<sub>2</sub>-Gruppe tieffeldverschoben, da sie mit dem elektronegativen O verbunden ist.



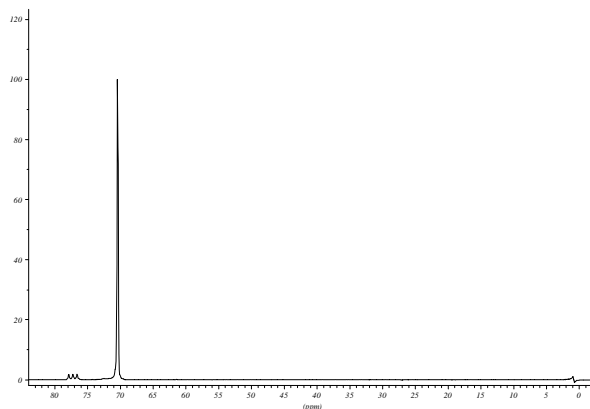
**Abb. 1 : 12-Krone-4.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> bei RT

**Tab. 1 : 12-Krone-4.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> bei RT

$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Zuordnung
3,435	S	12-Krone-4
2,421	S	Verunreinigung
0,956	S	Verunreinigung
-0,179	S	Verunreinigung

Folglich ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 12-Krone-4 ein Signal bei 3,425 ppm zu beobachten (Abb. 1). Alle anderen Signale sind Verunreinigungen zuzuschreiben. Diese sind auch in allen anderen Spektren der Ansätze auf [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>x</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> und x > 1 zu beobachten und werden im folgenden bei der Interpretation der Spektren vernachlässigt. Daneben finden sich die <sup>13</sup>C-Satelliten geringerer Intensität, die aufgrund der <sup>1</sup>J(C-H)-Kopplung auftreten. Diese werden bei der Spektreninterpretation auch nicht gesondert aufgeführt.

Die acht chemisch und magnetisch äquivalenten CH<sub>2</sub>-Gruppen des Kronenethers ergeben auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Singulett (Abb. 2).



**Abb. 2 : 12-Krone-4.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  bei RT

**Tab. 2 : 12-Krone-4.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  bei RT

$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Zuordnung
70,387	S	12-Krone-4
0,179	S	Verunreinigung

Deshalb weist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 12-Krone-4 ein Signal bei 70,387 ppm auf. Auch hier ist ein weiteres Signal um 0 ppm vorzufinden, das Verunreinigungen zuzuordnen ist. Dieses Signal tritt in allen anderen Spektren der Ansätze  $[\text{M}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_x$  mit  $\text{M} = \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  und  $x > 1$  auf und wird im folgenden vernachlässigt. Analoges gilt für die Signale des eingesetzten Lösungsmittels  $\text{CDCl}_3$ , die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 7,24 ppm und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 77 ppm auftreten.

Die Zusammenstellung aller NMR-Spektren erfolgt in Tabelle 3.

**Tab. 3 :  $[\text{M}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_x$  mit  $\text{M} = \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  und  $x > 1$ .** NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  (Die fettgedruckten Zahlen sind aus Essawi et al., 1994 entnommen)

Verbindungen und Ansätze auf	$^1\text{H}$ bei RT [ppm]	$^1\text{H}$ bei $0^\circ\text{C}$ [ppm]	$^1\text{H}$ bei $-40^\circ\text{C}$ [ppm]	$^{13}\text{C}$ bei RT [ppm]	$^{13}\text{C}$ bei $-40^\circ\text{C}$ [ppm]
<b>12-Krone-4</b>	<b>3,672</b>	-	-	<b>70,468</b>	-
12-Krone-4	3,435	-	-	70,387	-
<b>Li (12-Krone-4)<math>\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>1,734</b>	-	-	<b>67,795</b>	-
$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$	3,753	-	-	66,906	-

„[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub> “	3,772	-	-	67,496	-
<b>[Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub></b>	<b>um 3,73</b>	-	-	<b>65,418</b>	-
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	3,713	3,694	3,694	65,552	64,723
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	3,715	-	-	66,558	-
„[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub> “	3,714	3,692	3,692	65,543	-
<b>[K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub></b>	<b>um 3,73</b>	-	-	<b>66,358</b>	-
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	3,711	-	-	66,264	-
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	3,719	3,700 3,503	3,702 3,503	66,158	66,805
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	3,719	3,701 3,502	3,703 3,502	66,158	66,812
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	3,685	-	-	66,421	-
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	3,709	-	-	66,463	-
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	3,709	3,701	3,702	66,414	66,805
<b>[Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub></b>	<b>um 3,73</b>	-	-	<b>67,735</b>	-
[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	3,687	-	-	69,595	-
[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	3,686	3,693	3,694	67,493	64,716
[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	3,696	-	-	66,839	-

Alle NMR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ansätze auf  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_x$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$  und  $x > 1$  weisen wie die Spektren des unkomplexierten Kronenethers jeweils ein Singulett auf. Somit sind in den Sandwich-Komplexen jeweils sechzehn chemisch und magnetisch äquivalente  $CH_2$ -Gruppen vorhanden. Das Signal ist in den NMR-Spektren aller untersuchten Verbindungen im Vergleich zu dem unkomplexierten Kronenether tieffeldverschoben (Kap. V.). Die Komplexbildung bewirkt eine Verzerrung des 12-Krone-4 durch das Kation, wobei die Protonen aus der Ebene der Sauerstoffatome des Kronenethers gedrängt und somit entschirmt werden.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  beobachtet man ein Singulett bei 3,711 ppm. Essawi et al. fanden für  $[Li(12\text{-Krone-}4)]I_3 \cdot H_2O$  ein Singulett bei 1,734 ppm. Dieses ist aufgrund der Struktur im Vergleich zum Ansatz auf  $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  hochfeldverschoben. Sie beinhaltet nur einen Kronenether und ist verbunden mit einem Wassermolekül, so daß die Verzerrung des Kronenethers durch das Kation geringer ist.

Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung weist ein Signal für  $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  bei 66,906 ppm auf. Essawi et al. fanden für  $[Li(12\text{-Krone-}4)]I_3 \cdot H_2O$  ein Singulett bei 67,795 ppm. Die Verzerrung des Kronenethers in dieser Verbindung ist geringer als die im Sandwich-Komplex  $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$ .

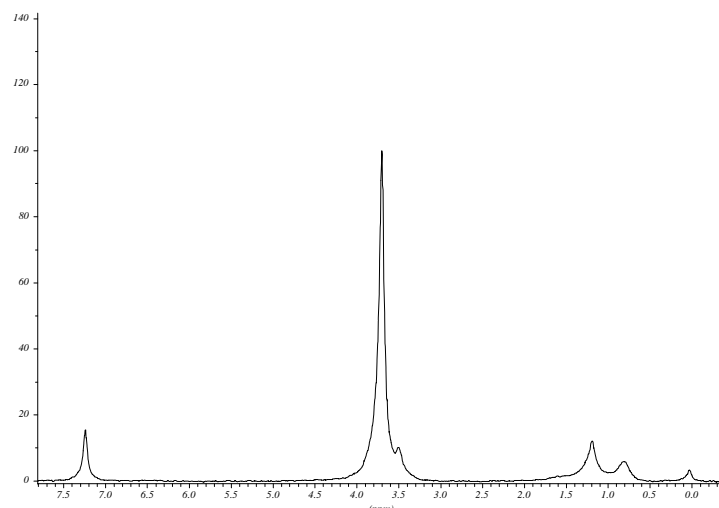
Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ wird bei 3,772 ppm ein Singulett beobachtet, während das entsprechende Signal der Verbindung „ $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ bei 3,714 ppm liegt. Entsprechend der in Kapitel V. erläuterten Systematik der Signallagen in  $^1H$ -NMR-Spektren ist das Signal der Verbindung „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ im Vergleich zum Signal aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkali-Verbindungen tieffeldverschoben, weil das kleinere und elektronegativere Lithium-Kation zu einer stärkeren Deformation des Liganden führt.

Die Heptaiodid-Verbindung eines Alkalikations ist in allen Fällen im Vergleich zur Triiodid-Verbindung des selben Alkalikations tieffeldverschoben. So erfahren die Protonen innerhalb der iodreicheren Verbindung „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ gegenüber dem iodärmeren Triiodid  $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  eine geringere Abschirmung durch die Kerne (Kap. V.). Durch die höhere Iodkonzentration in Lösung werden die Protonen des Kronenethers durch die elektronegativen Iodatome in der Heptaiodid-Verbindung stärker entschirmt und damit tieffeldverschoben. Analoges gilt für die Verbindung „ $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “.

Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der Verbindung „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ kann bei 67,496 ppm ein Singulett beobachtet werden, während das Spektrum der Verbindung „ $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ ein Singulett bei 65,643 ppm im hohen Feld aufweist. Hierbei gelten dieselben Erläuterungen wie bei den  $^1H$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen, da dieselbe Systematik vorliegt.

Anhand der Signallagen konnte die Anwesenheit der Kationen und der Kronenether in den Verbindungen  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_x$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$  und  $x > 1$  nachgewiesen werden, da sie einer Systematik folgen (Kap. V.).

Aufgrund der zahlreichen Konformationen des verwendeten Kronenethers wurden Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um zusätzliche Erkenntnisse zum Aufbau der Verbindungen zu erhalten. Als Beispiel dient das Spektrum der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  (Abb. 3).



**Abb. 3 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ .  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  bei 273 K

In den Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  werden Singulets bei 3,701 ppm (273 K) und 3,703 ppm (233 K) beobachtet. Die deutliche Linienverbreiterung des Signals ist auf die Überlagerung der chemischen Verschiebungen zweier unterschiedlicher C-Atome im Liganden zurückzuführen (Anet et al., 1973). In diesem Falle sind diese chemischen Verschiebungen der weiteren Konformation bei 3,502 ppm zu beobachten. Diese Signale entstehen durch die aufgrund der tiefen Temperaturen verlangsamte Gleichgewichtseinstellung beim Übergang einer 12-Krone-4-Konformation in die andere. Eine Messung bei tieferen Temperaturen würde zu einer stärkeren Ausbildung des zweiten Signals (3,502 ppm) führen (Anet et al., 1973).

Insgesamt ist eine Hochfeldverschiebung gegenüber dem Spektrum dieser Verbindung bei RT zu beobachten. Die Kerne werden durch den verlangsamten Austausch der Konformationen im Kronenether stärker abgeschirmt. Die anderen Signale werden auch im Spektrum von 12-Krone-4 beobachtet und sind Verunreinigungen im Edukt zuzuordnen. Auch sie weisen eine Linienverbreiterung auf. Diese Signale sind im Vergleich zu dem unkomplexierten Kronenether aufgrund der Deformation der Liganden in der Sandwich-Struktur tieffeldverschoben.

Die Tieftemperatur-NMR-Spektren aller untersuchten Verbindungen  $[\text{M}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_x$  mit  $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$  und  $x > 1$  weisen analoge Verhältnisse auf und können entsprechend interpretiert werden.

## 2. Schwingungsspektroskopie

### 2.1. IR-Spektroskopie

Im Meßbereich zwischen 250 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  konnten die Strukturmerkmale des Kronenethers 12-Krone-4 als Ligand untersucht werden. Beachtet wurden nur die Signale mit den stärksten Intensitäten (Tab. 1).



**Tab. 1 : [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>x</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> und x > 1. IR-Spektrum**

Verbindung	$\nu(\text{C-H})_a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{CH}_2)_{a,s}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{C-H})_s$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(\text{C-H})_a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(\text{C-C})_s$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(\text{C-H})$ $\delta(\text{C-C})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{C-O})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{CH-CH})$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>12-Krone-4</b>	2940	2909	2860	1459	1375	1290	1250 1140 1100 1025 919	848
[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	2971	2905	2867	1442	1364	1287	1245 1135 1096 1024 921	855
„[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub> “	2980	2902	2875	1443	1365	1290	1248 1137 1100 1026 925	853
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	2970	2905	2880	1449	1365	1290	1250 1140 1095 1024 920	850
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	2959	2906	2869	1444	1362	1287	1243 1135 1095 1021 916	850
„[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub> “	2962	2901	2871	1449	1365	1289	1242 1135 1096 1021 916	850
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	2950	2910	2870	1449	1365	1290	1250 1137 1095 1025 915	848
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	2951	2905	2862	1443	1362	1287	1244 1134 1094 1022 912	846
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	2950	2903	2864	1463	1362	1287	1243 1134 1095 1022 914	848
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	2960	2906	2875	1448	1365	1290	1249 1137 1099	844

							1025 917	
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	2954	2906	2865	1444	1363	1289	1245 1134 1095 1023 915	849
[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	2978	2907	2863	1449	1367	1290	1250 1138 1095 1025 913	848
[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	2948	2907	2863	1443	1362	1287	1243 1134 1095 1023 912	845

In den IR-Spektren aller untersuchten Verbindungen [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>x</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> und x > 1 sind in denselben Bereichen Banden des Kronenethers 12-Krone-4 zu beobachten (Tab. 1). Folglich liegen in allen untersuchten Ansätzen 12-Krone-4-Komplexe vor.

Nach Anet et al. weisen die zwei Banden im Bereich zwischen 800 und 1000 cm<sup>-1</sup> in 12-Krone-4-Komplexen auf eine bevorzugte D<sub>4</sub>-Konformation hin (Anet et al., 1973). Diese Signale treten auch in den IR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen Spektren aller untersuchten Verbindungen [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>x</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> und x > 1 auf. Somit liegen in allen Verbindungen achtfach koordinierte Sandwich-Komplexe mit D<sub>4</sub>-Symmetrie vor (Kap. I).

Die Iod-Einheiten werden durch diese Messungen nicht erfaßt. Diese können nur durch **F-IR-Messungen** im Bereich zwischen 300 und 50 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen werden.

Die Wellenzahlen der Iod-Iod-Schwingungen von elementarem Iod liegen bei 214,57 cm<sup>-1</sup>. Die Wellenzahlen der Polyiodide betragen 54 bis 74 cm<sup>-1</sup>, 104 bis 116 cm<sup>-1</sup> und 132 bis 143 cm<sup>-1</sup> (Günzler et al., 1983; Atkins, 1988; Parrett et al., 1970; Ferrara et al., 1984).

Lineare dreiatomige Moleküle mit unsymmetrischer Massen- oder Ladungsverteilung verfügen über ein permanentes Dipolmoment (Günzler et al, 1996). Dadurch besitzen sie zwei IR-aktive Valenzschwingungen. Hiervon ist die symmetrische Valenzschwingung gleichzeitig auch Raman-aktiv. Entsprechend der Schwingungsfreiheitsgrade Z mit Z = 3 N - 5 (N = Zahl der Atome) können im IR-Spektrum vier Normalschwingungen beobachtet werden.

Somit weisen dreiatomige Ionen oder Moleküle folgende Schwingungsmoden auf (El Essawi, 1997) :

1. symmetrische und asymmetrische Streckschwingung (v<sub>s</sub>, v<sub>as</sub>)
2. zwei entartete Deformationsschwingungen (δ).

Diese Schwingungsmoden werden auch in den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen beobachtet (Tab. 2).

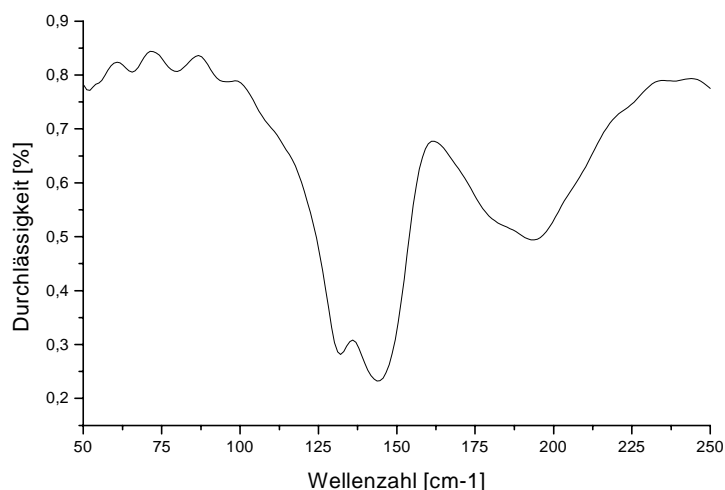
**Tab. 2 : [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup>. F-IR-Spektrum**

Ansatz auf	Signal bei [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung	Signal bei [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung	Signal bei [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	183 s, br	v <sub>s</sub> (I <sub>2</sub> )	107 w, sh 71 w, sh 58 w, sh	v <sub>s</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) δ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	140 s, sh 135 s, br	v <sub>as</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	200 m, br	v <sub>s</sub> (I <sub>2</sub> )	98 w, sh 66 w, sh 54 w, sh	v <sub>s</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) δ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	139 s, br	v <sub>as</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	194 m, br 181m, sh	v <sub>s</sub> (I <sub>2</sub> )	96 w, sh 80 w, sh 66 w, sh	v <sub>s</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) δ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	144 s, br 132 s	v <sub>as</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	197 m, br	v <sub>s</sub> (I <sub>2</sub> )	110 m, br 71 w, sh 58 w, sh	v <sub>s</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) δ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	140 s	v <sub>as</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	204 m, br 187 m, br	v <sub>s</sub> (I <sub>2</sub> )	90 m, br 62 w, sh	v <sub>s</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) δ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	141 s	v <sub>as</sub> (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

(s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit)

Asymmetrische Streckschwingungen im I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion absorbieren zwischen 130 und 155 cm<sup>-1</sup>, während symmetrische Streckschwingungen im Bereich zwischen 107 und 117 cm<sup>-1</sup> auftreten (El Essawi, 1997; Nour et al., 1986, Trotter et al., 1978).

In den F-IR-Spektren der untersuchten Verbindungen [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup> werden Signale der Triiodid-Gruppe beobachtet. Die symmetrische Streckschwingung ist zwischen 90 und 110 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, während die asymmetrische Streckschwingungen bei 132 bis 144 cm<sup>-1</sup> liegt. Die Deformationsschwingungen der Triiodid-Gruppe werden im F-IR-Spektrum zwischen 58 und 80 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die in Polyhalogeniden auftretenden I<sub>2</sub>-Einheiten ergeben im F-IR-Spektrum Signale im Bereich zwischen 170 und 180 cm<sup>-1</sup> (El Essawi, 1997; Nour et al., 1986). Das Spektrum weist auch Signale für die innerhalb der I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen befindlichen I<sub>2</sub>-Einheiten von 183 bis 204 cm<sup>-1</sup> auf. Im Gegensatz zu den anderen im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten symmetrischen Triiodid-Verbindungen weist das F-IR-Spektrum der unsymmetrischen Triiodid-Verbindung [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> ein zusätzliches Signal für eine zweite asymmetrische Streckschwingung bei 132 cm<sup>-1</sup> auf (Abb. 1).



**Abb. 1 :**  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . F-IR-Spektrum

Das F-IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  weist Signale symmetrischer Streckschwingungen der Triiodid-Einheit bei  $96\text{ cm}^{-1}$  und der in dieser enthaltenen  $\text{I}_2$ -Einheit bei  $181$  und  $194\text{ cm}^{-1}$  auf. Die asymmetrische Streckschwingung der Triiodid-Einheit ist bei  $144\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, während die Deformationsschwingungen derselben Gruppe bei  $66$  und  $80\text{ cm}^{-1}$  liegen.

Dies kann auch auf die nur in dieser Verbindung beobachtete Polymorphie zurückgeführt werden. Hierbei führen die zwei unterschiedlichen Triiodid-Einheiten zwei verschiedene asymmetrische Schwingungen aus. Auch in der Verbindung  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  werden zwei asymmetrische Streckschwingungen bei  $135$  und  $140\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, so daß für diese Verbindung analoges gilt. Einen Hinweis darauf gibt auch die reversible Phasenumwandlung in dieser Verbindung bei  $45^\circ\text{C}$ . Die Annahmen konnten auch durch die röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Anionenstruktur dieser Verbindung bestätigt werden.

Die symmetrische Streckschwingungen sind auch Raman-aktiv und können dort in denselben Bereichen beobachtet werden.

Im IR- und Raman-Spektrum iodreicherer und iodreicher Polyiodide treten Absorptionsbanden von  $\text{I}_2^-$ ,  $\text{I}_3^-$  und  $\text{I}_5^-$  Gruppen auf, aus denen sie entsprechend dem Baukastenprinzip aufgebaut sind (Tab. 3 und 4).

**Tab. 3 :**  $[\text{M}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$  mit  $\text{M} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$ . F-IR-Spektrum

Ansatz auf	Signal bei $[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Signal bei $[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Signal bei $[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$	199 m, br	$\nu_s(\text{I}_2)$	56 m, sh	$\delta(\text{I}_3^-)$	143 s	$\nu_s(\text{I}_5^-)$
					71 m, sh	$\nu_{\text{as}}(\text{I}_5^-)$
$[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$	186 m, br	$\nu_s(\text{I}_2)$	129 s, br	$\nu_{\text{as}}(\text{I}_3^-)$	164 w, sh	$\nu_{\text{as}}(\text{I}_5^-)$

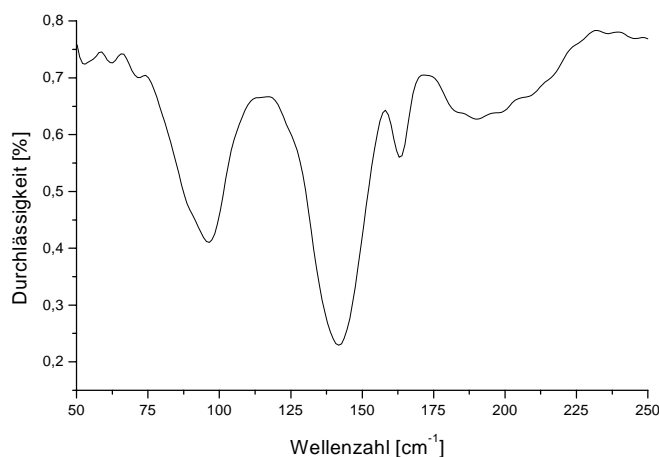
			55 w, br	$\delta (I_3^-)$	139 s, br 95 m, br 93 m, br	$\nu_s (I_5^-)$
$[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$	190 w, sh	$\nu_s (I_2)$	63 w, sh	$\delta (I_3^-)$	163 m 72 w, sh  142 s, br 96 m, br  53 w, sh	$\nu_{as} (I_5^-)$  $\nu_s (I_5^-)$  $\delta (I_5^-)$

(s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit)

In **Pentaiodid-Verbindungen** können starke Banden zwischen  $145$  und  $160\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (Nour et al., 1986).

Diese treten in der Verbindung  $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  bei  $143\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Streckschwingung) und  $71\text{ cm}^{-1}$  bis  $82\text{ cm}^{-1}$  (asymmetrische Streckschwingung) auf. Daneben sind im F-IR-Spektrum Signale der  $I_2$ - und  $I_3^-$ -Einheiten in den für sie typischen Bereichen zu beobachten (El Essawi, 1997). Die  $I_2$ -Einheiten ergeben ein Signal für die symmetrischen Streckschwingungen bei  $199\text{ cm}^{-1}$ , während Deformationsschwingungen der Triiodid-Einheiten zu dem Signal bei  $56\text{ cm}^{-1}$  führen.

Im F-IR-Spektrum der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  werden Banden bei  $93\text{ cm}^{-1}$ ,  $95\text{ cm}^{-1}$  und  $139\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Streckschwingung) und  $164\text{ cm}^{-1}$  (asymmetrische Streckschwingung) beobachtet. Die  $I_2$ -Einheiten absorbieren bei  $186\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Streckschwingung), während die Banden der Triiodid-Einheiten bei  $129\text{ cm}^{-1}$  (asymmetrische Streckschwingung) und bei  $55\text{ cm}^{-1}$  (Deformationsschwingungen) liegen.



**Abb. 2 :**  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$ . F-IR-Spektrum

Dementsprechend treten im F-IR-Spektrum der Verbindung  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  Banden bei  $96\text{ cm}^{-1}$  und  $142\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Streckschwingung) auf. Die asymmetrische Streckschwingung der Pentaiodid-Ionen werden bei  $72\text{ cm}^{-1}$  und  $163\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, während die Deformationsschwingung dieser Gruppe bei  $53\text{ cm}^{-1}$  liegt. Die symmetrischen Streckschwingungen der  $I_2$ -Einheiten absorbieren bei  $190\text{ cm}^{-1}$ , während die Deformationsschwingungen der Triiodid-Einheiten ein Signal bei  $63\text{ cm}^{-1}$  ergeben.

Die charakteristischen Absorptionen der **Heptaiodide** treten im Bereich von 60 bis 200  $\text{cm}^{-1}$  auf. Aufgrund der Absorptionsbereiche in Raman- und IR-Spektren wird beispielsweise den  $\text{I}_7^-$ -Ionen in der Verbindung  $\text{Et}_4\text{NI}_7$  die Zusammensetzung  $(\text{I}_3^-)(2 \text{I}_2)$  zugeordnet (Nour et al., 1986).

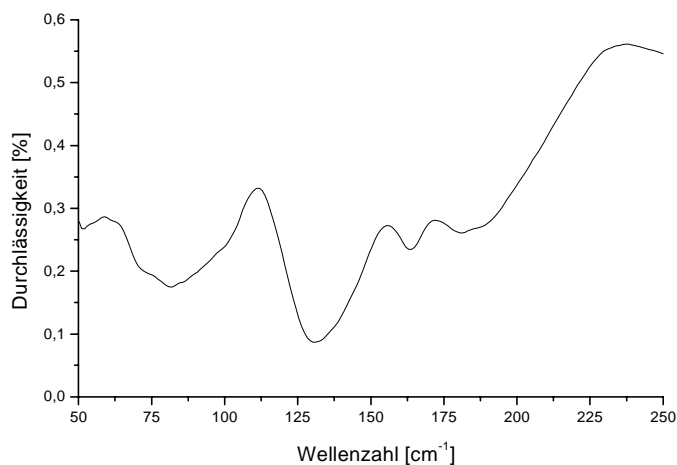
Die Pentaiodid-Einheiten innerhalb der Heptaiodid-Verbände ergeben starke Banden zwischen 145 und 160  $\text{cm}^{-1}$  (Poli, 1992; Nour et al., 1986).

**Tab. 4 :**  $[\text{M}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  mit  $\text{M} = \text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$ . F-IR-Spektrum

Ansatz auf	Signal bei $[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Signal bei $[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Signal bei $[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung
$[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$	181 s, sh	$\nu_s (\text{I}_2)$			163 s 82 s, br 131 s, br	$\nu_{\text{as}} (\text{I}_5^-)$  $\nu_s (\text{I}_5^-)$
$[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$	193 m, br	$\nu_s (\text{I}_2)$	138 s, sh 113 s, br 101 s, br 94 s, br 63 s	$\nu_{\text{as}} (\text{I}_3^-)$ $\nu_s (\text{I}_3^-)$  $\delta (\text{I}_3^-)$	164 m	$\nu_{\text{as}} (\text{I}_5^-)$

(s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit)

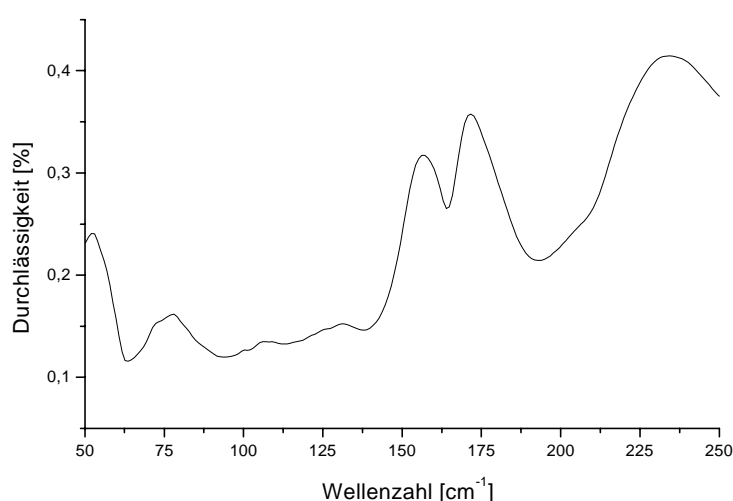
Dementsprechend können im F-IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  Absorptionsbanden für die  $\text{I}_5^-$ -Einheiten der Polyiodid-Struktur beobachtet werden (Abb. 3). Hierbei treten die asymmetrischen Streckschwingungen bei 163  $\text{cm}^{-1}$  (äußere) und bei 82  $\text{cm}^{-1}$  (innere) auf. Die symmetrischen Streckschwingungen der Pentaiodid-Einheiten liegen bei 131  $\text{cm}^{-1}$  (äußere). Daneben können die symmetrischen Streckschwingungen der  $\text{I}_2$ -Einheiten bei 181  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Somit ist die Verbindung  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$  aus  $\text{I}_2$ - und  $\text{I}_5^-$ -Einheiten aufgebaut. Diese Ergebnisse werden durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.



**Abb. 3 :**  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . F-IR-Spektrum

Im F-IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  treten die asymmetrischen Streckschwingungen bei  $138\text{ cm}^{-1}$  auf, während die Signale der symmetrischen Streckschwingungen bei  $94\text{ cm}^{-1}$ ,  $101\text{ cm}^{-1}$  und  $113\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind. Die Deformationsschwingungen der Triiodid-Gruppe liegen im Spektrum bei  $63\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{I}_2$ -Einheiten in Polyhalogeniden weisen im F-IR-Spektrum Signale im Bereich zwischen  $170$  und  $180\text{ cm}^{-1}$  auf (El Essawi, 1997; Nour et al., 1986). Im Spektrum der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  tritt das Signal der symmetrischen Streckschwingungen der innerhalb der  $\text{I}_3^-$ -Gruppen befindlichen  $\text{I}_2$ -Einheiten bei  $193\text{ cm}^{-1}$  auf.

Dementsprechend können im F-IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  die asymmetrischen Streckschwingungen der  $\text{I}_5^-$ -Einheiten bei  $164\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf gemeinsame Schwingungsmoden von  $\text{I}_2$  und  $\text{I}_3^-$ -Einheiten zurückzuführen. Daneben weist das Spektrum die symmetrischen Streckschwingungen der  $\text{I}_2$ -Einheiten bei  $193\text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abb. 4 :**  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . F-IR-Spektrum

Die Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  wird durch die Formel  $[\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2]$  beschrieben. Die Signale im F-IR-Spektrum dieser Verbindung bestätigen das Vorliegen von  $\text{I}_2$ - und  $\text{I}_3^-$ -Einheiten, die mit Streck- und Deformationsschwingungen vertreten sind.

Die F-IR-Spektren der Verbindungen  $[\text{M}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  mit  $\text{M} = \text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  sind identisch (Abb. 4). Die Absorptionsbanden im F-IR-Spektrum weisen für beide Verbindungen auf  $\text{I}_2$ -,  $\text{I}_3^-$ - und  $\text{I}_5^-$ -artige Gruppen hin, aus denen die Heptaiodid-Einheiten gebildet werden (Tab. 5).

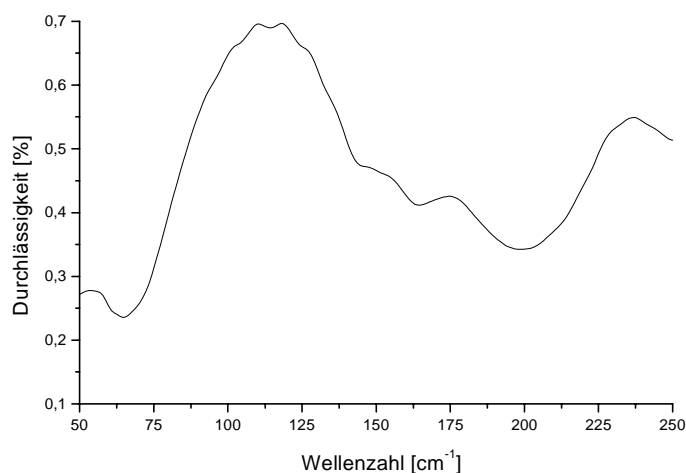
**Tab. 5 :** „ $[\text{M}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ mit  $\text{M} = \text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$ . F-IR-Spektrum

Ansatz auf	Signal Bei $[\text{cm}^{-1}]$	Zu-ordnung	Signal bei $[\text{cm}^{-1}]$	Zu-ordnung	Signal Bei $[\text{cm}^{-1}]$	Zu-ordnung
„ $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “	184 m, br	$\nu_s (\text{I}_2)$	137 m, br	$\nu_{as} (\text{I}_3^-)$	164 m, br	$\nu_{as} (\text{I}_5^-)$
			113 w, sh	$\nu_s (\text{I}_3^-)$		
			66 s	$\delta (\text{I}_3^-)$		

„[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub> “	200 m, br	$\nu_s$ (I <sub>2</sub> )	135 m, br	$\nu_{as}$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	165 m, br	$\nu_{as}$ (I <sub>5</sub> <sup>-</sup> )
			114 w, sh	$\nu_s$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		
			65 s	$\delta$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		

(s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit)

In beiden Spektren können die asymmetrischen Streckschwingungen bei 164 und 163 cm<sup>-1</sup> (äußere) den innerhalb der Heptaiodid-Struktur enthaltenen I<sub>5</sub><sup>-</sup>-Einheiten zugeordnet werden.



**Abb. 5 :** „[M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>“ mit M = Li<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup>. F-IR-Spektrum

In beiden Verbindungen werden Signale für I<sub>2</sub>- und I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheiten innerhalb der Polyiodid-Struktur beobachtet (Abb. 5). Dies wird durch die röntgenstrukturanalytisch ermittelte dreidimensional vernetzte, kubische Anionenstruktur bestätigt. So absorbieren die I<sub>2</sub>-Einheiten im Bereich bei 184 und 200 cm<sup>-1</sup> (symmetrische Streckschwingungen). Die Deformationsschwingungen der I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheiten treten bei 65 und 66 cm<sup>-1</sup> auf.

## 2.2. Raman-Spektroskopie

Raman-spektrometrische Untersuchungen an Triiodiden der Alkalimetallkomplexe von 12-Krone-4 mit den Zentralatomen Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup> wurden bereits von El Essawi et al. vorgenommen, die den in Kapitel V. beschriebenen Signallagen für Triiodide entsprechen. Hierbei werden bei 114 bis 115 cm<sup>-1</sup> die symmetrischen Streckschwingungen und ab 168 cm<sup>-1</sup> die asymmetrischen Streckschwingungen im I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion beobachtet (El Essawi, 1994). Weitere im Rahmen dieser Arbeit dargestellte iodreiche Verbindungen der Reihe [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>x</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> und x > 1 ergaben keine eindeutigen Signale und wurden nicht in der Tabelle aufgeführt.



**Tab. 6 :  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_x$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$  und  $x > 1$ . Raman-Spektrum**

Ansatz auf	Beobachtet [cm <sup>-1</sup> ]	Essawi et al., 1994 [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
„ $[Li(12\text{-Krone-4})_2]I_7$ “	113 (s)	-	$\nu_s (I_3^-)$
$Li(12\text{-Krone-4})I_3 \cdot H_2O$	-	115 (s), 171 (m), 225 (w), 340 (w)	$\nu_s (I_3^-)$
$[Li(12\text{-Krone-4})_2]I_3$	109 (s)	-	$\nu_s (I_3^-)$
$[Na(12\text{-Krone-4})_2]I_3$	108 (s)	98 (w), 115 (s), 168 (w)	$\nu_s (I_3^-)$
$[K(12\text{-Krone-4})_2]I_3$	108 (s)	114 (s)	$\nu_s (I_3^-)$
$[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_3$	108 (s)	-	$\nu_s (I_3^-)$
$[Cs(12\text{-Krone-4})_2]I_3$	108 (s)	Zersetzung	$\nu_s (I_3^-)$

(s=stark, m=mittel und w= schwach)

Triiodide ergeben im Raman-Spektrum Signale nahe 110 und 75 cm<sup>-1</sup>, die der symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_s$ ) und der Deformationsschwingung ( $\delta$ ) entsprechen (El Essawi, 1997; Parrett et al., 1970). Sadeghi et al. finden Signale für ihre Triiodid-Verbindungen bei 108 cm<sup>-1</sup> (Sadeghi et al., 1997). Nach Bengtsson et al. liegen die Valenzschwingungen für Triiodid-Einheiten zwischen 100 und 115 cm<sup>-1</sup> und für die I<sub>2</sub>-Einheiten zwischen 145 und 200 cm<sup>-1</sup> (Bengtsson et al., 1991). Dementsprechend können die Signale bei 108 bis 109 cm<sup>-1</sup> den symmetrischen Streckschwingungen der Triiodid-Einheiten in den untersuchten Verbindungen zugeordnet werden (Tab. 6).

Das Raman Spektrum des Ansatzes auf „ $[Li(12\text{-Krone-4})_2]I_7$ “ mit der kubischen Aristostruktur zeigt ein Signal bei 113 cm<sup>-1</sup>. Dieses Signal ist der symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_s$ ) im I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion zuzuordnen. Dieselbe symmetrische Streckschwingung tritt auch im F-IR-Spektrum auf. Somit sind im Iodgerüst Triiodid-Einheiten vorhanden, da dieser Wert in den für Triiodide angegebenen Bereich fällt. Dies wird auch durch den Aufbau der röntgenstrukturanalytisch bestimmten Anionenstruktur bestätigt.

Die IR- und Raman- aktiven Signale der symmetrischen Streckschwingungen der untersuchten Verbindungen  $M(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$  und  $Cs^+$  können aufgeführt werden (Tab. 7).

**Tab. 7 :**  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$  und  $Cs^+$ . Symmetrische Streckschwingungen (Raman- und IR- aktiv)

Ansatz auf	Raman [cm <sup>-1</sup> ]	F-IR [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
$[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	109	107	$\nu_s (I_3^-)$
$[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	108	98	$\nu_s (I_3^-)$
$[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	108	96	$\nu_s (I_3^-)$
$[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	108	110	$\nu_s (I_3^-)$
$[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	108	96	$\nu_s (I_3^-)$
„ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “	113	113	$\nu_s (I_3^-)$

### 3. UV-Vis-Spektrometrie

Die  $CH_2\text{-O-}CH_2$ -Gruppen im Kronenether ergeben im UV-Vis-Spektrum ein Maximum bei 220 nm. Dieser Gruppe entsprechen die Signale im UV-Vis-Spektrum der Verbindungen  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_x$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$  und  $x > 1$  zwischen 220 nm und 222 nm. Die beiden anderen Peaks werden durch Iodanteil der Komplexe verursacht (Tab. 1).

Die  $I_3^-$ -Ionen absorbieren bei 292 nm und 364 nm (Sadeghi et al., 1997). Dort sind Absorptionen bei 290 nm und 364 nm für ihre Triiodid-Verbindungen nachweisbar.

**Tab. 1 :**  $[M(12\text{-Krone-}4)_2]I_x$  mit  $M = Li^+, Na^+$  und  $x > 1$ . UV-Vis-Spektrum

Substanz bzw. Ansatz auf	[nm] Zuordnung	[nm]	Zuordnung		[nm] Zuordnung
			Sadeghi et al., 1997	Vermutung	
12-Krone-4	209 $CH_2\text{-O-}CH_2$	-	-	-	-
$[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	220 $CH_2\text{-O-}CH_2$	289	$I_3^-$	$I_2$	360 $I_3^-$
„ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “	221 $CH_2\text{-O-}CH_2$	289	$I_3^-$	$I_2$	357 $I_3^-$

$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$	220 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	291	$\text{I}_3^-$	$\text{I}_2$	359 $\text{I}_3^-$
$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$	220 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	291	$\text{I}_3^-$	$\text{I}_2$	359 $\text{I}_3^-$
„ $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “	222 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	290	$\text{I}_3^-$	$\text{I}_2$	359 $\text{I}_3^-$

Dementsprechend weisen UV-Vis-Spektren der Verbindungen  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$ ,  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  und  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$  Signale für die Absorption der  $\text{I}_3^-$ -Ionen bei 359 und 360 nm auf. Die  $\text{I}_2$ -Einheiten innerhalb der Triiodid-Gruppen absorbieren bei 289 und 290 nm. Folglich sind die Pentaiodidionen in  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$  unsymmetrisch und bestehen aus  $[\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2]$ -Einheiten. In den UV-Vis-Spektren der Verbindungen „ $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ und „ $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ werden ebenfalls Signale des Kronenethers und der Iod-Einheiten beobachtet (Tab. 1). Die  $\text{I}_3^-$ -Ionen in der Verbindung „ $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ absorbieren bei 357 nm und deuten auf einen Triiodid-artigen Anteil in der Verbindung hin. Die  $\text{I}_2$ -Einheiten werden bei 289 nm beobachtet. Die Verbindung „ $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ ergibt im UV-Vis-Spektrum Signale im selben Bereich bei 290 und 359 nm, so daß auch hier analoges gilt.

Die Anwesenheit von  $\text{I}_2$ - und  $\text{I}_3^-$ -Einheiten innerhalb der Iodstruktur wird auch durch die Signale in Raman- und F-IR-Spektren bestätigt und gilt für die Anionenstruktur beider Verbindungen, die ebenfalls durch  $[\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2]$  beschreibbar ist.

Insgesamt wurden für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kalium-Verbindungen folgende Signallagen beobachtet (Tab. 2) :

**Tab. 2 :  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_x$  mit  $x > 1$ . UV-Vis-Spektrum**

Substanz bzw. Ansatz auf	[nm] Zuordnung	[nm]	Zuordnung		[nm] Zuordnung
			Sadeghi et al., 1997	Vermutung	
$[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$	221 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	290	$\text{I}_3^-$	$\text{I}_2$	354 $\text{I}_3^-$
$[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$	221 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	290	$\text{I}_3^-$	$\text{I}_2$	360 $\text{I}_5^-$
$[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$	222 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	289	$\text{I}_3^-$	$\text{I}_2$	359 $\text{I}_5^-$

Der Peak im UV-Vis-Spektrum der Verbindung  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  bei 354 nm ist auf Triiodid-Ionen zurückzuführen, während die Pentaiodid-Ionen in den beiden anderen Verbindungen bei 359 und 360 nm absorbieren (Kap. V.). Die  $\text{I}_2$ -Einheiten innerhalb der Iod-

Verbände ergeben in allen drei Verbindungen ein Signal bei 290 nm. Die Iod-Einheiten in der Pentaiodid-Verbindung sind somit aus unsymmetrischen Pentaiodidionen aufgebaut, die durch die Formel  $[I_3^- \cdot I_2]$  beschrieben werden können, während die Heptaoidid-Verbindung jedoch mit der Formel  $[I_5^- \cdot I_2]$  beschreibbar ist.

Die UV-Vis-Spektren der Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Rubidium-Verbindungen weisen folgende Signale auf (Tab. 3) :

**Tab. 3 :  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_x$  mit  $x > 1$ . UV-Vis-Spektrum**

Substanz bzw. Ansatz auf	[nm] Zuordnung	[nm]	Zuordnung		[nm] Zuordnung
			Sadeghi et al., 1997	Vermutung	
$[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	221 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	261	-	I <sub>2</sub>	356 I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
$[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$	222 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	290	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	359 I <sub>5</sub> <sup>-</sup>

Das UV-Vis-Spektrum von  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  weist ein Signal bei 359 nm für die Triiodid-Einheiten auf, während die darin enthaltenen Iod-Einheiten bei 261 nm absorbieren. Diese Signallagen entsprechen den Ergebnissen der F-IR-Spektren. Die Pentaoidid-Ionen in  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  absorbieren jedoch bei 359 nm, während die Signale der Triiodid-Einheiten innerhalb des Pentaoidid-Verbandes bei 290 nm liegen. Somit liegt auch in dieser Verbindung ein unsymmetrisches Pentaoidid-Ion vor, das durch  $[I_3^- \cdot I_2]$  beschreibbar ist.

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  und  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  weisen Signale in denselben Bereichen auf (Tab. 4).

**Tab. 4 :  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_x$  mit  $x > 1$ . UV-Vis-Spektrum**

Substanz bzw. Ansatz auf	[nm] Zuordnung	[nm]	Zuordnung		[nm] Zuordnung
			Sadeghi et al., 1997	Vermutung	
$[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	220 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	290	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	357 I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
$[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$	222 CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	289	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	358 I <sub>3</sub> <sup>-</sup>

Beide Verbindungen absorbieren bei 357 nm und 358 nm und weisen somit Triiodid-Einheiten innerhalb ihrer Iod-Verbände auf. Die darin enthaltenen I<sub>2</sub>-Gruppen führen zu Signalen bei 290 nm und 289 nm.

Folglich enthält die Verbindung  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  unsymmetrische Heptaoididionen, die sich durch die Formel  $[I_3^- \cdot 2I_2]$  beschreiben lassen.

## V. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### 1. Röntgenographische Untersuchungen

In der Literatur finden sich 191 strukturell charakterisierte 12-Krone-4-Verbindungen. Dabei bilden 12-Krone-4-Polyiodid-Komplexe bisher eine Ausnahme. Es werden nur sehr wenige Polyiodidkomplexe von 12-Krone-4 beschrieben. Die Verbindungen  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_3$  und  $[\text{M}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  mit  $\text{M} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$  wurden bereits dargestellt und spektroskopisch untersucht (Essawi et al., 1994). Kürzlich konnte die Verbindung  $[\text{Cd}(12\text{-Krone-4})_2][\text{I}_5]_2$  strukturell charakterisiert werden (Tebbe & Wieczorrek, 1999).

Die geringe Anzahl an strukturell charakterisierten Polyiodid-Komplexen dieses Kronenethers liegt an der in Kapitel II erläuterten Problematik, die 12-Krone-4 aufgrund der Vielzahl der auftretenden Konformationen, der Flexibilität des Ringes und besonderen Eigenschaften mit sich bringt.

Die Ausführungen von Rogers et al. und Hay et al. über Abstände und Winkel in 12-Krone-4-Komplexen ergänzen die bereits in Kapitel II gemachten Aussagen über die strukturellen Besonderheiten von 12-Krone-4 (Rogers et al., 1988; Hay et al., 1995). In Metallkomplexen nimmt 12-Krone-4  $\text{C}_4$ -Konformation an. Hierbei werden die Sauerstoffatome auf eine Seite der Ringebene dirigiert. Diese Konformation ist durch O-C-C-O-Torsionswinkel (gauche) mit Winkeln zwischen  $57$  und  $60^\circ$  gekennzeichnet. Die C-O-C-C-Torsionswinkel in den betrachteten 12-Krone-4-Komplexen wechseln zwischen einer gauche-Anordnung ( $\text{C-O-C-C}_g$ ) mit Winkeln zwischen  $60$  bis  $82^\circ$  und einer anti-Anordnung ( $\text{C-O-C-C}_a$ ) mit Winkeln zwischen  $160$  bis  $180^\circ$ . In Konformationen mit C-O-C- $\text{C}_g$ -Torsionswinkeln können die Kohlenstoffatome in 12-Krone-4-Komplexen zwei verschiedene Positionen einnehmen. Hierbei entstehen zwei Sorten von C-Ebenen im Komplex. Die  $\alpha$ -C-Ebene ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ) und die  $\beta$ -C-Ebene ( $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ) mit je vier Kohlenstoffatomen. In allen Komplexen liegen die Kohlenstoffatome der  $\alpha$ -C-Ebene näher am Metallion ( $\text{M}$ ) als die der  $\beta$ -C-Ebene. Die Abstände M-O liegen zwischen  $2,4$  und  $2,6 \text{ \AA}$ . Für die C-C-Bindungen werden Abstände von  $1,48$  bis  $1,52 \text{ \AA}$  beobachtet, während die Abstände in C-O-Bindungen zwischen  $1,43$  und  $1,52 \text{ \AA}$  liegen. Diese Werte werden in allen 12-Krone-4-Metall-Komplexen beobachtet, die eine  $\text{C}_4$ -Konformation des Kronenethers zulassen (Rogers et al., 1988; Hay et al., 1995).

Auch die im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Verbindungen  $[\text{M}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_x$  mit  $\text{M} = \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  und  $x = 3, 5, 7$  weisen ähnliche Abstände und Winkel innerhalb des Komplexes auf. Somit bilden die Kationen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  in diesen Komplexen jeweils einen achtfach koordinierten Sandwich-Komplex mit zwei Kronenethermoleküle der  $\text{D}_4$ -Symmetrie, in denen jeder einzelne Kronenether  $\text{C}_4$ -Symmetrie besitzt. Die Sauerstoffatome in 12-Krone-4 befinden sich auf einer Seite der Ringebene, die dem Zentralatom zugewandt ist. Die Deformation der Liganden und die Zunahme des Abstandes M-O ist mit dem Ionendurchmesser der Zentralatome in der Reihe  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  korreliert. Auch die Verzerrung der Sandwich-Struktur ist proportional zum Ionendurchmesser des Kations und der Anzahl an Iodaten in den Verbindungen. Hierbei stabilisieren größere Kationen Verbindungen mit höherem Iodgehalt. Dementsprechend konnten die Heptaiodide des Kalium- und Cäsium-Komplexes strukturell charakterisiert werden.

Aufgrund der Flexibilität des Ringes und des kleinen Hohlraumes traten bei der Darstellung der Polyiodid-Alkalikomplexe des Liganden 12-Krone-4 im Rahmen dieser Arbeit einige Schwierigkeiten auf. So entstanden in den meisten Fällen nur mäßig gute Einkristalle, die mit steigendem Iodgehalt und größer werdendem Ionendurchmesser des Kations immer

zersetzlicher werden und schon bei Raumtemperatur zerfließen. Durch Aufbewahrung bei tiefen Temperaturen unterhalb  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte die Zersetzung der entsprechenden Verbindungen um einige Tage verzögert werden.

Die in dieser Arbeit strukturell charakterisierten Verbindungen  $[\text{M}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  mit  $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  weisen einige Besonderheiten auf. Die Lithium- und die Kalium-Verbindungen sind strukturell nicht mit den anderen Triiodiden vergleichbar. Während jedoch  $[\text{K}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  wie alle anderen Triiodid-Verbindungen in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit  $Z = 2$  kristallisiert, liegt in  $[\text{Li}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  die Raumgruppe  $\text{Fddd}$  mit  $Z = 24$  vor.

Die anionische Struktur der Verbindung  $[\text{Li}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  weist zwei symmetrische, parallel zueinander stehende Triiodid-Einheiten  $\text{I1-I3-I1}'$  und  $\text{I2-I3-I2}'$  auf. Innerhalb von parallel zueinander angeordneten Schichten entlang  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  und  $[0\ 0\ 1]$  wechseln sich die beiden Triiodid-Sorten gegenseitig ab.

Die Anionenstruktur der Verbindung  $[\text{K}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  wird aus dem unsymmetrischen, isolierten Triiodid-Ion  $\text{I2-I1-I3}$  aufgebaut. Die zueinander parallel stehenden anionischen Schichten wechseln sich entlang  $[1\ 0\ 0]$  um  $x = \frac{1}{2}$  und  $[0\ 1\ 0]$  um  $y = \frac{1}{2}$  mit den kationischen Schichten ab.

Im Gegensatz dazu sind die anderen Triiodid-Verbindungen aus zwei Sorten von Triiodid-Einheiten aufgebaut. Hierbei zeigen die Kristallstrukturen von  $[\text{Na}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$ ,  $[\text{Rb}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  und  $[\text{Cs}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  eine große Ähnlichkeit. Die anionische Teilstruktur wird durch den Aufbau der Kationenstruktur beeinflusst. Insgesamt ist eine zunehmende Deformation der Sandwich-Struktur mit größer werdendem Ionendurchmesser in der Reihe der Zentralatome  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  zu beobachten. So stehen die zwei Triiodid-Einheiten  $\text{I2-I1-I2}'$  und  $\text{I4-I3-I4}'$  in der Natrium-Verbindung  $[\text{Na}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  innerhalb der anionischen Schichten parallel zueinander und sammeln sich um  $x, y, z = 0, 1$  und  $y, z = \frac{1}{2}$ . In der entsprechenden Rubidium-Verbindung  $[\text{Rb}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  stehen die Triiodid-Einheiten  $\text{I1-I2-I1}'$  und  $\text{I3-I4-I3}'$  entlang  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  und  $[0\ 0\ 1]$  der einen Sorte jeweils parallel zueinander, aber schräg gegen die der anderen Sorte. Dieser Effekt setzt sich schließlich verstärkt in der Verbindung  $[\text{Cs}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  fort, so daß insgesamt eine Verzerrung der anionischen Teilstruktur mit wachsendem Ionendurchmesser des Kations zu beobachten ist. Dieses Ergebnis ist somit korreliert mit der Verzerrung der kationischen Struktur, die das Packungsverhalten in der Kristallstruktur prägt.

Insgesamt ist diese anionische Struktur vergleichbar mit der Anionenstruktur der Verbindung  $i\text{-PrMe}_2\text{PhNI}_3$  (Loukili, 1998). In dieser Verbindung sammeln sich die Kationen und die zwei kristallographisch unabhängigen Triiodid-Einheiten auch in parallel zueinander angeordneten Schichten entlang  $[0\ 1\ 0]$ . Die symmetrischen Triiodid-Ionen weisen ebenfalls Punktsymmetrie auf. Innerhalb der anionischen Schichten ( $y = 0, \frac{1}{2}$ ) stehen jedoch die Triiodid-Einheiten einer Sorte parallel zueinander, aber schräg gegen die der anderen Sorte.

Die Versuche zur strukturellen Charakterisierung von 12-Krone-4-Pentaiodid-Komplexen mit Alkalkationen führten zu der Strukturklärung der Verbindung  $[\text{Rb}(\mathbf{12}\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$ , die in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  mit  $Z = 4$  kristallisiert. Die anionische Struktur wird aus dem isolierten, V-förmigen und annähernd spiegelsymmetrischen Pentaiodid-Anion  $\text{I}_5^-$  aufgebaut. Damit läßt sich diese Verbindung in die seltene Reihe strukturell charakterisierter isolierter Pentaiodid-Verbindungen einordnen. Das Pentaiodid-Ion besteht aus einem Kopfatom  $\text{I1}$ , das mit zwei aufgeweiteten Iodmolekülen  $\text{I2-I3}$  und  $\text{I4-I5}$  über einen Winkel von  $106,13^{\circ}$  verknüpft ist. Die Verbindung kann somit durch die Formel  $[\text{I} \cdot 2\text{I}_2]$  beschrieben werden. Die Kristallstruktur ist zerlegbar in fast parallel zueinander angeordnete anionische und kationische Schichten, die längs  $[1\ 0\ 0]$  abwechseln. In diesen Schichten sind die Anionen und die Kationen voneinander getrennt. In der Teilprojektion der Kristallstruktur entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = \frac{1}{2}$  liegen diagonale Schichten von parallel zueinander stehenden Anionen und

Kationen vor. Die anionische Teilstruktur besteht aus isolierten Pentaiodid-Einheiten, die sich fast parallel zueinander in schwach gewellten Schichten entlang  $[1\ 0\ 0]$  um  $x = 0$  und  $\frac{1}{2}$  sammeln. Die planaren Anionen stehen fast senkrecht zur Längsachse der Kationen mit Sandwich-Struktur. Dies gilt auch für die Kristallstruktur von  $[\text{DMFc}]_5\text{I}_5$ , in der die ebenfalls isolierten V-förmigen Pentaiodid-Ionen parallel zu  $[1\ 0\ 0]$  liegen (Tebbe et al., 1998). In dieser Verbindung ist das Kopfatome I1 mit den aufgeweiteten Iodmolekül-Einheiten I2-I3 und I4-I5 verknüpft.

Die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen  $[\text{M}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  mit  $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$  führte zur Aufklärung neuer Anionenstrukturen.

Die Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Kristallstruktur läßt sich zerlegen in parallel zueinander angeordnete kationische und anionische Schichten, die sich entlang  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  und  $[0\ 0\ 1]$  abwechseln.

Die anionische Teilstruktur besteht aus verketteten, Z-förmigen Heptaoidid-Einheiten, die in dieser Form bisher nicht strukturell charakterisiert werden konnte. Die  $\text{I}_7^-$ -Ionen sind aus einer V-förmigen  $\text{I}_5^-$ -Einheit (I1 bis I5) und einem Iodmolekül I6-I7 aufgebaut, das mit dem  $\text{I}_5^-$ -Ion über einen Winkel von  $98,16^\circ$  verbunden ist, so daß sich diese Verbindung mit der Formel  $[\text{I}_5^- \cdot \text{I}_2]$  beschreiben läßt. Die Pentaoidid-Einheiten bestehen aus  $\text{I}_3^-$ - und  $\text{I}_2$ -Gruppen, wobei die Triiodidartige-Gruppe I1-I2-I3 unsymmetrisch ist. An das Kopfatome I3 der V-förmigen Pentaoidid-Einheit ist das Iodmolekül I4-I5 über einen Winkel von  $94,09^\circ$  gebunden, so daß insgesamt ein annähernd symmetrisches Pentaoidid-Ion vorliegt. An das Fußatome I5 dieser Pentaoidid-Einheit ist das leicht aufgeweitete Iodmolekül I6-I7 über einen Winkel  $98,16^\circ$  verbrückt. Die Heptaoidid-Einheiten werden über die beiden Fußatome I1 und I7 zu einer Kette verknüpft. Zusätzlich führt eine weitere Verbrückung des Schenkelatoms I5 der Heptaoidid-Gruppe mit einem I5-Atom der nächsten verdrillten Strickleiter zur Ausbildung einer Doppelkette. Somit besteht die anionische Teilstruktur aus zwei leicht versetzt, aber parallel zueinander stehenden Schichten von verketteten Heptaoidid-Einheiten entlang  $[0\ 1\ 0]$  und  $[0\ 0\ 1]$ , in denen sich die Ketten strickleiterartig um  $y, z = \frac{1}{2}$  und  $\frac{3}{4}$  sammeln.

Die Kationenstruktur wird aus zwei parallel, aber auf Lücke zueinander versetzt stehenden Schichten entlang  $[0\ 0\ 1]$  um  $z = 0$  und  $z = 1$  aufgebaut, die durch Stränge von anionischen Doppelketten voneinander getrennt werden. Die leicht verzerrten  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ -Einheiten stapeln sich in den Lücken der strickleiterartigen Doppelkette.

Die Z-förmigen Heptaoidid-Ionen sind seltener als die trigonal pyramidalen (s. Anhang) und lassen sich durch die Formel  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  beschreiben. Das im Rahmen dieser Arbeit beschriebene Z-förmige Heptaoidid  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  bildet hierzu jedoch eine Ausnahme, da die Anionenstruktur durch die Formel  $[\text{I}_5^- \cdot \text{I}_2]$  beschreibbar ist.

So findet sich eine verdrillte Iod-Strickleiter in zickzack-Form in der Verbindung  $(\beta\text{-CD})_2 \cdot \text{KI}_7 \cdot 9\ \text{H}_2\text{O}$  (Betz et al., 1983). Die Z-förmigen  $\text{I}_7^-$ -Ionen sind mit einem Abstand von  $4,50\ \text{\AA}$  über ihre Fußatome miteinander verbunden und müssen eher als isolierte Heptaoidid-Einheiten betrachtet werden. Vernetzte Ketten mit großen Maschen entstehen in der Verbindung  $[\text{Py}_2\text{I}]\text{I}_7$  (Hassel et al., 1961). Sie finden ein Netzwerk aus Iodatomen, die aus zentrosymmetrischen  $\text{I}_3^-$ -Ionen und je zwei  $\text{I}_2$ -Molekülen. Vernetzte Ketten sind auch in der Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{I}_7$  zu beobachten, die jedoch eine Bandstruktur aufweisen (Tebbe et al., 1995). Längs  $[0\ 1\ 0]$  liegen verkettete Balken in Form eines Trägers mit Z-Profil vor. In der Verbindung  $[\text{n-Pr}_4\text{N}]\text{I}_7$  liegen ebenfalls Z-förmige Heptaoidid-Ionen vor (Tebbe et al., 1996). Diese vernetzten strickleiterartige Ketten sind zu Bändern entlang  $[0\ 0\ 1]$  verknüpft. Eine ähnliche verdrillte Strickleiter mit zickzack-förmigen Ketten liegt in der Verbindung  $[\text{N-Me-pic}]\text{I}_7$  vor, in der die kürzesten Abstände zu weiteren  $\text{I}_7^-$ -Ionen  $3,448\ \text{\AA}$  betragen (Herbstein et al., 1985).

Die Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  konnte im Rahmen der Katalogisierung iodreicher Polyiodide nach topologischen Eigenschaften zu den Bandstrukturen eingeordnet werden (s.

Anhang, Kap. 1.12 Abschnitt 3.). Hier folgt eine nach zunehmender Komplexität der anionischen Teilstruktur geordnete Liste von Iod-Bändern. Die einfachste verdrillte Strickleiter mit zickzack-förmigen Bändern findet sich in der Verbindung [N-Me-pic]I<sub>7</sub>, gefolgt von der mäanderförmig und strickleiterartig zu Bändern geformten Iodstruktur in [n-Pr<sub>4</sub>N]I<sub>7</sub>. Anschließend folgen die vernetzten Ketten der Verbindung [Cp<sub>2</sub>Fe]I<sub>7</sub> und die strickleiterartige und mäanderförmige Iod-Ketten der Verbindung [i-PrMe<sub>2</sub>PhN]I<sub>7</sub>, die aus trigonal pyramidalen Heptaiodid-Einheiten bestehen. Schließlich kann die Verbindung [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub> mit ihren Z-artig verdrillten Doppelketten als komplizierteste Bandstruktur in diese Reihe eingefügt werden.

Die weitere im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierte Heptaiodid-Verbindung [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I2/a mit Z = 4 und weist ebenfalls neue Eigenschaften der anionischen Teilstruktur auf.

Die zentrosymmetrischen trigonal pyramidalen Heptaiodid-Einheiten bestehen aus einer symmetrischen, aufgeweiteten Triiodid-Einheit I2-I1-I2' und einem Iodmolekül I3-I4. Dieses ist mit dem I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion über einen Winkel von 97,99° verbunden, so daß sich diese Verbindung durch die Formel [I<sub>3</sub><sup>-</sup> · 2I<sub>2</sub>] beschreiben läßt. An das Kopfatom I2 der Triiodid-Einheit ist das Iodmolekül I3-I4 über einen Abstand gebunden. Insgesamt liegen Zickzackketten längs [0 1 0] vor, in denen die Iodmoleküle transartig zu den I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen kreuzweise verbrückt sind. Das Kopfatom I2 der Triiodid-Einheit ist vierfach koordiniert. Es ist mit dem Iodatome I4 über einen Winkel von 97,26° und mit weiteren Iodatome I2' über einen Winkel von 165,10° verknüpft. Das Iodmolekül ist über ein weiteres Iodatome I2 mit einem Winkel 176,47° verbrückt.

Insgesamt weist die Kristallstruktur entlang [0 0 1] eine gewellte netzartige Anionenschicht auf, in deren kanalartigen Hohlräumen sich die Kationen sammeln. Die anionische Teilstruktur besteht aus netzartigen, gezackten Schichten, die parallel zueinander entlang [0 1 0] liegen und über die Atome I2 zu einem dreidimensionalen Raumnetz verknüpft werden. Die kationische Teilstruktur besteht aus Schichten entlang [1 0 0], in denen sich die Kationen parallel zueinander um x = 0 und ½ sammeln.

Die anionische Struktur der Verbindung kann im Zuge der Katalogisierung mittels der topologischen Eigenschaften in die Netzstrukturen eingeordnet werden (s. Anhang, Kap. 1.12. Abschnitt 4.). So liegt in der Verbindung [UrPr]I<sub>7</sub> als einfachster Vertreter dieser Reihe ein zweidimensionales Netzwerk bestehend aus gewellten Doppelschichten vor, in denen die verzerrt trigonal pyramidalen I<sub>7</sub><sup>-</sup>-Ionen aus einer asymmetrischen I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheit aufgebaut sind. Die kompliziertere Netzstruktur in der Verbindung [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub> bildet den Abschluß dieser Reihe von zwei netzartigen Iodstrukturen.

Das bisher einzigartige würfelförmige Iodgerüst konnte im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisiert werden. Diese Polyiodid-Verbindung „[Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>“ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe Pm 3m mit Z = 1. Die anionische Teilstruktur wird aus Iod-Einheiten I1 und I2 in spezieller Lage aufgebaut und ist durch die Formel <sup>3</sup>∞[I · 3I<sub>2</sub>] beschreibbar. Die Iodid-Ionen I1 liegen hierbei an den Eckpunkten des kubischen Iod-Käfigs und werden durch die Iodmoleküle I2-I2', die an den Kanten des Würfels sitzen, miteinander über einen Winkel von 180° verknüpft. Das Iodatome I1 ist somit oktaedrisch koordiniert. Insgesamt läßt sich die Iodstruktur in parallel zueinander angeordnete anionische Schichten entlang [1 0 0], [0 1 0] und [0 0 1] zerlegen, die durch parallel zueinander stehende Iodmoleküle I2-I2' verbrückt sind und ein dreidimensionales, kubisches Netzwerk ergeben.

Die anionische Teilstruktur stellt somit eine Ausgangsmatrix bzw. Oberstruktur (Aristo-Struktur) dar, aus der alle weiteren Iodstrukturen hergeleitet werden können.

Das Strukturmodell läßt sich jedoch nicht vervollständigen, weil die kationische Teilstruktur nicht vollständig gelöst werden konnte. Hierbei sind die C- und O-Atome neben dem



schweren Iodgerüst nicht vollständig lokalisierbar. In der Mitte des Würfels liegt ein Atom, das vermutlich das Kation darstellt. Spektroskopische und analytische Untersuchungsmethoden bestätigen diese Vermutung und schließen gleichzeitig die Anwesenheit eines Kations mit der angenommenen Zusammensetzung „[Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>“ ein.

Die Verbindung  $[\{Ag([18]anS_6)\}I_7]_n$  besitzt eine ähnliche Anionenstruktur, die jedoch mit einem Winkel von 103,8° verzerrt ist (Blake et al., 1995). Dieses Iodgerüst besteht ebenfalls aus I<sub>7</sub><sup>-</sup>-Polyanionen, in dem jedoch die Iodid-Ionen die Eckpunkte eines primitiven rhomboedrischen Gitters besetzen. Im Ursprung der Zelle sitzt auch in dieser Verbindung das Zentralatom.

In der Verbindung „[Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>“ liegt vermutlich dieselbe Anionenstruktur vor, da die Kristalle beider Verbindungen gleich aussehen, sowie alle analytischen und spektroskopischen Daten mit denen der Lithium-Verbindung fast übereinstimmen.

Die Iodstruktur der Verbindung „[Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>“ kann in die Katalogisierung der iodreichen Polyiodide als Aristo-Struktur aufgenommen werden (s. Anhang, Kap. 1.12. Abschnitt 6.).

Das einfachste dreidimensionale Netzwerk in Heptaiodiden tritt in der Verbindung [Et<sub>3</sub>PhN]I<sub>7</sub> auf. Die Iodstruktur besteht aus einer Verknüpfung eines U-förmigen und eines trigonal pyramidalen I<sub>7</sub><sup>-</sup>-Ions zu einem I<sub>14</sub><sup>2-</sup>-Ion. Anschließend kann die Verbindung [Pb(bipy)<sub>2</sub>I<sub>14</sub>] mit einem etwas komplizierteren Netzwerk eingeordnet werden. Die trigonal pyramidalen Heptaiodid-Einheiten bilden einen verdreht treppenartigen Verband von abwechselnd aufeinanderfolgenden I<sub>3</sub><sup>-</sup>- und I<sub>2</sub>-Einheiten aus, aus dem die I<sub>2</sub>-Einheiten I1-I2 orthogonal zur Ebene der Atome I7-I3-I4-I5-I6 und in entgegengesetzten Richtungen herausragen. Gefolgt wird diese Verbindung von [t-BuTaz]I<sub>7</sub>, in der ebenfalls ein Raumnetz mit großen Maschen vorliegt. Die Iodteilstruktur weist in dieser Verbindung eine Kombination von trigonal pyramidalen und Z-förmigen Einheiten auf. Eine weitere dreidimensionale Matrix aus Pentaiodid-Ionen und aus leicht aufgeweiteten Iodmolekülen liegt in der Verbindung [RhCl<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>S<sub>4</sub>)](I<sub>5</sub>)(I<sub>2</sub>) vor, gefolgt von dem gescherten dreidimensionalen Raumnetz in der Verbindung  $[\{Ag([18]anS_6)\}I_7]_n$ . Während die I-Ionen hierbei die Eckpunkte eines primitiven rhomboedrischen Gitters besetzen, liegen diese in der Verbindung „[Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>“ an den Eckpunkten eines Würfels. Dadurch steht diese Struktur an der Spitze der Reihe der katalogisierten Heptaiodide.

Die **Schwierigkeiten** bei der Lösung der kationischen Struktur sind auch auf die sterischen Eigenschaften des eingesetzten Kronenethers zurückzuführen (Kap. II. 1.). 12-Krone-4 bevorzugt aufgrund des hohen Ordnungsgrades und der bei der Komplexbildung entstehenden Ringspannung eine Komplexierung mit größeren, niedervalenten Metallionen (Hay et al., 1996). Aufgrund der Flexibilität des Ringes und des kleinen Hohlraumes traten bei der Darstellung der Polyiodid-Alkalikomplexe des Liganden 12-Krone-4 im Rahmen dieser Arbeit einige Schwierigkeiten auf. So entstanden in den meisten Fällen nur mäßig gute Einkristalle, die mit steigendem Iodgehalt und größer werdendem Ionendurchmesser des Kations immer zersetzlicher werden und schon bei Raumtemperatur zerfließen. Durch Aufbewahrung bei tiefen Temperaturen unterhalb -20 °C konnte die Zersetzung der entsprechenden Verbindungen um einige Tage verzögert werden.

Insgesamt konnten trotz mehrmaliger Kristallisationsversuche in den Ansätzen auf [Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>, [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub> mit M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> und [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> keine guten Einkristalle zur strukturellen Charakterisierung erhalten werden.

Insbesondere die Darstellung der Li- und der Na-Komplexe bereitete aufgrund des kleinen Ionendurchmessers dieser Gegenkationen Schwierigkeiten. Versuche, Einkristalle zu erhalten,

scheiterten bisher an den verwendeten Kristallisationsmethoden. So entstanden bei der Kristallisation von Lithiumkomplexen unter verschiedenen Bedingungen ausschließlich schichtartige, rotbraune, dünne Platten. Farbe, Schmelzpunkt und Elementaranalyse bestätigten das Vorliegen von  $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ . Versuche, höhere Polyiodide zu kristallisieren, scheiterten an der Tatsache, daß immer wieder das schwarze, kubische Heptaiodid entstand. Dieses konnte ebenfalls durch analytische Methoden nachgewiesen werden. Hierbei ist allerdings die Anwesenheit des Lithiumkations im 12-Krone-4-Komplex umstritten. Diese Annahme wird auch durch die schwache Flammenfärbung unterstützt. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen, Ergebnisse der Elementaranalyse, Aussehen und Schmelzpunkt dieser Verbindung weisen jedoch auf „ $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ hin. Weitere spektrometrische Untersuchungen (NMR, IR) bestätigten ebenfalls diese Zusammensetzung. Analoge Probleme traten bei dem Versuch auf, die Natrium-Verbindungen der 12-Krone-4-Polyiodide darzustellen. Versuche zur Darstellung von „ $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ lieferten dieselben schwarzen, kubischen Kristalle wie in den Ansätzen auf „ $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “. Sie waren jedoch spröde und ergaben schlechte Laue-Aufnahmen mit sehr wenigen, verschmierten und schwachen Reflexen. Alle Kristallisationsansätze ergaben schlechte Kristalle. In beiden Fällen liegt dieselbe hochgeordnete, kubische Anionenstruktur vor. Versuche, weitere Natriumpolyiodidkomplexe zu erhalten, lieferten unterschiedliche Ergebnisse. So konnte das Triiodid röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. In einem stöchiometrischen Ansatz zur Kristallisation von  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$  konnten unter verschiedenen Bedingungen keine guten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Es lag immer ein Gemisch von Triiodid und Heptaiodid vor. Analoges gilt für die entsprechenden Kalium- und Cäsium-Verbindungen.

Die Ansätze auf iodreichere Verbindungen ergaben Öle mit einigen qualitativ sehr schlecht ausgebildeten Kristallen, die bereits bei Raumtemperatur unter dem Mikroskop zerfließen. Auch die Ansätze mit den Kationen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{NH}_4^+$  lieferten keine Kristalle, die zur strukturellen Charakterisierung herangezogen werden konnten. Mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  als Gegenkation entstand in allen Fällen ein dunkles Öl in Ethanol/Isopropanol. Im Lösungsmittelgemisch MeOH/EtOH bildeten sich einige Kristalle, die jedoch aufgrund ihrer Kristalleigenschaften unbrauchbar waren. Sie zersetzten sich unter dem Mikroskop. Auch die Verbindungen mit  $\text{NH}_4^+$  als Gegenkation bereiteten dieselben Schwierigkeiten. Aufgrund dieser Problematik wurde von der Beschreibung dieser Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit abgesehen.

Das Abfüllen der Kristalle iodreicher Verbindungen bei Raumtemperatur war problematisch. So begann oft die Iodabgabe bereits unter dem Mikroskop beim Aussortieren der Einkristalle. Die iodreichsten Verbindungen zersetzten sich schon bei dem Versuch sie auszusortieren. So mußten sofort nach dem Abfüllen der entsprechenden Kristalle Laue-Aufnahmen gemacht werden. Falls die Qualität der Kristalle gut genug für Messungen war, konnten diese an einem Flächenzähler-Diffraktometer gemessen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit röntgenstrukturanalytisch ermittelten Strukturlösungen der Verbindungen  $[\text{M}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_x$  mit  $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$  und  $x > 1$  werden im experimentellen Teil diskutiert. Aufgrund der bisher ausführlich erläuterten Problematik dieser Verbindungsklasse war für eine Reihe von Ansätzen keine vollständige Strukturlösung in dieser Arbeit möglich (Tab. 1).

**Tab. 1 : [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>x</sub>. Verbindungen ohne vollständige Strukturlösung**

M	X	RG	Z	a [Å] α [°]	b [Å] β [°]	c [Å] γ [°]	V [nm <sup>3</sup> ]	N <sub>ref</sub>	R <sub>1</sub>	wR <sub>2</sub>	Bei [K]
Li	3	Fddd	24	12,467	33,445	36,708	15,306	3544	0,131	0,554	200
	7	Pm3m	1	9,521			2,199	293	0,075	0,222	298
Na	5	Pnma	4	13,743	9,510	22,883	2,996	2690	0,085	0,309	140
	7	Pm3m	1	9,576			0,878				298
K	3	Pnma	4	13,547	22,642	8,904	2,731	2476	0,068	0,213	298
	5	P4/nbm	4	18,070		13,288	4,339	2057	0,570	0,750	200
Rb	1	orhP		9,307	12,516	14,548	1,695				298
Cs	5	P1	4	15,204	15,403	15,456	2,874				298
				67,90	65,15	64,24					

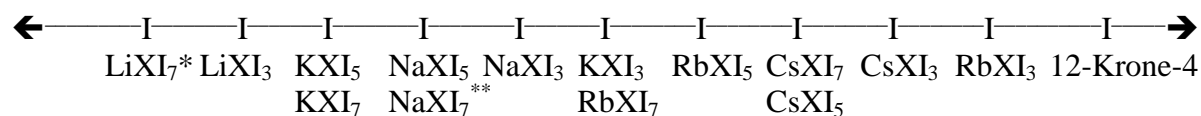
Zur Charakterisierung aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden neben analytischen Methoden auch spektroskopische und thermische Untersuchungsmethoden angewandt. So konnte die Zusammensetzung dieser Verbindungen aufgeklärt werden.

## 2. Spektroskopische Untersuchungen

### 2.1. NMR-Spektrometrie

Die NMR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ansätze auf [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>x</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> und x > 1 weisen wie die Spektren des unkomplexierten Kronenethers jeweils ein Singulett auf. Diese Komplex-Verbindungen besitzen somit jeweils sechzehn chemisch und magnetisch äquivalente CH<sub>2</sub>-Gruppen.

Insgesamt deutet sich eine **Systematik** der Signallagen im <sup>1</sup>H-NMR an (Abb. 1). Es zeigt sich, daß mit zunehmender Ordnungszahl des Kations die Protonen im Kronenether eine Hochfeldverschiebung erfahren. Die chemischen Verschiebungen der Komplexverbindungen sind größer als der Wert für 12-Krone-4 von 3,433 ppm.



X = (12K4)<sub>2</sub>

\* = „[Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>“

\*\* = „[Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>“

$\leftarrow$  tiefes Feld  
geringe Abschirmung der Kerne  
Entschirmung  
(Tiefeldverschiebung)

$\rightarrow$  hohes Feld  
starke Abschirmung der Kerne  
Abschirmung  
(Hochfeldverschiebung)

**Abb. 1 : <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Signallagen (in CDCl<sub>3</sub> bei RT)**

Protonen werden entschirmt, wenn das Kation bei der Komplexbildung eine starke Wechselwirkung mit dem Kronenether eingeht. Hierbei wird 12-Krone-4 stärker deformiert, wenn das Kation eine starke Ladungsdichte besitzt und einen kleinen **Ionendurchmesser** hat. Ein weiterer Faktor ist die Abnahme der **Elektronegativität der Kationen** von  $\text{Li}^+$  bis  $\text{Cs}^+$ . Die stärker elektronegativen, kleineren Alkalikationen beeinflussen die Struktur des Kronenethers im Komplex. Je kleiner der Ionenradius der Kationen ist, desto mehr kann sich das Kation dem Kronenether nähern und diesen letztendlich deformieren. Die kleineren Kationen können hierbei eine stärkere Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen des Kronenethers eingehen und diese aus der Ebene der Kohlenstoffatome herausziehen. Die Coplanarität wird somit aufgehoben. Damit werden die H-Atome des Kronenethers weniger abgeschirmt ergeben Signale im Tieffeld.

Daneben ist eine weitere Systematik der Signallagen im  $^1\text{H}$ -NMR zu beobachten. Iod ist ein elektronegatives Element und beeinflusst mit dieser Eigenschaft die Spektren der Verbindungen. Betrachtet man die Verbindungen anhand ihrer Signallagen im  $^1\text{H}$ -NMR, so ist festzustellen, daß die Protonen in 12-Krone-4 mit steigendem Iodgehalt eine Tieffeldverschiebung erfahren. Bei Messungen mit stark iodhaltigen Komplexen liegt eine hohe Iodkonzentration in Lösung vor. Damit steigt die Anzahl der elektronegativen Atome in Lösung. Diese entschirmen die Kerne am Kronenether stärker, je höher der **Iodgehalt** in der Verbindung ist. Somit können die Signallagen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einen Hinweis auf den Iodgehalt der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen geben. Die Penta- und Heptaiodid-Verbindung eines Alkalikations ist in allen Fällen im Vergleich zur Triiodid-Verbindung des selben Alkalikations tieffeldverschoben. Hierbei erfahren die Protonen innerhalb der iodreicheren Verbindungen eine geringere Abschirmung durch die Kerne. Anhand der Signallagen konnte auch die Anwesenheit der Kationen und der Kronenether in den Verbindungen „ $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ und „ $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_7$ “ nachgewiesen werden, da sie der erläuterten Systematik folgen.

Bei **tieferen Temperaturen** ist eine Linienverbreiterung im  $^1\text{H}$ -Spektrum der Verbindungen zu beobachten. Hierbei werden die Konformere des 12-Krone-4 durch die tiefen Temperaturen langsam eingefroren. Dabei verbreitern sich die Signale, weil der Austausch innerhalb der Konformere langsamer abläuft als bei RT. Die Linienverbreiterung ist nach Anet et al. auf die Überlagerung der chemischen Verschiebungen zweier unterschiedlicher C-Atome im 12-Krone-4 zurückzuführen (Anet et al., 1973). Diese Signale entstehen durch die verlangsamte Gleichgewichtseinstellung beim Übergang einer 12-Krone-4-Konformation in die andere. Anet et al. konnten durch NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen bis  $-160^\circ\text{C}$  ein weiteres Signal in den Spektren beobachten, das eine zweite Konformation nachweist (Anet et al., 1973). Diese Temperaturen konnten im Rahmen dieser Arbeit gerätebedingt nicht erreicht werden. Dennoch wurden Messungen bei  $0^\circ\text{C}$  und  $-40^\circ\text{C}$  durchgeführt, die zusätzliche Erkenntnisse zum Aufbau der untersuchten Verbindungen ermöglichten. In einigen Fällen ist neben dem verbreiterten Singulett ein zusätzliches schwaches Signal zu sehen, das durch ein weiteres bevorzugtes Konformer verursacht wird.

Die NMR-Spektren aller Verbindungen und des Eduktes weisen auch Signale auf, die durch Verunreinigungen im Edukt verursacht werden. Dementsprechend sind die Peaks um 0, 1 und 2 ppm bei der Interpretation der Spektren zu vernachlässigen.

## 2.2. Schwingungsspektroskopie

### 2.2.1. IR-Spektroskopie

Anhand der **IR-Spektroskopie** konnten die Strukturmerkmale des Kronenethers 12-Krone-4 als Ligand in den dargestellten Verbindungen  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_x$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$  und  $x > 1$  im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Die zwei Banden im Bereich zwischen  $800$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  weisen in 12-Krone-4-Komplexen auf eine bevorzugte  $D_4$ -Konformation hin (Anet et al., 1973). Diese Signale treten in allen IR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen auf, so daß in allen Fällen ein achtfach koordinierter Sandwich-Komplex mit  $D_4$ -Symmetrie vorliegt. Dies gilt in Übereinstimmung zu Untersuchungen von Abständen und Winkeln durch Rogers et al und Hay et al. im vorangegangenen Abschnitt.

Asymmetrische Streckschwingungen im  $I_3^-$ -Ion absorbieren zwischen  $130$  und  $155\text{ cm}^{-1}$ , während symmetrische Streckschwingungen im Bereich zwischen  $107$  und  $117\text{ cm}^{-1}$  auftreten (El Essawi, 1997; Nour et al., 1986, Trotter et al., 1978). Dementsprechend weisen die **F-IR-Spektren** der untersuchten **Triiodide** Absorptionen asymmetrischer Streckschwingungen von  $96$  bis  $110\text{ cm}^{-1}$  auf. Die symmetrischen Streckschwingungen liegen im Bereich zwischen  $132$  und  $144\text{ cm}^{-1}$ . Die Deformationsschwingungen der Triiodid-Gruppe werden im Bereich von  $80\text{ cm}^{-1}$  bis  $66\text{ cm}^{-1}$ , sowie zwischen  $58$  und  $62\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Alle strukturell charakterisierten Triiodid-Verbindungen außer  $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  besitzen lineare, symmetrische Triiodid-Einheiten mit der Punktsymmetrie  $i$  in ihrer Kristallstruktur.

Das F-IR-Spektrum der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_3$ , die als einzige ein unsymmetrisches Triiodid-Ion in der Kristallstruktur besitzt, weist zusätzlich ein Signal für eine zweite asymmetrische Streckschwingung bei  $132\text{ cm}^{-1}$  auf. Dies kann ebenfalls auf die nur in dieser Verbindung beobachtete Polymorphie zurückgeführt werden, denn die Ansätze auf  $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  ergaben ein Gemisch von rotbraunen und dunkelrotbraunen Kristallen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die rotbraunen Kristalle mit der Raumgruppe  $P\ 1$  strukturell charakterisiert werden. Die dunkelrotbraunen Kristalle waren in allen Fällen für eine Messung ungeeignet. Trotz der Kristalldefekte konnte die Metrik der letzteren mit der Raumgruppe  $Pnma$  bestimmt werden. Hierbei führen die zwei unterschiedlichen Triiodid-Einheiten zwei verschiedene asymmetrische Schwingungen aus. Dies gilt auch für die im Rahmen dieser Arbeit nicht strukturell charakterisierte Verbindung  $[Li(12\text{-Krone-4})_2]I_3$ . Auch in dieser Verbindung werden zwei asymmetrische Streckschwingungen bei  $135\text{ cm}^{-1}$  und  $140\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, so daß auch in dieser Verbindung Polymorphie zu erwarten ist. Einen Hinweis darauf gibt auch die reversible Phasenumwandlung in dieser Verbindung bei  $45^\circ\text{C}$  (Kap. 6).

Die Spektren aller Verbindungen weisen auch Signale für die innerhalb der  $I_3^-$ -Gruppen befindlichen  $I_2$ -Einheiten. Die in Polyhalogeniden auftretenden  $I_2$ -Einheiten ergeben im F-IR-Spektrum Signale im Bereich von  $170$  bis  $180\text{ cm}^{-1}$  (El Essawi, 1997; Nour et al., 1986). Dementsprechend können in allen Spektren der untersuchten Triiodide im Bereich zwischen  $183\text{ cm}^{-1}$  und  $204\text{ cm}^{-1}$  Signale beobachtet werden.

Dies gilt auch für die höheren Polyiodide der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen (Kap. IV).

Die **Pentaiodide** weisen starke Banden von  $145$  bis  $160\text{ cm}^{-1}$  auf (Nour et al., 1986). Die charakteristischen Absorptionen für die **Heptaiodide** werden im Bereich zwischen  $60$  und  $200\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Poli, 1992). Ferner wurde nachgewiesen, daß aufgrund der Absorptionsbereiche in Raman und IR das  $I_7^-$ -Ion der Verbindung  $[Et_4N]I_7$  aus  $(I_3^-)(2\ I_2)$  und das  $I_7^-$ -Ion in  $[Me_4N]I_9$  aus  $(I_5^-)(I_2)$  besteht (Nour et al., 1986). Somit zeigen Polyiodide Absorptionsbanden der  $I_2^-$ ,  $I_3^-$  und  $I_5^-$ -Gruppen im IR und Raman, aus denen sie gemäß dem

Baukastenprinzip aufgebaut sind. Dies wird auch in den Spektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_5$  mit  $M = Na^+, K^+, Rb^+$  und  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_7$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$  beobachtet. Die untersuchten Verbindungen ergeben Signale für die innerhalb der Polyiodid-Struktur enthaltenen  $I_5^-$ -Einheiten im F-IR-Spektrum. Hierbei werden die asymmetrischen Streckschwingungen um  $164$  bis  $163\text{ cm}^{-1}$  (äußere) und im Bereich zwischen  $71$  bis  $82\text{ cm}^{-1}$  (innere) beobachtet. Die symmetrischen Streckschwingungen dieser Pentaiodid-Einheiten liegen von  $143$  bis  $131\text{ cm}^{-1}$  (äußere) und um  $93$  bis  $96\text{ cm}^{-1}$  (innere). Daneben treten Signale der  $I_2^-$ - und  $I_3^-$ -Einheiten in den für sie typischen Bereichen auf. Die Verbindung  $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_7$  ist anhand der röntgenstrukturanalytisch ermittelten Daten aus  $I_2^-$ - und  $I_5^-$ -Einheiten aufgebaut, was durch die Signale im F-IR-Spektrum bestätigt werden kann.

Das im Rahmen dieser Arbeit röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Heptaiodid  $[Cs(12\text{-Krone-4})_2]I_7$  wird durch die Formel  $[I_3^- \cdot 2I_2^-]$  beschrieben. Die Signale im F-IR-Spektrum dieser Verbindung bestätigen das Vorliegen von  $I_2^-$  und  $I_3^-$ -Einheiten, die mit Streck- und Deformationsschwingungen vertreten sind. Daneben findet sich im Spektrum ein Signal bei  $164\text{ cm}^{-1}$ , das auf asymmetrische Streckschwingungen einer Pentaiodid-Einheit hinweist. Dies ist vermutlich auf gemeinsame Schwingungsmoden von  $I_2^-$ - und  $I_3^-$ -Einheiten zurückzuführen. Die Ansätze zur Darstellung von  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_7$  mit  $M = Li^+$  und  $Na^+$  lieferten dieselben schwarzen Würfel. Die Messungen der Lithium-Verbindung führten aufgrund des kleinen Kations gegenüber dem hochgeordneten, dreidimensional vernetzten kubischen Iodgitter nicht zu einem vollständigen Strukturmodell. Die anionische Struktur konnte gelöst werden, während die Kationen nicht vollständig aufzufinden waren. Alle analytischen und spektrometrischen Untersuchungen deuten darauf hin, daß beide Verbindungen dieselbe Anionenstruktur enthalten. Auch die Messungen am F-IR-Spektrometer bestätigten diese Annahme. Die Absorptionsbanden im F-IR-Spektrum weisen für beide Verbindungen auf  $I_2^-$ ,  $I_3^-$ - und  $I_5^-$ -Einheiten hin, aus denen die Heptaiodid-Einheiten entsprechend dem Baukastenprinzip aufgebaut sind. In den beiden Spektren können die asymmetrischen Streckschwingungen bei  $164$  und  $163\text{ cm}^{-1}$  (äußere) den innerhalb der Heptaiodid-Struktur enthaltenen  $I_5^-$ -Einheiten zugeordnet werden. Daneben werden Signale für  $I_2^-$ - und  $I_3^-$ -Einheiten innerhalb der Polyiodid-Struktur beobachtet. Dies wird durch die röntgenstrukturanalytisch ermittelte dreidimensional vernetzte, kubische Anionenstruktur bestätigt. So absorbieren in beiden Verbindungen die symmetrische Streckschwingungen der  $I_2^-$ -Einheiten im Bereich bei  $184\text{ cm}^{-1}$  und  $200\text{ cm}^{-1}$  und die der  $I_3^-$ -Einheiten bei  $114\text{ cm}^{-1}$  und  $113\text{ cm}^{-1}$ . Die Deformationsschwingungen der  $I_3^-$ -Einheiten treten bei  $65\text{ cm}^{-1}$  und  $66\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Anionenstrukturen beider Verbindungen weisen denselben Aufbau auf.

## 2.2.2. Raman-Spektroskopie

Der in dieser Arbeit als Ligand eingesetzte Kronenether 12-Krone-4 wurde bereits 1987 von Fukushima et al. im Hinblick auf Raman-spektroskopische Methoden untersucht. Es wurden Signale bei  $255\text{ cm}^{-1}$  (Schulter),  $263\text{ cm}^{-1}$ ,  $296\text{ cm}^{-1}$  (Schulter),  $323\text{ cm}^{-1}$ ,  $358\text{ cm}^{-1}$ ,  $504\text{ cm}^{-1}$ ,  $525\text{ cm}^{-1}$  (Schulter),  $579\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $814\text{ cm}^{-1}$ ,  $845\text{ cm}^{-1}$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  für eine Lösung des Kronenethers in Methanol gefunden (Fukushima et al., 1987). Diese Signale sind ansatzweise in den Spektren der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen zu beobachten. Dennoch sind keine ausgeprägten Signale registriert worden, da der Untergrund zu stark war. Fukushima et al. weisen in diesem Falle darauf hin, daß die Komplexe von 12-Krone-4 und die unkomplexierte Verbindung nicht dieselben Signale liefern. Weiterhin stellten sie fest, daß in Komplexen von 12-Krone-4 mit  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  annähernd  $D_{2d}$ -Symmetrie und mit  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  eine  $C_{2v}$ -Symmetrie vorliegt. Abschließend beobachteten sie, daß der  $Li^+$ -Komplex, in dem  $Li^+$  in den Hohlraum des 12-Krone-4 paßt, die  $D_{2d}$ -Symmetrie annimmt.

Der Na<sup>+</sup>-Komplex hingegen ist ein Sandwich, weil das Na<sup>+</sup> nicht in den Hohlraum paßt. Deswegen nimmt der Na<sup>+</sup> - Komplex nur eine ähnliche D<sub>2d</sub>-Konformation an. Dies gilt auch für die größeren Kationen K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und Pb<sup>2+</sup>. Im Gegensatz dazu formen die bivalenten Kationen Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> Komplexe mit 12-Krone-4, die deformierter sind als beim Na<sup>+</sup> - Komplex und der C<sub>2v</sub>-Symmetrie ähneln (Fukushima et al., 1987).

Polyiodide in verschiedenen Verbindungen mit I<sub>2</sub>-Komponenten innerhalb des Iodgerüsts absorbieren im Bereich zwischen 170 und 180 cm<sup>-1</sup>. Dieser Bereich stimmt mit dem Absorptionsbereich des festen Iod (180 cm<sup>-1</sup> und 190 cm<sup>-1</sup>) überein. **Triiodide** weisen allgemein Ramanshifts nahe 110 cm<sup>-1</sup> und 75 cm<sup>-1</sup> auf, die der symmetrischen Streckschwingung (ν<sub>s</sub>) und der Deformationsschwingung (δ) entsprechen (El Essawi, 1997; Parrett et al., 1970). Sadeghi et al. finden Signale für ihre Triiodid-Verbindungen bei 108 cm<sup>-1</sup> (Sadeghi et al., 1997). Nach Bengtsson et al. liegen die Valenzschwingungen für Triiodid-Einheiten zwischen 100 und 115 cm<sup>-1</sup> und für die I<sub>2</sub>-Einheiten von 145 bis 200 cm<sup>-1</sup> (Bengtsson et al., 1991). Raman-spektrometrische Untersuchungen an Triiodiden der Alkalimetallkomplexe von 12-Krone-4 mit Li<sup>+</sup>-, Na<sup>+</sup>-, K<sup>+</sup>- und Cs<sup>+</sup>-Kationen wurden bereits von El Essawi et al. vorgenommen, die den Signallagen für Triiodide entsprechen. Hierbei werden die symmetrischen Streckschwingungen von 114 bis 115 cm<sup>-1</sup> und die asymmetrischen Streckschwingungen ab 168 cm<sup>-1</sup> im I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion beobachtet (El Essawi, 1994).

Der Meßbereich erstreckte sich von 80 bis 950 cm<sup>-1</sup> und lieferte für fast alle in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen einen Peak bei 108 cm<sup>-1</sup> bzw. 109 cm<sup>-1</sup> (z.B. für [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>). Dieser Peak ist der symmetrischen Streckschwingung (ν<sub>s</sub>) im I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion zuzuordnen, entspricht aber nicht genau den Signallagen, die El-Essawi et al. für dieselben Verbindungen gefunden haben. Sie treffen jedoch auf die Signallagen der I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen zu, die Sadeghi et al. für ihre Verbindungen fanden (Sadeghi et al., 1997). Die Signale liegen im Bereich zwischen 100 und 115 cm<sup>-1</sup> und können eindeutig Triiodid-Einheiten zugeordnet werden (Bengtsson et al., 1991). Der Ansatz auf „**[Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>7</sub>**“ mit der kubischen Aristostruktur ergibt ein Signal bei 113 cm<sup>-1</sup>. Somit sind innerhalb des Iodgerüsts Triiodid-Einheiten vorhanden, da dieser Wert in den für Triiodide angegebenen Bereich fällt. Dies wird auch durch den Aufbau der röntgenstrukturanalytisch bestimmten Anionenstruktur bestätigt.

Im linear symmetrischen Triiodid-Ion (D<sub>∞h</sub>) ist die symmetrische Streckschwingung (ν<sub>s</sub>) Raman- und IR- aktiv, während die asymmetrischen Schwingungen (asymmetrische Streckschwingung und Deformationsschwingung) nur IR-aktiv sind. Im linear asymmetrischen Triiodid-Ion (C<sub>∞v</sub>) sind alle drei Schwingungsmoden IR- und Raman- aktiv. Dasselbe gilt auch für das symmetrisch (C<sub>2v</sub>) und das asymmetrisch (C<sub>s</sub>) gebundene Triiodid-Ion. Demensprechend können die IR- und Raman- aktiven Signale der symmetrischen Streckschwingungen für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen aufgeführt werden (Kap. IV.).

### 2.3. UV-Vis-Spektrometrie

Der Meßbereich erstreckte sich gerätebedingt von 200 bis 500 nm. Die UV-spektrometrisch untersuchten Verbindungen ergeben Maxima zwischen 354 und 360 nm, sowie von 261 bis 222 nm (Kap. V. Abschnitt G.).

Das Maximum bei 220 nm entspricht dem Signal bei 209 nm der Messung des Eduktes für CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> im Kronenether. Es tritt bei allen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen in demselben Bereich auf.

Die beiden anderen Maxima von 260 bis 291 nm und von 354 bis 360 nm kommen in dem Edukt nicht vor. Somit lassen sie sich nicht mehr auf den Kronenether zurückführen und müssen einen Ausdruck für die iodhaltigen Komplexverbindungen darstellen. Diese beiden Signale charakterisieren somit den anionischen Anteil der untersuchten Verbindungen. Nach Sadeghi et al. absorbieren **I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen** bei 292 nm und 364 nm (Sadeghi et al., 1997). Der Vergleich der Absorptionsbereiche führt jedoch zur Annahme, daß nicht alle Signale im Bereich zwischen 290 und 364 nm Triiodid-Einheiten zuzuordnen sind, da I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen gemäß dem Baukastenprinzip aus Iodid-Ionen und Iod aufgebaut sind. Dies konnte auch durch die Absorptionen im F-IR-Spektrum beobachtet werden. Dementsprechend können die dort erzielten Ergebnisse auf die hier vorliegenden Signale übertragen werden.

Während das erste Maximum bei 220 nm bei allen Verbindungen fast an derselben Stelle auftritt, zeigen sich einige Schwankungen beim zweiten Maximum. Dieses liegt um 290 nm und weist nur im [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> den niedrigsten Wert von 261 nm auf. Somit erfolgt bei dieser Verbindung eine Verschiebung in den kürzerwelligen Bereich. Diese Blauverschiebung wird hypsochromer Effekt genannt. Diese Verbindung benötigt also in diesem Absorptionsbereich mehr Energie, um einen elektronischen Übergang hervorzurufen.

Bei der Betrachtung des dritten Maximums (für I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen) fällt auf, daß dieser für [Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mit 360 nm<sup>-1</sup> beginnt, über [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mit 359 nm und [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mit 354 nm abnimmt, im [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> wieder eine Zunahme mit 356 nm erfährt und schließlich bei [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mit 357 nm endet. Diese Blauverschiebung ist wiederum darauf zurückzuführen, daß diese Verbindungen in dem Bereich mehr Energie für die elektronischen Übergänge benötigen. In diesen Verbindungen liegt folglich eine kompliziertere Elektronenstruktur vor. Weiterhin ist auch die Parallelität dieses Anstiegs mit dem Anstieg des Ionenradius und der Ladungsdichte zu beachten. Nachdem die Kalium-Verbindung ein Minimum aufweist, beginnt wieder eine Rotverschiebung. Hierbei sollte der Einbau der d-Elektronen beim Rubidium und Cäsium der Grund für diese langwellige Verschiebung sein. Demnach erfolgen die elektronischen Übergänge nunmehr mit geringerer Energie.

Weiterhin können diese Verschiebungen der jeweiligen Absorptionsbereiche auf **unterschiedliche Iodeinheiten** im Iodgerüst zurückgeführt werden. Falls stärker iodhaltige Verbindungen mit demselben Kation auch alle in demselben Bereich wie die entsprechende Triiodid-Verbindung absorbieren liegen in diesen iodhaltigeren Verbindungen Triiodid-Einheiten vor. Sind jedoch die Absorptionsbereiche völlig von den Triiodiden verschieden, so ist dies ein Hinweis auf weitere Iodverbände. Dies ist der Fall bei den **Penta- und Heptaiodiden** der Kalium- und Rubidium-Komplexe. Bei beiden Kationen liegen die Absorptionsbereiche zumindest bei einem Maximum in einem anderen Bereich. Es erfolgt eine Verschiebung in den längerwelligen Bereich. Da die Pentaiodide und die Heptaiodide in demselben Bereich absorbieren, können in den beiden Verbindungstypen Pentaiodid-Einheiten vorliegen. Insbesondere gilt dies für die beiden Heptaiodid-Verbindungen, die somit offensichtlich I<sub>5</sub><sup>-</sup>-Einheiten in ihrem Bauverband enthalten. Somit absorbieren Pentaiodid-Einheiten im längerwelligen Bereich und benötigen für die elektronischen Übergängen weniger Energie. Die Lithium-, Natrium- und Cäsiumverbindungen absorbieren alle in denselben Bereichen. So liegen auch in deren iodreicheren Komplexen Triiodid-Einheiten vor. Auch hier wird entsprechend der bisher gemachten Untersuchungen das Vorliegen von Triiodid-Einheiten in der kubischen Anionenstruktur der Ansätze auf [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mit M = Li<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> bestätigt.

Insgesamt werden für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kalium-Verbindungen entsprechend der F-IR-Spektren Absorptionen der I<sub>2</sub>-Gruppen beobachtet, die in der Pentaiodid-Verbindung bei 289 nm und in der Heptaiodid-Verbindung bei 290 nm liegen. Die Signale der I<sub>5</sub><sup>-</sup>-Einheiten in den Verbindungen [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>5</sub> und [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>7</sub>



treten dagegen im längerwelligen Bereich bei 359 und 360 nm auf. Somit absorbieren die Pentaiodid-Einheiten im längerwelligen Bereich und benötigen für die elektronischen Übergänge weniger Energie als die Triiodidartigen-Einheiten. Die Pentaiodid-Ionen der Verbindung sind unsymmetrisch und lassen sich durch die Formel  $[I_3^- \cdot I_2]$  beschreiben. Die in  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  vorliegenden Iod-Gruppen können als unsymmetrische Heptaiodidionen betrachtet werden, die durch die Formel  $[I_5^- \cdot I_2]$  beschreibbar sind.

In den UV-Vis-Spektren der Verbindungen  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  und  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  sind Maxima bei 290 nm und 356 nm zu beobachten. Entsprechend den Absorptionsbanden im F-IR-Spektrum ist in der Triiodid-Verbindung die Absorption der  $I_2$ -Gruppen bei 261 nm zu beobachten, die im Pentaiodid nicht zu finden ist. Stattdessen sind Absorptionen der  $I_3^-$ -Ionen bei 290 nm zu finden. In dieser Verbindung treten die Signale der  $I_5^-$ -Einheiten im längerwelligen Bereich bei 359 nm auf. Somit absorbieren die Pentaiodid-Einheiten im längerwelligen Bereich, da sie für die elektronischen Übergänge weniger Energie als die Triiodidartigen-Einheiten benötigen. Die Iod-Einheiten in der Verbindung  $[Rb(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$  sind folglich unsymmetrische Pentaiodidionen, die sich durch die Formel  $[I_3^- \cdot I_2]$  beschreiben lassen.

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$  und  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  weisen Signale in denselben Bereichen auf. Folglich liegen in beiden Verbindung ähnliche Iod-Einheiten vor. Dementsprechend sind die Signale bei 357 nm und 358 nm Absorptionen von Triiodid-Einheiten zuzuordnen. Im Vergleich zu den F-IR-Spektren sind im UV-Vis-Spektrum Absorptionen der  $I_2$ -Gruppen zu beobachten, die in der Triiodid-Verbindung bei 290 nm und in der Heptaiodid-Verbindung bei 289 nm liegen. Folglich liegen in  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  unsymmetrische Heptaiodidionen vor, die durch die Formel  $[I_3^- \cdot 2I_2]$  beschreibbar sind.

### 3. Übersicht über die beobachteten Phasenumwandlungen

#### 3.1. Tabellarische Übersicht

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungsmethoden zur Detektion von Phasenumwandlungen werden in der folgenden Tabelle zusammengefaßt (Tab. 1).

**Tab. 1** : Messungen zur Detektion von Phasenumwandlungen im Überblick

Ansätze auf	DTA/ DSC [°C]	Pulver- diffrakto- metrie [°C]	Polarisations- mikroskopie [°C]	Phasenum- wandlung [°C]	Art
$[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	45	45	45	45	reversibel
„ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “	-	-	-	-	-
$[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_3$	65	65	65	65	irreversibel
$[Na(12\text{-Krone-}4)_2]I_5$	-	-	-	-	-

„[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub> “	-	-	-	-	-
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	85	85 / -74	-74	85 / -74	irreversibel
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	-	-	-	-	-
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	-	-	-	-	-
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	62	-	62	-	reversibel
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	-	-	-	-	-
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	-	-	-	-	-
[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	-	-	-	-	-
[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	-	-	-	-	-
[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	-	-	-	-	-

### 3.2. DSC/TG

Anhand DSC/TG-Messungen konnten Phasenumwandlungen in den untersuchten Verbindungen [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> mit M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und Rb<sup>+</sup> nachgewiesen werden. In der Verbindung [Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> liegt eine Phasenumwandlung bei 45 °C vor, während diese in der entsprechenden Natrium-Verbindung [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> bei 65 °C beobachtet wird. Auch die bei 75 °C dargestellte entsprechende Natrium-Verbindung weist eine Phasenumwandlung in demselben Bereich auf. Im Triiodid [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> liegt eine Phasenumwandlung bei 85 °C vor, während in [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> eine weitere bei 62 °C zu beobachten ist. Die DSC/TG-Messungen aller anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen liefern keine Hinweise auf Phasenumwandlungen.

### 3.3. Pulverdiffraktometrie

Die Ergebnisse der DSC/TG-Messungen konnten mittels Pulverdiffraktometrie überprüft werden. Während sich diese für die Verbindungen [Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>, [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> und [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> bestätigen lassen, kann für [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> kein genauer Beweis

erbracht werden. In der Kalium-Verbindung wird eine weitere Phasenumwandlung bei  $-74\text{ °C}$  nachgewiesen.

In der Natrium-Verbindung liegt eine reversible und in allen anderen Triiodid-Verbindungen eine irreversible Phasenumwandlung vor.

### 3.4. Polarisationsmikroskopie

Alle Beobachtungen mit dem Polarisationsmikroskop bestätigten die bereits ermittelten Phasenübergänge. Hierbei konnten nur die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Triiodide untersucht werden, da die Anwendung dieser Technik durchsichtiger Kristalle bedarf. Alle anderen Verbindungen konnten nicht gemessen werden. Es treten geringe Temperaturdifferenzen von 2 bis  $5\text{ °C}$  zwischen den gemessenen Werten und den mit anderen Methoden bestimmten Temperaturen auf. Diese Abweichungen sind auf die Quarzglasplatte zurückzuführen, die ein schlechter Leiter ist und im Vergleich zu DSC/TG- und Pulverdiffraktometer-Messungen zu geringfügig höheren Werten führt. Alle Phasenumwandlungen erfolgen bei hohen Temperaturen, während als einzige Ausnahme die Verbindung  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$  bei  $-74\text{ °C}$  eine irreversible Phasenänderung durchmacht.

Es ergeben sich folgende Daten :

#### I. $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$

##### 1. Hochtemperatur

DSC/TG-, DTA- und Pulverdiffraktometer-Messungen ergeben eine reversible Phasenumwandlung bei  $45\text{ °C}$ , die mit der Polarisationsmikroskopie bestätigt wird. Bei  $45\text{ °C}$  entsteht an einigen Stellen innerhalb des Kristalls schlagartig eine weitere Phase, die sich allmählich durch den ganzen Kristall zieht. Nachdem diese Phasenumwandlung bei etwa  $47\text{ °C}$  abgeschlossen ist, löscht der Kristall nicht mehr so gut aus, wie dies vor der Phasenumwandlung der Fall war. Während des Herunterkühlens auf Raumtemperatur geht der Kristall bei  $38\text{ °C}$  begleitet von einer leichten Hysterese in den ursprünglichen Zustand über, die aufgrund des schnellen Hoch- und Runterkühlens auftritt und heizratenabhängig ist.

Somit liegt bei  $45\text{ °C}$  eindeutig eine reversible Phasenumwandlung mit eventueller Teilaufschmelzung vor.

##### 2. Tieftemperatur

Außer der kontinuierlichen Farbänderung durch das Herunterkühlen auf  $-120\text{ °C}$  ist keine Phasenumwandlung zu beobachten.

#### II. $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$

##### 1. Hochtemperatur

Mit DSC/TG-, DTA- und Pulverdiffraktometer-Messungen ist eine irreversible Phasenumwandlung bei  $65\text{ °C}$  nachgewiesen worden, die mit Polarisationsmikroskopie bei  $71\text{ °C}$  zu beobachten ist. Hierbei ist eine schlagartige Änderung der Orientierung der Auslöschung im Kristall zu sehen, die auf eine massive strukturelle Änderung verbunden mit einer Symmetrieänderung hinweist. Diese Phasenumwandlung ist irreversibel.

##### 2. Tieftemperatur

Auch in dieser Verbindung liegt keine Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen bis  $-120\text{ °C}$  vor.

#### III. $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$

##### 1. Hochtemperatur

Durch DSC/TG-, DTA- und Pulverdiffraktometer-Messungen konnte eine irreversible Phasenumwandlung bei  $85\text{ °C}$  nachgewiesen werden, die jedoch mit dem Polarisationsmikroskop optisch nicht zu beobachten ist. Bei  $109\text{ °C}$  beginnt eine

Teilaufschmelzung, die irreversibel ist. Hierbei wird der Kristall undurchsichtig, nachdem er vollständig aufgeschmolzen ist. Beim Herunterkühlen kristallisiert diese rötliche Schmelzschicht im Kristall aus.

Gleichzeitig ist eine Bewegung des Kristalls auf der Quarzglasplatte bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Dies kann die Folge von statischer Aufladung sein.

Insgesamt ist eine Änderung der Raumgruppe in dieser Verbindung zu vermuten.

## **2. Tieftemperatur**

Während der Tieftemperaturmessung ist eine destruktive Phasenumwandlung bei  $-74\text{ °C}$  zu sehen, die irreversibel ist. Hierbei zerspringen der Einkristall und alle anderen Kristalle auf der Quarzglasplatte, indem sich die Auslöschung an einigen Stellen gering ändert und die Kristalle Risse bekommen. Die Auslöschung ist jedoch in allen Bereichen gleich, so daß eine Strukturänderung vorliegt.

## **IV. [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>**

### **1. Hochtemperatur**

Mit DTA- Messungen konnte eine Phasenumwandlung bei  $60\text{ °C}$  nachgewiesen werden, die jedoch nicht eindeutig durch DSC/TG- und Pulverdiffraktometer-Methoden zu identifizieren war. Durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen konnte dieser Phasenübergang bei  $62\text{ °C}$  beobachtet und als reversibel erkannt und nachgewiesen werden. Die Interferenzfarben des Kristalls, der unter gekreuztem polarisiertem Licht betrachtet wurden, ändern sich. Daneben ist auch eine statische Aufladung zu beobachten, die ein möglicher Hinweis auf Pyroelektrizität ist.

Statische Aufladung tritt an der Oberfläche von Kristallen auf und wird durch Reibung hervorgerufen. Diese Ladungstrennung innerhalb des Kristalls kann jedoch nicht durch Reibung hervorgerufen sein, da bei dieser Meßmethode nur die Temperaturänderung eine Rolle spielt. Somit liegt der Verdacht nahe, das diese unruhigen Kristallbewegungen durch einen Pyroeffekt an einer ausgezeichneten polaren Achse entstehen.

### **2. Tieftemperatur**

In dem Bereich bis  $-120\text{ °C}$  sind keine Effekte zu beobachten.

## **V. [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>**

### **1. Hochtemperatur**

Anhand der DTA- Messungen konnte eine kleine Veränderung der Kurve bei  $75$  und  $100\text{ °C}$  beobachtet werden, die ebenfalls nicht eindeutig durch DSC/TG- und Pulverdiffraktometer-Methoden zu identifizieren war. Untersuchungen am Polarisationsmikroskop zeigten eine Teilaufschmelzung in den Zwischenschichten. Die rotfarbige flüssige Phase zieht sich langsam durch den Kristall und bleibt bestehen. Diese rötliche, flüssige Phase kann nicht durch siedenden Kronenether (Smp.  $70\text{ °C}$ ) oder das Lösungsmittel herrühren, da diese farblos sind. Hierbei handelt es sich eher um eine beginnende Zersetzung als um eine Phasenumwandlung.

### **2. Tieftemperatur**

Bei tiefen Temperaturen bis  $-120\text{ °C}$  konnte keine Veränderung an den Kristallen beobachtet werden.

Alle Untersuchungen zur Detektion von Phasenumwandlungen liefern analoge Resultate. Gleichzeitig konnte mittels der Polarisationsmikroskopie auch die Phasenumwandlung in der Verbindung  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_3$  als reversibel nachgewiesen werden, während Pulverdiffraktometer-Messungen hierzu keine genauen Aussagen ermöglichten.

## 4. Zusammenstellung aller strukturell charakterisierten Polyiodide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle bisher strukturell charakterisierten Polyiodid-Verbindungen außer den Triiodiden zusammengetragen. Diese Aufstellung findet sich im Anhang. Zusätzlich konnten die iodreichen Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x = 5,5; 6; 6,5; 7; 8; 9$  und  $9,66$  ausgehend von Bindungsverhalten und Aufbau innerhalb der Iodstrukturen im Hinblick auf ihre topologischen Eigenschaften von isolierten Iod-Einheiten, zu Ketten und Doppelketten, über Schichten, Doppelschichten und zweidimensionalen Netzwerken zu Raumgittern und dreidimensionalen Netzwerken katalogisiert werden. Auch die im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Verbindungen wurden berücksichtigt und in die Systematik eingegliedert. Insgesamt enthält diese Arbeit erstmals einen vollständigen Überblick über die Zusammenhänge und den Aufbau der iodreichen Polyiodide (s. Anhang).

## 5. Strukturmerkmale iodreicher Polyiodide

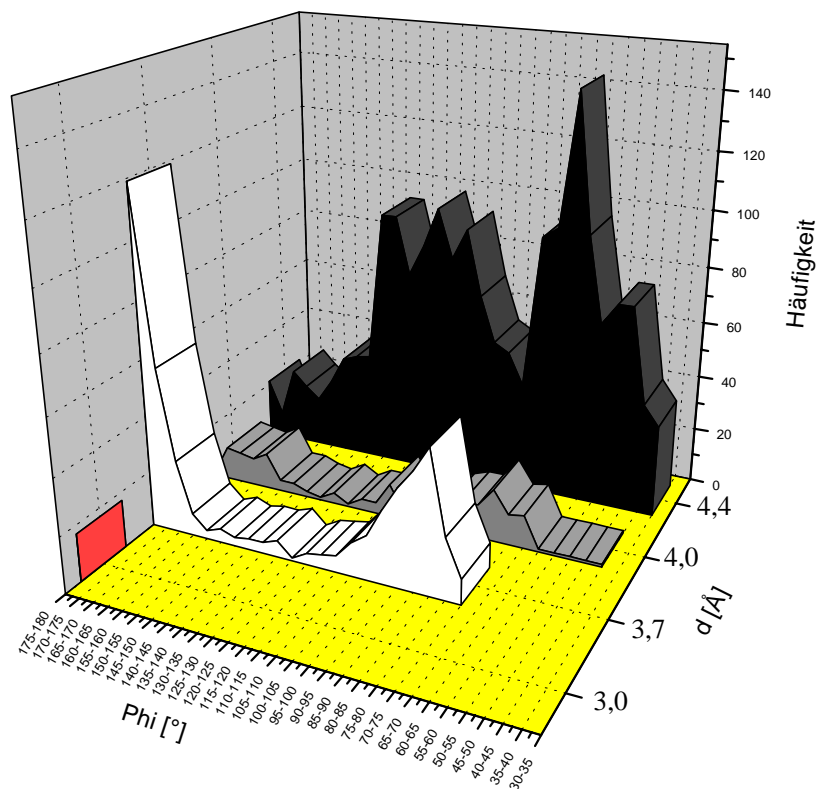
Die bereits im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen iodreichen Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x = 5,5; 6; 6,5; 7; 8; 9$  und  $9,66$  wurden einer statistischen Analyse der Winkel, der Abstände und der Abstand-Winkel-Korrelationen unterzogen (s. Anhang). Diese Arbeit aktualisiert, vervollständigt und ergänzt die Untersuchungen von Lindenthal (Lindenthal, 1993). Während diese ein Dodecaiodid, fünfzehn Heptaiodide, ein Hexadecaiodid und zwei Enneaiodide in die statistische Auswertung einbezieht, wurden im Rahmen dieser Arbeit alle Veröffentlichungen strukturell charakterisierter iodreicher Polyiodide berücksichtigt. Insgesamt sind somit die Werte eines Docosaiodids, sechs Dodecaiodiden, eines Hexacosaiodids, 25 Heptaiodiden, 4 Hexadecaiodiden, fünf Enneaiodiden und eines Nonacosaiodids in die statistische Auswertung eingeflossen. Die verwendete Datenmenge (Abstände  $d_1$ ,  $d_2$  und Winkel  $\varphi$  iodreicher Polyiodide) erlaubte genauere Aussagen über den Aufbau dieser Verbindungsklasse. Um Detailfragen über Strukturmerkmale der betrachteten Verbindungen klären zu können, wurden Untersuchungen der einzelnen Polyiodid-Klassen in iodreichen Polyiodiden  $I_x^-$  mit  $x < 7$ ,  $x = 7$ , sowie  $x > 7$  und eine Unterteilung in verschiedene Abstandsbereiche vorgenommen.

Es treten vereinzelt analoge Beziehungen in den drei untersuchten Gruppen iodreicher Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x < 7$ ,  $x = 7$  und  $x > 7$  auf. Insgesamt können Abstandsbereiche gerichteter (bis etwa  $3,7 \text{ \AA}$ ) und ungerichteter Bindungen (ab  $3,8 \text{ \AA}$ ) beobachtet werden. Die gerichteten Bindungen können unterteilt werden in Abstände innerhalb der Polyiodid-Einheiten als  $I_x^-$ -Baulemente und die verknüpfenden Abstände zwischen  $I_x^-$ -Einheiten (mit  $I_x^- \cdots I_x^-$ ). Zu den ungerichteten Abständen zählt der Bereich der van der Waals Abstände (mit  $I \cdots I$ ).

In allen Fällen liegen **Abstandshäufungen** von linearen  $I_2^-$ -Einheiten mit sehr kurzen Abständen (bei  $2,7$  bis  $2,8 \text{ \AA}$ ,  $3,05$  bis  $3,7 \text{ \AA}$  und  $4,1$  bis  $4,6 \text{ \AA}$ ), gefolgt von linearen symmetrischen und unsymmetrischen  $I_3^-$ -Einheiten innerhalb des Polyiodid-Gerüsts vor. Die größte Abstandshäufung bei  $2,75 \text{ \AA}$  entspricht den Iodmolekülen innerhalb des Iod-Verbandes iodreicher Polyiodide. Die nächste erstreckt sich über den Bereich von  $3,05$  bis  $3,7 \text{ \AA}$  und wird durch verschiedene gerichtete Iod-Iod, Iodid-Iod-Kontakte innerhalb der Polyiodid-Einheiten verursacht. Die van der Waals Abstände erscheinen als letzte breite Abstandshäufung. Insbesondere iodreiche Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x = 7$  und  $x > 7$  weisen in der Grenzziehung zwischen Abstandshäufungen Ähnlichkeiten auf.

Hierbei können die Abstandsbereiche der linearen  $I_2^-$ - und  $I_3^-$ -Einheiten mit **Winkelpräferenz** bei  $90$  und  $180^\circ$  von den verknüpfenden Abständen der  $I_3^-I_2^-$ ,  $I-I_2^-$ ,  $I_3^-I_3^-$  und  $I_2^-I_2^-$ -Einheiten mit Winkelpräferenz bei  $90$  und insbesondere  $180^\circ$  unterschieden werden (Abb. 1). Bei

Abständen bis 3,0 Å treten lineare I<sub>2</sub>- und I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheiten, sowie weitere lineare gerichtete Bindungen auf, die Winkel bevorzugt um 180° aufweisen (dunkelgraue Kurve).



**Abb. 1 : Winkel.** Iodreiche Polyiodide mit Abständen  $d_1$  und  $d_2$

Die weiße Kurve verdeutlicht Abstände bis 3,7 Å. Die verknüpfenden Abstände zwischen Polyiodid-Einheiten in iodreichen Polyiodiden weisen eine Winkelpräferenz von 90° und 180° auf. Hier liegt vorerst eine breite Verteilung der Abstände  $d_1$  und  $d_2$  um 90 bis 95° vor, gefolgt von einem breiten Minimum und endet schließlich bei einer starken Abstandshäufung um 180°. Folglich werden in diesem Abstandsbereich Linearität und Orthogonalität der Bindungen beobachtet. Insgesamt treten jedoch Abstände mit Winkeln von 180° häufiger auf, so daß verknüpfende Abstände zwischen Polyiodid-Einheiten iodreicher Polyiodide bevorzugt linear sind.

Insgesamt verliert sich jedoch diese Winkelpräferenz mit größerwerdenden Abständen  $d_1$  und  $d_2$  (mit  $d_1 < d_2$ ) ab 4,0 Å (graue Kurve), da bereits die kurzen van der Waals Kontakte einbezogen werden. Hier wird ein breites Maximum bei 80 bis 85° beobachtet, gefolgt von einem kontinuierlichen Minimum und die Kurve endet schließlich in einem weiteren breiten Maximum um 180°. Abstände bis 4,4 Å (schwarze Kurve) weisen Abstandshäufungen mit Nebenmaxima bei 65 bis 70° und 130° für die van der Waals Kontakte auf. Es können keine genauen Zuordnungen für die verschiedenen Bindungen innerhalb des Iodgerüsts für den Bereich der verknüpfenden Abstände gemacht werden. Innerhalb der ungerichteten Bindungen werden die Winkel zunehmend beliebig.

## V. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In Rahmen dieser Arbeit wurden alle bisher strukturell charakterisierten Polyiodide mit Ausnahme der Triiodid-Verbindungen zusammengestellt. Die iodreichen Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x = 5,5, 6, 6,5, 7, 8, 9$  und  $9,66$  konnten anhand ihrer Winkel, Abstände und Abstand-Winkel-Korrelationen statistisch ausgewertet werden. Eine derartige Betrachtung wurde auch von Lindenthal vorgenommen, die somit aktualisiert und ergänzt wurde (Lindenthal, 1993). Diese Untersuchungen wurden auch mit den einzelnen Polyiodid-Klassen  $I_x^-$  mit  $x < 7$ ,  $x = 7$  und  $x > 7$  durchgeführt. Dies lieferte wichtige Erkenntnisse über die topologischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse. Diese statistische Analyse wird mit zunehmender Anzahl strukturell charakterisierter iodreicher Polyiodide genauer, so daß eine lückenlose Zuweisung in zukünftigen Arbeiten erfolgen kann. Zusätzlich konnten die iodreichen Polyiodide im Hinblick auf ihre Anionenstrukturen als isolierte Iod-Einheiten, Ketten und Doppelketten, Schichten, Doppelschichten, zweidimensionale Netzwerke und dreidimensionale Raumnetze eingeordnet werden. Die strukturelle Charakterisierung kristalliner Komplexe von 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan mit mono- und bivalenten Kationen bereitet aufgrund der zahlreichen Konformationen dieses cyclischen Polyethers Schwierigkeiten. Unter diesen Bedingungen erfolgte die Untersuchung des Systems  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_x$  mit  $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H_3O^+, NH_4^+$ .

### 1. Triiodide

Triiodide wie  $[Li(12\text{-Krone-4})(H_2O)]I_3$  und  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  mit  $M = Na^+, K^+$  und  $Cs^+$  als Zentralatom wurden bereits dargestellt und spektroskopisch untersucht (Essawi et al., 1994). Diese und  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  konnten strukturell charakterisiert und spektroskopisch untersucht werden. Alle Triiodide kristallisieren in rotbraunen Polyedern in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Die Kristallstrukturen lassen sich in parallel zueinander angeordnete kationische und anionische Schichten zerlegen. Mit wachsendem Kationendurchmesser wird die Sandwichstruktur in den Verbindungen verzerrt. Außerdem ist gleichzeitig eine Abnahme des Schmelzpunktes in dieser Reihe zu beobachten. Die Deformation der Sandwich-Struktur nimmt mit dem Ionendurchmesser in der Reihe der Zentralatome  $Na^+, Rb^+$  und  $Cs^+$  zu. Dies beeinflußt auch den Aufbau der anionischen Teilstruktur. So stehen die zwei Sorten von Triiodid-Einheiten in der Natrium-Verbindung  $[Na(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  innerhalb der anionischen Schichten parallel zueinander, während sie in der Rubidium-Verbindung  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  eine Struktur einnehmen. Hier stehen die entsprechenden Triiodid-Einheiten der einen Sorte jeweils parallel zueinander, aber schräg gegen die der anderen Sorte. Dieser Effekt setzt sich auch in der Verbindung  $[Cs(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  fort, so daß insgesamt eine Verzerrung der anionischen Teilstruktur mit wachsendem Ionendurchmesser des Kations zu beobachten ist.

#### Ansatz auf $[Li(12\text{-Krone-4})_2]I_3$

Die Verbindung läßt sich durch Umsetzung von Lithiumiodid LiI, Iod  $I_2$  und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 1 : 2 in Ethanol in Form von rotbraunen Kristallen gewinnen. Diese kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fddd$  (Nr. 70) mit  $Z = 24$ ,  $a = 12,467 \text{ \AA}$ ,  $b = 33,445 \text{ \AA}$  und  $c = 36,708 \text{ \AA}$ . Es konnte keine strukturelle Charakterisierung vorgenommen werden, weil als Ergebnis zahlreicher Kristallisationsversuche immer wieder für eine erfolgreiche Messung ungeeignete Plättchen entstehen. Die Zusammensetzung konnte aufgrund analytischer und spektroskopischer Methoden bestätigt werden.

#### $[Na(12\text{-Krone-4})_2]I_3$

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Umsetzung von Natriumiodid NaI, Iod  $I_2$  und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 1 : 2 in Ethanol. Die rotbraunen Polyeder kristallisieren

in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $Z = 2$ ,  $a = 8,505(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,280(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,695(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,86(2)^\circ$ ,  $\beta = 85,00(2)^\circ$  und  $\gamma = 85,90(2)^\circ$ .

### **[K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>**

Dieses Triiodid entsteht bei der Umsetzung von Kaliumiodid KI, Iod I<sub>2</sub> und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 1 : 2 in Methanol in Form von rotbraunen Kristallen. Sie kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $Z = 2$ ,  $a = 9,254(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,900(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,713(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 117,22(2)^\circ$ ,  $\beta = 107,54(2)^\circ$  und  $\gamma = 90,66(2)^\circ$ . In diesem System ist Polymorphie zu beobachten, was F-IR-spektrometrisch nachgewiesen wurde. So lagen neben den rotbraunen Kristallen auch dunkelrotbraune Kristalle in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62) mit  $Z = 4$ ,  $a = 13,574(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 22,642(2) \text{ \AA}$  und  $c = 8,904(1) \text{ \AA}$  in denselben Kristallisationsansätzen vor. Die Struktur der dunkelrotbraunen Kristalle konnte aufgrund ungeeigneter Meßkristalle nicht bestimmt werden.

### **[Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>**

Dieses Triiodid entsteht bei der Umsetzung von Rubidiumiodid RbI, Iod I<sub>2</sub> und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 1 : 2 in Ethanol in Form von rotbraunen Kristallen. Sie kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $Z = 2$ ,  $a = 10,694(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,598(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,718(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 71,00(2)^\circ$ ,  $\beta = 86,97(2)^\circ$  und  $\gamma = 67,71(1)^\circ$ .

### **[Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>**

Die Verbindung läßt sich durch Umsetzung von Cäsiumiodid CsI, Iod I<sub>2</sub> und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 1 : 2 in Ethanol in Form von rotbraunen Kristallen gewinnen. Diese kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $Z = 2$ ,  $a = 10,7930(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,5610(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,4880(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73,05(1)^\circ$ ,  $\beta = 88,87(1)^\circ$  und  $\gamma = 66,06(1)^\circ$ .

## **2. Pentaiodide**

### **Ansatz auf [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub>**

Diese Verbindung läßt sich durch Umsetzung von Natriumiodid NaI, Iod I<sub>2</sub> und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 2 : 2 in Ethanol in Form von dunkelgrünen Polyedern darstellen. Hierbei liegt jedoch ein Gemisch mit dem bereits beschriebenen Heptaiodid-Ion am Beispiel des Lithiumansatzes vor. Die dunkelgrünen Polyeder kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma (Nr. 62) mit  $Z = 4$ ,  $a = 13,743(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,51(1) \text{ \AA}$  und  $c = 22,883(20) \text{ \AA}$ . Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte keine strukturelle Charakterisierung vorgenommen werden. Dennoch kann diese Zusammensetzung durch analytische und spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden.

### **Ansatz auf [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub>**

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Umsetzung von Kaliumiodid KI, Iod I<sub>2</sub> und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 2 : 2 in Ethanol. Die dunkelgrünen Polyeder kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe P4/nbm (Nr. 125) mit  $Z = 4$ ,  $a = 18,070(3) \text{ \AA}$  und  $c = 13,288(3) \text{ \AA}$ . Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte die strukturelle Charakterisierung nicht vervollständigt werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird durch die angewendeten analytischen und spektroskopischen Untersuchungsmethoden bestätigt.

### **[Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub>**

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Umsetzung von Rubidiumiodid RbI, Iod I<sub>2</sub> und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 2 : 2 in Ethanol. Die dunkelgrünen Polyeder kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14) mit  $Z = 4$ ,  $a = 8,920(1) \text{ \AA}$ ,  $b =$



24,069(2) Å,  $c = 13,995(1)$  Å und  $\beta = 91,984(9)^\circ$ . Die Kristallstruktur läßt sich in fast parallel zueinander angeordnete anionische und kationische Schichten zerlegen, die längs [1 0 0] im Wechsel aufeinander folgen. Die anionische Teilstruktur besteht aus isolierten, V-förmigen Pentaiodid-Einheiten, die sich fast parallel zueinander in schwach gewellten Schichten sammeln. In diesen Schichten sind die Anionen und die Kationen voneinander getrennt. Diese Verbindung läßt sich mit der Formel  $[I^- \cdot 2I_2]$  beschreiben.

### 3. Heptaiodide

Die im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Heptaiodide weisen neuartige Strukturelemente auf. So besteht die Anionenstruktur in  $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_7$  aus einer Z-artig verdrillten Doppelkette. Die Stränge von V-förmigem Pentaiodid-Ionen sind über Iodmoleküle in [0 0 1]-Richtung verbrückt und ergeben eine Bandstruktur. Die Verbindung  $[Cs(12\text{-Krone-4})_2]I_7$  weist einen schichtartigen Bauverband (Netz) auf, der durch weiteren  $I_2$ -Kontakt zu einem dreidimensionalen Netzwerk wird. Die zickzack-Ketten liegen hier längs der Schicht mit  $I_3^-$ -Ionen schräg dazu. Ein weiteres Heptaiodid-Ion konnte in verschiedenen stöchiometrischen Ansätzen mit Natriumiodid und Lithiumiodid beobachtet werden. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen, die Ergebnisse der Elementaranalyse, das Aussehen und der Schmelzpunkt dieser Verbindung „ $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_7$ “ stimmen mit denen der Ansätze für iodreiche Polyiodide des Lithiums und des Natriums als Gegenkationen überein. Weitere spektrometrische Untersuchungen (NMR, IR) weisen auch auf das Vorliegen des Gegenkations und des Kronenethers innerhalb der Verbindung hin. Mehrmalige Versuche zur strukturellen Charakterisierung dieser Verbindung anhand Meßkristallen von „ $[Li(12\text{-Krone-4})_2]I_7$ “ lieferten jedoch immer nur die kubische, dreidimensional vernetzte Anionenstruktur. Es handelt sich um eine hochgeordnete, komplizierte anionische Aristo-Struktur. Die Kationen sind neben dem schweren Iod mittels Röntgenstrukturanalyse nicht vollständig lokalisierbar. So konnte das Strukturmodell dieser Verbindung nicht vervollständigt werden. Diese Schwierigkeiten sind auf die sterischen Eigenschaften des eingesetzten Kronenethers zurückzuführen (s. Kap. II. 1). Die dargestellten Verbindungen wurden im Hinblick auf Phasenumwandlungen untersucht.

#### $[K(12\text{-Krone-4})_2]I_7$

Das Heptaiodid entsteht durch die Umsetzung von Kaliumiodid KI, Iod  $I_2$  und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 3 : 2 in Methanol. Die schwarzen Würfel kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P \bar{1}$  (Nr. 2) mit  $Z = 2$ ,  $a = 12,223(2)$  Å,  $b = 12,477(2)$  Å,  $c = 13,467(2)$  Å,  $\alpha = 115,69(1)^\circ$ ,  $\beta = 97,69(1)^\circ$  und  $\gamma = 106,58(2)^\circ$ .

#### $[Cs(12\text{-Krone-4})_2]I_7$

Das Heptaiodid entsteht durch die Umsetzung von Cäsiumiodid CsI, Iod  $I_2$  und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 3 : 2 in Ethanol. Die schwarzen Würfel kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $I2/a$  (Nr. 15) mit  $Z = 4$ ,  $a = 16,386(2)$  Å,  $b = 11,705(1)$  Å,  $c = 19,005(3)$  Å und  $\beta = 108,01(1)^\circ$ .

#### Ansatz auf „ $[Li(12\text{-Krone-4})_2]I_7$ “

Das Heptaiodid entsteht durch die Umsetzung von Lithiumiodid LiI, Iod  $I_2$  und 12-Krone-4 im Molverhältnis 1 : 3 : 2 in Ethanol. Dieser und alle weiteren Ansätze im Molverhältnis 1 : x : 2 mit  $x > 3$  ergeben immer dieselben schwarzen Würfel. Der Versuch einer strukturellen Charakterisierung ergibt nur eine anionische Aristo-Struktur. Diese schwarzen Würfel kristallisieren in der kubischen Raumgruppe  $Pm \bar{3}m$  (Nr. 221) mit  $Z = 1$  und  $a = 9,521(3)$  Å.

## VI. LITERATURVERZEICHNIS

- Anet, F. A. L., Krane, J., Dale, J., Daasvatn, K., Kristiansen, P. O., *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 3395-3402.
- Allen, F. H., Kennard, O., Taylor, R., *Chemical Design Automation News* **1993**, 8, 1 & 3-37.
- van Arkel, A. E., de Boer, J. H., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1928**, 47, 593-605.
- Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1988; 1. dt. Aufl., S. 562.
- Bajaj, A. V., Poonia, N. S., *Coordn. Chem. Rev.* **1988**, 87, 55-213.
- Bengtsson, L. A., Stegemann, H., Holmberg, B., Füllbier, H., *Mol. Phys.*, **1991**, 73, 283-296.
- Bergerhoff, G., Brown, I. D., in *Crystallographic Databases*; International Union of Crystallography: Chester, 1987; S. 77-95.
- Bergner, J., *Handbuch der Mikroskopie*; Verlag Technik: Berlin, 1988; 3. stark bearb. Auflage, S. 190.
- Betzel, C., Hingerty, B., Noltemeyer, M., Weber, G., Saenger, W., *J. Incl. Phenom.* **1983**, 1, 181-191.
- Biltz, W., *Raumchemie der festen Stoffe*; Verlag von Leopold Voss: Leipzig, 1934.
- Biskup, Ch., *Bericht zum Anorganisch - Chemischen Praktikum für Fortgeschrittene im WS 1992/93*; Köln, 1993.
- Bittner, M., *Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodiden von 2,2'-Bipyridin*; Dissertation, Köln, 1994.
- Blake, A. J., Gould, R. O., Parsons, S., Radek, Ch., Schröder, M., *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2563-2565.
- Blake, A. J., Gould, R. O., Parsons, S., Radek, Ch., Schröder, M., *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 24-27.
- Blake, A. J., Gould, R. O., Li, W.-S., Lippolis, V., Parsons, S., Radek, Ch., Schröder, M., *Angew. Chem.* **1998**, 110, 305-308.
- Boer, F. P., Neuman, M. A., van Remoortere, F. P., Steiner, E. C., *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2826-2834.
- Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- Borgen, G., Dale, J., Daasvatn, K., Krane, J., *Acta Chem. Scand.* **1980**, B 34, 249-245.

- Brown, R. D., Nunn, E. K., *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 1567-1576.
- Van Bolhuis, F., Koster, P. B., Migchelsen, T., *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 90-91.
- Brandenburg, K., *DIAMOND 2.0*; Crystal Impact GbR: BRD, 1998.
- Buchem, R., Tebbe, K.-F., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1403-1405.
- Busing, W. R., Martin, K. O., Levy, H. A., Brown, G. M., Johnson, C. K., Thiessen, W. E., *ORFFE4, Crystallographic Function and Error Program*; Oak Ridge National Laboratory: Tennessee, USA, 1977.
- Cook, F. L., Caruso, T. C., Byrne, M. P., Bowers, C. W. et al., *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4029 - 4032.
- Crump, W. *Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodokomplexen des Bleis*; Dissertation, Köln, 1995.
- CRYSTALLOGRAPHICA v1.20a*; Oxford Cryosystems: UK, 1997.
- Dombrowski, I., Tebbe, K.-F.; *Z. Naturforsch.* **1999**, in Vorbereitung.
- El Essawi, M., Abd El Khalik, A., *Egypt. J. Chem.* **1994**, *37*, 559-564.
- El Essawi, M., *Afinidad* **1997**, *468*, 156-162.
- El Essawi, M., Tebbe, K.-F., *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 263-265.
- Ferrara, J. R., Martin, K., Furlani, A., Russo, M. V., *Appl. Spec.* **1984**, *38*, 267-270.
- Fukushima, K., Tamaki, Y., *J. Mol. Struct.* **1987**, *162*, 157-167.
- Georgy, U., *Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Halogenverbindungen des Bleis mit ungewöhnlicher Zusammensetzung und Struktur*; Dissertation, Köln, 1986.
- Gilles, T., *OUTTOINP, Programm zur Erstellung von Eingabe - Files*; Universität zu Köln: unveröffentlicht, Köln, 1993.
- Gilles, T., *Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodiden von Tetra-n-propylammonium- und Dimethyldiphenylammonium-Ionen*; Dissertation, Köln, 1997.
- Göpel, W., Ziegler, C., *Einführung in die Materialwissenschaften : Physikalisch - chemische Grundlagen und Anwendungen*; Teubner: Stuttgart, Leipzig, 1996.
- Günzler, H., Böck, H., *IR-Spektroskopie*; Verlag Chemie: Weinheim, 1983.
- Günzler, H., Böck, H., Heise, M., *IR-Spektroskopie*; Verlag Chemie: Weinheim, 1996; 3. Aufl.
- Hassel, O., Hope, H., *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 407-416.

- Hay, B. P., Rustad, J. R., Zipperer, J. P., Wester, D. W., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, 337, 39-47.
- Hay, B. P., Zhang, D., Rustad, J. R., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2650-2658.
- Heinlein, T., *Präparative und röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an Polyiodiden von Metallkomplexen mit makrocyclischen Liganden*; Dissertation, Köln, 1985.
- Herbstein, F. H., Reisner, G. M., Schwotzer, W., *J. Incl. Phenom.* **1983**, 3, 173-182.
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme: Stuttgart, New York, 1987; 3. überarb. Aufl.
- Hiraoka, M., *Crown Compounds, Their Characteristics and Applications, Studies in Organic Chemistry 12*; Elsevier: Amsterdam, Oxford, New York, 1982.
- IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2339-2359.
- IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 1567-1584.
- Junk, P. C., MacGillivray, L. R., May, M. T., Robinson, K. D., Atwood, J. L., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5395-5396.
- Karle, I. L., *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1739.
- Kimbal, G. E., *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 188-192.
- Kleber, W., Bautsch, H.-J., Bohm, J., Kleber, I., *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH: Berlin, 1990.
- Krane, J., Amble, E. Dale, J., Daasvatn, K., *Acta Chem. Scand.* **1980**, B 34, 255-260.
- Krauß, N., *Präparative und röntgenographische Untersuchungen an polyhalogenidanalogen Verbindungen des Cyans*; Dissertation, Köln, 1989.
- Krischner, H., Koppelhuber-Bitschnau, B., *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*; Vieweg: Braunschweig, Wiesbaden, 1994; 5. neubearb. Aufl.
- Lang, T., *Beiträge zur Chemie und Strukturchemie der Polyiodide von Bisdiacetyldioximato - Komplexen des zweiwertigen Nickels*; Dissertation, Köln, 1984.
- Lindenthal, W., *Darstellung und Struktur der Polyiodide des Dimethylethylphenylammoniums*; Diplomarbeit, Köln, 1988.
- Lindenthal, W., *Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodiden quartärer Ammoniumsalze der Reihen  $Et_nMe_{3-n}PhN^+I_m^-$  mit  $n = 2$  und  $m = 3$* ; Dissertation, Köln, 1993.
- Lindenthal, W., *VOLINCR, Programm zur Berechnung von Volumeninkrementen aus Zellparametern* (Umsetzung eines Programms von K.-F. Tebbe); unveröffentlicht, Köln, 1993.

- Loukili, R., *Untersuchungen an Polyiodiden von Organylammonium-Kationen*; Dissertation, Köln, 1998.
- Massa, W., *Kristallstrukturbestimmung*; Teubner: Stuttgart, 1996; 2. überarbeitete Aufl.
- Müller, G., Raith, M., *Methode der Dünnschliffmikroskopie*; Technische Universität Clausthal: Clausthal, 1976.
- Müller, U., *Anorganische Strukturchemie*; Teubner: Stuttgart, 1996; 3. überar. und erw. Aufl.
- Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*; Wiley: New York, 1986.
- Nardelli, M., *Comput. Chem.* **1983**, 7, 95-98.
- Nardelli, M., *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 659.
- North, P. P., Steiner, E. C., van Remoortere, F. P., Boer, F. P., *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 370-376.
- Nour, E. M., Chen, L. H., Laane, J., *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2841-2846.
- Otinowski, Z., Minor, W., „Processing of X - ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“, *Methods in Enzymology*, Volume **276** : Macromolecular Crystallography, part A, p. 307-326, 1997, C. W.Carter Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press.
- Oxford Cryosystems, Long Hanborough, Oxon, UK, 1997.
- Parrett, F. W., Taylor, N. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2458-2459.
- Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017-7036.
- Pedersen, C. J., Frensdorff, H. K., *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16-26.
- Pedersen, C. J., *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053-1059.
- Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 446-448.
- Raithby, P. R., Shields, G. P., Allen, F. H., *Acta Crystallogr.* **1997**, B53, 241-251.
- Römpp, *Chemie Lexikon*; Thieme-Verlag: Stuttgart, New York, 1990; 9. Aufl., S. 2384.
- Rogers, R. D., Rollins, A. N., Benning, M. W., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3826-3835.
- Sadeghi, S., Shamsipur, M., Elahi, M., *Polish J. Chem.* **1997**, 71, 1594-1602.
- Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 446-448.
- Sheldrick, G. M., *SHELXL-93, A Programm for crystal structure determination*; unveröffentlicht, Universität Göttingen, 1993.

- Sheldrick, G. M., *SHELXL-97, A Programm for crystal structure determination*; unveröffentlicht, Universität Göttingen, 1997.
- Shriver, D. F., Atkins, P. W., Langford, C. H., *Anorganische Chemie*, Wiley-VCH: Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1997; 2. Aufl.
- Seifert, H., *Beiträge zur Raumchemie und Stereochemie in kristallinen Polyiodiden*; Staatsarbeit, Münster, 1976.
- Spek, A. L., *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 578-579.
- Spek, A. L., *Acta Crystallogr.* **1990**, *C34*, A46.
- Stoe & Cie, *Programme zur Strukturlösung mit der IPDS - Anlage*; Darmstadt, 1996.
- Tebbe, K.-F., *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, Polyhalogen Cations and Polyhalide Anions*; Rheingold, A. L. (Ed.); Elsevier: Amsterdam, 1977; S. 551-606.
- Tebbe, K.-F., Gilles, T., *Acta Crystallogr.* **1993**, *C49*, 2041-2045.
- Tebbe, K.-F., Kavoosian, A., *Z. Naturforsch.* **1993**, *48B*, 438-442.
- Tebbe, K.-F., Buchem, R., *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 438-441.
- Tebbe, K.-F., *Z. Kristallogr. Suppl.* **1996**, *11*, 52.
- Tebbe, K.-F., Buchem, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 671-678.
- Tebbe, K.-F., El Essawi, M., *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 1046-1050.
- Tebbe, K.-F., El Essawi, M., Abd El Khalik, S., *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1429-1439.
- Tebbe, K.-F., Freckmann, B., Hörner, M., Hiller, W., Strähle, J., *Acta Crystallogr.* **1985**, *C41*, 660-663.
- Tebbe, K.-F., Gilles, T., *Acta Crystallogr.* **1995**, *C49*, 2042-2045.
- Tebbe, K.-F., Gilles, T., *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 1587-10501593.
- Tebbe, K.-F., Kavoosian, A., *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 438-442.
- Tebbe, K.-F., Kavoosian, A., *Acta Crystallogr.* **1995**, *C51*, 562-565.
- Tebbe, K.-F., Wicorrek, C., *Acta Crystallogr.* **1999**, in Vorbereitung.
- Trotter, P. J., White, P. A., *Appl. Spectros.* **1978**, *32*, 323-324.
- Walker, N., Stuart, D., *Acta Crystallogr.* **1983**, *A39*, 158-166.

- Weber, E., *Crown Ethers*; Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry; Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Kaudy, L., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. F. (Ed.); VCH: Weinheim, New York, 1987; 5. vollst. rev. ed. Aufl.
- West, A. R., *Grundlagen der Festkörperchemie*; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1990.
- Wiebenga, E. H., Kracht, D., *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 738-746.
- Wieczorrek, C., *CIF - EDIT, Editor für Crystallographic Information File - Dateien*; unveröffentlicht, Köln, 1999.
- Wieczorrek, C., *PULVER, ein Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen und zum Erstellen von Strichdiagrammen*; unveröffentlicht, Köln, 1998.
- Wieczorrek, C., *WIN - EXTINGUISH, ein Programm zur Überprüfung von Auslöschungsbedingungen*; unveröffentlicht, Köln, 1998.
- Wieczorrek, C., *WIN - PRIME, ein Programm zur Berechnung von Zellvolumina, Metrik und Volumeninkrementen*; unveröffentlicht, Köln, 1999.
- Wilson, A. J. C., *International Tables for Crystallography*; Volume C; Dacombe, M. H. (Ed.); Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, 1992.

## VII. ANHANG

### 1. Strukturell charakterisierte Polyiodide

Im folgenden werden alle bisher strukturell charakterisierten Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x > 1$  aufgelistet. Auf eine Aufführung der Triiodide wurde wegen ihrer hohen Anzahl verzichtet.

#### 1.1. $I_2^-$ -Einheiten

Polyiodid-Anionen mit der allgemeinen Summenformel  $I_{4k}^{2-}$  mit  $k = 1, 2, 3$  und  $4$  werden durch Anlagerung von Iodmolekülen an die endständigen Iodid-Ionen des Tetraiodid-Ions gebildet. Sie beinhalten immer eine Iodbrücke  $I_2$ . In der Literatur findet man 29 Tetraiodide, die bereits strukturell charakterisiert sind.

**Tab. 1 :** Strukturell charakterisierte Tetraiodide ( $I_4^{2-}$ )

Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Toman, K., Honzl, J., Jecny, J.	Acta Crystallogr. 18	1965	673- 677	$[(C_3H_7NO)_6(K^+)_2][I_3^-][I^-]$	KIMACA
2	Mikhailov, Y. N., Kuznetsov, V. G., Kovaleva, E. S.	Zhur. Struct. Khim. 9	1968	710	$[UO_2(OH)_3Co(NH_3)_2]I_4$	HURUOI
3	Plewa, M.	Staatsarbeit Münster;	1970		$[Cd(NH_3)_4]I_4$	ICSD: 32724
4	Gorgmann, H. G.	Staatsarbeit, Münster	1973		$[Cu(NH_3)_4]I_4$	ICSD 32722
5	Buravov, L. I., Zvereva, G. I., Kaminskii, V. F., Rozenberg, L. P., Khidekel, M. L., Shibaeva, R. P., Shechegolev, I. F., Yagubskii, M. L.	J. Chem. Soc., Chem. Comm.	1976	720- 721	$(C_{18}H_8S_4)_4I_4$	NPCTHI
6	Adams, H., Bailey, N. A., Denti, G., MacClevarty, J. A., Smith, J. M. A., Wlodearczyk, A.	J. Chem. Soc., Chem. Comm.	1981	348- 350	$[(C_{11}H_{19}N_2O)^+][I^-]_{1/2}[I_3^-]_{1/2}$	OXBMOB
7	Belicchi, M. F., Fava, G. G., Pelizzi, C.	Acta Crystallogr. B37	1981	924- 926	$C_{18}H_{26}Cu_2I_2N_{10}$	IOHZCU
8	Cingi, M. B., Lanfredi, A. M. M., Tiripicchio, A., Bandoli, G., Clemente, D. A.	Inorg. Chim. Acta 52	1981	237- 243	$(C_8H_{10}N_4O_2)_2(H_{12}MnO_6)^{2+}[I_3^-][I^-]$	BIKRAO



9	Adams, H., Bailey, N. A., Denti, G., MacClevarty, J. A., Smith, J. M. A, Wlodarsczyk, A.	J. Chem. Soc., Dalton Trans.	1983	2287- 2292	$[C_{11}H_{19}N_2O]^+[I^-]_{1/2}[I_3^-]_{1/2}$	OXBMOB 10
10	Gray, L. R., Gulliver, D. J., Levason, W., Webster, M.	Inorg. Chem. 22	1983	2364- 2366	$(C_{52}H_{44}I_8P_4Pd)_n$	CALPUA
11	Herbstein, F. H., Kapon, M., Schwotzer, W.	Helv. Chim. Acta 66	1983	35-43	$[C_{10}H_{14}NO_2]^+_2$ , $[(C_{10}H_{13}NO_2)_2][I_4^{2-}](H_2O)_2$	BOPDUF
12	Herbstein, F. H., Schwotzer, W.	J. Am. Chem. Soc. 106	1984	2367- 2373	$C_3H_6N_2Si_4$	CEWMIA
13	Elbl, K., Krieger, C., Staab, H. A.	Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 25	1986	1023	$[(C_{14}H_{26}N_4)^{2+}][I_3^-][I^-]$	FARBOP
14	Cotton, F. A., Kibala, P. A.	J. Am. Chem. Soc. 109	1987	3308- 3312	$C_{18}H_{15}I_4P$	FILTID
15	Bossek, U., Wiegardt, K., Nuber, B., Weiss, J.	Inorg. Chim. Acta 165	1989	123- 129	$[(C_{16}H_{36}Mn_2N_6O_5)^{2+}][I_3^-][I^-]H_2O$	VEGTIK
16	Adcock, J. L., Gakh, A. A., Pollitte, J. L., Woods, C.	J. Am. Chem. Soc. 114	1992	3980- 3982	$[(C_{10}H_{11}IN)^+]_2[I_3^-][I^-]$	VUFUXP
17	Canty, A. J., Honeyman, R. T., Skelton, B. W., White, A. H.	J. Organomet. Chem. 424	1992	381- 390	$[(C_{22}H_{20}IN_6Pt)^+]_2[I_3^-][I^-]$ ;	VOWXOU
18	Flörke, U., Haupt, H. -J, Karpenstein, I., Chaudhuri, P.	Acta Crystallogr. C49	1993	1625- 1627	$[(C_{20}H_{44}Cu_2N_8O_2)^{2+}][I_3^-][I^-]$	WASKAC
19	Safarpour M., Rath, M., Rotter, H. W., Homborg, H.	Z. anorg. allg. Chem. 619	1993	1887- 1896	$[C_{64}H_{32}N_{16}Pr]^+[I_3^-][I^-]$	WAYSOE
20	Feshchenko, N. G., Moroshnichenko, V. V., Chernega, A. N., Yurchenko, R. I.	Zh. Obshch. Khim. 64	1994	225	$[C_{11}H_{18}I_2P]^{+2}[I^-][I_3^-], CH_3I$	PODYAI

21	Hitchcock, P. B., Hughes, D. L., Leigh, G. J., Sanders, J. R., de Souza, J., McGarry, C. J., Larkworthy, L. F.	J. Chem. Soc., Dalton Trans.	1994	3683- 3674	$[(C_{12}H_{18}N_6V)^{2+}][I_4^{2-}]$	YIRLOA
22	Trachev, V. V., Lavrent'eva, E. A., Rosshupkina, O. S., Lavrent'ev, I. P., Atovmyan, L. O.	Koord. Khim. 20	1994	674	$[C_{12}H_{36}CoO_6S_6]^{2+}[I_4^{2-}]$	YEWKUG
23	Young, C. G., Kocaba, T. O., Yan, Xue F., Tiekink, E. R. T., Wei Liwen, Muray III, H. H., Coyle, C. L., Stiefel, E. I.	Inorg. Chem. 33	1994	6252- 6260	$[(C_{20}H_{40}N_4S_{12}W_2)^{2+}][I^-][I_3^-]$	YEXYOP
24	Reetz, M. T., Arion, V. B., Goddard, R., Simonov, Yu. A., Kraftsov, V. C., Lipkowski, J.	Inorg. Chim. Acta 238	1995	23-33	$[(C_{27}H_{39}BaNiO_{10}S)^{2+}][I_3^-][I^-]$	ZOCXEW
25	Stenzel, V., Jeske, J., du Mont, W.-W., Jones, P.G.	Inorg. Chem. 34	1995	5166- 5170	$[(C_6H_{14}I_2P)^+][I^-][I_3^-]$	ZIMCON
26	Bryan, C. D., Cordes, A. W., George, N. A., Haddon, R. C., Mackinnon, C. D., Oakley, R. T., Palstra, T. T. M., Perel, A. S.	Chem. Mat. 8	1996	762	$[(C_8H_4N_4Se_4)^{2+}][I^-][I_3^-]$	TEQCOH
27	Stenzel, V., Jeske, J., du Mont, W. -W., Jones, P. G.	Inorg. Chem. 36	1997	443- 448	$[C_7H_{16}I_2P]_2[I^-][I_3^-]$	TUCVIW
28	Svensson, P.H., Bengtson-Kloo, L., Persson, P.	J. Chem. Soc. Dalton Trans.	1998	1425- 1429	$[Me_3S][Cd_2I_6]_{1/2}$ $[Et_3S][Cd_2I_6]_{1/2}$	
29	Bailey, R.D., Hook, L.L., Pennington, W.T.	Chem. Commun.	1998	1181- 1182	$(CNpyridin)CdI_2(I)_2$	

## 1.2. $I_{2,33}^-$ -Einheiten

Verbindungen mit  $I_{2,33}^-$ -Einheiten können linear symmetrisch oder unsymmetrisch gewinkelt sein. Sie sind in einigen Metallkomplexen wie z.B. im  $[Co(NH_3)_6]I_3I_4$  (Tebbe, 1983) zu finden, in denen sie als Brückenligand entsprechend  $M-I \cdots I-I \cdots I-M$  oder isoliert vorliegen (Gilles, 1997). Hierzu findet man in der Literatur zwei Verbindungen mit  $m/n = 2,33$ .

**Tab. 2 :** Strukturell charakterisierte Verbindungen mit  $m/n = 2,33$

Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Tebbe, K.-F.	Acta Crystallogr. C39	1983	154-159	$[Co(NH_3)_6]I_3I_4$	ICSD: 37075
2	MacAuley, A., Sebramanian, S.	Inorg. Chem. 30	1991	371-378	$[(C_{11}H_{29}N_6Ni)^{3+}][I_3^-]_2[I^-] H_2O$	JIMNIC

## 1.3. $I_{2,5}^-$ -Einheiten

In der Literatur werden zwei Verbindungen mit  $m/n = 2,5$  beschrieben.

**Tab. 3 :** Strukturell charakterisierte Verbindungen mit  $m/n = 2,5$

Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Noren, B.; Oskarsson, A., Svensson, C.	Acta Chem. Scand. A. 40	1986	546-549	$[(C_{12}H_{24}S_2)^{2+}]_2[I_3^-]_3[I^-]$	FAGGUP
2	Bigoli, F., Demartin, F., Deplano, P., Devillanova, F. A., Isaia, F. Lippolis, V., Mercuri, M. L., Pellinghelli, M. A., Trogu, E. F.	Inorg. Chem. 35	1996	3194-3201	$[(C_{10}H_{14}N_4Se_2)^{2+}][I_3^-]0.5[I_4^{2-}]$	TAVXOD

## 1.4. $I_3^-$ -Einheiten

Die **Triiodide** entstehen somit durch Anlagerung eines Iodmoleküls an ein Iodid-Ion und sind meistens linear aufgebaut. Nach Biskup beträgt der mittlere Bindungsabstand  $d(I-I) = 292(1)$  pm (Biskup, 1993). Dieser Bindungsabstand ist im Vergleich zu entsprechenden Bindungen in dreiatomigen Interhalogenverbindungen erheblich länger als die Summe der Kovalenzradien. Stark polarisierende Kationen wie z.B.  $Tl^+$ ,  $Rb^+$  (Tebbe et al., 1985),  $Cs^+$  (Runsink et al., 1972) und  $NH_4^+$  (Tebbe et al., 1985) verzerren die Triiodid-Einheit zu  $I \cdot I_2$  (Gilles, 1997). In der Literatur finden sich etwa 500 strukturell charakterisierte Triiodide, deren Diskussion den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

**Tab. 4 :** Im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierte Triiodide

Nr	Autoren		Jahr	Seite	Verbindung
1	Edis, Z.	diese Arbeit	1999	53-68	[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> I <sub>3</sub>
2	Edis, Z.	diese Arbeit	1999	74-90	[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> I <sub>3</sub>
3	Edis, Z.	diese Arbeit	1999	112-126	[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> I <sub>3</sub>
4	Edis, Z.	diese Arbeit	1999	141-153	[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> I <sub>3</sub>

### 1.5. I<sub>3,5</sub><sup>-</sup>-Einheiten

In der Literatur werden bisher vier Verbindungen mit m/n = 3,5 beschrieben.

**Tab. 5 :** Strukturell charakterisierte Verbindungen mit m/n = 3,5

Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Shibaeva, R.P., Lobkovskaya, R.M., Yagubskii, E.B., Kostyuchenko, E.E.	Kristallografiya 31	1986	455-461	[BEDT-TTF] <sub>4</sub> 2 · [I <sub>3</sub> ][I <sub>8</sub> ]	DATRIZ01
2	Makovetskii, Yu.P., Feshchenko, N.G., Chernega, A.N., Antipin, M. Yu., Struchkov, Yu.T.	Zh. Obshch. Khim. 61	1991	1075-1079	[(Me <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [I <sub>3</sub> ][I <sub>8</sub> ] <sub>0,5</sub>	JUFPIJ
3	Watanabe, M., Motoyama, I., Sano, H.	J. Organomet. Chem. 510	1996	243-253	[Fe <sup>III</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ru <sup>IV</sup> I] <sup>2+</sup> [I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>0,5</sub> [I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>2</sub> 0,5 [I <sub>2</sub> ]	TEBVUR
4	Gröb Th, Weller F., Dehnike K.	Z. Naturforsch. 53b	1998	552-556	[Me <sub>3</sub> PN(H)PMe <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> I <sub>28</sub>	

### 1.6. I<sub>3,67</sub><sup>-</sup>-Einheiten

In der Literatur kommen bisher fünf Verbindungen mit m/n = 3,67 vor.

**Tab. 6 :** Strukturell charakterisierte Verbindungen mit m/n = 3,67

Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Dong, T.-Y., Lin, H.-M., Hwang, M.-Y., Lee, T.-Y., Tseng, L.-H., Peng, S.-M., Lee, G.-H.	J. Organomet. Chem. 414	1991	227-244	C <sub>39</sub> H <sub>42</sub> Fe <sub>3</sub> I <sub>11</sub>	JIWGOL
2	Blake, A.J., Lippolis, V.,	Chem. Commun.	1996	2207-2208	[([16]aneS <sub>4</sub> )Pd-I-Pd([16]aneS <sub>4</sub> )] [I <sub>5</sub> <sup>-</sup> ] <sub>2</sub> [I]	TOGHOM CCDC:

	Parsons, S., Schröder, M.					182/203
3	Blake, A.J., Lippolis, V., Parsons, S., Schröder, M.	Chem. Commun.	1996	2207- 2208	$[[16]aneS_4]Pt-I-Pt[[16]aneS_4][I_5^-]_2[I^-]$	TOGHIG CCDC: 182/203
4	Bigoli, F., Deplano, P., Devillanova, F.A., Lippolis, V., Mercuri, M.L., Pellinghelli, M.A., Trogu, E.F.	Inorg. Chim. Acta 267	1998	115- 121	$[SnI_2(mbit)_2][I_3]_2 \cdot 2/3 [I_2]$	
5	Blake, A.J., Gould, R.O., Li, W.-S., Lippolis, V., Parsons, S., Radek, C., Schröder, M.	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 37	1998	293	$[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)_{1.5}[I_5][I_3]_2]$	

## 1.7. $I_4^-$ -Einheiten

**Octaiodide** sind aus zwei Triiodid-Einheiten aufgebaut. Diese können über ein Iodmolekül verbrückt sein oder aus einer Pentaiodid- und einer Triiodid-Einheit bestehen (Kavoosian, 1994). In der Literatur finden sich die Strukturen von 28 Octaiodiden.

**Tab. 7 :** Strukturell charakterisierte Octaiodide ( $I_8^{2-}$ )

Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Havinga, E.E., Boswijk, K.H., Wiebenga, E.H.	Acta Crystallogr. 7	1954	487- 490	$Cs_2I_8$	ICSD: 24722
2	Neupert-Laves, K., Dobler, M.	Helv. Chim. Acta 58	1975	432- 442	$[K(valin)]_2[I_3][I_5]$	VALINK
3	Hon, P.K., Mak, T.C.W., Trotter, J.	Inorg. Chem. 18	1979	2916- 2918	$[UrMe]_2I_8$	AZADPI
4	Herbstein, F.H., Kapon, M.	Philos. Trans. Royal Soc. (London) 291	1979	199- 218	$[(Theobromin)H]_2I_8$	TEOBRI
5	Thomas, R., Moore, F.H.	Acta Crystallogr. B37	1981	2153- 2155	$[Mg(H_2O)_6]I_8$	ICSD: 32507
6	Jircitano, A.J., Colton, M.C., Mertes, K.B.	Inorg. Chem. 20	1981	890- 896	$[Pd(TAAB)]I_8$	BZHXDA
7	Jircitano, A.J., Colton, M.C., Mertes, K.B.	Inorg. Chem. 20	1981	890- 896	$[Pt(TAAB)]I_8$	BZHXDB

8	Freckmann, B., Tebbe, K.-F.	Z. Kristallogr. 154	1981	274- 276	$[3(\text{phen})\text{H}_2]\text{I}_8$	PHLNID
9	Freckmann, B., Tebbe, K.-F.	Acta Crystallogr. A37	1981	C228	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{I}_2]\text{I}_8$	BASHOS
10	Tebbe, K.-F., Freckmann, B.	Z. Naturforsch. 37b	1982	542- 549	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_8$	ICSD: 32615
11	Jircitano, A.J., Mertes, K.B.	Inorg. Chem. 22	1983	1828- 1831	$[\text{Ni}(\text{TAAB})]\text{I}_8$	BUXPUF
12	Bigoli, F., Pellinghelli, M.A., Crisponi, G., Deplano, P., Trogu, E.F.	J. Chem. Soc., Dalton Trans.	1985	1349- 1353	$\text{S}[\text{C}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]\text{I}_8$	DAJFOJ
13	Dong, T.-Y., Hendrickson, D.N., Pierpont, C.G., Moore, M.F.	J. Am. Chem. Soc. 108	1986	963- 971	$[\text{biFcCl}_2]\text{I}_8$	DONFAN
14	Beno, M.A., Geiser, U., Kostka, K.L., Wang, H.H., Webb, K.S., Firestone, M.A., Carlson, K.D., Nunez, L., Whangbo, M.-H., Williams, J.M.	Inorg. Chem. 26	1987	1912- 1920	$[(\text{BEDT-TTF})_2][\text{I}_3][\text{I}_5^-]$	FIVGAS
15	Wang, W.-J., Chu, W.-J.	Synthetic Metals 19	1987	763- 768	$[(\text{BF}_2)_2\text{Ph}_2\text{glyox})_2\text{Ni}][\text{I}_3] 0,5[\text{I}_2]$	FIYSOV
16	Bu, X., Coppens, P.	Acta Crystallogr. C48	1992	1565- 1566	$(\text{BEDT-TTF})_4(\text{Hg}_2\text{I}_6)\text{I}_8$	JOTJIL
17	Lindenthal, W.	Dissertation, Köln	1993	129- 136	$[\text{Et}_2\text{MePhN}]_2\text{I}_8$	
18	Lindenthal, W.	Dissertation, Köln	1993	174- 181	$[\text{Et}_3\text{PhN}]_2\text{I}_8$	
19	Brelière, C., Carré, F., Corriu, R., Wong Chi Man, M.	J. Chem. Soc., Chem. Commun.	1994	2333- 2334	$[(\text{Me}_2\text{N-naphtyl})_2\text{SiH}]_2\text{I}_8$	PONPAJ
20	Nafepour, S.	Dissertation, Köln	1994	199- 229	$[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{I}_8 \cdot 2 \text{CHCl}_3$	
21	Kavoosian, A.	Dissertation, Köln	1994		$[\text{Crypt-2.2.2}]\text{H}_2\text{I}_8$	
22	Kirsch, A., Krieger, C., Staab, H.A., Neugebauer, F.A.	Tetrahedron Lett. 35	1994	8365- 8638	$[(\text{Me}_2\text{N})_4\text{naphtalen}]\text{I}_8$	YERFUW
23	Balch, A.L.,	J. Chem. Soc., Chem.	1995	643-	$[\text{THOE-DOB}]_2[\text{I}_3]_2[\text{I}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	YOMWOM

	Koerner, R., Olmstead, M.M., Mazzanti, M., Safari, N., Claire, T.St.	Commun.		644	0,4 C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	
24	Tebbe, K.-F., El Essawi, M., El Khalik, S.A.	Z. Naturforsch. 50b	1995	1429- 1439	[MePh <sub>3</sub> P] <sub>2</sub> I <sub>8</sub>	ZEZDIR
25	Nagel, K.	Dissertation, Köln	1996	71-85	[UrEt] <sub>2</sub> I <sub>8</sub>	
26	Dombrowski, I., Tebbe, K.-F.	Z. anorg. allg. Chem.625	1999	167- 174	[K(Benzo-18-Krone-6) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>8</sub> 0,5 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	
27	Donzello M.P., Ercolani C., Chiesi-Villa A., Rizolli C.	Inorg. Chem. 37	1998	1347- 1351	[Pc <sub>2</sub> Nb][I <sub>3</sub> ][I <sub>2</sub> ] <sub>0,5</sub> (CINP) <sub>3,5</sub>	NOCYEJ
28	Akutagawa, T., Abe, Y., Nezu, Yu-i, Nakamura, T., Kataoka, M., A. Yanmanaka, Inoue, K., Inabe, T., Christensen, Ch. A., Becher, J.	Inorg. Chem. 37	1998	2330- 2331	[TTF][I <sub>3</sub> ][I <sub>5</sub> <sup>-</sup> ]	

Hierzu beschreibt Bittner im Rahmen seiner Arbeit die zu dem Zeitpunkt erschienenen Verbindungen mit Pentaiodid-Einheiten (Bittner, 1994).

## 1.8. I<sub>5</sub><sup>-</sup>-Einheiten

In der Literatur finden 54 Pentaiodide Erwähnung. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Verbindung [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>5</sub> dargestellt werden.

**Tab. 8 :** Strukturell charakterisierte Pentaiodide (I<sub>5</sub><sup>-</sup>) (Dombrowski & Tebbe, 1999)

Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Hach, R.J., Rundle, R.E.	J. Am. Chem. Soc. 73	1951	4321- 4324	Me <sub>4</sub> NI <sub>5</sub>	
2	Jander, J., Prizkow, H., Trommsdorff, K.-U.	Z. Naturforsch. 30b	1975	720- 723	(quinuc)I <sub>5</sub>	QUINUC
3	Cramer, F., Bergmann, U., Manor, P.C., Noltemeyer, M., Saenger, W.	Liebigs Ann. Chem.	1976	1169- 1179	(β-cyclodextrin) <sub>2</sub> NaI <sub>5</sub> ·16H <sub>2</sub> O (α-cyclodextrin) <sub>2</sub> CsI <sub>5</sub> ·19H <sub>2</sub> O	ZZZANA ZZZANJ
4	Dvorkin, A.A., Simonov, Yu.A.,	Dokl. Akad. Nauk. SSSR 234	1977	1372- 1375	[Ph <sub>2</sub> glyox) <sub>2</sub> (β-pic) <sub>2</sub> Fe]I <sub>5</sub>	DELFEI

	Malinovskii, T.I., Bulgak, I.I., Batir, D.G.					
5	Herbstein, F.H., Kapon, M.	Philos. Trans. Royal Soc. (London) 291	1979	199- 218	(phenacetin) <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	PHACHI 10
6	Furmanova, N.G., Struchkov, Yu.T.	Koord. Khim. 6	1980	1275- 1280	[{Cp(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> C(O)Fc)} <sub>2</sub> H]I <sub>5</sub>	MECPFF
7	Kompan, O.E., Potekhin, K.A., Furmanova, N.G., Struchkov, Yu.T.	Zh. Strukt. Khim. 21	1980	194- 197	(Ph <sub>3</sub> pyran)I <sub>5</sub>	TPHPYS
8	Kramer, J.A., Herbstein, F.H., Hendrickson, D.N.	J. Am. Chem. Soc. 102	1980	2293- 2301	(Fc) <sub>2</sub> SeI <sub>5</sub> ·0,5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	FERSEI 10
9	Noltemeyer, M., Saenger, W.	J. Am. Chem. Soc. 102	1980	2710- 2722	(α-cyclodextrin) <sub>2</sub> LiI <sub>5</sub> ·8H <sub>2</sub> O (α-cyclodextrin) <sub>2</sub> Cd <sub>0,5</sub> I <sub>5</sub> ·27H <sub>2</sub> O	CYDXLI10 ZZZANG1 0
10	Raston, C.L., White, A.H., Petridis, D., Taylor, D.	J. Chem. Soc. Dalton Trans.	1980	1928	(DEDTC) <sub>3</sub> FeI <sub>5</sub>	ETCBFE
11	Herbstein, F.H., Kaftory, M., Kapon, M., Saenger, W.	Z. Kristallogr. 154	1981	11-30	(Trimesinsäure) <sub>0,09</sub> HI <sub>5</sub> ·0,7H <sub>2</sub> O	BZHTIB
12	Leung, P., Boehme, R.F., Coppens, P.	Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78	1981	319- 326	Li(benzophenon) <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	BERYUS
13	Thomas, R., Moore, F.H.,	Acta Crystallogr. B37	1981	2156- 2159	[Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ][I <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	ICSD: 32502
14	Starodub, V.A., Baumer, V.N., Guella, I.M., Golovkina, I.F., Alyoshin, V.G., Nemoskhalenko, V.V	Synth. Met. 5	1983	101- 111	(Ph <sub>4</sub> -TTF)I <sub>5</sub>	CABTEE
15	Gray, L.R., Higgins, S.J., Levason, W., Webster, M.	J. Chem. Soc. Dalton Trans.	1984	1433- 1439	[Phenylen(PMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]NiI <sub>5</sub>	CONRUS
16	Herbstein, F.H., Schwotzer, W.	J. Am. Chem. Soc. 106	1984	2367	[ImTIm][I <sub>3</sub> ][ETH][I <sub>2</sub> ]	CEWNAT
17	Gieren, A., Hubner, T. Lamm, V., Neidlein, R., Droste, D.	Z. anorg. allg. Chem. 523	1985	33-44	(BseD) <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	COFMUF 10

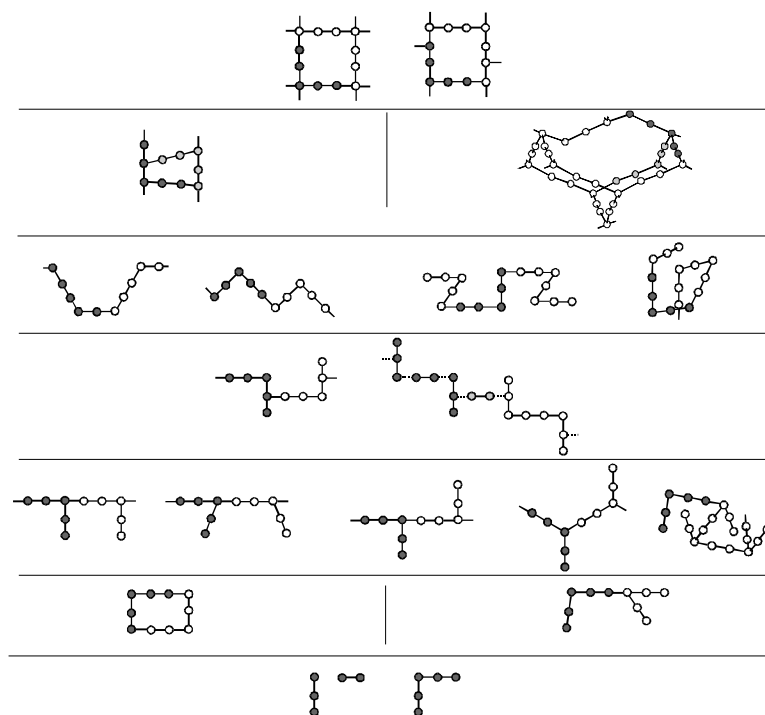


18	Herbstein, F.H., Reisner, M., Schwotzer, W.J.	J. Includ. Phenom. 3	1985	173- 182	( $\beta$ -Napht) $I_5$	DEJBEZ
19	Bell, P.	Diplomarbeit Köln	1986		$Me_3PhNI_5$	
20	Shibaeva, R.P., Lobkovskaya, R.M. Yagubskii, E.B., Kosttyuchenko, E.E.	Sov. Phys. Crystallogr. 31	1986	657- 659	[EDT-TTF] $_2[I_3]_2[I_2]_2$	FENTEX
21	Deplano, P., Trogu, E.F., Bigoli, F., Pellinghelli, M.A.	J. Chem. Soc. Dalton Trans.	1987	2407- 2410	[(MCDT) $_3Mn$ ] $I_5 \cdot 0,5CH_2Cl_2$	FOMLIC
22	Calderazzo, F., Poli, R., Zanazzi, P.F.	Gazz. Chim. Ital. 118	1988	595- 601	[C $_6$ (CH $_3$ ) $_6$ (CO) $_3MoI$ ] $I_5$	KACBAR
23	El-Kholi, A., Müller, U., Christophersen, R., Dehnike, K.	Acta Crystallogr. C44	1988	1233- 1235	PyHI $_5$	DEJBAV
24	Lindenthal, W.	Diplomarbeit Köln	1988		EtMe $_2$ PhNI $_5$	
25	Arnold, J., Wilkinson, G., Hussain, B., Hursthouse, M.B.	Organomet. 8	1989	415- 420	[(2-MePh) $_3$ (MeP) $_2Re$ ] $I_5$	JAFTIT
26	Dong, T.-Y., Hwang, M.-Y, Shei, C.-C., Lee, T.-Y, Yeh, S.-K., Wen, Y.-S.	J. Organomet. Chem. 369	1989	C33- C37	[bisFc(C $_6$ H $_4$ Br) $_2$ ] $I_5$	VAVBOJ
27	Pervukhina, N.V., Patrina, L.A., Larionov, S.V., Podberezskaya, N.V.	Zh. Strukt. Khim. 30(4)	1989	184- 187	[Pr $_2$ NC(S)S) $_2Cu$ ] $I_5$	VEYDUY
28	Zhang, W., Wilson, S.R., Hendickson, D.N.	Inorg. Chem. 28	1989	4160- 4165	[biFc(CH $_2$ ) $_2$ (CH $_3$ ) $_2N$ ] $I_5$	KAYYAK
29	Hills, A., Hughes, D.L., Leigh, G.J., Sanders, J.R.	J. Chem. Soc. Dalton Trans.	1991	61-64	[(EBSI)V) $_2O$ ] $I_5 \cdot CH_3CN$	JICLUC
30	Hendrixson, T.L., ter Horst, M.A., Jacobson, R.A.	Acta Crystallogr. C47	1991	2141- 2144	(pyH) $_2I_{10}$	JIXBIB
31	Schwenke, H.J.,	unveröffentlichte Ergebnisse	1991		[K(18-Krone-6)] $I_5$	
32	Someno, T., Hoshizaki, T., Kozawa, K.,	Bull. Chem. Soc. Jpn. 64	1991	921- 925	[B(b)PT] $_2[I_3][I]_2$	

	Uchida, T., Hayashi, H.					
33	Bigoli, F., Delplano, P., Mercuri, M.L., Pellinghelli, M.A., Trogu, F.	J. Chem. Res. 90	1993	672	(morph)I <sub>5</sub>	WAHZIO
34	Nafepour, S.,	Dissertation, Köln	1994	172- 194	[Cu(phen) <sub>2</sub> I] <sub>5</sub>	
35	Rozhdestwenskaja, I.V., Bannova, I.I., Usov, O.A., Kartenko, N.F., Abshev, G.G., Ruskikh, V.S., Shklyara, E.V.,	Zh. Strukt. Khim. 35	1994	193- 197	(OPDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	HEXJEZ
36	Bailey, R.D., Pennington, W.T.	Acta Crystallogr. B51	1995	810- 815	[Me <sub>4</sub> pyraz][I <sub>5</sub> ]H <sub>2</sub> O	ZEPBIF
37	Ercolani, C., Jubb, J., Pennesi, G., Russo, U., Trigiante, G.	Inorg. Chem. 34	1995	2535- 2541	[(THF)(TPP)Fe- NFePc(H <sub>2</sub> O)][I <sub>5</sub> ](THF)	YUGKOA
38	Tebbe, K.-F., Bittner, M.	Z. anorg. allg. Chem. 621	1995	218- 224	BipyHI <sub>5</sub>	YIPYIF
39	Tebbe, K.-F., Farida, T.	Z. Naturforsch. 50b	1995	1685- 1691	EtPh <sub>3</sub> PI <sub>5</sub>	ZIZBIT
40	Tebbe, K.-F., Gilles, T.	Z. anorg allg. Chem. 622	1996	1587- 1593	(n-Pr <sub>4</sub> N)I <sub>5</sub>	NAGNUE
41	Tebbe, K.-F., Nagel, K.	Z. anorg. allg. Chem. 622	1996	1323- 1328	UrPrI <sub>5</sub>	NALGOW
42	MacGillivray, L.R., Atwood, J.L.	J. Chem. Cryst. 27	1997	209- 213	[NH(EtI) <sub>3</sub> ]I <sub>5</sub>	NERXOX
43	Stegemann, H., Oprea, A., Nagel, K., Tebbe, K.-F.	Z. anorg. allg. Chem. 623	1997	89-103	i-PrTazI <sub>5</sub>	RECKEP
44	Stegemann, H., Oprea, A., Nagel, K., Tebbe, K.-F.	Z. anorg. allg. Chem. 623	1997	89-103	t-BuTazI <sub>5</sub>	RECKUF
45	Blake, A.J., Gould, R.O., Li, W.-S., Lippolis, V., Parsons, S., Radek, Ch., Schröder, M.	Inorg. Chem. 37	1998	5070- 5077	[Ag([9]aneS <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	
46	Dombrowski, I.,	Z. Naturforsch.54b	1999		[Rb(B-[18]-K-6)] <sub>2</sub> [I <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	

	Tebbe, K.-F.	in Vorbereitung				
47	Farugia, L.J., Norman, N.C., Pickett, N.L.	Acta Crystallogr. C54	1998	476- 497	$[\text{BiI}_2\{\text{OP}(\text{NMe}_2)_3\}_4][\text{I}_5]$	NILVEY
48	Loukili, R.	Dissertation Köln	1998	149- 163	$\text{EtMePh}_2\text{NI}_5$	
49	Loukili, R., Tebbe, K.-F.	Z. anorg. allg. Chem. 624	1998	1679- 1685	$i\text{-PrMe}_2\text{PhNI}_5$	
50	Loukili, R., Tebbe, K.-F.	Z. anorg. allg. Chem. 625	1999	650- 654	$\text{EtMe}_3\text{NI}_5$	
51	Tebbe, K.-F., Buchem, R.	Z. anorg. allg. Chem. 624	1998	671- 678	$\text{DMFcI}_5$	NOYTAW
52	Tebbe, K.-F., Buchem, R.	Z. anorg. allg. Chem. 624	1998	679- 684	$\text{DiFcI}_5$	NOYSEZ
53	Tebbe, K.-F., Gilles, T., Radke, B.	Z. Naturforsch. 53b	1998	87-92	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{I}_3]_2$	
54	Wieczorrek, C., Tebbe, K.-F.	Acta Crystallogr. in Vorbereitung	1999		$[\text{Cd}(12\text{-Krone-4})_2][\text{I}_5]_2$	
55	Edis, Z.	diese Arbeit	1999	127- 140	$[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]\text{I}_5$	

**Pentaiodide** werden gebildet durch Anlagerung eines Iodmoleküls  $\text{I}_2$  an ein Triiodid-Ion  $\text{I}_3^-$ . Auch eine die Anlagerung von zwei Iodmolekülen  $\text{I}_2$  an ein Iodid-Ion  $\text{I}^-$  führt zur Bildung von Pentaiodiden, die eine V-förmige Gestalt aufweisen. 54 Pentaiodide sind bisher strukturell charakterisiert worden. Der Winkel am Kopfatome der Pentaiodid-Einheit weist bei allen Pentaiodiden etwa  $90^\circ$  auf, während die Idealform der Symmetrie  $\text{C}_{2v}$  folgt. Pentaiodide können symmetrisch oder unsymmetrisch angeordnet sein. Die Iodmoleküle weisen Abstände von 290 bis 350 pm zum ladungstragenden Kopfatome auf. Die L-förmigen Pentaiodide können sich zu Ketten oder Netzen zusammenlagern. Hieraus entsteht eine große topologische Strukturvielfalt (Bittner, 1994; Dombrowski & Tebbe, 1999). Diese topologische Strukturvielfalt läßt sich in Abb. 2 verdeutlichen.



**Abb. 2 :** Die Strukturvielfalt der Pentaiodide (Dombrowski & Tebbe, 1999)

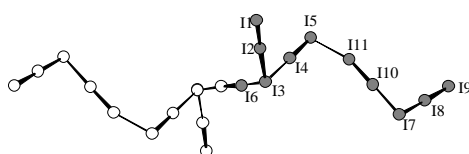
### 1.9. $I_{5,5}$ -Einheiten

In der Literatur wird nur eine Verbindung mit dieser Zusammensetzung erwähnt. Diese und alle nun folgenden Polyiodide wurden für statistische Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit herangezogen. Entsprechend dem bereits erläuterten Aufbauprinzip iodreicher Polyiodide wurden Winkel, Abstand und Winkel-Abstand-Korrelationen innerhalb der Iodstruktur untersucht. Dann wurden die Verbindungen innerhalb der Iodreihen im Hinblick auf ihre topologischen Eigenschaften geordnet.

**Tab. 9 :** Strukturell charakterisierte Verbindung mit  $m/n = 5,5$

Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
Tebbe, K.-F., Farida, T.	Z. Naturforsch. 50b	1995	1440- 1444	$(MePh_3P)_4I_{22}$	ZEZFEP

Die Verbindung  $(MePh_3P)_4I_{22}$  mit  $m/n = 5,5$  ist ein Vertreter der Reihe  $I_{8k-2}^{4-}$  mit  $k = 3$ . Hier liegt ein vierfach geladenes zentrosymmetrisches Polyiodid-Anion  $I_{22}^{4-}$  vor, das aus einer Dodecaiodid-Einheit  $I_{12}^{2-}$  besteht. Diese ist an zwei gegenüberliegenden Enden mit je einem Fußatom einer Pentaiodid-Einheit  $I_5^-$  verbunden.



**Abb. 3 :** Iodstruktur in der Verbindung  $(MePh_3P)_4I_{22}$

## 1.10. I<sub>6</sub><sup>-</sup>-Einheiten

In der Literatur werden bisher sechs Dodecaiodide beschrieben.

**Tab. 10 :** Strukturell charakterisierte Dodecaiodide (I<sub>12</sub><sup>2-</sup>)

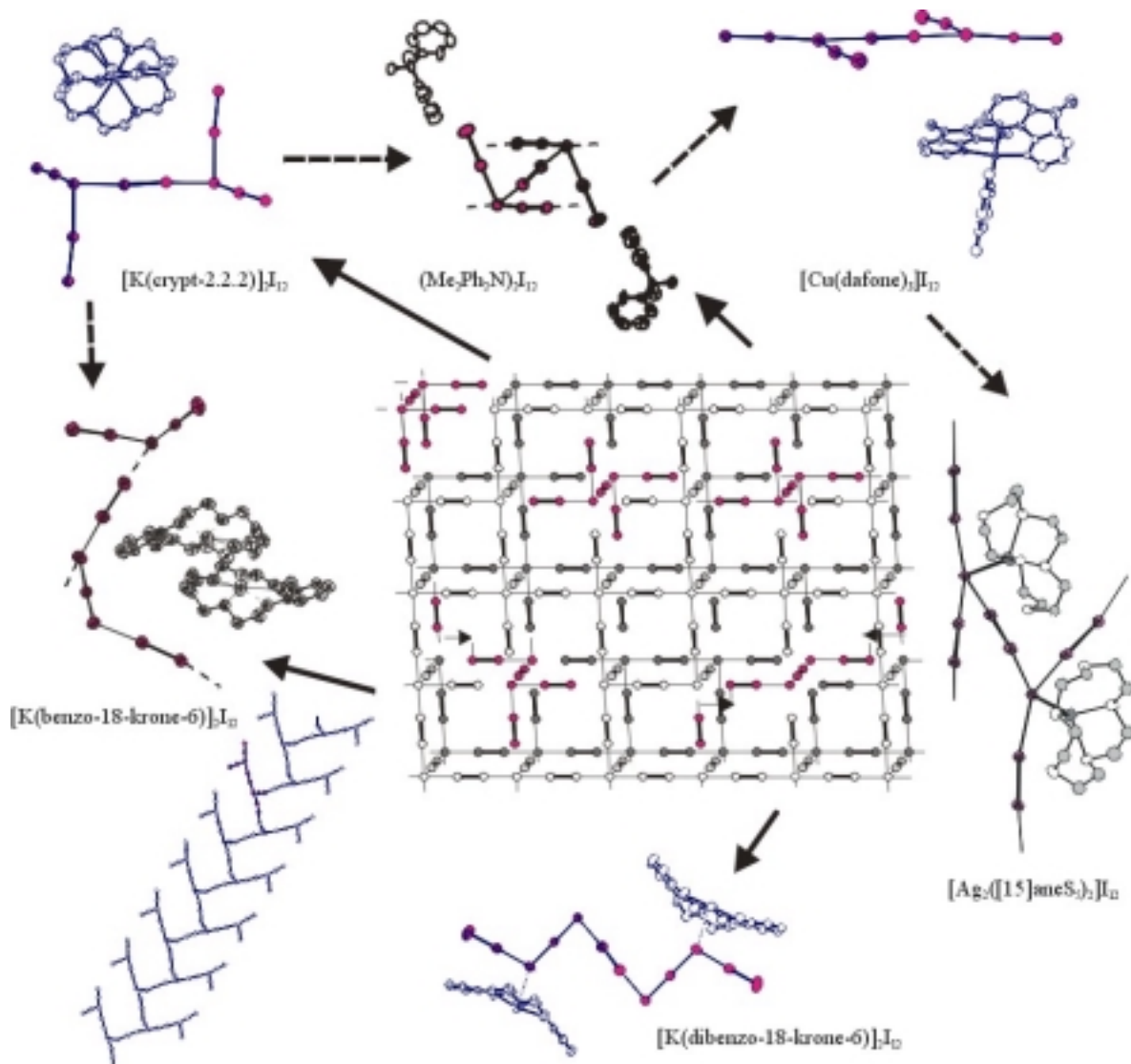
Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Tebbe, K.-F., Kavoosian, A.	Z. Naturforsch. 48b	1993	438- 442	[K(Crypt-2.2.2)] <sub>2</sub> I <sub>12</sub>	JUYMEV
2	Tebbe, K.-F., Gilles, T.	Z. anorg. allg. Chem. 622	1996	138- 148	(Me <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> I <sub>12</sub>	ZIVXOR
3	Menon, S., Rajasekharan, M.V.	Inorg. Chem. 36	1997	4983- 4987	[Cu(dafone) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>12</sub>	NOQWUL
4	Blake, A.J., Gould, R.O., Li, W.-S., Lippolis, V., Parsons, S., Radek, Ch., Schröder, M.	Inorg. Chem. 37	1998	5070- 5077	[Ag <sub>2</sub> ([15]aneS <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>12</sub>	
5	Tebbe, K.-F., El Essawi, M.	Z. anorg. allg. Chem. 624	1998	1046- 1050	[K(dibenzo-18-Krone-6)] <sub>2</sub> I <sub>12</sub>	CCDC: 100694
6	Tebbe, K.-F., Dombrowski, I.	Z. anorg. allg. Chem. 625	1999	167 - 174	[K(Benzo-18-Krone-6)] <sub>2</sub> I <sub>12</sub>	

Das Dodecaiodid-Ion tritt in verschiedenen Variationen auf. So beschreiben Blake et al. ihre Verbindung **[Ag<sub>2</sub>([15]aneS<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>12</sub>** als eine lineare I<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Einheit, deren Endatome mit je zwei Iodatomen wechselwirken. Somit entsteht eine verzerrte „H“ Konfiguration. Die I<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Einheit wird selber geformt durch die Bindung von zwei Iodid-Ionen an ein Iodmolekül. Demzufolge ist die I<sub>12</sub><sup>2-</sup>-Einheit als ein Charge-Transfer-Addukt bestehend aus [2I<sup>-</sup> · 5I<sub>2</sub>] zu betrachten.

Dies trifft auch für die Verbindung Cu(dafone)<sub>3</sub>I<sub>12</sub> zu, deren Iodatome im H-Gerüst jedoch in einer Ebene liegen und somit eine weniger verzerrte Konfiguration ergeben. Die Iodstruktur der Verbindungen **[K(Crypt-2.2.2)]<sub>2</sub>I<sub>12</sub>** und **(Me<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>I<sub>12</sub>** weisen eine große Ähnlichkeit auf. So bestehen diese aus zwei V-förmigen I<sub>5</sub><sup>-</sup>-Anionen, die über eine Iodmolekül fast orthogonal miteinander verbrückt sind. Hierbei erfolgt die Verbrückung in Verbindung 1 über das Kopfatome der Pentaiodid-Einheiten. Mit dieser Beschreibung läßt sich die Anionen-Struktur in der Verbindung **[K(dibenzo-18-Krone-6)]<sub>2</sub>I<sub>12</sub>** herleiten. Diese entsteht durch eine Verbrückung über die Endatome der I<sub>5</sub><sup>-</sup>-Anionen. Hierbei liegt ein isoliertes Bruchstück aus einer zickzack-förmigen Kette mit <sup>1</sup><sub>∞</sub>[I<sub>3</sub><sup>-</sup> · I<sub>2</sub>] vor. Die Kristallstruktur der Verbindung **[K(Benzo-18-Krone-6)]<sub>2</sub>I<sub>12</sub>** enthält eine bisher einzigartiges Verknüpfung innerhalb des Iodgerüsts. Die Verbindung ist aus zwei unabhängigen komplexen Kationen und einem weitgehend in ein Pentaiodid- und ein Heptaiodid-Ion gespaltenen Dodecaiodid-Ion gemäß [I<sub>5</sub><sup>-</sup> · I<sub>7</sub><sup>-</sup>] aufgebaut.

Somit können die Verbindungen in eine Reihe eingegliedert werden, die den Aufbau des Iodgerüsts berücksichtigt :

1.  $[\text{Ag}_2([\text{15}] \text{aneS}_5)_2]\text{I}_{12}$  : H-förmig, isoliert
2.  $[\text{K}(\text{DB-18-Krone-6})]_2\text{I}_{12}$  : unverzweigt, fast isoliert
3.  $[\text{K}(\text{B-18-Krone-6})]_2\text{I}_{12}$  : isoliertes Bruchstück aus einer zickzack-förmigen Kette
4.  $[\text{K}(\text{Crypt-2.2.2})]_2\text{I}_{12}$  : verzweigte Kette
5.  $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{N})_2\text{I}_{12}$  : leiterartige Bänder, verkettet zu Doppelsträngen
6.  $\text{Cu}(\text{dafone})_3\text{I}_{12}$  : dreidimensionales Netzwerk mit kanalartigen Ausprägungen



**Abb. 4 :** Dodecaiodide im Überblick (Tebbe et al., Poster DGK-6, Karlsruhe, 2.-5. März 1998 vervollständigt mit Blake et al., 1998)

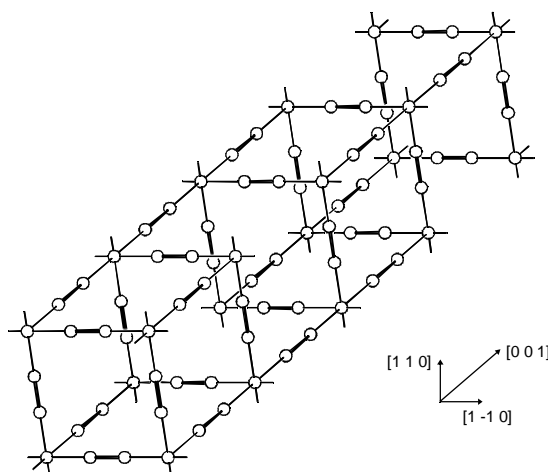
## 1.11. $I_{6,5}$ -Einheiten

Bisher wird in der Literatur eine Verbindung mit  $m/n = 6,5$  erwähnt. Dieses kann in die Reihe  $I_{8k+2}^{4-}$  mit  $k = 3$  als vierfach geladenes Polyiodid-Ion  $I_{26}^{4-}$  eingefügt werden.

**Tab. 11** : Strukturell charakterisierte Verbindung mit  $m/n = 6,5$

Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
Tebbe, K.-F., Buchem, R.	Z. anorg. allg. Chem. 624	1998	671- 678	$[DMFc_4]I_{26}$	NOYSOJ

Im Tetrakisdecamethylferroceniumhexacosaiodid  $[DMFc_4]I_{26}$ , besteht die anionische Teilstruktur aus fünffach und sechsfach koordinierten Iodid-Ionen. Die Autoren vergleichen die Kristallstruktur des Iodgerüsts mit einem kubisch primitiven Gitter von Iodid-Ionen, die über sämtliche Würfelkanten durch Iodmoleküle mit  ${}^3\infty[I \cdot 3I_2]$  verbrückt sind. Hierdurch wird die Zusammensetzung eines Heptaiodides erreicht. Die Iodid-Ionen sind über Iodmoleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.



**Abb. 5** : Iodstruktur der Verbindung  $[DMFc_4]I_{26}$  (Tebbe et al., 1998)

## 1.12. $I_7$ -Einheiten

In der Literatur finden sich bisher 26 Heptaiodide. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen  $[Cs(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  und  $[K(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$  strukturell charakterisiert.

**Tab. 12** : Strukturell charakterisierte Heptaiodide ( $I_7^-$ )

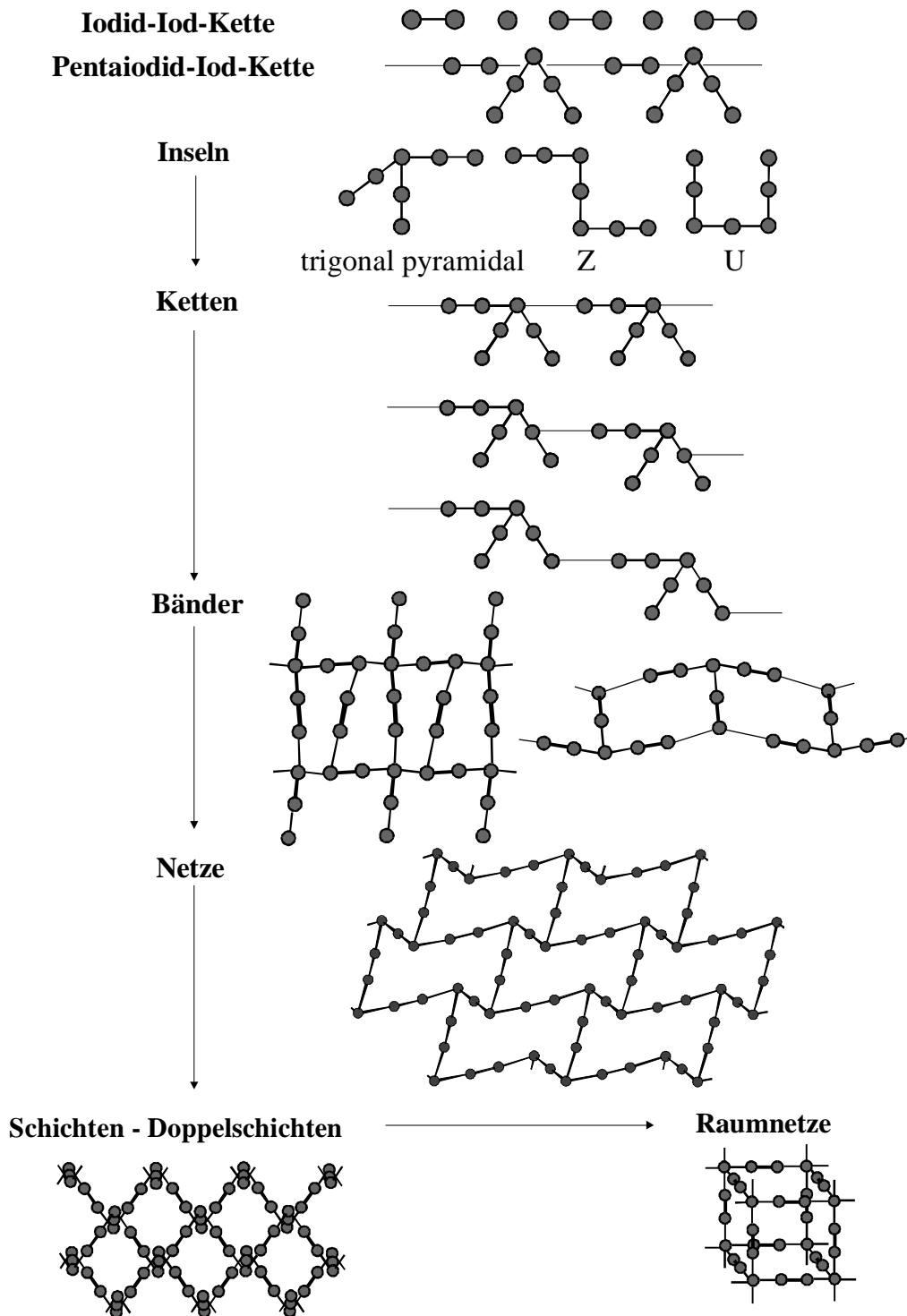
Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Hassel, O., Hope, H.	Acta Chem. Scand. 15	1961	407- 416	$[Py_2]I_7$	PYRIDI
2	Betzel, C., Hingerty, B., Noltemeyer, M., Weber, G., Saenger, W.	J. Incl. Phenom. 1	1983	181- 191	$(\beta\text{-CD})_2 \cdot KI_7 \cdot 9 H_2O$	COCMIQ

3	Herbstein, F. H., Reisner, G. M., Schwotzer, W.	J. Incl. Phenom. 3	1985	173- 182	[N-Me-pic]I <sub>7</sub>	DEJBID
4	Bell, P.	Diplomarbeit, Köln	1986	52-67	[Me <sub>3</sub> PhN]I <sub>7</sub>	
5	Tebbe, K.-F., Lindenthal, W., Farida, T.	Z. Kristallogr. Suppl. Issue Nr. 4	1991	203	[Et <sub>3</sub> PhN]I <sub>7</sub>	
6	Tebbe, K.-F.; Lindenthal, W., Farida, T.	Z. Kristallogr. Suppl. Issue Nr. 4	1991	203	[Me <sub>3</sub> PhN]I <sub>7</sub>	
7	Poli, R., Gordon, J. C., Khanna, R. K., Fanwick, P. E.	Inorg. Chem. 31	1992	3165- 3167	[Ph <sub>4</sub> P]I <sub>7</sub>	KULJAK
8	Demartin, F., Deplano, P., Devillanova, F. A., Isaia, F., Lippolis, V., Verani, G.	Inorg. Chem. 32	1993	3694- 3699	[C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> I <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> I]I <sub>7</sub>	HAKJAE
9	Tebbe, K.-F., Gilles T.	Acta Crystallogr. C49	1993	2042- 2045	[Et <sub>4</sub> N]I <sub>7</sub>	HALTAP CIF entry: SE 1023
10	Farida, T.	Dissertation, Köln	1994	206- 226	[Ph <sub>4</sub> As]I <sub>7</sub>	
11	Nafepour, S.	Dissertation, Köln	1994	106- 128	[Cu(py) <sub>4</sub> (I <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]	
12	Renner, M. W., Barkigia, K. M., Zhang, Y., Medforth, C. J., Smith, K. M., Fayer, J.	J. Am. Chem. Soc. 116	1994	8582- 8592	[Cu(OETPP)]I <sub>7</sub>	LIDTUN
13	Blake, A. J., Gould, R. O., Parsons, S., Radek, C., Schröder, M.	Angew. Chem. 107	1995	2374- 2376	[{Ag([18]anS <sub>6</sub> )}I <sub>7</sub> ] <sub>n</sub>	ZIFBIZ
14	Crump, W.	Dissertation Köln	1995	104- 117	[Pb(bipy) <sub>2</sub> I <sub>14</sub> ]	
15	Crump, W	Dissertation Köln	1995	118- 134	[Pb(phen) <sub>2</sub> I <sub>14</sub> ]	
16	Junk, P. C., MacGillivray, L. R., May, M. T., Robinson, K. D., Atwood, J. L.	Inorg. Chem. 34	1995	5395- 5396	[(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )18-Krone-6]I <sub>7</sub>	ZIDNEF
	Abd El Khalik, S., El Essawi, M., Tebbe, K.-F., Dombrowski, I.	Z. Naturforsch. 54b	1999	in Druck		



17	Tebbe, K.-F., Bittner, M.	Z. anorg. allg. Chem. 621	1995	218- 224	Bipy · HI <sub>7</sub>	YIPYOL CSD: 58332
18	Tebbe, K.-F., Buchem, R.	Z. Kristallogr. 210	1995	438- 441	[Cp <sub>2</sub> Fe]I <sub>7</sub>	ZAGXEK CSD: 401286
19	Tebbe K.-F. Farida T.	Z. Naturforsch. 50b	1995	1685- 1691	[EtPh <sub>3</sub> P]I <sub>7</sub>	ZIZBOZ CSD: 58952
20	Tebbe, K.-F., Gilles Th.	Z. anorg. allg. Chem. 622	1996	1587- 1593	[n-Pr <sub>4</sub> N]I <sub>7</sub>	NAGPAM CSD: 404763
21	Tebbe, K.-F., Nagel, K.	Z. anorg. allg. Chem. 622	1996	1323- 1328	[UrPr]I <sub>7</sub>	NALGUC CSD: 404675
22	Stegemann, H., Oprea, A., Tebbe, K.-F., Nagel, K.	Z. anorg. allg. Chem. 623	1997	89-103	[t-BuTaz]I <sub>7</sub>	RECLAM CSD: 405724
23	Loukili, R.	Dissertation, Köln	1998	248- 257	[Et <sub>3</sub> MeN]I <sub>7</sub>	
24	Tebbe, K.-F. Loukili, R.	Z. anorg. allg. Chem. 624	1998	1175- 1186	[i-PrMe <sub>2</sub> PhN]I <sub>7</sub>	
25	Blake, A.J., Li, W.-S., Lippolis, V., Schröder, M.	Acta Crystallogr. C54	1998	1410- 1413	[RhCl <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> S <sub>4</sub> )](I <sub>5</sub> )(I <sub>2</sub> )	
26	Lindenthal, W., Tebbe, K.-F.	Z. anorg. allg. Chem. 625	1999	in Druck	[EtMe <sub>2</sub> PhN]I <sub>7</sub>	
27	Edis, Z.	diese Arbeit	1999	97-111	[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	
28	Edis, Z.	diese Arbeit	1999	154- 166	[Cs(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>7</sub>	

Die Heptaoidid-Ionen I<sub>7</sub><sup>-</sup> entstehen durch Anlagerung eines weiteren Iodmoleküls an ein Pentaoidid-Ion. Hierbei wird häufiger die Anlagerung am Kopfatom der Pentaoidid-Einheit beobachtet. Diese ergibt eine trigonale Pyramide. Die Anlagerung des Iodmoleküls an ein Fußatom des Pentaoidid-Ions ist seltener und führt zur Z-Form der Heptaoidide. Somit kann man die Heptaoidid-Einheiten als Assoziationsprodukte von I<sub>5</sub><sup>-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup> und I<sub>2</sub> betrachten. Dementsprechend liegen die Grenzfälle [I<sub>5</sub><sup>-</sup> · I<sub>2</sub>], [I<sub>3</sub><sup>-</sup> · 2I<sub>2</sub>] und [I<sup>-</sup> · 3I<sub>2</sub>] vor. Aufgrund unterschiedlicher Verknüpfungsmöglichkeiten innerhalb der Heptaoidide ist eine topologische Strukturvielfalt zu beobachten.



**Abb. 6 :** Strukturvielfalt der Heptaiodide

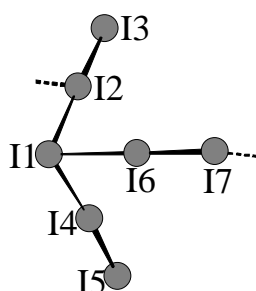
### 1. Isolierte Einheiten bis Ketten

Eine verdrehte Iod-Strickleiter in zickzack-Form findet sich nach Betzel et al. in der Verbindung  $(\beta\text{-CD})_2 \cdot \text{KI}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Sie beschreiben die Struktur mit  $^1_\infty[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$ . Da jedoch ein Abstand von  $4,50 \text{ \AA}$  zwischen den jeweiligen Z-förmigen  $\text{I}_7^-$ -Ionen beobachtet wird, können die Heptaiodid-Einheiten als annähernd isoliert betrachtet werden. Die Iodstruktur weist eine Unordnung auf und wurde für die statistische Auswertung nicht herangezogen.

Die trigonal pyramidale Verbindung  $[\text{Cu}(\text{py})_4(\text{I}_7)_2]$  weist eine annähernd isolierte Heptaiodid-Einheit auf. Entgegen der Interpretation von Nafepour kann dieses Heptaiodid aufgrund der intermolekularen Abstände als  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  betrachtet werden. Hierbei sind zwei  $\text{I}_7^-$ -Einheiten über ihre entsprechenden Fußatome I3 über ein Cu-Atom miteinander verbrückt.

Ein isoliertes  $\text{I}_7^-$ -Ion innerhalb der Anionenstruktur findet sich am ehesten in der trigonal pyramidalen Verbindung  $[\text{Cu}(\text{OETPP})\text{I}_7]$  mit  $[\text{I}^- \cdot 3\text{I}_2]$ . Renner et al. beobachten einen Abstand von 3,68 Å zwischen den Fußatomen I12 und I32.

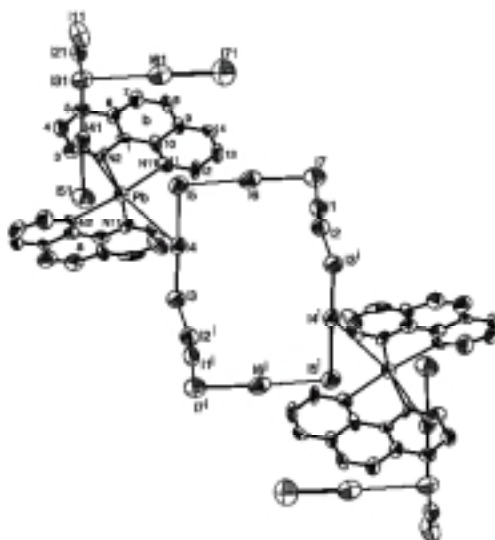
Eine fast isolierte Heptaiodid-Einheit in trigonal pyramidaler Form findet sich in der Verbindung  $[\text{Me}_3\text{PhN}]\text{I}_7$ . Bell definiert das Heptaiodid-Ion als  ${}^1_\infty[\text{I}^- \cdot 3\text{I}_2]$ . Hier beträgt der kürzeste Abstand des Heptaiodid-Ions zur nächsten  $\text{I}_7^-$ -Einheit 3,635 Å, die über ein Fußatom I7 zu einem Schenkelatom I2 geknüpft wird. Somit liegt auch hier fast eine kettenartige Verknüpfung vor.



**Abb. 7 :**  $[\text{Me}_3\text{PhN}]\text{I}_7$ . trigonal pyramidale Heptaiodid-Einheit

Eine ähnliche isolierte Heptaiodid-Einheit in trigonal pyramidaler Form findet sich in der Verbindung  $[\text{EtMe}_2\text{PhN}]\text{I}_7$ . Die Heptaiodid-Einheit liegt als  ${}^1_\infty[\text{I}^- \cdot 3\text{I}_2]$  vor. Der kürzeste Abstand des Heptaiodid-Ions zur nächsten  $\text{I}_7^-$ -Einheit beträgt 3,702 Å, die über ein Fußatom I7 zu einem Schenkelatom I2 geknüpft wird. Folglich liegt hier eher eine fast kettenartige Verknüpfung vor.

Nahezu isolierte, dimere Bauverbände liegen nach Crump in der Verbindung  $[\text{Pb}(\text{phen})_2\text{I}_{14}]$  vor. In diesen sind die Pb-Atome jeweils von einer verbrückenden ringförmigen  $\text{I}_{14}^{2-}$ -Einheit und jeweils einem trigonal pyramidalen  $\text{I}_7^-$ -Ion koordiniert. Beide Bauverbände entsprechen  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$ . Das Schenkelatom I41 in der trigonal pyramidalen Heptaiodid-Einheit ist über einen Abstand von 3,55 Å mit dem Pb verbunden. Insgesamt liegen kettenförmige, dimere Baugruppen vor.



**Abb. 8 :**  $[\text{Pb}(\text{phen})_2\text{I}_{14}]$ . Molekülbild (Crump, 1995)

## 2. Kettenförmige Bauverbände

In der trigonal pyramidalen  $I_7^-$ -Verbindung  $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{I}_7$  beobachtet Farida das Vorliegen einer mäanderartigen Verkettung der Heptaiodid-Ionen. Der kürzeste Abstand zwischen zwei  $I_7^-$ -Einheiten liegt bei 3,627 Å. Diese Verknüpfung erfolgt über die Fußatome I3. Entgegen der Interpretation von Farida liegt hier eher eine  $^1_\infty[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$ -Assoziation vor.

Dieselbe Betrachtung trifft auch auf die trigonal pyramidale Verbindung  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{I}_7$  von Poli et al. zu, die aus einer  $^1_\infty[\text{I}^- \cdot 3\text{I}_2]$ -Einheit besteht. Dieses weist entsprechend den Ausführungen der Autoren ebenfalls ein isoliertes  $I_7^-$ -Ion auf. Hier beträgt jedoch der kürzeste Abstand zwischen zwei  $I_7^-$ -Einheiten 3,605 Å, so daß auch in dieser Verbindung eine kettenartige Verknüpfung vorhanden ist, die über die Fußatome I5 und I22 verwirklicht wird.

Eine weitere in erster Näherung isolierte Spezies findet sich nach Meinung von Demartin et al. in der trigonal pyramidalen Verbindung  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{I}_4\text{NS}_2)_2\text{I}]\text{I}_7$  mit  $^1_\infty[\text{I}^- \cdot 3\text{I}_2]$ -Einheiten. Hier beträgt der kürzeste Abstand zwischen zwei Heptaiodid-Ionen 3,502 Å. Die Verbrückung erfolgt über das Kopfatom I1 und das Fußatom I3. Somit ist diese Verbindung bisher die erste unter den erwähnten Verbindungen, deren Heptaiodid-Einheiten über eine Kopf-Fuß-Wechselwirkung verbunden werden. Aufgrund dieses Abstandes liegt entgegen Demartin et al. kein isoliertes Heptaiodid vor, sondern eher eine eindimensionale Kette.

Junk et al. konnten ihre Verbindung strukturell als  $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{18-Krone-6}]\text{I}_7$  charakterisieren. Die trigonal pyramidalen Heptaiodid-Einheiten sind mit weiteren  $I_7^-$ -Ionen über das Kopfatom I1 mit einem Fußatom I3 im Abstand von 3,429 Å verbunden. Somit entsteht eine verdrillte Strickleiter in verketteter Sägebockform. Die Kette besteht aus trigonal pyramidalen Einheiten und entspricht  $^1_\infty[\text{I}^- \cdot 3\text{I}_2]$ .

Die Verbindung **Bipy** ·  $\text{HI}_7$  besteht aus trigonal pyramidal verzerrten Heptaiodid-Einheiten. Diese enthalten ein V-förmiges  $\text{I}_5^-$  und zwei daran gebundene  $\text{I}_2$ . Die entstehende Iodkette entspricht  $^1_\infty[\text{I}_5^- \cdot \text{I}_2]$ .

Ketten mit großen Z-förmigen Maschen liegen in der Verbindung  $[\text{Py}_2\text{I}]\text{I}_7$  vor. Sie bilden ein Netzwerk aus Iodatomen, die aus zentrosymmetrischen  $\text{I}_3^-$ -Ionen und je zwei  $\text{I}_2$ -Molekülen mit  $^1_\infty[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  bestehen. Die Iodstruktur in der Verbindung  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{I}_4\text{NS}_2)_2\text{I}]\text{I}_7$  hat hierzu eine große Ähnlichkeit.

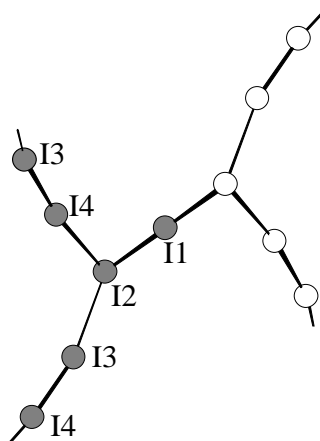
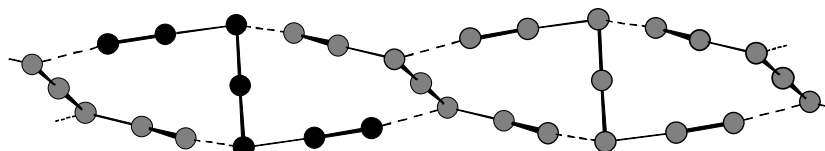


Abb. 9 :  $[\text{Py}_2\text{I}^+][\text{I}_7^-]$ . Heptaiodid-Einheit

## 3. Bänder

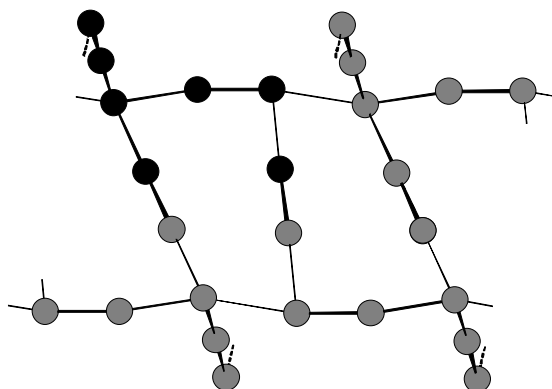
Eine verdrillte Strickleiter mit zickzack-förmigen Bändern findet sich in der Verbindung  $[\text{N-Me-pic}]\text{I}_7$  mit  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$ . Die kürzesten Abstände zu weiteren  $I_7^-$ -Ionen betragen 3,448 Å, die zwischen dem Kopfatom I1 und dem Schenkelatom I3 liegen.

In der Verbindung  $[\mathbf{n-Pr}_4\mathbf{N}]\mathbf{I}_7$  liegen Z-förmige Heptaiodid-Ionen vor, die eine linear symmetrische Triiodid-Einheit enthalten und insgesamt zentrosymmetrisch sind. Die Verbindung entspricht  $[\mathbf{I}_3^- \cdot 2\mathbf{I}_2]$  und weist vernetzte Ketten auf, die mäanderförmig und strickleiterartig zu Bändern geformt werden.



**Abb. 10 :**  $[\mathbf{n-Pr}_4\mathbf{N}]\mathbf{I}_7$ . Heptaiodid-Einheiten

Vernetzte Ketten sind in der Verbindung  $[\mathbf{Cp}_2\mathbf{Fe}]\mathbf{I}_7$  zu beobachten, die insgesamt als Bänder vorliegen. Längs  $[0\ 1\ 0]$  liegen verkettete Balken in Form eines Trägers mit Z-Profil vor. Die Verbindung entspricht  $[\mathbf{I}_3^- \cdot 2\mathbf{I}_2]$ .



**Abb. 11 :**  $[\mathbf{Cp}_2\mathbf{Fe}]\mathbf{I}_7$ . Heptaiodid-Einheiten

In der Verbindung  $[\mathbf{i-PrMe}_2\mathbf{PhN}]\mathbf{I}_7$  lassen sich trigonal pyramidale Heptaiodid-Einheiten beobachten, die aus einem asymmetrischen Triiodid-Ion und zwei Iodmolekülen entsprechend  ${}^1_\infty[\mathbf{I}_3^- \cdot 2\mathbf{I}_2]$  bestehen. Diese Bauverbände können auch als  ${}^1_\infty[(\mathbf{I}^- \cdot \mathbf{I}_2) \cdot 2\mathbf{I}_2]$  aufgefaßt werden. Sie bilden strickleiterartige und mäanderförmige Ketten. Aus diesen Strickleitern ragen die  $\mathbf{I}_3^-$ -Ionen aus der Ebene des Bandes im Wechsel räumlich in entgegengesetzter Richtung heraus.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Verbindung  $[\mathbf{K}(\mathbf{12-Krone-4})_2]\mathbf{I}_7$  strukturell charakterisiert werden. In dieser Verbindung kann eine Z-artig verdrehte Doppelkette beobachtet werden. Die Stränge von V-förmigem Pentaoidid-Ionen sind über Iodmoleküle in  $[0\ 0\ 1]$ -Richtung verbrückt und ergeben eine Bandstruktur.

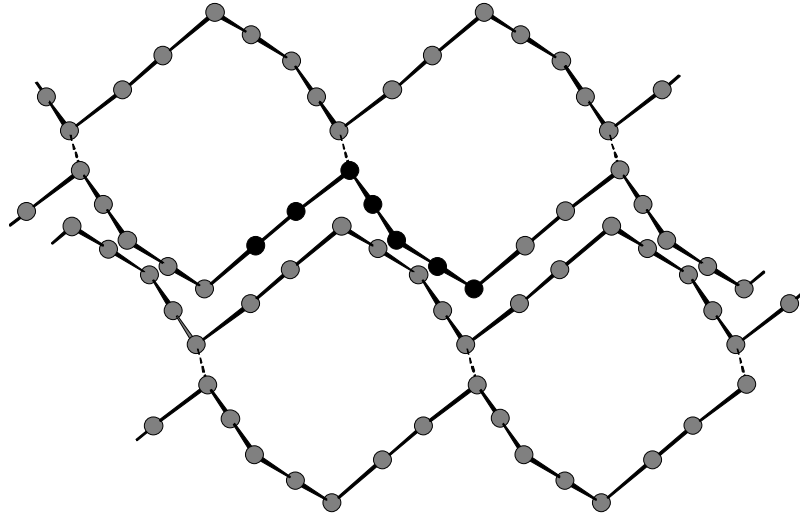


Abb. 12 :  $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Iodstruktur

#### 4. Netze

Ein zweidimensionales Netzwerk bestehend aus gewellten Doppelschichten ist in der Verbindung  $[\text{UrPr}]\text{I}_7$  zu beobachten. Die verzerrt trigonal pyramidalen  $\text{I}_7^-$ -Ionen sind nahezu ideal aus einer asymmetrischen  $\text{I}_3^-$ -Einheit aufgebaut, die mit  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  über sekundäre Bindungen mit zwei  $\text{I}_2$ -Molekülen orthogonal zu einem Dreiein verknüpft sind. Benachbarte Ketten aus  $\text{I}_7^-$ -Einheiten sind über weitere  $\text{I}_2$ -Brücken im Abstand von  $d(\text{I5-I7}) = 3,701 \text{ \AA}$  zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft, dessen leicht gewellte Maschen von 12 Iodatomen gebildet werden.

Auch die Verbindung  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$  weist einen schichtartigen Bauverband (Netz) mit weiterem  $\text{I}_2$ -Kontakt auf. Die zickzack-Ketten liegen längs der Schicht mit  $\text{I}_3^-$ -Ionen schräg dazu.

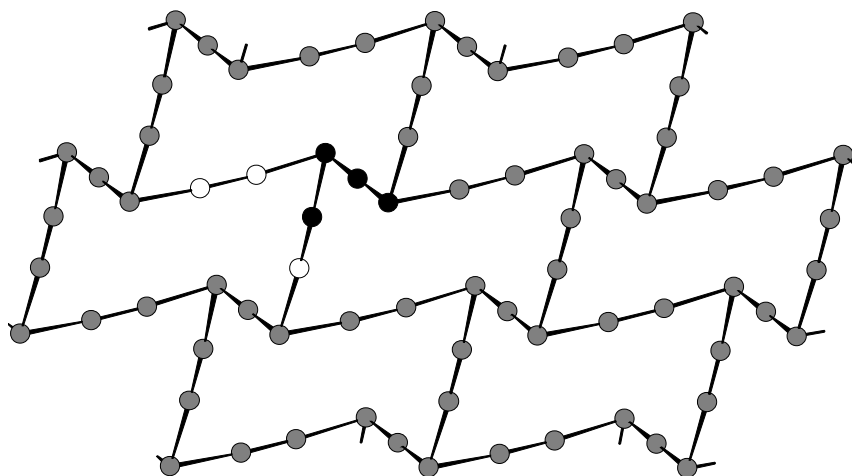


Abb. 13 :  $[\text{Cs}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_7$ . Iodstruktur

## 5. Doppelketten und Schichten

In der trigonal pyramidalen Verbindung  $[\text{EtPh}_3\text{P}]\text{I}_7$  findet sich als kürzester Abstand zwischen den zwei Fußatomen  $\text{I}_3$  und  $\text{I}^{\cdot-}$  3,457 Å. Die Verbindung entspricht  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  und weist mäanderförmige Ketten auf. Das Heptaiodid-Ion besteht jeweils aus einem geringfügig verzerrten und verbogenen Triiodidion und zwei Iodmolekülen, die unterschiedliche Bindungslängen aufweisen.

In der Verbindung  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{I}_7$  ist ein Netzwerk von zickzack-Ketten zu beobachten. Die Iodteilstruktur besteht aus nahezu linearen Triiodid-Ionen, deren beide Enden äquidistant sind und fast orthogonal zu ihrer Achse mit jeweils zwei aufgeweiteten Iodmolekülen mit sekundären Bindungsabständen vernetzt werden. Jedes Endatom erhält dadurch eine insgesamt trigonal pyramidale Anordnung. Daher bildet die Iodstruktur einen Schichtverband  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  aus zickzack-Ketten.

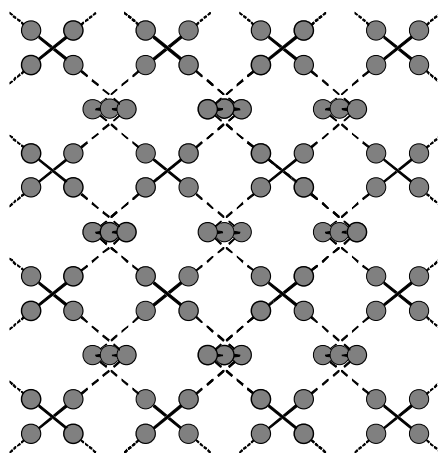


Abb. 14 :  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{I}_7$ . Iodstruktur (Tebbe et al., 1993)

Eine gewellte Doppelschicht weist die Verbindung  $[\text{Et}_3\text{MeN}]\text{I}_7$  auf. Hierbei bestehen die trigonal pyramidalen  $\text{I}_7^-$ -Einheiten nach  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  aus symmetrischen  $\text{I}_3^-$ -Ionen und je zwei  $\text{I}_2$ -Molekülen. So führt die trigonale Anordnung nicht zu planaren, sondern zu gewellten oder gefalteten Netzstrukturen.

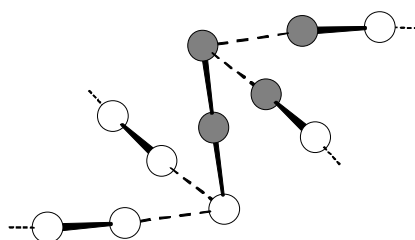


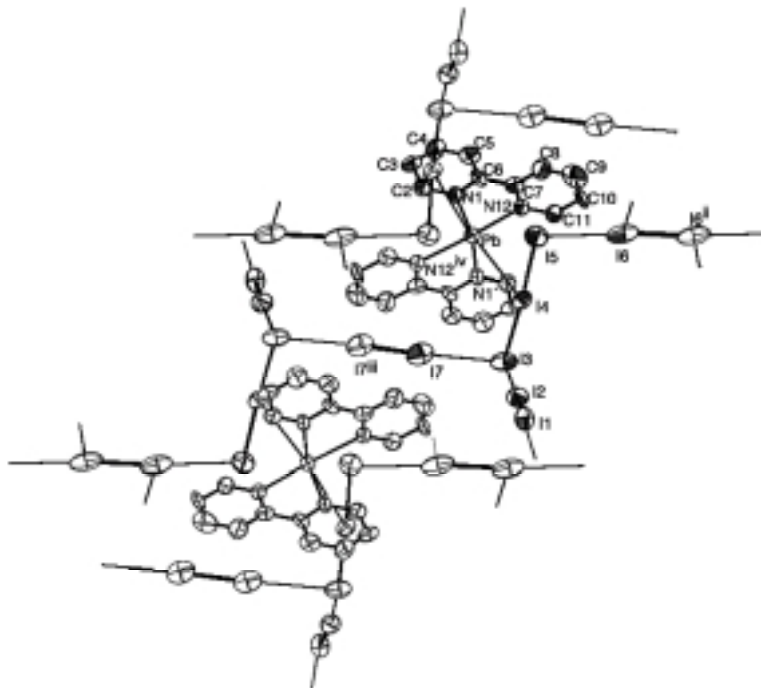
Abb. 15 :  $[\text{Et}_3\text{MeN}]\text{I}_7$ . Iod-Struktur

## 6. Dreidimensionale Netzwerke

Ein dreidimensionales Netzwerk lässt sich in der Verbindung  $[\text{Et}_3\text{PhN}]\text{I}_7$  beobachten. Die Iodstruktur ist aus zwei Bauverbänden aufgebaut. So liegt eine Verknüpfung eines U-förmigen und eines trigonal pyramidalen  $\text{I}_7^-$ -Ions vor. Dabei entsteht ein  $\text{I}_{14}^{2-}$ -Ion. Das U-förmige Heptaiodid-Ion besteht aus  $[\text{I}_5^- \cdot \text{I}_2]$ . Die Pentaiodid-Einheit enthält ein asymmetrisches Triiodid-Ion. Auch die trigonal pyramidale Einheit enthält ein

asymmetrisches Triiodid-Ion und daneben zwei weitere Iodmoleküle. Somit gilt für die letztere die Anordnung  $[I_3^- \cdot 2I_2]$ .

Ein weiteres Raumnetz findet sich auch in der Verbindung  $[Pb(bipy)_2I_{14}]$ , die trigonal pyramidale Heptaoidid-Einheiten aufweist. Hier liegt ein verdrillt treppenartiger Verband von abwechselnd aufeinanderfolgenden  $I_3^-$ - und  $I_2$ -Einheiten vor, aus dem die  $I_2$ -Einheiten I1-I2 orthogonal zur Ebene der Atome I7-I3-I4-I5-I6 und in entgegengesetzten Richtungen herausragen. Diese Verbindung entspricht  $[I_{12}^{2-} \cdot I_2]$ .



**Abb. 16 :**  $[Pb(bipy)_2I_{14}]$ . Molekülbild (Crump, 1995)

In der Verbindung  $[t-BuTaz]I_7$  liegt ebenfalls ein Raumnetz mit großen Maschen vor. Die Iodteilstruktur weist eine Kombination von trigonal pyramidalen und Z-förmigen Einheiten auf.

Da die Anionenstruktur eine Unordnung aufzeigt, wurde diese Verbindung nicht in die statistische Bewertung eingebunden.

Auch in der Verbindung  $[RhCl_2(C_{12}H_{24}S_4)](I_5)(I_2)$  findet sich eine dreidimensionale Matrix aus Pentaoidid-Ionen und aus leicht aufgeweiteten Iodmolekülen. Die Pentaoidid-Ionen bestehen ihrerseits aus asymmetrischen Triiodid-Ionen, die mit den Iodmolekülen wechselwirken.

Ein geschertes dreidimensionales Raumnetz wird in der Verbindung  $[Ag([18]anS_6)]I_7$  beobachtet. Dieses Netzwerk ist aus  $I_7^-$ -Polyanionen beschreibbar, die ein verzerrtes kubisches Gitter ausbilden. Die  $I^-$ -Ionen besetzen hierbei die Eckpunkte eines primitiven rhomboedrischen Gitters. Die  $I_2$ -Moleküle besetzen die Kanten, so daß dieses zwei  $I^-$ -Ionen verbrückt.

Ein dreidimensionales ideal kubisches Iodgerüst liegt in der im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Verbindung „ $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]I_7$ “ vor. Die anionische Teilstruktur besteht aus oktaedrisch koordinierten Iodid-Ionen, die die Eckpunkte eines kubischen Gitters besetzen. Die Iodmoleküle sitzen an den Kanten des Würfels und verbrücken die Iodid-Ionen miteinander. Somit wird eine Aristo-Struktur gebildet, die die



Ausgangsmatrix aller weiteren Iodstrukturen bildet. Aus dieser Aristo-Struktur lassen sich alle weiteren einfacheren Iod-Verbindungen herleiten.

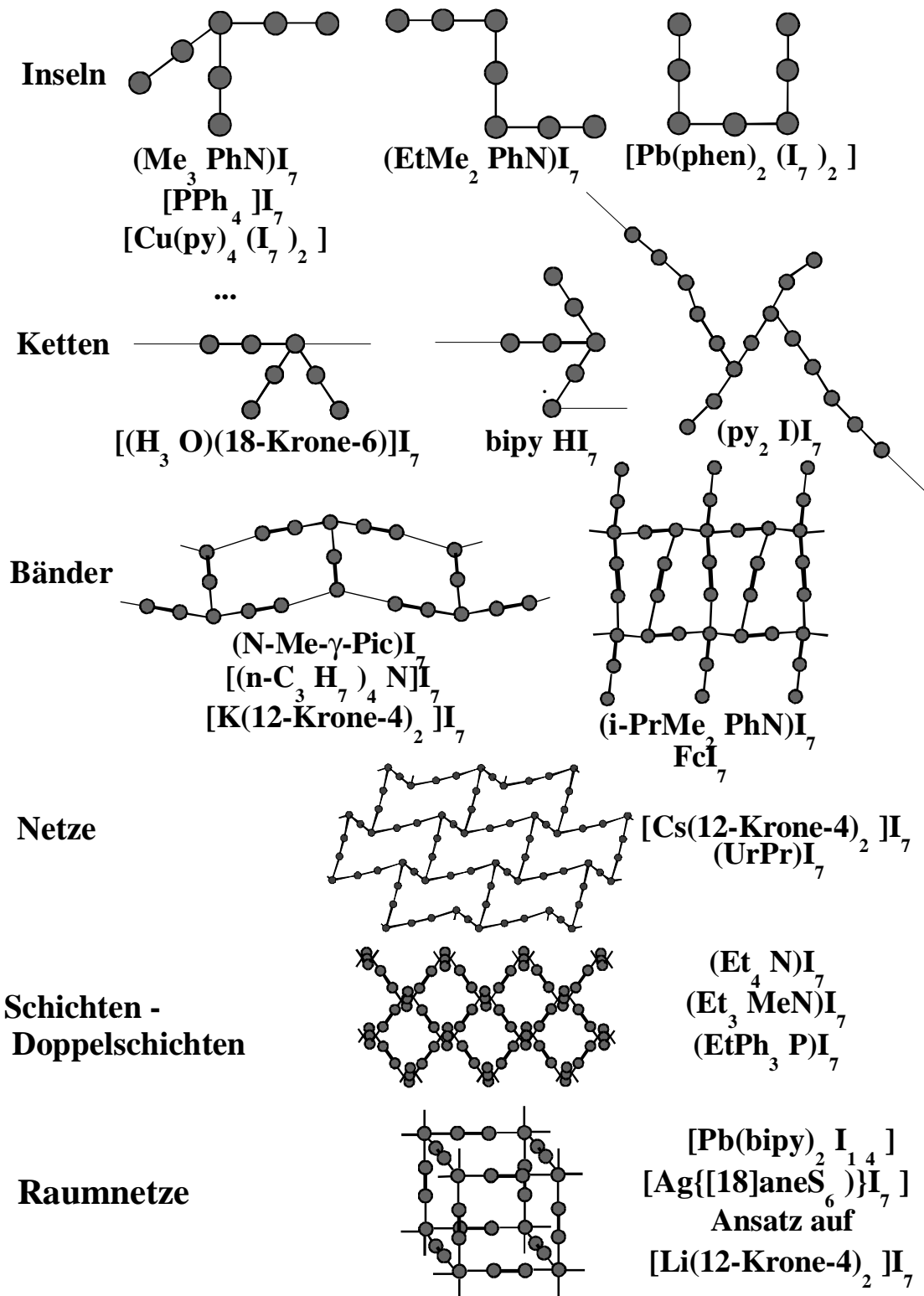


Abb. 17 : Heptaiodide im Überblick

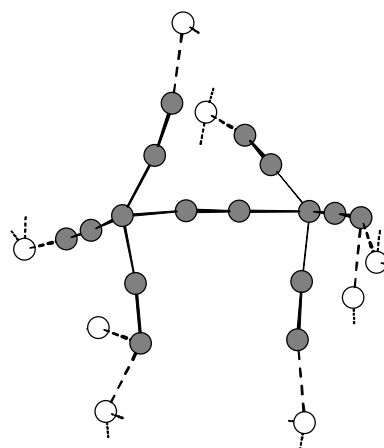
### 1.13. I<sub>8</sub><sup>-</sup>-Einheiten

Bisher wurden fünf Hexadecaiodide in der Literatur beschrieben.

**Tab. 13 :** Strukturell charakterisierte Hexadecaiodide (I<sub>16</sub><sup>2-</sup>)

Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Morse, D. B., Rauchfuss, T. B., Wilson, S. R.	J. Am. Chem. Soc. 112	1990	1860- 1864	[(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>16</sub>	KELTEA
2	Tebbe, K.-F., Buchem, R	Z. Kristallogr. 211	1996	689- 694	[Cp <sub>2</sub> Fe] <sub>2</sub> I <sub>16</sub>	TEXSOE CSD: 404532
3	Tebbe, K.-F., Gilles, T.	Z. anorg. Allg. Chem. 622	1996	138- 148	(Me <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> I <sub>16</sub>	ZIVXUX CSD: 401885
4	Tebbe, K.-F., Loukili, R	Z. anorg. Allg. Chem. 624	1998	1175- 1186	(i-PrMe <sub>2</sub> PhN) <sub>2</sub> I <sub>16</sub>	
5	Batsanov, A.S., John, D.E., Bryce, M.R., Howard, J.A.K.	Adv. Mater. 10	1998	1360- 1363	(C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> S <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>16</sub>	

Das Hexadecaiodid-Ion weist ebenfalls verschiedene Strukturelemente auf. So tritt die Verbindung [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sub>2</sub>I<sub>16</sub> in einer isolierten Form auf. Hierbei liegen stark verzerrte, fast isolierte spindelförmige I<sub>16</sub><sup>2-</sup>-Einheiten vor. Diese entstehen durch Verbrückung von zwei trigonal pyramidalen Heptaoidid-Einheiten über ihre Kopfatome mit einem Iodmolekül.



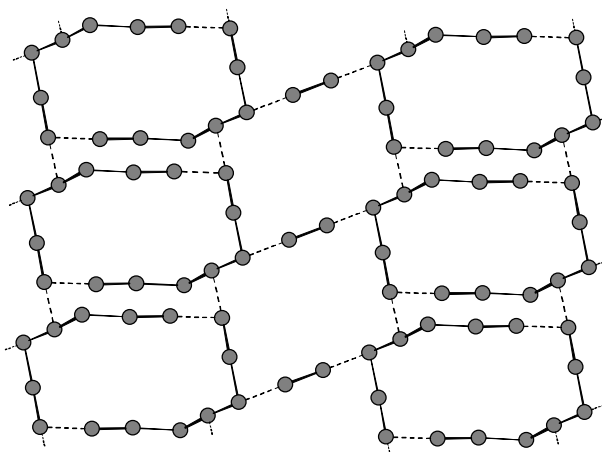
**Abb. 18 :** [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sub>2</sub>I<sub>16</sub>. Iodstruktur

Auch die Verbindungen (Me<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>I<sub>16</sub> und (i-PrMe<sub>2</sub>PhN)<sub>2</sub>I<sub>16</sub> sind aus Heptaoidid-Einheiten aufgebaut, die über ein Iodmolekül verbrückt sind.

Bei der Verbindung (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>S<sub>16</sub>)<sub>2</sub>I<sub>16</sub> ist die Iodstruktur ungeordnet, wobei ein Iodmolekül auf zwei verschiedene Arten entlang einer Spiegelebene gebunden wird. So finden sich zwei verschiedene Strukturmuster, die durch eine Verknüpfung des Iodmoleküls zu einer zickzack-Kette in [0 1 0]-Richtung führt, während die andere eine asymmetrische Triiodid-Einheit

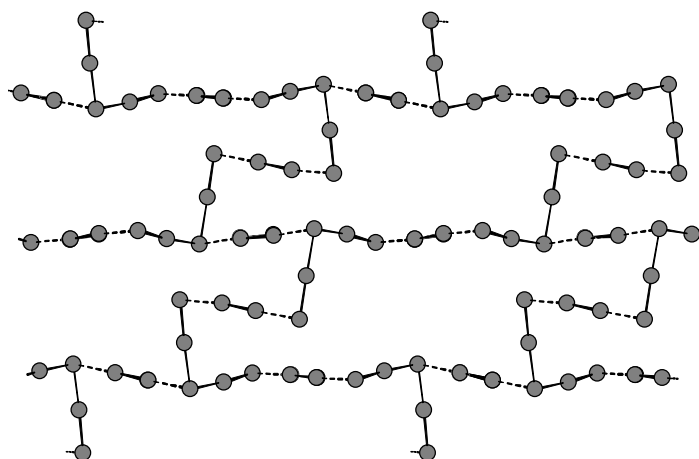
ergibt. Aufgrund der Unordnung in der Iodstruktur wurde diese Verbindung nicht in die statistische Analyse einbezogen.

Die Verbindung  $(i\text{-PrMe}_2\text{PhN})_2\text{I}_{16}$  lässt sich über Z-förmige, zentrosymmetrische Heptaiodid-Ionen beschreiben, die über ein Iodmolekül verbrückt sind. Hier findet sich aber eine schichtartige Verknüpfung zweier kristallographisch unabhängiger  $\text{I}_7^-$ -Ionen, die aus gestreckt symmetrischen Triiodidionen aufgebaut sind. Diese sind an deren Enden über kurze Abstände von 3,20 Å mit zwei Iodmolekülen verknüpft.



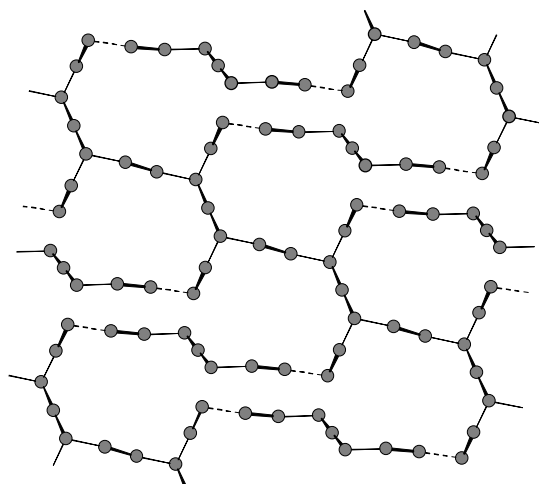
**Abb. 19 :**  $(i\text{-PrMe}_2\text{PhN})_2\text{I}_{16}$ . Iodstruktur

Im Gegensatz dazu finden sich bei der Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]_2\text{I}_{16}$  zwei kristallographisch unabhängige V-förmige Pentaiodid-Einheiten, die über Iodmoleküle verbrückt sind und somit ein zweidimensionales Netzwerk ausbilden.



**Abb. 20 :**  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]_2\text{I}_{16}$ . Iodstruktur

Die Verbindung  $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{N})_2\text{I}_{16}$  ist aus zwei symmetrieäquivalenten, nicht planaren Z-förmigen  $\text{I}_7^-$ -Ionen aufgebaut, die ihrerseits aus je einem V-förmigen Pentaiodidion und einem Iodmolekül besteht. So entstehen in diesem Falle geschlossene 14-gliedrige, sesselförmige Ringe, die über Iodmoleküle verkettet sind. Diese sind wiederum zu einer Schichtstruktur mit 10-gliedrigen und einer weiteren Sorte 14-gliedriger Maschen zu einer gewellten Doppelschicht vernetzt.



**Abb. 21 :**  $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{N})_2\text{I}_{16}$ -Iodstruktur

Die bisher strukturell charakterisierten Hexadecaiodide können in eine Reihe mit steigender Komplexität der Iodstruktur eingeordnet werden :

1.  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2\text{I}_3]_2\text{I}_{16}$  : stark verzerrte, nahezu isolierte spindelförmige  $\text{I}_{16}^{2-}$ -Einheiten
2.  $(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{S}_{16})_2\text{I}_{16}$  : zickzack-Ketten in [0 1 0]-Richtung, ungeordnet
3.  $(i\text{-PrMe}_2\text{PhN})_2\text{I}_{16}$  : gewellte Doppelschicht
4.  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]_2\text{I}_{16}$  : zweidimensionales Netzwerk
5.  $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{N})_2\text{I}_{16}$  : hochvernetzter Verband nach Art einer Einschlußverbindung vom Kanaltyp mit schichtartiger Verknüpfung von Z-förmigen Heptaiodid-Einheiten

### 1.14. $\text{I}_9^-$ -Einheiten

In der Literatur werden bisher 5 Enneaiodide beschrieben.

**Tab. 14 :** Strukturell charakterisierte Enneaiodide ( $\text{I}_9^-$ )

Nr	Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
1	Bell, P.	Diplomarbeit Köln	1986	52-67	$[\text{Me}_3\text{PhN}]\text{I}_9$	
2	Blake, A. J., Gould, R. O., Li, W.-S., Lippolis, V., Parsons, S., Radek, C., Schröder, M.	Angew. Chem. 110	1998	305-308	$[\text{K}([\text{15}]\text{anO}_5)]_2\text{I}_9$	NIFVIH
3	James, W. H., Hach, R. J., Rundle, R. E.	Acta Crystallogr. 8	1955	814-818	$[\text{Me}_4\text{N}]\text{I}_9$	
	Tsvetkov, A. A., Stepin, B. D., Margulis, V. B.	Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tek. 29	1986	16-18	$[\text{Me}_4\text{N}]\text{I}_9$	
4	Loukili, R.	Dissertation, Köln	1998	221-234	$[\text{Me}_3\text{EtN}]\text{I}_9$	
5	Tebbe, K.-F. Loukili, R.	Z. anorg. allg. Chem. 624	1998	1175-1186	$[i\text{-PrMe}_2\text{PhN}]\text{I}_9$	

Die Enneaiodide entstehen formal durch eine weitere Anlagerung eines Iodmoleküls an eine Heptaiodid-Einheit. Dieses Strukturmerkmal weisen die Verbindungen  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{I}_9$ ,  $[\text{Me}_3\text{PhN}]\text{I}_9$  und  $[\text{i-PrMe}_2\text{PhN}]\text{I}_9$  auf. Hierbei erfolgt die Anlagerung an ein Fußatom des trigonal pyramidalen Heptaiodid-Ions.

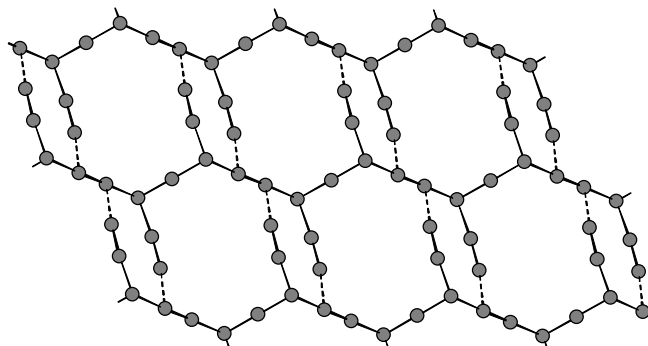


Abb. 22 :  $[\text{Me}_3\text{PhN}]\text{I}_9$ . Iodstruktur

In der Verbindung  $[\text{Me}_3\text{EtN}]\text{I}_9$  liegt ein kompliziertes Iodgerüst vor, das aus mehreren Iodteilstücken aufgebaut ist. So liegen neben Iodmolekülen und Triiodiden auch Pentaiodide in der Iodstruktur vor, die ein Raumnetz aus leiterartigen Bändern aufbauen. Dieses entsteht aus miteinander über Iodmoleküle verbrückten Schichten.

Auch die Verbindung  $[\text{K}([\text{15}]\text{anO}_5)]_2\text{I}_9$  zeigt eine andere Iodstruktur. Hier wird jedes  $\text{I}_9^-$ -Ion als einen  $[\text{I}_3^- \cdot (\text{I}_2)_3]$ -Charge-Transfer-Komplex mit drei verzerrten Iodmolekülen beschrieben, die mit den schwach asymmetrischen Triiodidionen über Abstände von 3,396(4) bis 3,503(4) Å wechselwirken. So bilden die  $\text{I}_9^-$ -Polyiodideinheiten ein dreidimensionales Netzwerk aus gefalteten Käfigen über sekundäre Abstände von 3,732(4) bis 4,074(4) Å. Die Kationen befinden sich fast im Zentrum von Iodkäfigen, die mit dem idealen Würfel aus Heptaiodidionen in der Verbindung  $[\{\text{Ag}([\text{18}]\text{anS}_6)]_2\text{I}_7$  verwandt sind. Hiervon unterscheidet sich die Iodstruktur des Enneaiodids durch ein zusätzliches Iodmolekül in der Mitte der Unterseite eines jeden Käfigs. Dies spiegelt die unterschiedlichen Topologien von Silber- und Kaliumkomplexen wider und weist auf den Zusammenhang des Templateffektes von Heptaiodid- und Enneaiodid-Ionen hin.

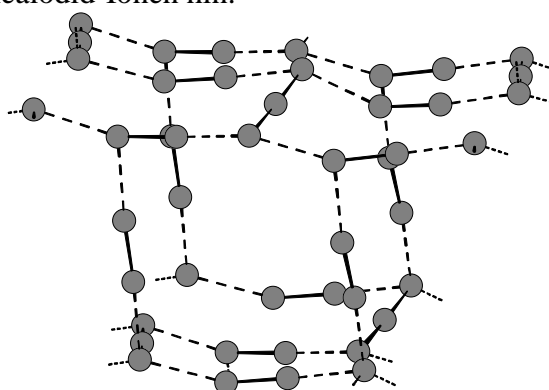


Abb. 23 :  $[\text{K}([\text{15}]\text{anO}_5)]_2\text{I}_9$ . Iodstruktur

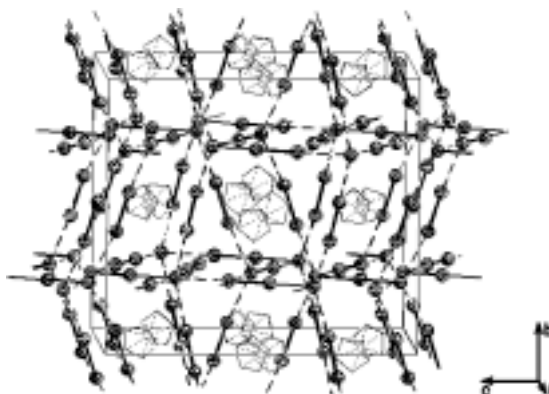
## 1.15. $\text{I}_{9,67}$ -Einheiten

Das bisher iodreichste Polyiodid-Ion mit  $\text{I}_{29}^{3-}$  läßt sich der Reihe  $\text{I}_{6k-1}^{3-}$  mit  $k = 5$  zuordnen (Tebbe & Buchem, 1997).

**Tab. :** Strukturell charakterisierte Verbindung mit  $m/n = 9,67$

Autoren	Zeitschrift	Jahr	Seite	Verbindung	Ref-Code im CSD
Tebbe, K.-F., Buchem, R.	Angew. Chem. 102	1997	1403- 1405	$[\text{Cp}_2\text{Fe}]_3\text{I}_{29}$	RETMOS CSD: 100216

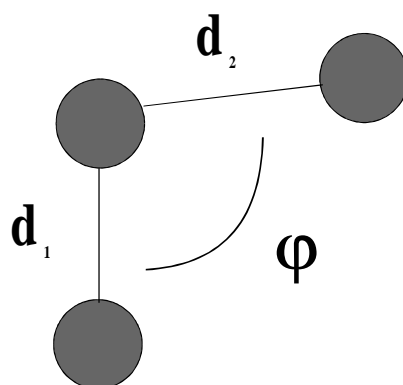
Das Nonacosaiodid-Anion in der Verbindung  $\text{Fc}_3\text{I}_{29}$  besteht aus Schichten von miteinander verknüpften Pentaiodid-Ionen, Triiodid-Ionen und Iodmolekülen. Diese Schichten sind zusätzlich über Iodmoleküle zwischen den Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.



**Abb. 24 :** Iodstruktur der Verbindung  $\text{Fc}_3\text{I}_{29}$  (Tebbe et al., 1997)

## 2. Strukturmerkmale iodreicher Polyiodide

Die statistische Auswertung der Winkel, der Abstände und der Abstand-Winkel-Korrelationen in iodreichen Polyiodiden  $\text{I}_x^-$  mit  $x = 5,5; 6; 6,5; 7; 8; 9$  und  $9,66$  bestätigte und ergänzte die bereits im Jahre 1993 erhaltenen Ergebnisse (Lindenthal, 1993). Hierzu wurden die Abstände  $d_1$  und  $d_2$ , sowie der Winkel  $\varphi$  berücksichtigt (Abb. 25).



**Abb. 25 :** Abstände  $d_1$  und  $d_2$  (mit  $d_1 < d_2$ ) gegen den Winkel  $\varphi$

Die iodreichen Polyiodide werden aus iodärmeren Iod-Einheiten aufgebaut. Hierbei handelt es sich um das Iodid-Ion und das Iodmolekül mit dem Abstand  $d_1$ . Diese beiden Einheiten können auch ein Triiodid-Ion bilden, indem sich ein Iodid-Ion mit dem Abstand  $d_2$  an das Fußatom eines Iodmoleküls anlagert. Iodreicher Polyiodide entstehen durch eine Anlagerung weiterer Iod-Einheiten an Iodmoleküle oder an die Kopf- oder Fußatome der Triiodid-

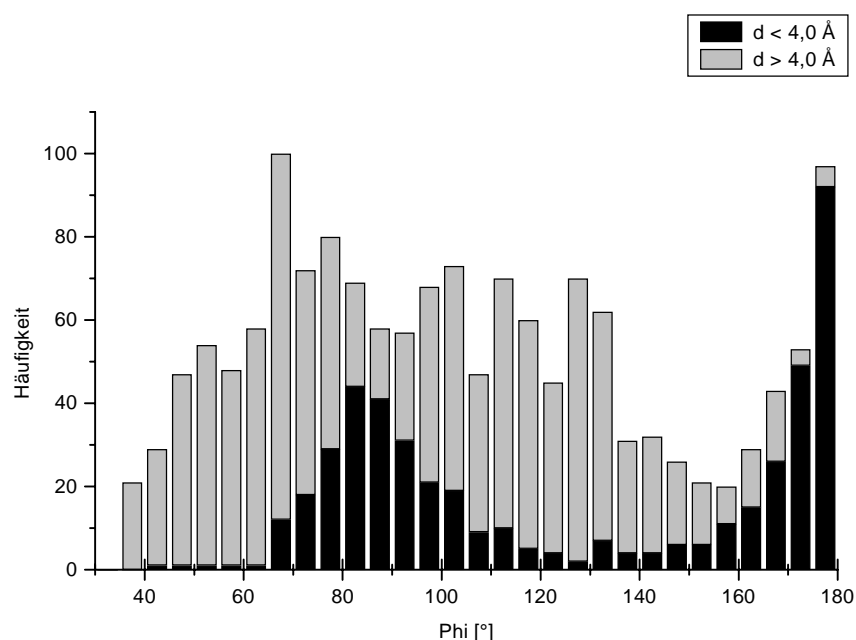
Einheiten. Lindenthal konnte in seine statistische Auswertung ein Dodecaiodid, fünfzehn Heptaiodide, ein Hexadecaoidid und zwei Enneaoidide einbeziehen (Lindenthal, 1993).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese und alle weiteren bisherigen Veröffentlichungen strukturell charakterisierter iodreicher Polyiodide berücksichtigt. So konnten insgesamt ein Docosaoidid, sechs Dodecaoidide, ein Hexacosaiodid, 25 Heptaiodide, 4 Hexadecaoidide, fünf Enneaoidide und ein Nonacosaiodid in die statistische Auswertung einbezogen werden. Durch die größere Anzahl der nunmehr verwendeten Daten (Abstände  $d_1$ ,  $d_2$  und Winkel  $\varphi$  iodreicher Polyiodide) konnten genauere Aussagen über den Aufbau dieser Verbindungsklasse gemacht werden. Hierbei lieferten Untersuchungen der einzelnen Polyiodid-Klassen in iodreichen Polyiodiden  $I_x^-$  mit  $x < 7$ ,  $x = 7$ , sowie  $x > 7$  und eine Unterteilung in verschiedene Abstandsbereiche wichtige Ergebnisse über Strukturmerkmale der betrachteten Verbindungen.

Um die statistische Analyse nicht zu verfälschen, wurden alle Verbindungen mit einer Unordnung innerhalb der Iodstruktur vernachlässigt.

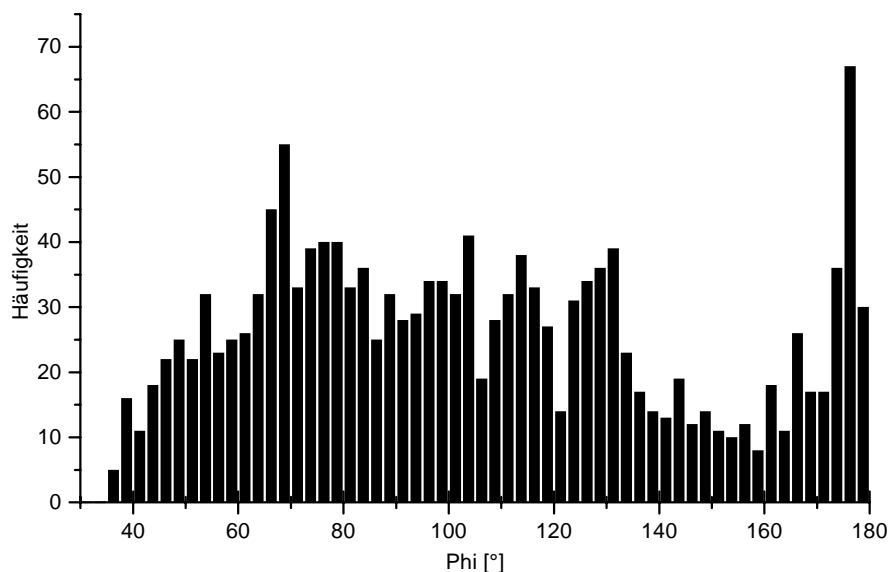
## 2.1. Winkel in iodreichen Polyiodiden

In iodreichen Polyiodiden können zwei Abstandsbereiche unterschieden werden (Abb. 26). Im Bereich mit Abständen bis zu  $4,0 \text{ \AA}$  liegen gerichtete Bindungen vor (schwarze Säulen). Hier ist eine deutliche Abstandshäufung um die Winkel  $85$  bis  $90^\circ$  und  $180^\circ$  zu beobachten. Alle Abstände größer als  $4,0 \text{ \AA}$  gehören zu ungerichteten Bindungen (graue Säulen). In diesem Bereich geht die Winkelpräferenz von  $90^\circ$  und  $180^\circ$  verloren. Stattdessen kann eine leichte Häufung der Abstände um  $130^\circ$  beobachtet werden.



**Abb. 26 : Winkel.** Iodreiche Polyiodide mit den Abständen  $d_1$  und  $d_2$

Betrachtet man alle Abstände und Winkel gleichzeitig, sind bei einer Schrittweite von  $2,5^\circ$  weitere Details zu erkennen (Abb. 27). Die klare Winkelverteilung um  $90^\circ$  und  $180^\circ$  mit kleineren Nebenmaxima bei Abständen bis  $4,0 \text{ \AA}$  wird somit durch den Einfluß der van der Waals Abstände ab  $4,0 \text{ \AA}$  überdeckt. Eine klare Zuordnung ist in diesem Bereich nicht mehr möglich. Dennoch sind geringe Häufungen bei den Winkeln um  $70^\circ$  und  $130^\circ$  festzustellen.



**Abb. 27 : Winkel.** Iodreiche Polyiodide (Schrittweite 2,5°)

Insgesamt ist ein breites Maximum um etwa 90° zu beobachten, gefolgt von einem Minimum, das mit dem Einfluß von van der Waals Abständen zu einem Anstieg bei 180° führt.

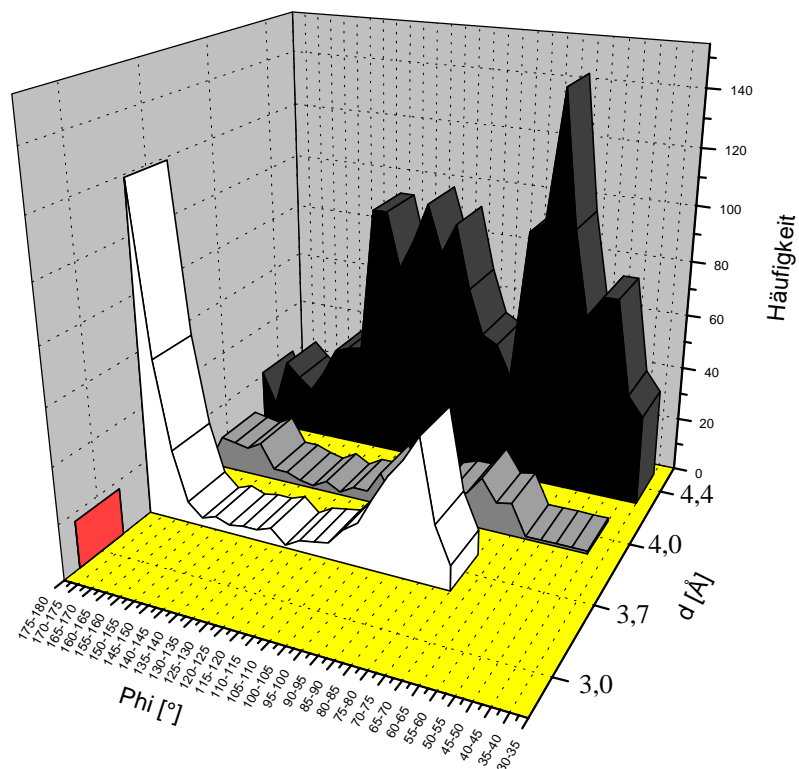
Diese Ergebnisse erfordern eine genauere Unterteilung der Abstandsbereiche, um präzise Aussagen machen zu können. Deswegen wurden die beiden bisher betrachteten Abstandsbereiche der gerichteten und ungerichteten Bindungen erweitert, um die Strukturvielfalt der iodreichen Polyiodide in die statistische Analyse einzubeziehen. So erfolgte eine Unterteilung des Bereichs für gerichtete Bindungen in Abstände bis 3,0 Å und 3,7 Å. In den Abstandsbereich bis 3,0 Å fallen I<sub>2</sub><sup>-</sup>- und I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheiten innerhalb des Iodgerüsts iodreicher Polyiodide. Hier liegen auch kurze Iodid-Iod- und Triiodid-Iod-Kontakte von weiteren gerichteten Bindungen innerhalb der Polyiodid-Einheiten vor. Um den Abstandsbereich bis 3,7 Å liegen die verknüpfenden Abstände zwischen den Polyiodid-Einheiten innerhalb des Iod-Verbandes.

Ungerichtete Bindungen mit Abständen bis 4,4 Å wurden zusätzlich bei 4,0 Å betrachtet, um Aussagen über kurze van der Waals Abstände machen zu können.

Entsprechend dieser Unterteilungen in verschiedene Abstandsbereiche konnten weitere Ergebnisse erhalten werden, die die bisherigen Untersuchungen bestätigen und ergänzen (Abb. 28).

So treten bei Abständen bis 3,0 Å nur Winkel bevorzugt um 180° auf (dunkelgrau). Dies weist auf lineare I<sub>2</sub><sup>-</sup>- und I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheiten, sowie weitere lineare gerichtete Bindungen innerhalb der Polyiodid-Einheit in iodreichen Polyiodiden.





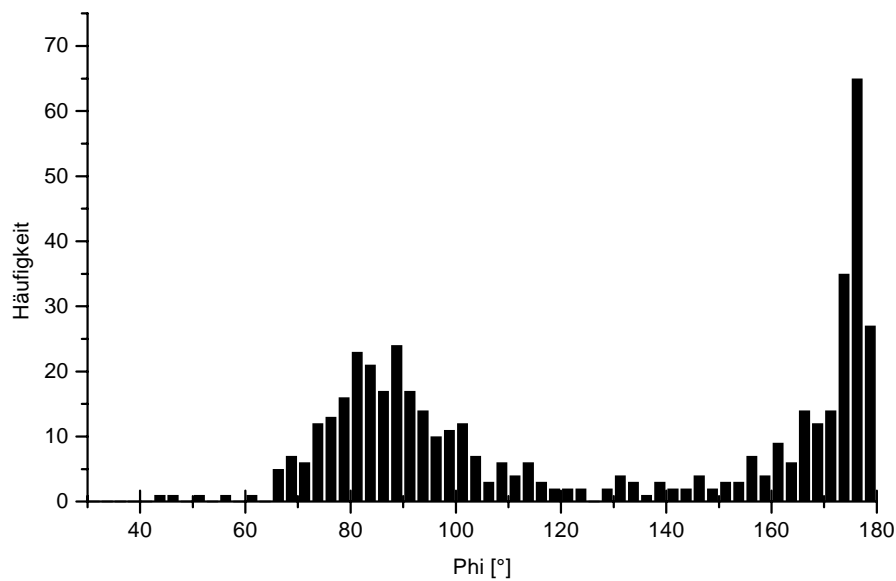
**Abb. 28 : Winkel.** Iodreiche Polyiodide mit Abständen  $d_1$  und  $d_2$

Bei Abständen bis  $3,7 \text{ \AA}$  (weiße Kurve) liegt eine breite Verteilung der Abstände  $d_1$  und  $d_2$  um  $90$  bis  $95^\circ$  vor. Die Kurve durchläuft dann ein breites Minimum und zeigt schließlich eine weitere starke Abstandshäufung bei  $180^\circ$  auf. Folglich weisen verknüpfende Abstände zwischen Polyiodid-Einheiten in iodreichen Polyiodiden eine Winkelpräferenz von  $90^\circ$  und  $180^\circ$  auf. In diesem Abstandsbereich werden Linearität und Orthogonalität der Bindungen beobachtet. Hierbei treten jedoch Abstände mit Winkeln von  $180^\circ$  häufiger auf, so daß verknüpfende Abstände zwischen Polyiodid-Einheiten iodreichen Polyiodide bevorzugt linear sind.

Abstände ab  $4,0 \text{ \AA}$  lassen keine eindeutige Interpretation bezüglich bevorzugter Winkel zu, da hier bereits die kurzen van der Waals Kontakte einbezogen werden. So wird bei Abständen bis  $4,0 \text{ \AA}$  (graue Kurve) ein breites Maximum bei  $80$  bis  $85^\circ$  beobachtet. Die Kurve durchläuft ein kontinuierliches Minimum und endet schließlich in einem weiteren breiten Maximum um  $180^\circ$ .

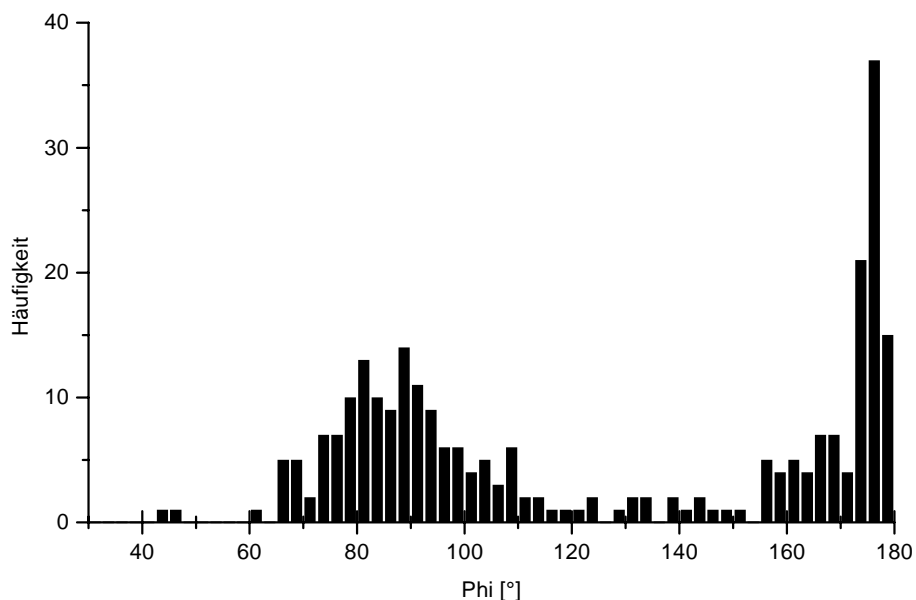
Abstände bis  $4,4 \text{ \AA}$  (schwarze Kurve) weisen Abstandshäufungen mit Nebenmaxima bei  $65$  bis  $70^\circ$  und  $130^\circ$  für die van der Waals Kontakte auf.

Insgesamt ergeben Abstände bis  $4,0 \text{ \AA}$  eine Winkelpräferenz um  $90^\circ$  und  $180^\circ$  (Abb. 29). Hierbei liegen insgesamt bei Abständen bis  $2,9 \text{ \AA}$  nur linear verbrückte Iodmoleküle und Triiodid-Ionen vor.



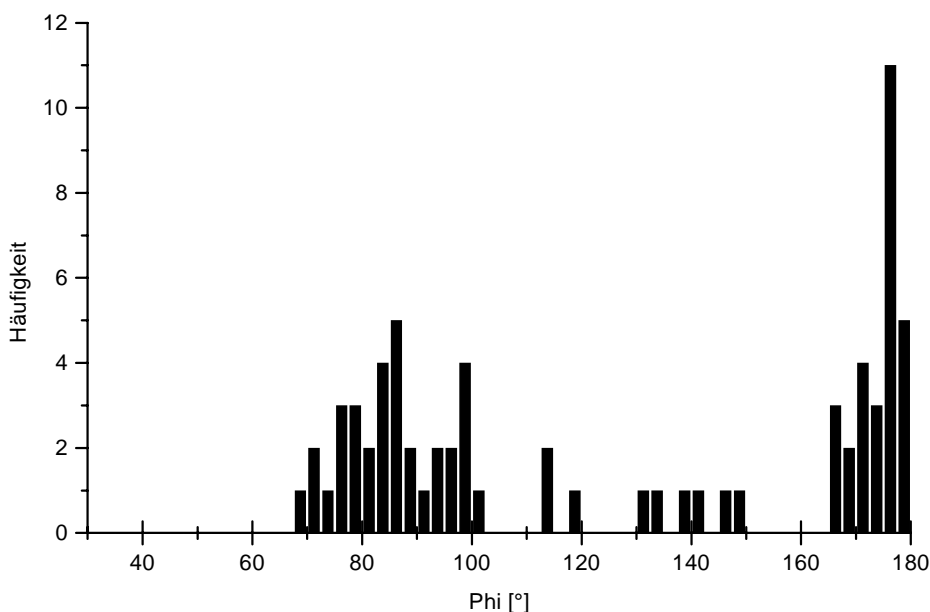
**Abb. 29 : Winkel.** Iodreiche Polyiodide mit Abständen bis  $4,0 \text{ \AA}$  (gerichtete Bindungen) mit einer Schrittweite von  $2,5^\circ$

Durch die statistische Analyse einzelner Polyiodid-Klassen  $I_x^-$  mit  $x < 7$ ,  $x = 7$  und  $x > 7$  können Strukturmerkmale iodreicher Polyiodide untersucht werden. Die bisher beschriebenen Tendenzen sind auch bei diesen verschiedenen Verbindungsklassen zu beobachten. Die Heptaiodide und Verbindungen mit geringerem Iodgehalt ergeben Abstandshäufungen mit Maxima bei  $89^\circ$  und  $176^\circ$  und mit Nebenmaxima bei  $81^\circ$  und  $84^\circ$  (Abb. 30).



**Abb. 30 : Winkel.** Heptaiodide mit Abständen bis  $4,0 \text{ \AA}$  (Schrittweite  $2,5^\circ$ )

Iodreichere Komponenten weisen jedoch Abstandshäufungen mit Maxima bei  $86^\circ$  und  $176^\circ$  und mit Nebenmaxima bei  $76^\circ$ ,  $79^\circ$ ,  $98^\circ$  und  $114^\circ$  auf (Abb. 31).



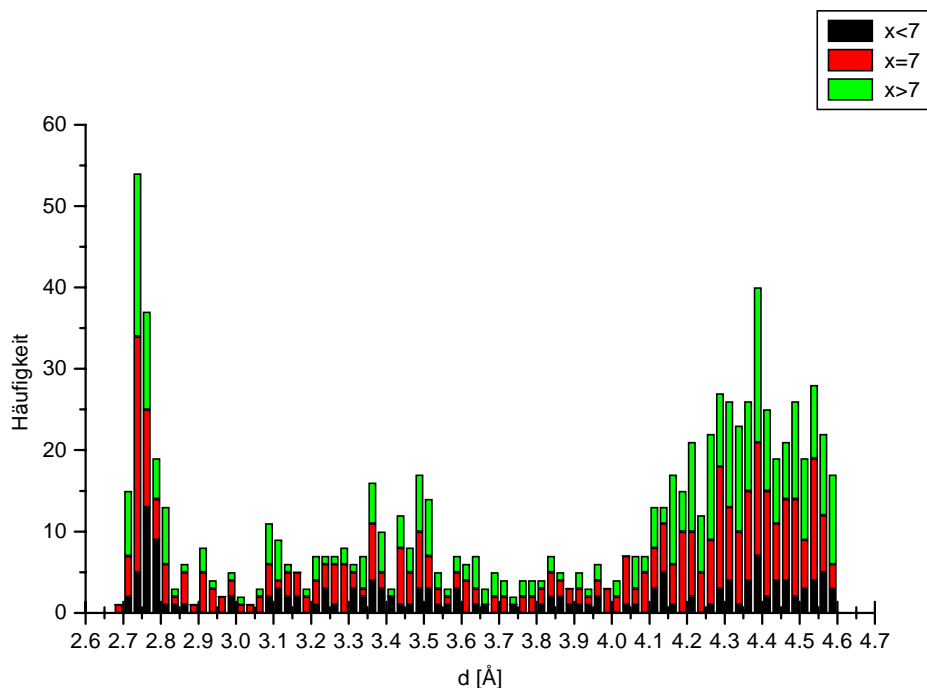
**Abb. 31 : Winkel.** Iodreiche Polyiodide  $I_x^-$  ( $x > 7$ ) mit Abständen bis  $4,0 \text{ \AA}$  (Schrittweite  $2,5^\circ$ )

Insgesamt kann für gerichtete Bindungen in iodreichen Polyiodiden, also Abständen bis  $4,0 \text{ \AA}$  eine Bevorzugung von Orthogonalität und Linearität beobachtet werden, die oberhalb dieser Schranke verloren geht.

## 2.2. Abstände in iodreichen Polyiodiden

Die statistische Auswertung der Abstände  $d_1$  und  $d_2$  iodreicher Polyiodide erlaubt Rückschlüsse auf die topologischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse.

Hierfür wurden alle Abstände in Polyiodiden anhand eines Histogrammes dargestellt (Abb. 32). Die bereits diskutierten Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen sind hier ebenfalls anzuwenden. So gehören alle Abstände kleiner als  $3,7 \text{ \AA}$  zu gerichteten Bindungen, während alle Abstände größer als  $3,8 \text{ \AA}$  zunehmend ungerichteten Bindungen zugeordnet werden können. Ab  $4,5 \text{ \AA}$  liegt ein kontinuierlicher Anstieg der Häufigkeiten vor, der aufgrund ungerichteter kurzer Kontakte und van der Waals-Wechselwirkungen auftritt. Entsprechend dieser Kenntnisse häufen sich die Abstände in Polyiodiden in den Bereichen  $2,7$  bis  $2,8 \text{ \AA}$ ,  $3,05$  bis  $3,7 \text{ \AA}$  und  $4,1$  bis  $4,6 \text{ \AA}$ . Das erste Maximum bei etwa  $2,75 \text{ \AA}$  ist den Iodmolekülen innerhalb des Iod-Verbandes iodreicher Polyiodide zuzuordnen. Die nächste Abstandshäufung mit einem breiten Maximum, das sich über den Bereich von  $3,05$  bis  $3,7 \text{ \AA}$  erstreckt, entspricht verschiedenen gerichteten Iod-Iod, Iodid-Iod-Kontakten innerhalb der Polyiodid-Einheiten. Die van der Waals Abstände erscheinen als nächste breite Abstandshäufung, und erstrecken sich bis zum Ende der Skala. Diese Maxima werden begleitet von Nebenmaxima bei  $2,85$  bis  $3 \text{ \AA}$  und  $3,8$  bis  $3,9 \text{ \AA}$ . Der Bereich von  $3,05$  bis  $3,7 \text{ \AA}$  ist gekennzeichnet durch weitere Nebenmaxima bei  $3,05$  bis  $3,15 \text{ \AA}$ ,  $3,35$  bis  $3,4 \text{ \AA}$  und  $3,45$  bis  $3,55 \text{ \AA}$ . Weiterhin fallen in allen Diagrammen Lücken um  $3,4 \text{ \AA}$  und  $3,7 \text{ \AA}$  in der Abstandsverteilung auf.

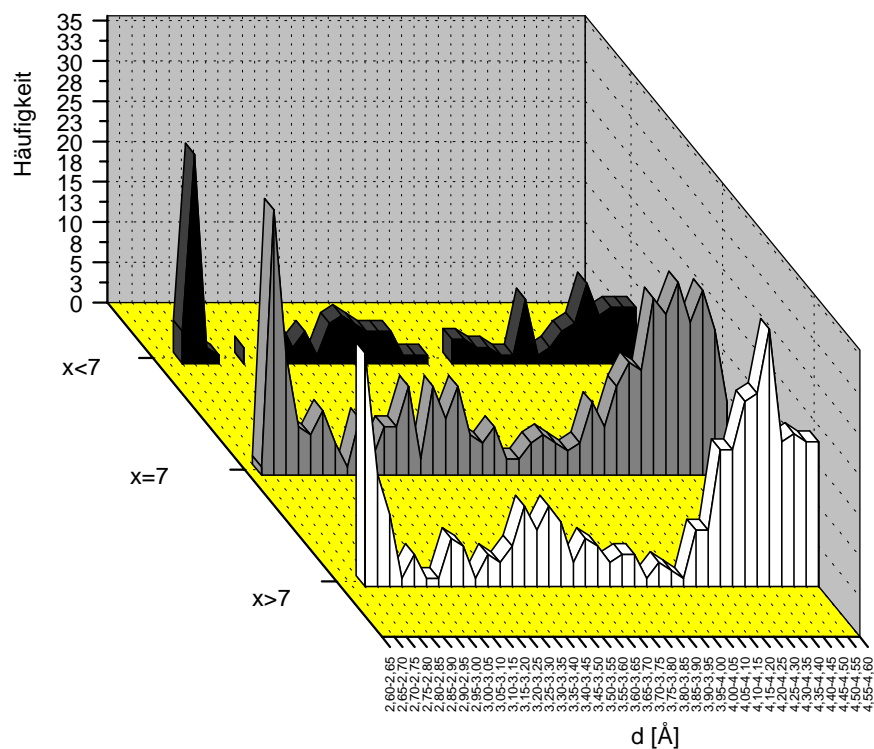


**Abb. 32 : Abstände.** Iodreiche Polyiodide

Im folgenden sollen diese Ergebnisse einer genauen Analyse unterzogen werden. Um dies zu gewährleisten müssen jedoch die Daten weiter aufgliedert werden.

Eine genaue Analyse der Iodstrukturen der betrachteten iodreichen Polyiodide erfordert auch hier eine Zusammenfassung der Abstände in Datenreihen mit  $I_x^-$  für  $x < 7$ ,  $x = 7$  und  $x > 7$ . Somit beinhaltet die Auswertung der Abstandshäufungen die topologischen Eigenschaften dieser unterschiedlichen Verbindungsklassen (Abb. 33). Während Heptaiodide (graue Kurve) und Verbindungen mit geringerem Iodgehalt (schwarze Kurve) die bereits genannten Tendenzen befolgen und fast analoge Abstandshäufungen aufweisen, ergeben die Histogramme der iodreicheren Verbindungen (weiße Kurve) eine geringfügig abweichende Verteilung.

Hierbei ist die erste Abstandshäufung von 2,7 bis 2,85 Å der  $I_2$ -Einheiten zu beobachten (Abb. 33). Diese wird gefolgt von einem zweiten Bereich von 3,2 bis 3,75 Å der verknüpfenden Abstände innerhalb und zwischen den Polyiodid-Einheiten. Anschließend tritt der dritte Bereich mit van der Waals Abständen von 4,05 bis 4,6 Å auf. Im Gegensatz zu den beiden anderen Histogrammen liegen ausgeprägte Nebenmaxima der  $I_3^-$ -Einheiten bei 2,93 und 3,1 Å vor, während der Bereich von 3,2 bis 3,75 Å lediglich durch die Nebenmaxima bei 3,2, 3,35, 3,5 und 3,63 Å gekennzeichnet ist. Ein Nebenmaximum bei 3,85 Å ist im Gegensatz zu den anderen Histogrammen nicht vorhanden.



**Abb. 33 : Abstände.** Iodreiche Polyiodide  $I_x^-$  ( $x < 7$ ,  $x = 7$  und  $x > 7$ )

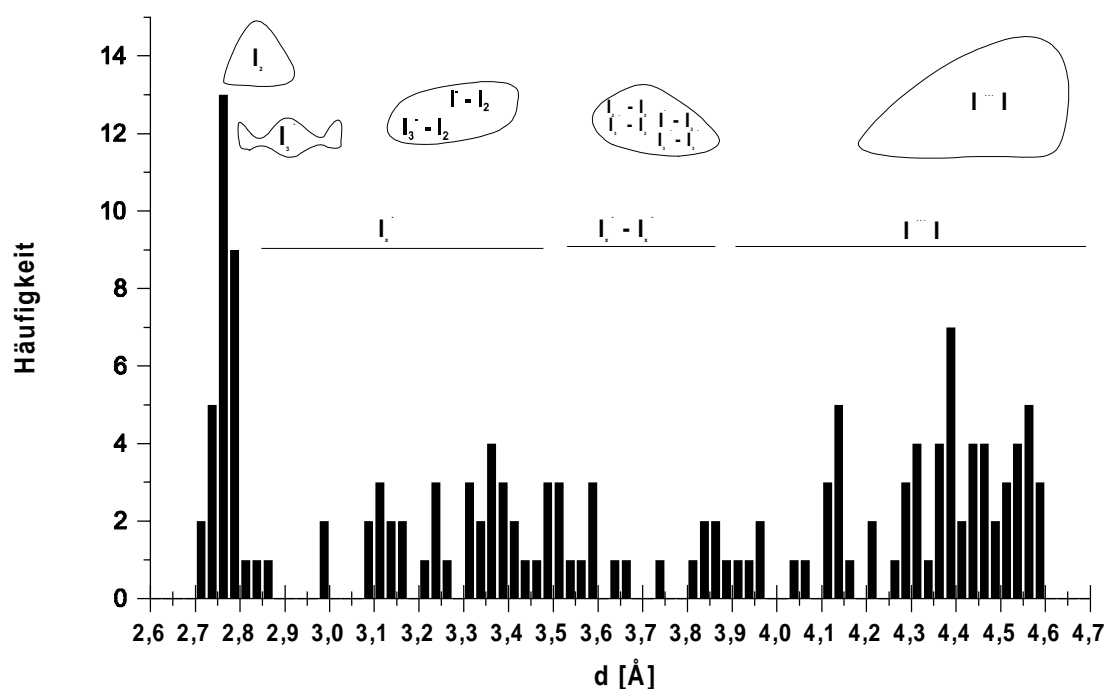
Die Analyse der verschiedenen Abstandsbereiche von Polyiodiden ergibt komplexe Zusammenhänge innerhalb der Iodstruktur. Auch hier können verschiedene Bereiche erkannt und zugeordnet werden. Diese beinhalten die Abstände innerhalb der Polyiodid-Einheiten als  $I_x^-$  - Bauelemente, die verknüpfenden Abstände zwischen  $I_x^-$  - Einheiten (mit  $I_x^- \cdots I_x^-$ ) und den Bereich der van der Waals Abstände (mit  $I \cdots I$ ). Im folgenden werden alle Abstandsbereiche iodreicher Polyiodide  $I_x^-$  ( $x < 7$ ,  $x = 7$  und  $x > 7$ ) im einzelnen untersucht.

### 2.2.1. Abstände in iodreichen Polyiodiden $I_x^-$ mit $x < 7$

Die statistische Auswertung der Abstände für alle Polyiodide mit  $x < 7$  erfolgte mit den Verbindungen, die  $I_{5,5}^-$  -,  $I_6^-$  - und  $I_{6,5}^-$  - Einheiten besitzen (Abb. 34).

Insgesamt sind die Abstände dieser Verbindungen für  $x = 5,5$ ; 6 und 6,5 in drei Bereiche aufteilbar :

1. 2,7 - 3,6 Å : Abstände innerhalb der Polyiodid-Einheiten als  $I_x^-$  - Bauelemente
2. 3,75 - 3,825 Å : Verknüpfende Abstände zwischen  $I_x^-$  - Einheiten (mit  $I_x^- \cdots I_x^-$ )
3. 3,825 - 4,6 Å : van der Waals Abstände (mit  $I \cdots I$ )



**Abb. 34 : Abstände.** Iodreiche Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x < 7$

Die Lücken in den Abstandsbereichen um  $3,0 \text{ \AA}$ ,  $3,75 \text{ \AA}$  und  $3,9 \text{ \AA}$  weisen darauf hin, dass hier verschiedene Abstandsbereiche aneinander grenzen. Alle Abstände dieser Verbindungsklasse kleiner als  $3,75 \text{ \AA}$  gehören zu gerichteten Bindungen, während alle Abstände größer als  $3,9 \text{ \AA}$  zunehmend ungerichteten Bindungen zugeordnet werden können.

Die zwei ersten Abstandsbereiche können einer genaueren Betrachtung der auftretenden Bauelemente unterzogen werden :

1.  $2,7 - 2,8 \text{ \AA}$  :  $I_2$  - Einheiten
2.  $2,775 - 3,175 \text{ \AA}$  :  $I_3^-$  - Einheiten
3.  $3,15 - 3,6 \text{ \AA}$  :  $I_3^- I_2^-$ ,  $I^- I_2^-$  - Einheiten
4.  $3,475 - 3,825 \text{ \AA}$  :  $I_3^- I_2^-$ ,  $I^- I_2^-$ ,  $I_3^- I_3^-$ ,  $I_2^- I_2^-$  - Einheiten

An den Grenzen dieser Abstandsbereiche ist eine starke Überlappung zu beobachten, so daß hier keine eindeutige Zuordnung gemacht werden kann.

Im ersten Abstandsbereich liegt ein hoher Anteil an Bindungslängen vor. Es finden sich zuerst die  $I_2$  - Einheiten innerhalb des Iodgerüsts, die über  $2,7 \text{ \AA}$  einige sehr kurze Abstände und um  $2,75 \text{ \AA}$  die meisten Abstände aufweisen. Zusätzlich hierzu findet sich bis  $2,8 \text{ \AA}$  eine geringe Zahl an Iodmolekülen mit aufgeweiteten Bindungen im Iod-Verband.

Die  $I_3^-$  - Einheiten innerhalb des Anionengerüsts können einer weiteren Differenzierung unterzogen werden. So treten symmetrische  $I_3^-$  - Ionen von  $2,975$  bis  $3 \text{ \AA}$  auf. Asymmetrische Triiodid-Einheiten verteilen sich um  $2,775$  bis  $2,875 \text{ \AA}$  und  $3,075$  bis  $3,175 \text{ \AA}$ .

Diesem Bereich schließt sich das breite Maximum der verknüpfenden Abstände innerhalb der Polyiodid-Verbände mit  $I_3^- I_2^-$ ,  $I^- I_2^-$ ,  $I_3^- I_3^-$  und  $I_2^- I_2^-$  - Einheiten nahtlos an. So liegen hier neben Triiodid-Einheiten innerhalb des Iodgerüsts die Triiodid-Iod und Iodid-Iod-Kontakte vor. Bereits bei  $3,475 \text{ \AA}$  beginnt schon der Abstandsbereich der Triiodid-Triiodid- und Iod-Iod-Kontakte. Eine genauere Unterteilung und Zuordnung ist aufgrund der Datenmenge nicht möglich.

Ab  $4,5 \text{ \AA}$  liegt ein annähernd kontinuierlicher Anstieg der Häufigkeiten vor, der aufgrund ungerichteter kurzer Kontakte und van der Waals-Wechselwirkungen auftritt.

## 2.2.2. Abstände in iodreichen Polyiodiden $I_x^-$ mit $x = 7$

Für die statistische Analyse der Abstände in Heptaiodiden wurden alle in der Literatur beschriebenen herangezogen, die innerhalb ihrer Iodstruktur keine Unordnung vorweisen. Auch die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten zwei  $I_7^-$  - Verbindungen wurden berücksichtigt (Abb. 35). Die Analyse umfaßt somit die Abstände von 25 Heptaiodiden.

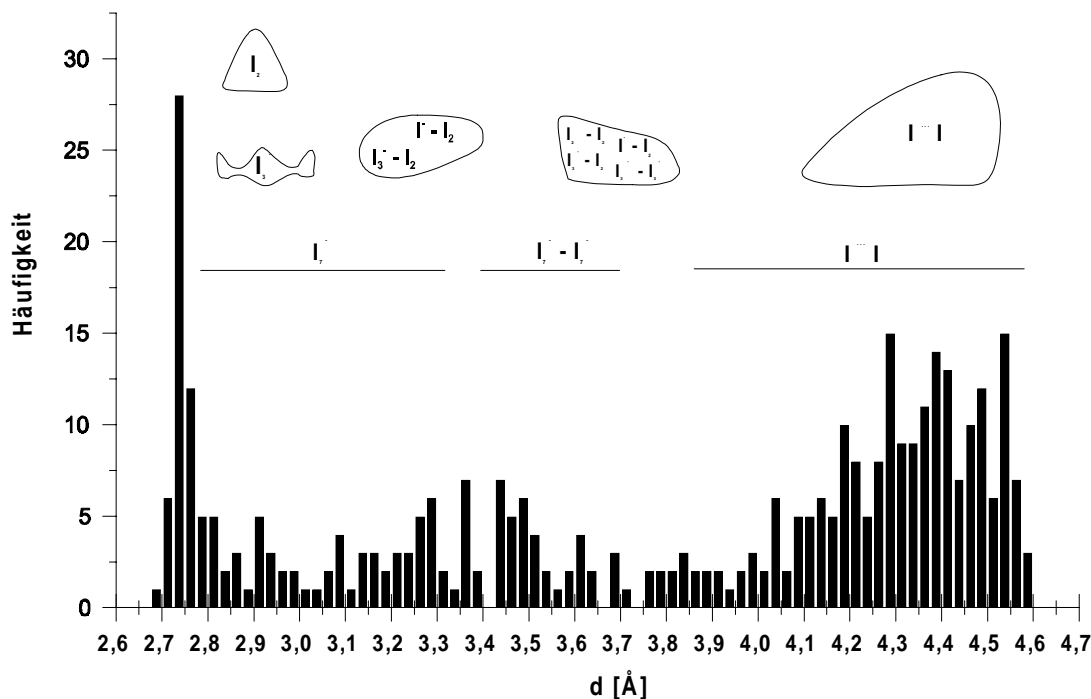


Abb. 35 : Abstände. Iodreiche Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x = 7$

Auch bei den Heptaiodid-Verbindungen finden sich insgesamt drei Abstandsbereiche :

1. 2,675 - 3,45 Å : Abstände innerhalb der Heptaiodid-Einheiten als  $I_7^-$  - Bauelemente
2. 3,45 - 3,825 Å : Verknüpfende Abstände zwischen  $I_7^-$  - Einheiten (mit  $I_7^- \cdots I_7^-$ )
3. 3,825 - 4,6 Å : van der Waals Abstände (mit  $I \cdots I$ )

Die Lücken in den Abstandsbereichen um 3,4 Å und 3,7 Å weisen auch hier darauf hin, dass verschiedene Abstandsbereiche aneinander grenzen. Alle Abstände kleiner als 3,7 Å entsprechen wieder gerichteten Bindungen innerhalb des Iodgerüsts. Alle weiteren Abstände größer als 3,8 Å gehören zu zunehmend ungerichteten Bindungen. Auch Lindenthal stellte dies in seiner statistischen Betrachtung der Heptaiodide fest (Lindenthal, 1993). Hier ist eine leichte Abweichung zu den Ergebnissen der ersten Gruppe von iodreichen Polyiodiden zu beobachten.

Die zwei ersten Abstandsbereiche können genauer untersucht werden und ergeben folgende Zuordnung, die sich leicht von den Ergebnissen der ersten Gruppe unterscheidet :

1. 2,675 - 2,825 Å :  $I_2^-$  - Einheiten
2. 2,775 - 3,125 Å :  $I_3^-$  - Einheiten
3. 3,125 - 3,45 Å :  $I_3^- - I_2^-$  -,  $I^- - I_2^-$  - Einheiten
4. 3,45 - 3,825 Å :  $I_3^- - I_2^-$  -,  $I^- - I_2^-$  -,  $I_3^- - I_3^-$  -,  $I_2^- - I_2^-$  - Einheiten

Die Grenzen dieser Bereiche können auch hier nicht überall festgelegt werden, da zumeist Überlappungen auftreten.

In Heptaiodiden liegt ebenfalls ein hoher Anteil an Bindungslängen im ersten Abstandsbereich vor. Zuerst treten die  $I_2^-$  - Einheiten mit kurzen Abständen bei 2,675 Å auf. Die größte Abstandshäufung für die Iodmoleküle innerhalb der Heptaiodid-Einheiten ist bei

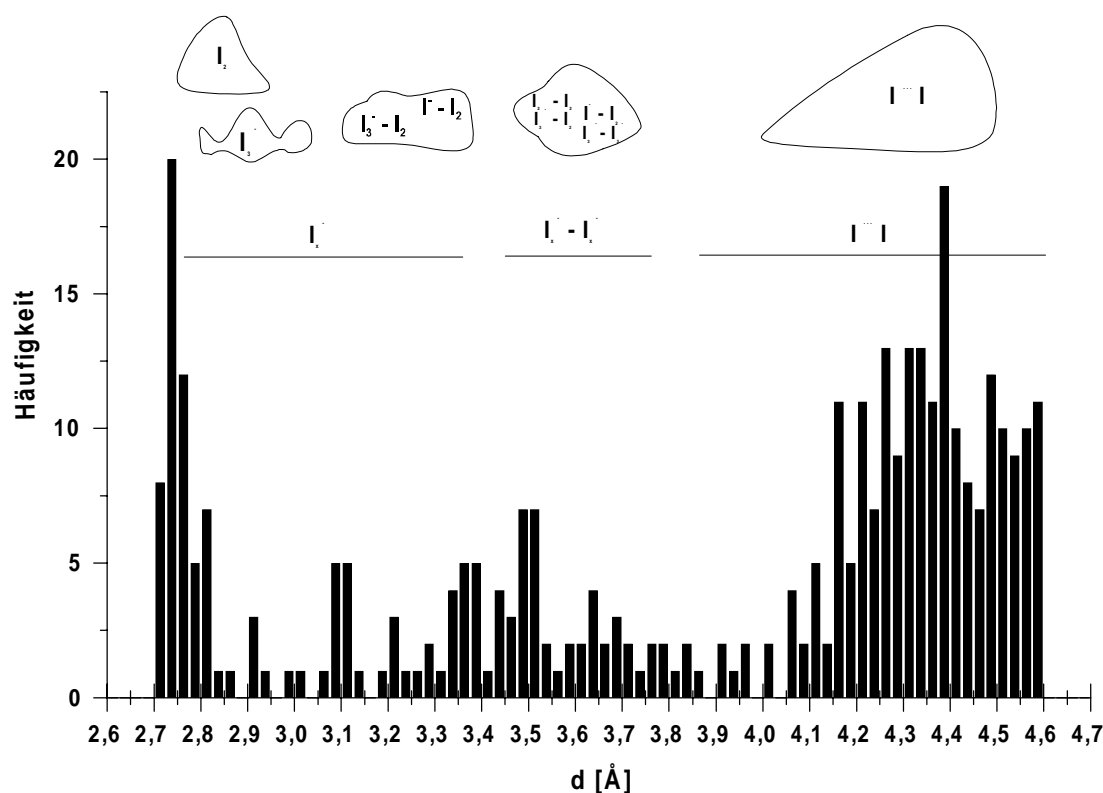
2,79 Å zu finden. In Heptaiodiden sind somit die meisten Abstände in Iodmolekülen innerhalb des Iod-Verbandes um 0,04 Å länger als in den iodreichen Polyiodiden  $I_x^-$  mit  $x < 7$ . Eine geringe Zahl an Abständen für aufgeweitete Iodmoleküle liegen bis 2,825 Å vor.

Als  **$I_3^-$  - Einheiten** treten symmetrische  $I_3^-$  - Ionen mit Abständen von 2,9 bis 2,925 Å und asymmetrische mit Abständen von 2,775 bis 2,9 Å und 2,925 bis 3,125 Å auf. Im Vergleich zur ersten Gruppe iodreicher Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x < 7$  sind die Abstände asymmetrischer Triiodid-Einheiten in Heptaiodiden um 0,05 Å kürzer. Auch gibt es hier im Gegensatz zu diesen keine Überlappung der Abstände asymmetrischer  $I_3^-$  - Ionen mit der nächsten Gruppe der  **$I_3^- - I_2^-$ -,  $I^- - I_2^-$  - Einheiten**. In diesem Falle ermöglicht die eingesetzte Datenmenge genaue Unterteilung beider Abstandsbereiche. Somit schließt sich den Abständen der asymmetrischen Triiodid-Einheiten eine Abstandshäufung der  **$I_3^- - I_2^-$ -,  $I^- - I_2^-$ -,  $I_3^- - I_3^-$  und  $I_2^- - I_2^-$  - Einheiten** bis 3,825 Å an. Hier treten zuerst Triiodid-Iod und Iodid-Iod-Kontakte auf, denen sich ohne eindeutige Ordnung die Triiodid-Triiodid- und Iod-Iod-Kontakte im selben Abstandsbereich anschließen.

Schon ab 3,95 Å folgt auch hier ein kontinuierlicher Anstieg der Abstandshäufigkeiten, der durch ungerichtete kurze Kontakte und van der Waals-Wechselwirkungen bedingt ist. Folglich treten diese Bindungen in Heptaiodiden im Vergleich zu der ersten Gruppe bereits mit kürzeren Abständen (um 0,5 Å) auf.

### 2.2.3. Abstände in iodreichen Polyiodiden $I_x^-$ mit $x > 7$

Die statistische Auswertung der Abstände für alle Polyiodide mit  $x > 7$  wurde mit Verbindungen vorgenommen, die  $I_8^-$ -,  $I_9^-$ - und  $I_{9,67^-}$ - Einheiten besitzen (Abb. 36).



**Abb. 36 : Abstände.** Iodreiche Polyiodide  $I_x^-$  mit  $x > 7$

Insgesamt sind die Abstände dieser Verbindungen mit  $x = 8$ ; 9 und 9,67 ebenfalls in drei Bereiche aufteilbar, die fast den Abstandshäufungen der Heptaiodide entspricht :



1. 2,7 - 3,425 Å : Abstände innerhalb der Polyiodid-Einheiten als  $I_x^-$  - Bauelemente
2. 3,425 - 3,85 Å : Verknüpfende Abstände zwischen  $I_x^-$  - Einheiten (mit  $I_x^- \cdots I_x^-$ )
3. 3,85 - 4,6 Å : van der Waals Abstände (mit  $I \cdots I$ )

Die Lücken in den Abstandsbereichen entsprechen allerdings mit 2,9 Å und 3,9 Å eher denen der ersten Gruppe iodreicher Polyiodide. Somit können alle Abstände kleiner als 3,9 Å zu gerichteten Bindungen und alle Abstände größer als 3,9 Å zunehmend ungerichteten Bindungen zugeordnet werden.

Die zwei ersten Abstandsbereiche können hier ebenfalls im Hinblick auf die auftretenden Bauelemente innerhalb des Polyiodid-Gerüsts aufgeteilt werden :

1. 2,7 - 2,8 Å :  $I_2$  - Einheiten
2. 2,775 - 3,125 Å :  $I_3^-$  - Einheiten
3. 3,125 - 3,425 Å :  $I_3^- - I_2^-$ ,  $I^- - I_2^-$  - Einheiten
4. 3,375 - 3,85 Å :  $I_3^- - I_2^-$ ,  $I^- - I_2^-$ ,  $I_3^- - I_3^-$ ,  $I_2^- - I_2^-$  - Einheiten

Auch hier eine starke Überlappung der einzelnen Abstandsbereiche auf, so daß nicht in allen Fällen eine eindeutige Zuordnung gemacht werden kann.

Die  $I_2^-$  - Einheiten treten mit einem hohen Anteil im ersten Abstandsbereich auf. Es finden sich zuerst die Iodmoleküle, die über 2,7 Å einige sehr kurze Abstände, um 2,75 Å die meisten Abstände und bis 2,8 Å wenige aufgeweitete Iodmoleküle aufweisen. Innerhalb der Grenzen dieses Abstandsbereiches liegen bereits die  $I_3^-$  - Einheiten. So treten symmetrische  $I_3^-$  - Ionen von 2,9 bis 2,925 Å auf. Asymmetrische Triiodid-Gruppen verteilen sich um 2,775 bis 2,875 Å und 2,975 bis 3,125 Å. Wie bereits bei den Heptaiodiden kann auch hier eine genaue Grenze bei 3,125 Å zwischen der Abstandshäufung asymmetrischer Triiodid-Gruppen und der verknüpfenden Abstände in  $I_3^- - I_2^-$ ,  $I^- - I_2^-$ ,  $I_3^- - I_3^-$  und  $I_2^- - I_2^-$  - Einheiten gezogen werden. So findet man zuerst Triiodid-Iod und Iodid-Iod-Kontakte, gefolgt von Triiodid-Triiodid- und Iod-Iod-Abständen, die keine genaue Grenzziehung und Zuweisung ermöglichen.

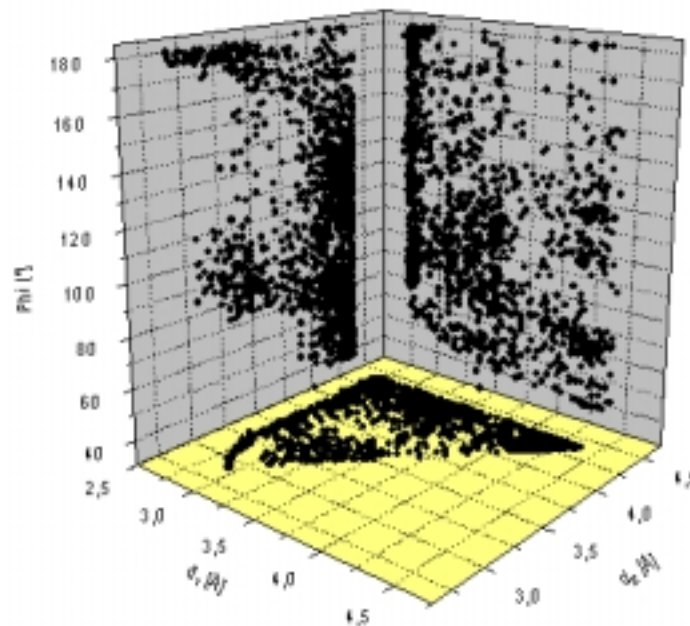
Ab 4,0 Å liegt fast analog zu den Heptaiodid-Verbindungen ein kontinuierlicher Anstieg der Häufigkeiten vor, der aufgrund ungerichteter kurzer Kontakte und van der Waals-Wechselwirkungen auftritt.

Im folgenden sollen Abstand-Winkel-Korrelationen weiteren Aufschluß über die Strukturmerkmale iodreicher Polyiodide geben.

### 2.3. Abstand-Winkel-Korrelationen in iodreichen Polyiodiden

Die Abstände  $d_1$  und  $d_2$  iodreicher Polyiodide können innerhalb der Datenmengen nach der Größe geordnet werden, da sie zumeist unterschiedliche Längen besitzen. In dieser Betrachtung wurde der Abstand  $d_1$  als kleinerer von beiden Abständen eingesetzt und weist bei der Betrachtung von Abstand-Winkel-Korrelationen keine besondere Bedeutung auf. Der längere Abstand  $d_2$  läßt jedoch genaue Aussagen über topologische Eigenschaften iodreicher Polyiodide zu. Die Projektionen der Abstände  $d_1$ ,  $d_2$  und dem Winkel  $\varphi$  wurden in einem Streudiagramm aufgetragen (Abb. 37).

Die Projektion von dem größeren der beiden Abstände ( $d_2$ ) ergibt eine deutliche Winkelpräferenz für 90° und 180° für kleine Abstände  $d_2$ . Hier ist eine breitere Abstandshäufung bei 180° zu beobachten, die in erster Linie auf lineare Iodmoleküle innerhalb der Polyiodid-Einheiten zurückzuführen sind. Die Abstandshäufung wird stärker ab 2,9 Å, weil symmetrische und unsymmetrische lineare Triiodid-Einheiten auftreten. So erscheinen vereinzelt auch Abstände mit einer Winkelpräferenz von etwa 90° ab 3,0 Å. In diesem Abstandsbereich liegen unsymmetrische  $I_3^-$  - Einheiten neben verknüpfenden Abständen in Form von  $I_3^- - I_2^-$ ,  $I^- - I_2^-$  - Einheiten, die somit orthogonalen Charakter aufweisen.



**Abb. 37 :** Auftragung der Abstände  $d_1$  und  $d_2$  (mit  $d_1 < d_2$ ) gegen den Winkel  $\varphi$

Mit steigenden Abständen werden stärkere Abstandshäufungen bei  $90^\circ$  und  $180^\circ$  beobachtet, die bereits auf  $I_3^- I_2^-$ ,  $I^- I_2^-$ ,  $I_3^- I_3^-$ ,  $I_2^- I_2^-$  Einheiten zurückzuführen sind.

Projektionen des kleineren der beiden Abstände  $d_1$  ergeben für kleine Abstände eine kontinuierliche Verteilung aller Winkel. Mit größer werdendem Abstand  $d_1$  werden auch die Winkel beliebig. Hierbei nimmt jedoch die Zahl der Winkel im Bereich zwischen  $130^\circ$  bis  $180^\circ$  viel stärker ab als die übrigen Winkel.

Mit größer werdendem Abstand  $d_2$  werden die Winkel beliebig. So können um etwa  $3,7 \text{ \AA}$  noch breite Lücken in der Winkelverteilung beobachtet werden. Lücken finden sich auch ungeordnet im Streudiagramm des Abstandes  $d_1$ . Hier kann keine genaue Aussage bezüglich Abstand- und Winkelkorrelationen getroffen werden. Insgesamt weisen jedoch die verknüpfenden Abstände mit größer werdenden Abständen  $d_1$  und  $d_2$  immer mehr Winkel im Bereich zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$  auf.

Ab  $4,0 \text{ \AA}$  liegt eine breite Verteilung von Winkeln vor, wobei alle Winkel von  $30^\circ$  bis  $155^\circ$  mit gleicher Häufigkeit auftreten. Hier beginnen auch die ungerichteten Bindungen. Somit läßt sich in der Winkelverteilung der Bereich der gerichteten Bindungen (bis  $3,7 \text{ \AA}$ ) und der ungerichteten Bindungen unterscheiden. Diese Beobachtungen konnte auch Lindenthal machen (Lindenthal, 1993). Die Zahl der auftretenden Winkel im Bereich von  $155^\circ$  bis  $180^\circ$  nimmt mit Zunahme der Abstände ab, während sich im Gegensatz dazu alle anderen Winkel häufen.

### 3. Tabellen

**Tab. 1 : [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Torsionswinkel (Standardabweichung) [°].**

C112 - O101 - C102 - C103	76,3(8)	C212 - O201 - C202 - C203	-168,5(6)
O101 - C102 - C103 - O104	59,8(8)	O201 - C202 - C203 - O204	61,5(8)
C102 - C103 - O104 - C105	-161,7(6)	C202 - C203 - O204 - C205	79,9(8)
C103 - O104 - C105 - C106	79,2(7)	C203 - O204 - C205 - C206	-160,7(6)
O104 - C105 - C106 - O107	61,3(8)	O204 - C205 - C206 - O207	57,3(8)
C105 - C106 - O107 - C108	-167,7(6)	C205 - C206 - O207 - C208	78,5(8)
C106 - O107 - C108 - C109	78,6(8)	C206 - O207 - C208 - C209	-166,2(6)
O107 - C108 - C109 - O110	57,8(8)	O207 - C208 - C209 - O210	60,9(8)
C108 - C109 - O110 - C111	-160,8(6)	C208 - C209 - O210 - C211	79,5(7)
C109 - O110 - C111 - C112	82,1(7)	C209 - O210 - C211 - C212	-160,5(5)
C102 - O101 - C112 - C111	-165,5(6)	C202 - O201 - C212 - C211	79,0(7)
O110 - C111 - C112 - O101	60,0(8)	O210 - C211 - C212 - O201	59,3(7)

**Tab. 2 : [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Torsionswinkel (Standardabweichung) [°].**

O104 - C105 - C106 - O107	-63,3(12)	C212 - O201 - C202 - C203	161,9(9)
C103 - O104 - C105 - C106	163,4(9)	O201 - C202 - C203 - O204	-60,6(11)
C105 - C106 - O107 - C108	-75,7(12)	C202 - C203 - O204 - C205	-77,9(10)
C106 - O107 - C108 - C109	160,6(11)	C203 - O204 - C205 - C206	163,7(8)
O107 - C108 - C109 - O110	-60,6(14)	O204 - C205 - C206 - O207	-60,4(11)
C108 - C109 - O110 - C111	-83,9(12)	C205 - C206 - O207 - C208	-81,5(10)
C109 - O110 - C111 - C112	163,5(10)	C206 - O207 - C208 - C209	164,0(8)
O110 - C111 - C112 - O101	-60,4(14)	O207 - C208 - C209 - O210	-61,0(9)
C102 - O101 - C112 - C111	-76,4(12)	C208 - C209 - O210 - C211	-75,6(9)
O101 - C102 - C103 - O104	-60,5(12)	C209 - O210 - C211 - C212	163,2(7)
C102 - C103 - O104 - C105	-80,8(11)	C202 - O201 - C212 - C211	-80,7(10)
C112 - O101 - C102 - C103	164,2(9)	O210 - C211 - C212 - O201	-62,5(10)

**Tab. 3 : [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>7</sub>. Torsionswinkel (Standardabweichung) [°].**

I7 - I1 - I2 - I3	-90,0(11)	I4 - I5 - I6 - I7	62,1(5)
I6 - I1 - I2 - I3	-2,0(11)	I5 - I5 - I6 - I7	-102,2(5)
I1 - I2 - I3 - I4	-9,7(11)	I4 - I5 - I6 - I1	104,46(3)
I2 - I3 - I4 - I5	-62(7)	I5 - I5 - I6 - I1	-59,81(3)
I3 - I4 - I5 - I6	-33(7)	I5 - I6 - I7 - I1	77,9(7)
I3 - I4 - I5 - I5	80(7)	I1 - I6 - I7 - I1	35,8(5)
C112 - O101 - C102 - C103	82,3(9)	C212 - O201 - C202 - C203	124(3)
O101 - C102 - C103 - O104	58,3(10)	O201 - C202 - C203 - O204	-16(5)
C102 - C103 - O104 - C105	-164,5(8)	C202 - C203 - O204 - C205	-112(4)
C103 - O104 - C105 - C106	77,4(10)	C203 - O204 - C205 - C206	101(2)
O104 - C105 - C106 - O107	63,1(9)	O204 - C205 - C206 - O207	49(2)
C105 - C106 - O107 - C108	-162,3(7)	C205 - C206 - O207 - C208	-161,1(15)
C106 - O107 - C108 - C109	77,2(11)	C206 - O207 - C208 - C209	85,0(17)

O107 - C108 - C109 - O110	61,2(12)	O207 - C208 - C209 - O210	46,2(18)
C108 - C109 - O110 - C111	-163,5(9)	C208 - C209 - O210 - C211	-151,4(11)
C109 - O110 - C111 - C112	75,6(11)	C209 - O210 - C211 - C212	88,9(16)
C102 - O101 - C112 - C111	-163,2(7)	C202 - O201 - C212 - C211	-154,3(14)
O110 - C111 - C112 - O101	60,5(10)	O210 - C211 - C212 - O201	48(2)

**Tab. 4 :** [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>I</sub><sub>3</sub>. Torsionswinkel (Standardabweichung) [°].

C112 - O101 - C102 - C103	-84,2(17)	C212 - O201 - C202 - C203	160,1(14)
O101 - C102 - C103 - O104	-50(2)	O201 - C202 - C203 - O204	-56,6(17)
C102 - C103 - O104 - C105	152,1(14)	C202 - C203 - O204 - C205	-74,4(15)
C103 - O104 - C105 - C106	-88,9(17)	C203 - O204 - C205 - C206	142,2(15)
O104 - C105 - C106 - O107	-50(2)	O204 - C205 - C206 - O207	-36,0(2)
C105 - C106 - O107 - C108	158,2(14)	C205 - C206 - O207 - C208	-105(2)
C106 - O107 - C108 - C109	-82,4(16)	C206 - O207 - C208 - C209	132,0(3)
O107 - C108 - C109 - O110	-56,1(17)	O207 - C208 - C209 - O210	-2,0(4)
C108 - C109 - O110 - C111	156,7(11)	C208 - C209 - O210 - C211	-120,0(2)
C109 - O110 - C111 - C112	-89,0(15)	C209 - O210 - C211 - C212	95,0(3)
C102 - O101 - C112 - C111	154,3(14)	O210 - C211 - C212 - O201	32,0(4)
O110 - C111 - C112 - O101	-49(2)	C202 - O201 - C212 - C211	-144,0(2)

**Tab. 5 :** [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>I</sub><sub>5</sub>. Torsionswinkel (Standardabweichung) [°].

I4 - I1 - I2 - I3	-118,5(5)	I2 - I1 - I4 - I5	-158,2(4)
I4 - I1 - I2 - I5	25,39(2)	I1 - I4 - I5 - I2	109,7(4)
C112 - O101 - C102 - C103	-167,5(6)	C212 - O201 - C202 - C203	77,2(9)
O101 - C102 - C103 - O104	63,7(7)	O201 - C202 - C203 - O204	62,3(9)
C102 - C103 - O104 - C105	79,6(7)	C202 - C203 - O204 - C205	-167,9(6)
C103 - O104 - C105 - C106	-157,3(6)	C203 - O204 - C205 - C206	86,4(8)
O104 - C105 - C106 - O107	58,7(8)	O204 - C205 - C206 - O207	57,1(9)
C105 - C106 - O107 - C108	74,8(7)	C205 - C206 - O207 - C208	-161,9(7)
C106 - O107 - C108 - C109	-167,9(6)	C206 - O207 - C208 - C209	79,7(10)
O107 - C108 - C109 - O110	63,0(7)	O207 - C208 - C209 - O210	63,7(9)
C108 - C109 - O110 - C111	81,1(7)	C208 - C209 - O210 - C211	-163,0(7)
C109 - O110 - C111 - C112	-156,4(5)	C209 - O210 - C211 - C212	76,5(10)
C102 - O101 - C112 - C111	76,0(7)	C202 - O201 - C212 - C211	-162,7(7)
O110 - C111 - C112 - O101	56,6(7)	O210 - C211 - C212 - O201	60,1(11)

**Tab. 6 :** [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>I</sub><sub>3</sub>. Torsionswinkel (Standardabweichung) [°].

C112 - O101 - C102 - C103	166,6(9)	O201 - C202 - C203 - O204	-62,4(14)
O101 - C102 - C103 - O104	-60,7(12)	C202 - C203 - O204 - C205	165,4(11)
C102 - C103 - O104 - C105	-82,0(11)	C203 - O204 - C205 - C206	-81,7(17)
C103 - O104 - C105 - C106	157,2(9)	O204 - C205 - C206 - O207	-60(2)

O104 - C105 - C106 - O107	-61,8(12)	C205 - C206 - O207 - C208	160,0(13)
C105 - C106 - O107 - C108	-73,2(13)	C206 - O207 - C208 - C209	-81,0(15)
C106 - O107 - C108 - C109	168,7(10)	O207 - C208 - C209 - O210	-52,7(17)
O107 - C108 - C109 - O110	-61,1(14)	C208 - C209 - O210 - C211	160,8(12)
C108 - C109 - O110 - C111	-80,5(12)	C209 - O210 - C211 - C212	-84,8(15)
C109 - O110 - C111 - C112	156,5(10)	C212 - O201 - C202 - C203	-72,5(14)
C102 - O101 - C112 - C111	-72,8(13)	C202 - O201 - C212 - C211	155,2(12)
O110 - C111 - C112 - O101	-60,8(13)	O210 - C211 - C212 - O201	-56,6(16)

**Tab. 7 :** [Cs(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>7</sub>. Torsionswinkel (Standardabweichung) [°].

I2 - I1 - I2 - I3	-130,89(3)	I4 - I2 - I3 - I4	-13,8(4)
I2 - I1 - I2 - I4	-55,78(2)	I2 - I2 - I3 - I4	-90,2(4)
I2 - I1 - I2 - I2	15,22(11)	I2 - I3 - I4 - I2	-9,6(7)
I1 - I2 - I3 - I4	81,6(4)		
C03 - O04 - C05 - C06	73,9(10)	C06 - O07 - C08 - C09	75,1(9)
O04 - C05 - C06 - O07	65,5(9)	O07 - C08 - C09 - O10	64,2(9)
C05 - C06 - O07 - C08	-161,5(6)	C08 - C09 - O10 - C11	-164,9(7)
C12 - O01 - C02 - C03	77,7(9)	C09 - O10 - C11 - C12	75,1(11)
O01 - C02 - C03 - O04	62,7(10)	C02 - O01 - C12 - C11	-160,1(7)
C02 - C03 - O04 - C05	-164,3(7)	O10 - C11 - C12 - O01	63,3(10)

**Tab. 8 :** Ionendurchmesser (KZ = Koordinationszahl der Ionen in Komplexen)

Kationen	Ionendurchmesser d [Å] (Pedersen, 1988; Fukushima et al. 1987)	Ionendurchmesser d [Å] (Shriver, 1997)				
		KZ 4	KZ 6	KZ 8	KZ 10	KZ 12
<b>Li<sup>+</sup></b>	1,36	0,59	0,76			
<b>Na<sup>+</sup></b>	1,94	0,99	1,02	1,18		
<b>K<sup>+</sup></b>	2,66		1,38	1,51	1,59	1,64
<b>Rb<sup>+</sup></b>	2,94		1,52	1,61		1,72
<b>Cs<sup>+</sup></b>	3,34		1,67	1,74		1,88
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	2,86			1,61		

## 4. Danksagung

Folgenden Damen und Herren danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit :

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck für die zur Verfügung gestellte Meßzeit (CHN, NMR, UV-Vis, Massenspektrometrie), Frau C. Breitkopf für die Durchführung der CHN-Analysen, Herrn D. Isik für die NMR-spektrometrischen Untersuchungen, Herrn Dipl. Chem. Tufail für die UV-Vis-spektrophotometrischen Messungen und Herrn Dipl. Chem. M. Hüp für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer für die zur Verfügung gestellte Meßzeit (Flächenzähldiffraktometer, DTA/TG, DSC, Zählrohrdiffraktometerverfahren), Herrn Dr. D. Hinz für die Durchführung der Pulverdiffraktometermessungen, Frau Dr. A. Möller und Frau R. Schulze für die DTA/TG und DSC-Messungen und Herrn Dr. M. Wickleder für seine freundliche Unterstützung am Flächenzähler.

Herrn Prof. Dr. D. Naumann für die zur Verfügung gestellte Meßzeit (Massenspektrometrie, IR-, FT-IR- und Raman-Spektroskopie) und Frau A. Baum für die Durchführung der Messungen.

Dem Herrn J. Lex danke ich für die zur Verfügung gestellte Meßzeit am KappaCCD.

Herrn Prof. Dr. L. Bohatý für die zur Verfügung gestellte Meßzeit (lichtmikroskopische Aufnahmen), für sein stetes Interesse und seine freundliche Unterstützung, Frau Dr. P. Becker für die Messungen, Herrn Dr. P. Held, Frau Dipl. Phys. M. Kresse und weiteren Mitarbeitern des kristallographischen Instituts für ihre Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit.

Ein Teil der Versuche zur Darstellung und Analyse der Verbindungen wurde von Studenten der Chemie im Rahmen des anorganisch-chemischen Praktikums für Fortgeschrittene unter meiner Anleitung durchgeführt. Für die erfolgreiche Mitarbeit danke ich den Herrn O. Schlüter, M. Lamshöft, Frau I. Krampitz und F. Hohn.

Den Mitarbeitern Dr. R. Loukili, Dipl. Chem. C. Wiezcorrek und Dipl. Chem. I. Pantenburg danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

Herrn I. Pantenburg danke ich besonders für die zur Verfügung gestellten Tabellen der Polyiodide  $I_x$  mit  $x < 5$  und  $x = 5$ .

Herrn Dr. T. Gilles danke ich für seine umfassende Unterstützung.

Meiner Familie und insbesondere meinen Eltern danke ich für die liebevolle Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs „Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien“ durchgeführt.

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und 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 vorgelegt hat; daß sie abgesehen von der unten angegebenen Teilpublikation noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. K.-F. Tebbe betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität sind Teile dieser Arbeit bereits auf einer Tagung vorgestellt worden :

Z. Edis, K.-F. Tebbe, T. Gilles, „On Polyiodides of complex cations with 12-crown-4 as ligand“,  
ECM-18, European Crystallographic Meeting, IUCr, Prag 15.-20. August, 1998,  
Bulletin of the Czech and Slovak Crystallographic Association,  
Vol. 5, special issue B, ECM-18 posters - abstracts, C5-P12, 345, 1998.

## 5. Lebenslauf

<b>Name</b>	Zehra Edis
<b>Geburtsdatum</b>	24. Juli 1968
<b>Geburtsort</b>	Köln
<b>Eltern</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Vater : Zehni Edis</li><li>• Mutter : Gönül Edis, geb. Yigit</li></ul>
<b>Geschwister</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Bilal Edis : Jurastudent an der Universität zu Köln</li><li>• Ahmet Edis : Abiturient am Erich-Kästner-Gymnasium in Köln</li></ul>
<b>Familienstand</b>	Ledig
<b>Schulbildung</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• September 1975 bis Juni 1979 in der Grundschule Nesselroderstr., Köln</li><li>• 6. August 1979 bis 7. Juni 1985 in der Edith-Stein-Realschule, Köln</li><li>• September 1985 bis 1. Juni 1988 in dem Gymnasium Blücherstr., Köln</li></ul>
<b>Studium</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 7. September bis 26. Oktober 1988 Chemiestudium in der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn</li><li>• 26. Oktober 1988 Immatrikulation an der Universität zu Köln in Chemie</li><li>• 19 Juni 1992 Vordiplom an der Universität zu Köln</li><li>• 13. Februar 1997 Diplom an der Universität zu Köln, Diplomarbeit bei Prof. Dr. D. Naumann im Anorganischen Institut der Universität zu Köln unter dem Thema „Untersuchungen zur Darstellung von Fluororganogallium-Verbindungen“.</li><li>• 21. März 1997 - 1999 Promotion im Fach Chemie im Anorganischen Institut der Universität zu Köln mit dem Thema „Polyiodide von 12-Krone-4-Komplexen mit Alkalikationen“ unter der Leitung von Prof. Dr. K.-F. Tebbe, gefördert durch das Graduiertenkolleg „Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien“ (Doktorandenstipendium).</li></ul>
<b>Tätigkeiten</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Seit März 1998 bei der Akzo Nobel Chemicals, Köln als wissenschaftliche Mitarbeiterin</li><li>• 2 monatiges Praktikum bei der Bayer AG, Leverkusen im Bereich leitfähige Polymere (Oktober-November 1998)</li></ul>