

**Neue Poly(inter)halogenide mit Kronenether-stabilisierten  
Kationen**

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Christine Walbaum  
aus Neuss

**Köln 2009**

Vorsitz: Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer

Prof. Dr. Axel Klein

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 2009

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Juli 2007 bis Mai 2009 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt, sowie von Oktober 2008 bis März 2009 an der Monash University unter der Betreuung von Prof. Glen B. Deacon und Prof. Peter Junk.

Meinen Großeltern

## Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Polyhalogenide. Während Polyiodidverbindungen ein bereits gut untersuchtes Forschungsgebiet darstellen, sind im Bereich der Polyhalogenide nur wenige Kristallstrukturen bekannt. Komplexe Kronenetherkationen haben sich bislang als geeignet erwiesen, Polyiodidanionen im Festkörper zu stabilisieren. Folglich wurde mit Benzo-15-Krone-5, Benzo-18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6 und Dibenzo-24-Krone-8 als Liganden für Alkali-, Erdalkali-, Seltenerd-, Ammonium- sowie Oxoniumkationen gearbeitet.

Im Bereich der Seltenerd-Kronenetherkationen mit Polyhalogenidanionen konnten sieben neue Verbindungen dargestellt werden, in denen das Seltenerdkation jeweils eine Koordinationszahl von neun aufweist. Je nach Lösungsmittel und Gegenion entstehen Monomere wie in  $[\text{La}(\text{DB18K6})(\text{Dme})](\text{I}_5)_2$ , oder hydroxidverbrückte Dimere, wie sie beispielsweise in  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$  zu beobachten sind.

Durch Umsetzung des Dibenzo-24-Krone-8-Liganden mit Iodmonochlorid sowie der Reaktion von Benzo-15-Krone-5-Molekülen mit  $\text{YI}_3$ , Iod und HI konnte die Iodierung an vicinalen Positionen der aromatischen Ringe der Makrozyklen erreicht werden.

Mit Hilfe komplexer Kronenetherkationen gelang es, die bislang ersten Oktainterhalogenidanionen in den Kristallstrukturen von  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$ ,  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$  und  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$  zu stabilisieren. Diese Anionen weisen, wie auch für Polyiodidanionen zu erwarten, eine Z-förmige Gestalt auf und liegen weitgehend isoliert in den Kristallstrukturen vor. Auch das Heptainterhalogenidanion in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$  entspricht in seiner Form den Heptaiodidanionen. Im Gegensatz dazu beinhaltet  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$  ein völlig neuartiges anionisches Strukturmotiv in Form eines Chloridanions, das von vier Iodmolekülen planar in Kreuzform umgeben ist.

Insgesamt konnten 35 neue Kristallstrukturen bestimmt werden. Dabei entstanden 14 Triiodide, fünf Interhalogenide, vier Pentaiodide, zwei Hepataiodide und eine Heptainterhalogenidverbindung sowie ein Oktaiodid und drei Oktainterhalogenide. Des Weiteren konnten  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$  und  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  als gemischt-anionische Verbindungen, sowie der Co-Kristall  $\text{DB24K8} \cdot \text{I}_2$  und  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Von ausgewählten Verbindungen wurden Raman- und FIR-Spektren aufgenommen.

## Abstract

Aim of this work was the synthesis and characterization of new polyhalide anions. While polyiodide anions are a rather well known field of research, compounds that contain polyhalide anions are rare. Crownether cations were found to be capable of stabilizing polyhalide anions in the solid state. Therefore, benzo-15-crown-5, benzo-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6 and dibenzo-24-crown-8 with alkali, alkaline-earth, rare-earth, oxonium and ammonia cations were used to stabilize the anionic counterpart.

In the field of rare-earth crown-ether complexes with polyiodide anions, seven new compounds could be synthesized in which the rare-earth cation has a coordination number of nine. Dependent on the solvent and the counter anion cationic monomers as in  $[\text{La}(\text{DB18K6})(\text{Dme})](\text{I}_5)_2$  or hydroxide bridged dimmers as for example in  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$  were observed.

The reaction of dibenzo-24-crown-8 with  $\text{ICl}$  as well as the reaction of benzo-15-crown-5 molecules with  $\text{YI}_3$ , iodine and  $\text{HI}$  yielded the iodination of vicinal positions of the aromatic rings.

With complex crownether cations it was possible to achieve the first octainterhalide anions in the crystal structures of  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$ ,  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$  und  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$ . Like  $\text{I}_8^{2-}$  ions these anions show a Z-shaped geometry and no significant interactions among themselves or with the cations are observed.

The heptainterhalide anion in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$  shows as well a structural motive that is well known in the corresponding heptaiodide anions. By contrast,  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$  shows a new anionic motive where the chloride anion is coordinated by four iodine molecules in a crux-shaped manner.

Altogether 14 triiodide, five interhalide, four pentaiodide, two heptaiodide as well as one heptainterhalide and one octaiodide and three octahalide compounds could be synthesized. Furthermore, crystal structures of  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$  und  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  as mixed anionic compounds as well as the co-crystal  $\text{DB24K8} \cdot \text{I}_2$  and  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  could be synthesized and structurally characterized. Raman and FIR spectra were measured of appropriate compounds.

# Inhaltsverzeichnis

## I. Abkürzungsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	1
1.1 Polyhalogenidanionen	1
1.2 Komplexe Kationen mit Kronenethern als Liganden	4
<b>2. Ergebnisse und Diskussion</b>	7
2.1 Anionen	7
2.2 Kationen	24
<b>3. Chemische Arbeitsmethoden</b>	30
3.1 Isothermes Verdampfen im Becherglas	30
3.2 Schlenk-Technik	30
<b>4. Untersuchungsmethoden</b>	31
4.1 Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie	31
4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	32
4.3 Schwingungsspektroskopie	33
4.4 Elementaranalysen	33
4.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	33
<b>5. Polyhalogenidanionen mit komplexen Benzo-15-Krone-5-Kationen</b>	34
5.1 $[K(B15K5)_2]I_3$	34
5.1.1 Synthese	
5.1.2 Kristallstruktur	
5.2 $[M(B15K5)_2]I_3$ mit $M = Rb, Cs, NH_4$	38
5.2.1 Synthese	
5.2.2 Kristallstruktur	
5.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie	
5.2.4 Raman- und FIR-Spektroskopie	
5.3 $[M(B15K5)_2]I_xCl_{3-x}$ mit $M = K (x = 1), Rb (x = 1), Rb (x = 1,43)$	46
5.3.1 Synthese	
5.3.2 Kristallstruktur	
5.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie	
5.3.4 Raman- und FIR-Spektroskopie	
5.4 $[M(B15K5)_2]I_5$ mit $M = H_3O, NH_4$	53
5.4.1 Synthese	
5.4.2 Kristallstruktur	
5.5 $[Mg(H_2O)_2(B15K5)_3]I_5(I_8)_{1/2}$	58
5.5.1 Synthese	
5.5.2 Kristallstruktur	
5.5.3 Raman-Spektroskopie	
5.6 $[Sr(B15K5)_2](I_3)_2$	65
5.6.1 Synthese	
5.6.2 Kristallstruktur	
5.7 $[Sr(B15K5)_2](I_7)_2$	69
5.7.1 Synthese	
5.7.2 Kristallstruktur	
5.8 $[Sr(B15K5)_2]I_{3,77}Cl_{4,23}$	74
5.8.1 Synthese	
5.8.2 Kristallstruktur	

5.9	$[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$ und $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$	78
5.9.1	Synthese	
5.9.2	Kristallstruktur	
5.10	$[\text{H}_5\text{O}_2(\text{B15K5})]\text{I}_7$	83
5.10.1	Synthese	
5.10.2	Kristallstruktur	
5.10.3	Raman-Spektroskopie	
5.11	$[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$	89
5.11.1	Synthese	
5.11.2	Kristallstruktur	
5.11.3	Raman-Spektroskopie	
5.12	$[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$	95
5.12.1	Synthese	
5.12.2	Kristallstruktur	
<b>6.</b>	<b>Polyiodidanionen mit komplexen Benzo-18-Krone-6-Kationen</b>	100
6.1	$[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$	100
6.1.1	Synthese	
6.1.2	Kristallstruktur	
6.1.3	Raman-Spektroskopie	
6.2	$[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$	106
6.2.1	Synthese	
6.2.2	Kristallstruktur	
6.3	$[\text{LaI}_2(\text{B18K6})(\text{Thf})]\text{I}_3$	111
6.3.1	Synthese	
6.3.2	Kristallstruktur	
6.3.3	Raman-Spektroskopie	
6.4	$[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I})_2(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	116
6.4.1	Synthese	
6.4.2	Kristallstruktur	
<b>7.</b>	<b>Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-18-Krone-6-Kationen</b>	121
7.1	$[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$	121
7.1.1	Synthese	
7.1.2	Kristallstruktur	
7.1.3	Raman- und FIR-Spektroskopie	
7.2	$[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I}_5)_2(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})$	128
7.2.1	Synthese	
7.2.2	Kristallstruktur	
7.3	$[\text{Ba}(\text{DB18K6})]\text{I}_8$	134
7.3.1	Synthese	
7.3.2	Kristallstruktur	
7.4	$[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$	139
7.4.1	Synthese	
7.4.2	Kristallstruktur	
7.4.3	Raman-Spektroskopie	
7.5	$[\text{LaI}(\text{DB18K6})(\text{Dme})](\text{I}_5)_2$	145
7.5.1	Synthese	
7.5.2	Kristallstruktur	
7.5.3	Raman-Spektroskopie	
7.6	$[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$	152
7.6.1	Synthese	
7.6.2	Kristallstruktur	
<b>8.</b>	<b>Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-24-Krone-8-Kationen</b>	161
8.1	$[\text{Na}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$	161
8.1.1	Synthese	



8.1.2 Kristallstruktur	
8.2 $[K(DB24K8)]I_3$	165
8.2.1 Synthese	
8.2.2 Kristallstruktur	
8.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie	
8.2.4 Raman- Spektroskopie	
8.3 $[Rb(DB24K8)(H_2O)_2]I_3$	170
8.3.1 Synthese	
8.3.2 Kristallstruktur	
8.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie	
8.3.4 Raman- Spektroskopie	
8.4 $[Mg(H_2O)_6(DB24K8)_2](I_3)_2(EtOH)$	176
8.4.1 Synthese	
8.4.2 Kristallstruktur	
8.5 $[H_5O_2(I_4DB24K8)]_2(I_{1,74}Cl_{1,26})_2(I_2)_4$	181
8.5.1 Synthese	
8.5.2 Kristallstruktur	
<b>9. Verwandte Verbindungen</b>	187
9.1 $[H_5O_2(DB24K8)]_2[Pd_2I_6(I_2)]$	187
9.1.1 Synthese	
9.1.2 Kristallstruktur	
9.2 $DB24K8 \cdot I_2$	192
9.2.1 Synthese	
9.2.2 Kristallstruktur	
<b>10. Zusammenfassung und Ausblick</b>	196
10.1 Zusammenstellung der synthetisierten Verbindungen	198
10.1.1 Triiodide	
10.1.2 Pentaiodide	
10.1.3 Heptaidide	
10.1.4 Oktaiodide	
10.1.5 Gemischt-anionische Verbindungen	
10.1.6 Interhalogenide	
<b>11. Literaturverzeichnis</b>	211
<b>12. Anhang</b>	216

## I. Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
Bipy	Bipyridin
BPH	2,2'-bipyridylium
B15K5	Benzo-15-Krone-5
B18K6	Benzo-18-Krone-6
ca.	circa
DB18K6	Dibenzo-18-Krone-6
DB24K8	Dibenzo-24-Krone-8
Dme	Dimethoxyethan
dmit <sup>2-</sup>	2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat
i-Pr	iso-Propyl-
KE	Kronenether
2,7-NDS	2,7-naphthalen-disulfonat
OETPP	Oktaethyltetraphenylporphyrin
O <sub>KE</sub>	Sauerstoffatome des Kronenetherliganden
O <sub>w</sub>	Sauerstoffatome von Koordinationswassermolekülen
Ph	Phenyl
phen	Phenanthrolin
Pr	Propyl-
Py	Pyridin
Q	Chinuclidinium-
RT	Raumtemperatur
Thf	Tetrahydrofuran
Tpa	Tris(2-pyridylmethyl)amin
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
1 <sup>Et</sup>	4,5,9,10-tetrathiocino-[1,2- <i>b</i> :5,6- <i>b'</i> ]-1,3,6,8-tetraethyl- diimidazolyl-2,7-dithion

# 1. Einleitung

## 1.1. Polyhalogenidanionen

Polyhalogenidanionen stellen Addukte von Halogenmolekülen als Lewis-Säuren mit Halogenidanionen ( $X^-$ , mit  $X = F, Cl, Br, I$ ) als Lewis-Basen nach der allgemeinen Gleichung  $nX^- + mX_2 \rightarrow X_{2m+n}^{n-}$  ( $m, n \in \mathbb{N}$ ,  $n = 1-4$ ) dar. Dabei entstehen Polyhalogenidanionen verschiedener Gestalten und Komplexitätsgraden [1].

Die Tendenz zur Verkettung, die im Falle des Iods stark ausgeprägt ist, nimmt über Brom zum Chlor hin stark ab. Als Konsequenz existiert eine Vielzahl an Polyiodiden, während Kristallstrukturen höherer Polybromide ( $Br_{2m+n}^{n-}$  ( $n, m \in \mathbb{N}$ ,  $m > 1$ )) bereits eine Rarität darstellen. Folglich sind Polyiodide die am besten untersuchte Spezies unter den Polyhalogeniden. Die enorme strukturelle Variabilität dieser Substanzklasse ist durch Iod-Iod-Abstände gekennzeichnet, die sich von kovalenten Bindungsabständen (267 pm für gasförmiges [2] und 272 pm für festes Iod bei 110 K [3]) bis hin zum doppelten van-der-Waals-Radius (420 pm) erstrecken (Tabelle 1.1.1).

Prinzipiell lassen sich alle Polyiodidanionen formal in die fundamentalen Bausteine  $I$ ,  $I_2$  und  $I_3^-$  zerlegen. Belegt wird dies durch Raman-Untersuchungen von *Deplano et al.*, die Polyiodidanionen, die iodreicher als Triiodidionen sind, nicht als diskrete Einheiten nachweisen können [4]. Das Triiodidion stellt dabei einen Übergang dar. Durch seine strukturellen und schwingungsspektroskopischen Eigenschaften kann es sowohl als  $I_3^-$ -Einheit, in Einklang mit einer Beschreibung der Bindung als delokalisierte 3c-4e-Bindung, als auch als  $I \cdot I_2$ -Addukt auftreten [4]. Die Verknüpfung der einzelnen Bausteine mit Abständen unterhalb des doppelten van-der-Waals-Radius führt zu Ketten-, Netz- oder dreidimensionalen Strukturen.

Es wurde vielfach versucht, diese strukturelle Vielfalt zu ordnen und zu gliedern. *Svensson und Kloo* stellen, ausgehend von der allgemeinen Form  $I_{2m+n}^{n-}$  ( $m, n \in \mathbb{N}$ ,  $n = 1-4$ ) vier Serien auf, die von der einfach negativ geladenen Reihe  $I_{2n+1}^-$  bis zur vierfach negativ geladenen Reihe  $I_{2n+4}^{4-}$  reichen [1]. Die stöchiomerische Reihe der Polyiodidanionen nach *Tebbe* (Tabelle 1.1.2) folgt prinzipiell einem ähnlichen Schema, ist allerdings stärker reduziert [5]. So wird beispielsweise ein  $I_{10}^{2-}$  nicht als eigenständiges Anion, sondern als Dimer aus zwei Pentaiodidanionen gewertet [6].

Beschäftigt man sich mit der Chemie der Polyhalogenidanionen, so stößt man unweigerlich auf die Frage, bis zu welchem Iod-Iod-Abstand es sich noch um ein diskretes Polyiodidanion

handelt und ab wann es sinnvoller ist, dieses eher als Verknüpfung unterschiedlicher Anionen zu betrachten. Gerade die Anionen der Reihen  $I_{2n+1}^-$  ( $I_3^-$ ,  $I_5^-$ ,  $I_7^-$ ,  $I_9^-$ ) und  $I_{4n}^{2-}$  ( $I_4^{2-}$ ,  $I_8^{2-}$ ,  $I_{12}^{2-}$ ,  $I_{16}^{2-}$ ), die isoliert in Kristallstrukturen vorliegen, zeigen charakteristische Strukturen. Verknüpfen diese untereinander, so lassen sich die Struktur motive der isoliert vorliegenden Anionen häufig nicht beobachten und eine Einordnung zum jeweiligen Polyiodidanion kann über den Iodgehalt erfolgen, der formal auf eine negative Ladung hinausläuft.

Zwischen benachbarten Iodatomen lässt sich prinzipiell eine bindende Wechselwirkung bis hin zum doppelten van-der-Waals-Radius diskutieren. Als Grenze für diskrete Polyiodidanionen setzten *Kloo und Svernnsson*  $I \cdots I$ -Abstände bis 400 pm. Diesen Wert stützen sie auf eine Elektronendichteverteilung der  $I_2 \cdots I$  Wechselwirkungen, die substantielle Elektronendichte in einem Bereich unterhalb von 400 pm aufweist [1]. Folglich werden im Rahmen dieser Arbeit die charakteristischen Struktur motive der unterschiedlichen Anionen herausgearbeitet und deren Wechselwirkungen untereinander bis zu interatomaren Abstände von 400 pm diskutiert.

Die Struktur motive, die bei den Polyiodidanionen vorgefunden werden, lassen sich prinzipiell auch bei Polyhalogenidanionen beobachten: So existieren beispielsweise viele Kristallstrukturen die Trihalogenidanionen wie  $Br_3^-$ ,  $IBr_2^-$  oder  $ICl_2^-$  aufweisen. Die höhere Stabilität der symmetrisch aufgebauten Anionen sowie derer, die das elektropositivere Element in der zentralen Position haben spiegelt sich auch in der Anzahl der in der CSD-Datenbank aufgeführten Kristallstrukturen mit dem jeweiligen Anion wider. Folglich existiert eine höhere Anzahl an Verbindungen, die das Cl-I-Cl-Anion enthalten (ca. 40 Strukturen) als solche, in denen ein Cl-I-I-Anion vorhanden ist (2 Strukturen).

Neben den höheren Polyiodiden sind bislang nur wenige höhere Polybromide bekannt, wie das Oktabromidanion in der Kristallstruktur von Dichinuclidinium-Oktabromid [7] oder ein isoliertes Tetrabromid in  $[(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Br}_2$  [8]. Auch ein zweidimensionales Polybromidnetzwerk in  $[\mathbf{1}^{\text{Et}} \cdot 2\text{Br}](\text{Br})_2(\text{Br}_2)_3$  [9] zeigt die Verwandtschaft zu den Polyiodiden auf.

Höhere Polyinterhalogenidanionen sind ebenfalls selten. Die Anionen  $I_2\text{Br}_3^-$  in  $\text{BPHI}_2\text{Br}_3$  [10] und  $I_2\text{Cl}_3^-$  in  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{I}_2$  [11] weisen, wie auch viele Pentaiodanionen, eine V-förmige Gestalt auf. In der Kristallstruktur von  $\text{BPHI}_5\text{Br}_2$  [10] liegen polymere  $\infty [\text{IBr}_2 \cdot 2\text{I}_2]^-$ -Anionen vor. In Analogie zu Heptaiodidanionen existieren  $\text{I}_3\text{Br}_4^-$ -Anionen in  $(\text{PPh}_4)(\text{I}_3\text{Br}_4)$  [12] und  $(\text{H}_3\text{tpz})(\text{I}_3\text{Br}_4)(\text{IBr}_2)_2$  [13].

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand folglich in der Synthese und strukturellen Analyse neuer Interhalogenide. Des Weiteren sollten Struktur motive der Interhalogenidanionen, die

aus der Polyiodidchemie bereits bekannt sind, mit den entsprechenden Polyiodidanionen verglichen bzw. die Synthese völlig neuartiger Halogenidverbände angestrebt werden.

Tabelle 1.1.1: Richtwerte für die Abstände in Polyhalogeniden.

Charakterisierung	Abstand /pm
gasförmiges Iod	266,6 [2]
festes Iod bei 110 K	271,5(6) [3]
gasförmiges Chlor	198,8 [2]
gasförmiges Brom	228,4 [2]
$\beta$ -ICl	235,1; 244,0 [14]
$\alpha$ -ICl	237; 244 [14]
IBr	252,1(4) [15]
symmetrische Triiodidionen	292 [5]
unsymmetrische Triiodidionen	$\approx$ 285-320 [5]
doppelter van-der-Waals-Radius	420 [2]

Tabelle 1.1.2: Stöchiometrische Reihe der bekannten Polyiodidionen [5].

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

## 1.2. Komplexe Kationen mit Kronenethern als Liganden

Die Stabilität der Polyiodide ist abhängig von der Größe, der Ladung, der Form und der Symmetrie der verwendeten Kationen [1]. Es zeigte sich, dass vor allem komplexe Kronenetherkationen geeignet sind, Polyiodidanionen in kristalliner Form zu stabilisieren.

Als mehrzählige Komplexbildner bilden Kronenether mit verschiedensten Metallkationen Koordinationsverbindungen. Die Ringsauerstoffatome drehen sich dabei in Richtung des Hohlraumes, um das Kation zu koordinieren. Als Folge dessen weisen die CH<sub>2</sub>-Gruppen des Kronenether-Makrocyclus nach außen und bilden eine lipophile Hülle [16], wodurch Kronenether-Kation-Komplexe auch in hydrophoben Lösungsmitteln löslich sind.

Bereits *Pedersen* beschreibt drei verschiedene Typen von Komplexen in Lösung [17]. Bei den 1:1-Verbindungen ist das Kation im Zentrum des Kronenether-Liganden komplexiert. Dieser Typ tritt vor allem dann auf, wenn das Kation den Hohlraum des Kronenether-Makrocyclus ausfüllt. Ist das Kation zu groß, um in der Ringe Ebene Platz zu finden, so liegt es oberhalb des Kronenether-Liganden. Als Folge davon können Sandwich-Verbindungen auftreten. In seltenen Fällen existieren auch sogenannte Club-Sandwich-Verbindungen, die ein Tripeldecker-Kation (Abbildung 1.2.1) enthalten. Im Festkörper treten meist 1:1- und 2:1-Verbindungen häufig auf, während Club-Sandwich-Verbindungen eher selten sind.

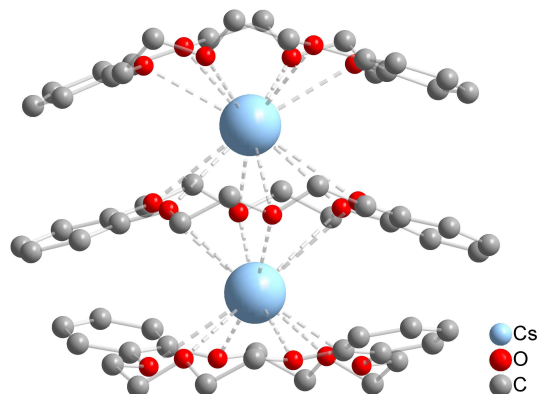


Abbildung 1.2.1: Tripeldecker-Kation in  $[\text{Cs}_2(\text{DB18K6})_3][\text{Cs}(\text{DB18K6})_{3/2}](\text{I}_3)_3$  [18] (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Die Größe des Kations relativ zur Größe des Kronenether-Innenraumes ist jedoch nicht der allein bestimmende Faktor für die Stabilität und die Bildung von Kronenether-Komplexen. Des Weiteren führt *Pedersen* die Anzahl der Sauerstoffatome im Ring, deren Koplanarität, ihre symmetrische Anordnung und deren Basizität sowie die sterische Hinderung im Ring, die

Tendenz des Ions, mit dem Lösungsmittel zu assoziieren und die Ladung des Ions als Faktoren an [19].

Mittlerweile ist eine enorme Vielfalt an Kronenethern und Kronenether-Derivaten zugänglich, die selektiv für eine Vielzahl von „Gast-Spezies“ sind. Aufgrund ihrer Größe, ihrer geringen Polarisierbarkeit und der niedrigen und abgeschirmten Ladung sind Kronenether-Komplexe geeignete Kationen zur Stabilisierung von Polyhalogenidanionen [6], da sie nur schwache Wechselwirkungen mit den Anionen oder Lösungsmittelmolekülen eingehen.

Ein erfreulicher Nebeneffekt bei der Verwendung von Kronenethermolekülen mit aromatischen Ringen ist, dass Fehlorderungen der Kronenetherliganden im kristallinen Zustand in der Regel nicht auftreten, was die Strukturlösung und -verfeinerung vereinfacht. Folglich wurde im Rahmen dieser Arbeit bevorzugt mit Benzo-15-Krone-5, Benzo-18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6 und Dibenzo-24-Krone-8 gearbeitet.

Zur Bezeichnung der verwendeten Kronenether-Kationen wird fortlaufend, beginnend mit einem am aromatischen Ring angrenzenden Sauerstoffatom, nummeriert (siehe Abbildungen 1.2.2, 1.2.3, 1.2.4 und 1.2.5). Falls mehrere Kronenetherliganden in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind, werden diese durch unterschiedliche x-Werte, die der Atomnummer vorangestellt sind, voneinander unterschieden. Davon abweichende Bezeichnungsschemata sind bei den Kristallstrukturen der einzelnen Verbindungen aufgeführt.

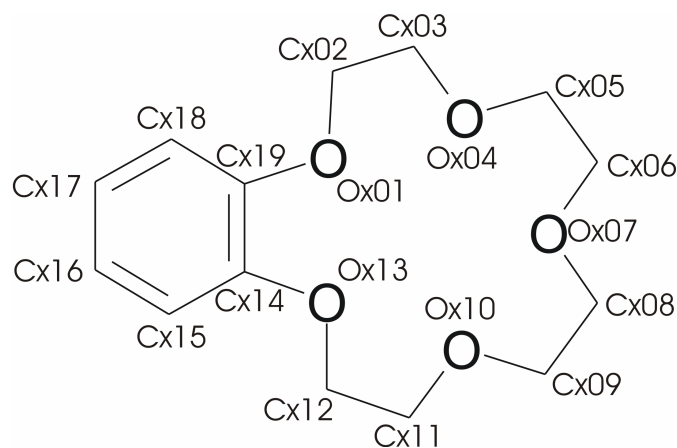


Abbildung 1.2.2: Bezeichnungsschema des Benzo-15-Krone-5-Moleküls ( $x \in \mathbb{N}$ ).

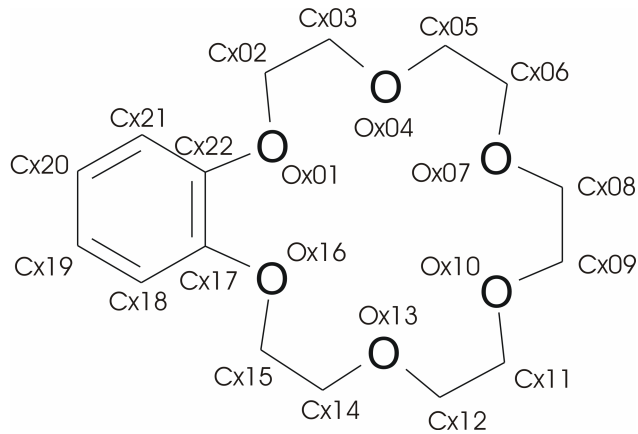


Abbildung 1.2.3: Bezeichnungsschema des Benzo-18-Krone-6-Moleküls ( $x \in \mathbb{N}$ ).

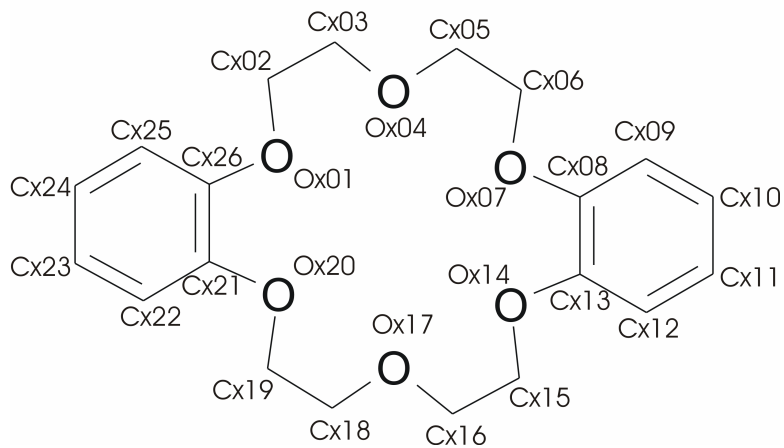


Abbildung 1.2.4: Bezeichnungsschema des Dibenzo-18-Krone-6-Moleküls ( $x \in \mathbb{N}$ ).

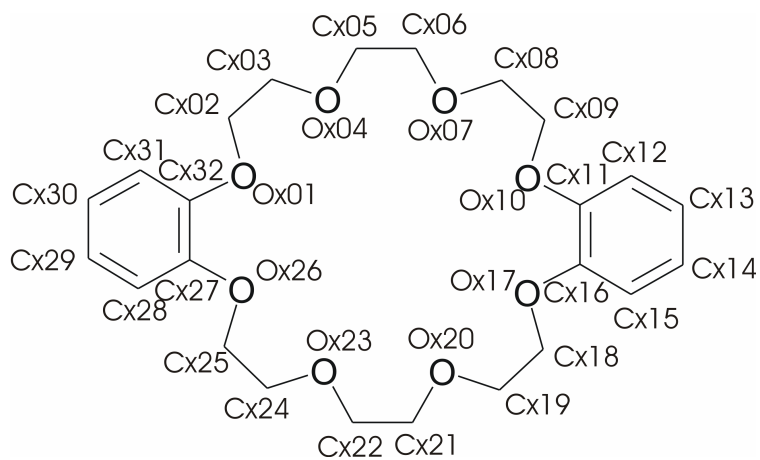


Abbildung 1.2.5: Bezeichnungsschema des Dibenzo-24-Krone-8-Moleküls ( $x \in \mathbb{N}$ ).



## 2. Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die in Tabelle 2.1 aufgeführten Verbindungen synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse sowie spektroskopischer Methoden charakterisiert werden. Im Folgenden werden die in den Kristallstrukturen vorzufindenden Kationen getrennt von den Polyhalogenidanionen diskutiert. Eine derartige Gliederung kann vollzogen werden, da unabhängig vom vorhandenen Polyhalogenidanion sich vielfach ähnliche Kationen beobachten lassen. Da die komplexen Kronenetherkationen nur schwach koordinierend wirken, scheinen vielfach Packungseffekte für die Ausbildung der in Tabelle 2.1 dargestellten Verbindungen verantwortlich zu sein. Demzufolge handelt es sich bei allen dargestellten Verbindungen um Salze, deren Anionen und Kationen nur geringe Wechselwirkungen untereinander aufweisen.

### 2.1 Anionen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bislang unbekannte Salze mit Trihalogenid-, Pentaoidid-, Heptahalogenid-, Oktahalogenidanionen sowie eine Verbindung dargestellt werden, die das Dodecaiodidanion enthält. Vor allem im Bereich der Interhalogenverbindungen konnten neue höhere Interhalogenide synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden.

#### **Trihalogenidanionen**

Im Bereich der Polyiodidchemie stellen die  $I_3^-$ -Anionen die am besten untersuchte Spezies dar, da sie, aufgrund der meist einfachen Synthesewege und bei der Wahl geeigneter Kationen, leicht zugänglich sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnten 14 neue Triiodidverbindungen dargestellt werden. Ein Vergleich der beobachteten Abstände und Winkel, sowie Wechselwirkungen mit den entsprechenden Kationen bzw. der Anionen untereinander ist in Tabelle 2.1.1 zusammengestellt.

Tabelle 2.1: Neu dargestellte Polyhalogenide.

<b>Polyhalogenidanionen mit komplexen Benzo-15-Krone-5-Kationen</b>
[K(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>
[M(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> mit M = Rb, Cs, NH <sub>4</sub>
[M(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> Cl <sub>3-x</sub> mit M = K (x = 1), Rb (x = 1), Rb (x = 1,43)
[M(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> mit M = H <sub>3</sub> O, NH <sub>4</sub>
[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (B15K5) <sub>3</sub> ] <sub>5</sub> (I <sub>8</sub> ) <sub>1/2</sub>
[Sr(B15K5) <sub>2</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
[Sr(B15K5) <sub>2</sub> ](I <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
[Sr(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> I <sub>3,77</sub> Cl <sub>4,23</sub>
[NH <sub>4</sub> (B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>4,24</sub> Br <sub>3,76</sub> und [NH <sub>4</sub> (B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>6,67</sub> Br <sub>1,33</sub>
[H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (B15K5)] <sub>7</sub>
[H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (I <sub>2</sub> B15K5) <sub>2</sub> ](ICl <sub>2</sub> )(I <sub>2</sub> B15K5) <sub>2</sub>
[H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (I <sub>2</sub> B15K5) <sub>2</sub> ]Cl(I <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
<b>Polyiodidanionen mit komplexen Benzo-18-Krone-6-Kationen</b>
[La <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (B18K6) <sub>2</sub> (Thf) <sub>2</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Thf) <sub>4</sub>
[Eu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (B18K6) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
[LaI <sub>2</sub> (B18K6)(Thf)] <sub>3</sub>
[Gd <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (B18K6) <sub>2</sub> ](I <sub>2</sub> (I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>
<b>Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-18-Krone-6-Kationen</b>
[K(DB18K6)] <sub>2,26</sub> Br <sub>0,74</sub>
[Ca(DB18K6)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](I <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (DB18K6)(H <sub>2</sub> O)
[Ba(DB18K6)] <sub>8</sub>
[LaI(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (DB18K6)](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Dme) <sub>2</sub>
[LaI(DB18K6)(Dme)](I <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
[Lu(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (DB18K6)(Thf) <sub>6</sub> ] <sub>4</sub> (I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (I <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> (I <sub>8</sub> )(I <sub>12</sub> )
<b>Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-24-Krone-8-Kationen</b>
[Na(DB24K8)] <sub>3</sub>
[K(DB24K8)] <sub>3</sub>
[Rb(DB24K8)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>
[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (DB24K8) <sub>2</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH)
[H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (I <sub>4</sub> DB24K8)] <sub>2</sub> (I <sub>1,74</sub> Cl <sub>1,26</sub> ) <sub>2</sub> (I <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
<b>Verwandte Verbindungen</b>
[H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (DB24K8)] <sub>2</sub> [Pd <sub>2</sub> I <sub>6</sub> (I <sub>2</sub> )]
DB24K8·I <sub>2</sub>

Wie es für Triiodidionen mit großen nicht koordinierenden Kationen üblich ist, sind die  $I_3^-$ -Anionen weitgehend linear. Da bei diesen Strukturen in der Regel keine starken Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen mit den entsprechenden Kationen zu beobachten sind und die Anionen weitgehend isoliert vorliegen, weisen die meisten  $I_3^-$ -Ionen etwa äquidistante Bindungslängen auf. Lediglich eines der zwei kristallographisch unterschiedlichen Anionen in  $[LaI(H_2O)_2(DB18K6)](I_3)_2(Dme)_2$  weist einen asymmetrischen Bau auf, der auf einen interatomaren Abstand zwischen den Anionen von 357,41(7) pm zurückzuführen ist, der diese zu Dimeren verknüpft.

Auch die Triinterhalogenidanionen in den Verbindungen  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2](ICl_2)(I_2B15K5)_2$  und  $[M(B15K5)_2]ICl_2$  (mit  $M = K, Rb$ ) zeigen isoliert vorliegende Anionen, die einen weitgehend symmetrischen und linearen Aufbau aufweisen (Tabelle 2.1.2).

Die Verbindungen  $[Rb(B15K5)_2]I_{1,43}Cl_{1,57}$  und  $[K(DB18K6)]I_{2,26}Br_{0,74}$  deuten mit ihrer statistischen Besetzung der Atomlagen mit verschiedenen Halogenen ein Problem an, das bei der strukturellen Analyse von Interhalogeniden häufig anzutreffen ist. Stöchiometrische Einwaagen führen häufig nicht zum erwünschten Produkt. So ließ sich beispielsweise  $[Rb(B15K5)_2]I_3$  aus einem Ansatz erhalten, der  $RbI$ ,  $ICl$  und den Kronenether (in Acetonitril/Ethanol) in einem Verhältnis von 1:1:2 enthielt. Wahrscheinlich ist das Triiodidanion auf den Zerfall des  $ICl$  in die Elemente oder durch dessen Disproportionierung in Iod und  $ICl_3$  zurückzuführen. Da die Trihalogenide in den dargestellten Verbindungen weitgehend isoliert in Lücken liegen, die durch die Kationen gebildet werden, scheint außerdem ein gewisser Freiraum für einen statistischen Austausch von Halogenatomen vorzuliegen. So können beispielsweise in  $[K(DB18K6)]I_{2,26}Br_{0,74}$ , das isotyp zu dem entsprechenden Triiodid [20] ist,  $IBr_2^-$ ,  $I_2Br^-$  neben  $I_3^-$ -Anionen vorkommen. Da viele der neu dargestellten Verbindungen nicht phasenrein erhalten werden konnten und EDX-Analysen von Kristallen eines Ansatzes leicht differierende Verhältnisse der Halogenatome aufwiesen, sind weitere Analysemethoden kaum durchzuführen. Außerdem lassen die statistisch berechneten Werte der Besetzung der entsprechenden Lage außer Acht, dass vielfach gerade bei endständigen Iodatomen von Polyiodidanionen eine leichte Unterbesetzung vorzufinden ist, die sich durch scheinbare starke thermische Bewegungen der Atome äußert. Abstandsvergleiche sind daher ein unerlässliches Kriterium bei der Interpretation des anionischen Teilverbandes in Polyinterhalogeniden.

Tabelle 2.1.1: Zusammenstellung der Abstände (/ pm) und Winkel (/ °) in den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Triiodide.

Verbindung	d(I-I)	d(I-I)	$\varphi$ (I-I-I)	Vernetzung
[K(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	293,19(4)	293,19(4)	180	isoliert
	292,22(5)	292,22(5)	180	isoliert
[Rb(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	289,65(8)	289,65(8)	179,89(5)	isoliert
[Cs(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	290,95(7)	290,95(7)	178,93(4)	isoliert
[NH <sub>4</sub> (B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	289,37(7)	289,37(7)	179,56(6)	isoliert
[Sr(B15K5) <sub>2</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	287,5(1)	292,1(1)	177,54(4)	isoliert
[La <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (B18K6) <sub>2</sub> (Thf) <sub>2</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Thf) <sub>4</sub>	288,67(4)	295,80(4)	177,64(1)	weitgehend isoliert; schwache Wechselwirkung mit den Kationen
	289,92(4)	296,65(4)	174,93(1)	
[Eu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (B18K6) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	292,5(2)	292,5(2)	180	isoliert, schwache Wechselwirkung mit den Kationen
	291,58(7)	291,58(7)	180	isoliert
	293,17(6)	293,17(6)	180	isoliert
	290,7(2)	297,4(2)	176,58(6)	isoliert
[LaI <sub>2</sub> (B18K6)(Thf)] <sub>3</sub>	288,43(7)	293,42(6)	175,14(2)	isoliert
[Gd <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (B18K6) <sub>2</sub> ](I <sub>2</sub> (I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> )	292,40(9)	292,52(9)	174,27(3)	isoliert
[LaI(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (DB18K6)](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Dme) <sub>2</sub>	288,76(8)	292,32(8)	178,13(3)	isoliert
	287,06(8)	300,52(8)	174,01(3)	zu Dimeren über einen Abstand von 357,41(7) pm vernetzt.
[Na(DB24K8)] <sub>3</sub>	291,1(1)	293,0(1)	178,80(2)	isoliert
[K(DB24K8)] <sub>3</sub>	292,4(1)	293,7(1)	177,25(2)	isoliert
[Rb(DB24K8)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	291,99(6)	291,99(6)	180	isoliert
	291,40(6)	291,40(6)	180	isoliert
[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (DB24K8) <sub>2</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH)	291,20(7)	291,58(7)	177,85(2)	isoliert

Tabelle 2.1.2: Zusammenstellung der Abstände (/ pm) und Winkel (/ °) in den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten ICl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anionen.

Verbindung	I-Cl	I-Cl	$\varphi$ (Cl-I-Cl)
[K(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ICl <sub>2</sub>	256,8(2)	258,4(2)	176,72(8)
[Rb(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ICl <sub>2</sub>	255,9(8)	256,7(8)	176,6(3)
[H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (I <sub>2</sub> B15K5) <sub>2</sub> ](ICl <sub>2</sub> )(I <sub>2</sub> B15K5) <sub>2</sub>	252,3(2)	252,3(2)	180

### Pentahalogenidanionen

Pentaiodidanionen können V- oder L-förmig bzw. linear aufgebaut sein. V-förmige, wie auch die linearen  $I_5^-$ -Anionen entsprechen der Form  $[I \cdot 2I_2]$  während L-förmige eher aus Triiodidionen und Iod zusammengesetzt sind. Sie stellen eine gut untersuchte Substanzklasse dar, die vor allem durch die Ausbildung von Ketten-, Netz- und 3D-Strukturen gekennzeichnet ist, die die Strukturen der isolierten Anionen häufig nicht erkennen lassen [1]. Die übrigen Pentahalogenidanionen sind bislang ein nur in Bruchstücken erfasstes Forschungsgebiet. Im System Iod/Chlor ist bislang nur das symmetrisch aufgebaute  $I_2Cl_3^-$ -Anion [11] beschrieben worden (Abbildung 2.1.1 oben links), welches als Addukt von zwei Iodmonochloridmolekülen an ein Chloridanion beschrieben werden kann. Ebenfalls V-förmig aufgebaut sind die  $I_2Br_3^-$ -Anionen in  $BPHI_2Br_3$  [10], die wie auch die  $I_2Cl_3^-$ -Anionen keine ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen zeigen.

Wie bereits angedeutet sind isolierte Anionen im Bereich der Pentaiodide eher selten zu beobachten [6]. Auch die in dieser Arbeit dargestellten Pentaiodide  $[M(B15K5)_2]I_5$  mit  $M = H_3O, NH_4$  (Abbildung 2.1.1 oben rechts),  $[LaI(DB18K6)(Dme)](I_5)_2$  (Abbildung 2.1.1 unten links) oder  $[Ca(DB18K6)(H_2O)_3](I_5)_2(DB18K6)(H_2O)$  (Abbildung 2.1.1 unten rechts) zeigen ausgeprägte Vernetzungen der Anionen untereinander. Auch die neuen gemischt anionischen Verbindungen  $[Mg(H_2O)_2(B15K5)_3]I_5(I_8)_{1/2}$  und  $[Lu(H_2O)_3(DB18K6)(Thf)_6]_4(I_3)_2(I_5)_6(I_8)(I_{12})$  zeigen dieses Charakteristikum. Die  $I_5^-$ -Anionen in  $[Lu(H_2O)_3(DB18K6)(Thf)_6]_4(I_3)_2(I_5)_6(I_8)(I_{12})$  weisen ausgeprägte Vernetzungen sowohl untereinander als auch zu anderen Polyiodidspezies innerhalb der Struktur auf. In  $[Mg(H_2O)_2(B15K5)_3]I_5(I_8)_{1/2}$  liegen Pentaiodid- neben Oktaiodidschichten vor. Während die  $I_8^{2-}$ -Anionen keine Kontaktabstände unterhalb von 400 pm aufweisen, sind die  $I_5^-$ -Anionen bandartig verknüpft.

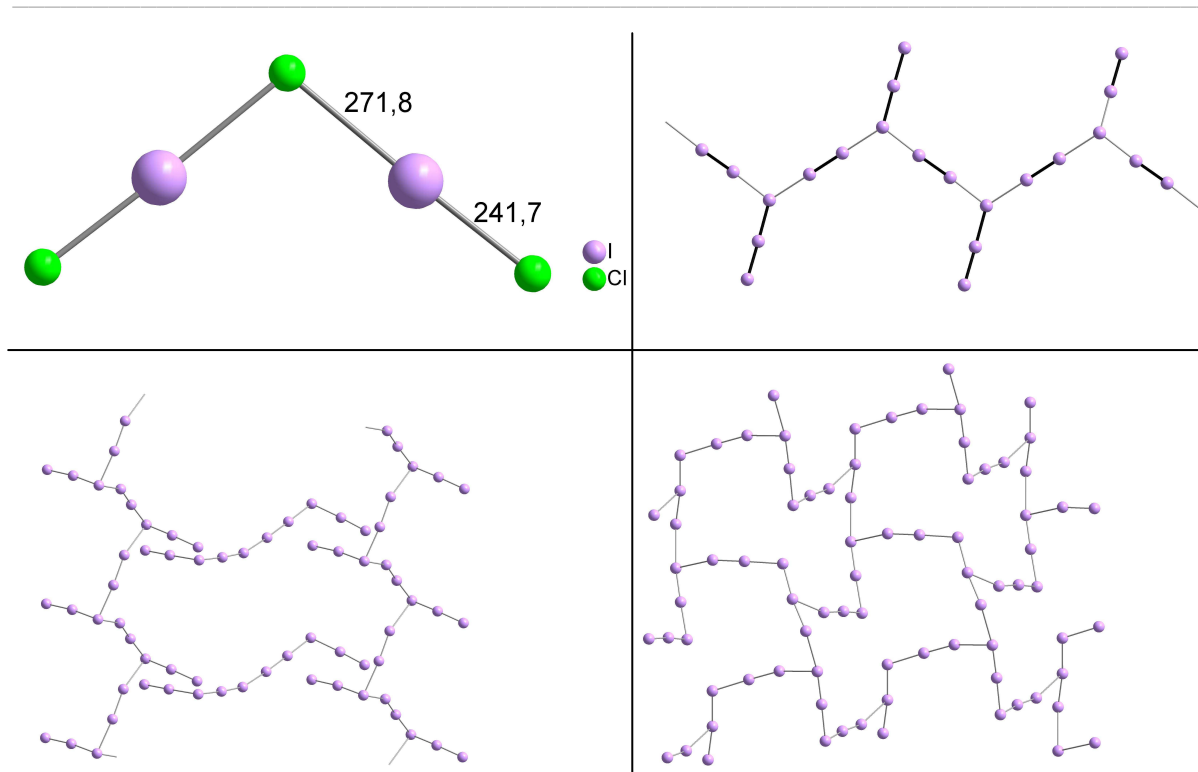


Abbildung 2.1.1: Zentrosymmetrisches  $\text{I}_2\text{Cl}_3^-$ -Anion in  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{I}_2$  [11] (oben links); Trans-Ketten in  $[\text{M}(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$  mit  $\text{M} = \text{H}_3\text{O}, \text{NH}_4$ ; schwarze Bindungsstriche kennzeichnen Abstände unterhalb von 301 pm (oben rechts); 2D-Netzwerk in  $[\text{LaI}(\text{DB18K6})(\text{Dme})](\text{I}_5)_2$  (unten links); 2D-Netzwerk in  $[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I}_5)_2(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})$  (unten rechts).

## Heptahalogenidanionen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neben den ersten beiden Gliedern der Reihe  $\text{I}_{2n+1}^-$  auch neue Heptahalogenidanionen synthetisiert und charakterisiert werden.

Heptaiodidanionen wurden bislang als Addukte gemäß  $[\text{I} \cdot 3\text{I}_2]$ ,  $[\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  und  $[\text{I}_5^- \cdot \text{I}_2]$  klassifiziert, wobei zum Teil verzerrte Z-förmige sowie pyramidale Anordnungen existieren (Abbildung 2.1.2). Isolierte Heptaiodidanionen werden in der Regel nicht beobachtet. Vielmehr zeigt sich auch hier wieder die Tendenz der Polyhalogenidanionen zur weiteren Vernetzung.

Als Exot zu bezeichnen ist das dreidimensionale, würfelartige Heptaiodidnetzwerk in  $[\text{Ag}([\text{18}]\text{aneS}_6)]\text{I}_7$  [21]. Die Iodidanionen liegen auf den Ecken eines primitiv rhomboedrischen Gitters und sind über die auf den Kanten liegenden Iodmoleküle miteinander verknüpft.

Abstände und Winkel in ausgewählten Heptaiodidanionen sind in den Tabellen 2.1.3 bis 2.1.8 zusammengefasst. Dabei sind vorwiegend solche Kristallstrukturen ausgewählt, die keine Fehlorderungen oder weitere Polyhalogenidanionen enthalten.

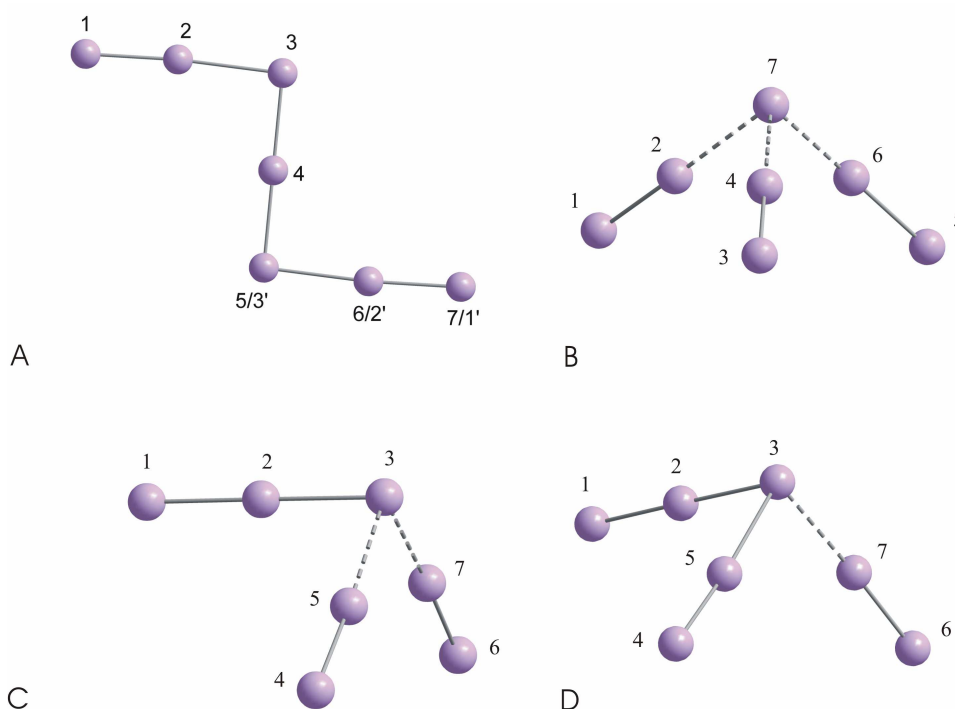


Abbildung 2.1.2: Heptaiodidanionen. A: Z-förmiges Heptaiodidanion mit der Bezeichnung für symmetrische sowie asymmetrische Anionen; B: Pyramidale Anordnung der Form  $[I \cdot 3I_2]$ ; C: Pyramidale Anordnung der Form  $[I_3 \cdot 2I_2]$ ; D: Pyramidale Anordnung der Form  $[I_5 \cdot I_2]$ .

Bei den in Tabelle 2.1.3 aufgeführten Z-förmigen Heptaiodidanionen wird deutlich, dass es sich um weitgehend lineare und symmetrische Triiodidionen handelt ( $d(I-I) = 290,9(2)$ - $296,0(3)$  pm), die über Abstände von ca. 320-340 pm zu leicht gedehnten Iodmolekülen ( $d(I-I) = 273,8(1)$ - $279,3(3)$  pm) verbrücken.

Im Fall der pyramidalen Heptaiodidanionen, die durch Anlagerung von drei Iodmolekülen an ein Iodidanion entstehen (Tabelle 2.1.4), variieren die Abstände in den gedehnten Iodmolekülen von 271,7(7) bis 278,7(5) pm, während die  $I_2 \cdots I$ - Abstände einen Bereich von 312,3(1) bis 336,3(1) pm umfassen.

Wenn die Abstände des Kopfatomes von den angrenzenden Iodatomen nicht mehr annähernd äquidistant sind, ist eine Beschreibung der Heptaiodidanionen mit den Grenzformeln  $[I_3 \cdot 2I_2]$  bzw.  $[I_5 \cdot I_2]$  zutreffender.  $I_7^-$ -Anionen der Form  $[I_3 \cdot 2I_2]$  weisen asymmetrische Triiodidionen auf, deren Bindungslängen von 281,4(1) bis 305,1(1) pm reichen und die über Abstände von 328,1(1) bis 343,0(2) mit Iodmolekülen (Tabelle 2.1.5) verknüpft sind. Auffallend ist, dass die Winkel über dem Kopfatom in einem wesentlich engeren Bereich liegen (ca.  $80,28(5)$ - $97,29(3)^\circ$ ), als dies für Heptaiodidanionen des Typs  $[I \cdot 3I_2]$  der Fall ist ( $80,25(2)$ - $125,8(2)^\circ$ ).

In  $[\text{HbiPy}]\text{I}_7$  [22] ist der  $[\text{I}_5 \cdot \text{I}_2]$ -Typ realisiert, indem ein V-förmiges Pentaiodid über einen Abstand von 344,0(4) an ein Iodmolekül gebunden ist. Die Winkel  $\varphi(1-2-3)$ ,  $\varphi(4-5-3)$  und  $\varphi(6-7-3)$  sind, wie auch in den übrigen pyramidalen Heptaiodiden, annähernd linear (Tabelle 2.1.6).

Die neuen Heptaiodide  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_7)_2$  und  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{B15K5})]\text{I}_7$  lassen sich lückenlos in die Struktursystematik der  $\text{I}_7^-$ -Anionen eingliedern. Während in der Kristallstruktur von  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_7)_2$  Z-förmige Heptaiodidanionen der Form  $[\text{I}_3 \cdot 2\text{I}_2]$  beobachtet werden können, die untereinander zu treppenartigen Bändern verknüpft sind, liegen in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{B15K5})]\text{I}_7$  pyramidale Anionen der Form  $[\text{I} \cdot 3\text{I}_2]$ , die zu eindimensionalen unendlichen Ketten verknüpft sind, vor.

Heptaiodidanionen finden sich auch als Bauelemente in iodreicheren Polyiodidanionen wieder. So ist die bereits bekannte Verbindung  $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{I}_{16}$  [35] aus zwei kristallographisch unabhängigen zentrosymmetrischen Heptaiodidanionen und aus einem Iodmolekül aufgebaut (Abbildung 2.1.3). Die Z-förmige Struktur der Heptaiodidanionen entspricht in ihrem Aufbau den isolierten Anionen.

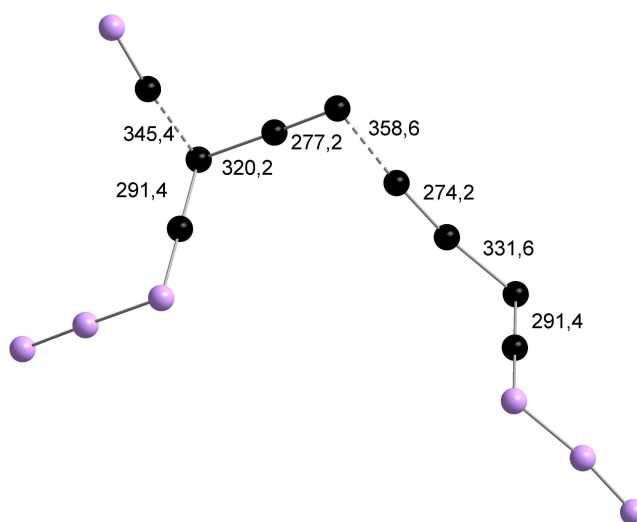


Abbildung 2.1.3:  $\text{I}_{16}^{2-}$  in  $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{I}_{16}$  [35] (Abstände unterhalb 360 pm; die Atome der asymmetrischen Einheit sind schwarz dargestellt).

Auch Z-förmige Heptaiodidanionen können als Bauelemente in komplizierteren Polyiodidgerüststrukturen auftreten, so beispielsweise in  $\{(\text{PyOH})_6[\text{PyOH}]_2\}(\text{I})_{0,5}(\text{I}_7)_{1,5}(\text{I}_2)$  [26] mit einem symmetrischen sowie ein asymmetrischen  $\text{I}_7^-$ -Anion, neben  $\text{I}_2 \cdots \text{I} \cdots \text{I}_2$ -Einheiten (Tabelle 2.1.3, Abbildung 2.1.4). Mit Abständen unter 400 pm sind die Anionen zu einem dreidimensionalen, anionischen Netzwerk verknüpft.



Tabelle 2.1.3: Z-förmige Heptaiodidanionen der Form  $[I_3 \cdot 2I_2]$  (Abstände in pm, Winkel in °; zur Bezeichnung siehe Abbildung 2.1.2).

	d(1-2)	d(2-3)	d(3-4)	d(4-5/3')	d(5/3'-6/2')	d(6/2'-7/1')	$\varphi(1-2-3)$	$\varphi(2-3-4)$	$\varphi(3-4-5/3')$	$\varphi(4-5/3'-6/2')$	$\varphi(5/3'-6/2'-7/1')$	kürzeste vernetzende Abstände
$[Ir(\eta^5C_5Me_5)(C_8H_4S_8)]-(I_3)_{1/2}(I_7)_{1/2}$ [23]	278,2(3)	322,4(3)	296,0(3)	296,0(3)	322,4(3)	278,2(3)	nb	nb	nb	nb	nb	nb
$[(n-C_3H_7)_4N]I_7$ [24]	274,0(1)	335,4(1)	292,2(1)	292,2(1)	335,4(1)	274,0(1)	176,78(3)	86,34(3)	180	86,34(3)	176,78(3)	Strickleiter 367,7(1)
$[Ba(B15K5)_2](I_7)_2$ [25]	275,6(1)	328,4(1)	293,7(1)	291,0(1)	342,4(1)	273,8(1)	175,16(3)	94,21(3)	176,97(2)	90,34(3)	173,40(3)	Bändern 351,1(1), 366,5(1)
$[Sr(B15K5)_2](I_7)_2$	275,8(1)	325,9(1)	292,2(2)	291,6(2)	336,2(2)	273,9(1)	173,81(2)	93,9(1)	176,81(2)	88,4(1)	173,9(1)	Bänder 352,4(2), 362,3(2)
$\{[(PyOH)_6(PyOH)_2]^{2+}\}_{0,5}$ I 1,5I <sub>7</sub> I <sub>2</sub> [26]	277,9(2) 279,3(3)	317,3(2) 332,8(3)	294,6(2) 290,9(2)	294,6(2) 293,3(2)	317,3(2) 330,7(2)	277,9(2) 275,9(2)	174,95(8) 174,99(7)	92,13(5) 88,85(6)	180 178,41(8)	92,13(5) 85,17(6)	174,95(8) 179,91(8)	nicht isoliert

nb: nicht bestimmbar

Tabelle 2.1.4: Pyramidale Heptaiodidanionen der Form  $[I \cdot 3I_2]$  (Abstände in pm, Winkel in °; zur Bezeichnung siehe Abbildung 2.1.2).

	d(1-2)	d(2-7)	$\varphi(1-2-7)$	d(3-4)	d(4-7)	$\varphi(3-4-7)$	d(5-6)	d(6-7)	$\varphi(5-6-7)$	Winkel über dem Kopfatom			d(7-Ebene135)	kürzester vernetzender Abstand
$[Hpy]_2(I_3)(I_7)$ [27]	275,9(9)	332,4(16)	176,9(3)	278,7(5)	314,4(4)	174,2(2)	278,7(5)	314,4(4)	174,2(2)	98,7(3)	98,7(3)	125,8(2)	195(1)	Ketten 354,5(13)
$[D_2]I_7$ [28]	277,1(1)	323,7(1)	174,15(2)	274,6(1)	326,0(1)	174,94(2)	276,6(1)	324,2(1)	176,23(2)	80,25(2)	98,47(2)	109,09(2)	307,55(5)	Ketten 350,2(1)
$i-PrMe_2PhNI_7$ [29]	275,8(1)	318,0(1)	177,84(4)	276,5(1)	325,1(1)	176,12(4)	274,7(1)	328,5(1)	174,76(4)	92,47(3)	92,35(3)	83,06(3)	nb	Ketten 362,3(2)
$[H_2O(18K6)]I_7$ [30]	274,7(2)	326,3(2)	176,71(5)	273,5(2)	326,1(2)	174,39(5)	276,5(1)	336,3(1)	177,17(5)	94,47(4)	90,93(4)	81,88(3)	nb	Sägebock- Ketten 342,9(1)
$[H_2O_2(B15K5)]I_7$	278,4(1)	312,3(1)	176,21(3)	275,2(1)	329,0(1)	174,12(3)	275,4(1)	323,7(1)	173,94(3)	115,56(3)	115,74(2)	121,17(2)	104,85(7)	Ketten 380,9(1)
$[Cu(OETPP)]I_7$ [31]	276,4(10)	315,4(9)	177,4(3)	271,7(7)	320,7(8)	173,0(2)	274,9(8)	322,4(8)	173,7(3)	93,7(2)	109,7(3)	106,9(2)	236,6(6)	Ketten 370(1)

D = N-methyl-benzothiazol-2(3h)-thion, nb: nicht bestimmbar

Tabelle 2.1.5: Pyramidale Heptaiodidanionen der Form  $[I_3^- \cdot 2I_2]$  (Abstände in pm, Winkel in °; zur Bezeichnung siehe Abbildung 2.1.2).

	d(4-5)	d(5-3)	$\varphi(4-5-3)$	d(6-7)	d(7-3)	$\varphi(6-7-3)$	d(1-2)	d(2-3)	$\varphi(1-2-3)$	Winkel über dem Kopfatom			d(Kopfatom-Ebene)	kürzester vernetzender Abstand
(EtPh <sub>3</sub> P)I <sub>7</sub> [32]	274,2(2)	343,0(2)	176,99(6)	271,9(2)	337,1(2)	170,12(7)	287,5(2)	296,3(2)	175,59(7)	91,43(5)	92,00(5)	80,28(5)	343,2(1)	Ketten 345,7(2)
(UrPr)I <sub>7</sub> [33]	275,1(1)	337,4(1)	176,03(4)	273,5(1)	338,5(1)	177,86(4)	283,6(1)	303,9(1)	178,79(3)	93,62(3)	93,09(3)	85,37(3)	345,01(9)	Ketten 362,1(1)
(PPH <sub>4</sub> )I <sub>7</sub> [34]	273,0(1)	328,1(1)	176,77(4)	273,8(1)	329,5(1)	174,38(4)	281,4(1)	305,1(1)	175,30(4)	97,29(3)	89,11(3)	85,62(3)	nb	Dimere 360,5(1)

nb: nicht bestimmbar

Tabelle 2.1.6: Pyramidale Heptaiodidanionen der Form  $[I_5^- \cdot I_2]$  (Abstände in pm, Winkel in °; zur Bezeichnung siehe Abbildung 2.1.2).

	d(1-2)	d(2-3)	$\varphi(1-2-3)$	d(4-5)	d(5-3)	$\varphi(4-5-3)$	d(6-7)	d(7-3)	$\varphi(6-7-3)$	Winkel über dem Kopfatom			kürzester vernetzender Abstand
[HbiPy]I <sub>7</sub> [22]	278,7(3)	308,9(3)	177,7(1)	279,0(4)	309,4(4)	174,73(9)	272,5(3)	344,0(4)	177,9(1)	92,96(9)	100,72(9)	109,1(1)	trans-Ketten 350,4(4)

nb: nicht bestimmbar

Tabelle 2.1.7: Pyramidale Heptainterhalogenide im System Iod/Brom der Form  $[Br^- \cdot 3IBr]$  (Abstände in pm, Winkel in °).

	d(I-Br)	d(Br-I...Br)	$\varphi(Br-I...Br)$	d(I-Br)	d(Br-I...Br)	$\varphi(Br-I...Br)$	d(I-Br)	d(Br-I...Br)	$\varphi(Br-I...Br)$	Winkel über dem Kopfatom			d(Kopfatom-Ebene)	kürzester vernetzender Abstand
[PPh <sub>4</sub> ][I <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> ] [12]	253,7(1)	293,6(1)	174,82(3)	254,1(1)	299,3(1)	177,9(3)	253,9(1)	296,8(1)	176,28(3)	87,1(3)	103,26(3)	121,2(3)	216,31(8)	Dimere 336,7(3)
(H <sub>3</sub> tptz)(I <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> )(IBr <sub>2</sub> ) [13]	261,6(2)	301,3(2)	176,74(5)	258,5(2)	286,5(2)	177,50(5)	261,9(2)	312,5(2)	171,96(5)	92,88(4)	132,51(5)	134,22(5)	4,9(1)	354,8(2) zum IBr <sub>2</sub> <sup>-</sup>

Tabelle 2.1.8: Z-förmiges Heptainterhalogenid im System Iod/Chlor (Abstände in pm, Winkel in °; zur Bezeichnung siehe Abbildung 2.1.2).

	d(1-2)	d(2-3)	d(3-4)	d(4-5)	d(5-6)	d(6-7)	$\varphi(1-2-3)$	$\varphi(2-3-4)$	$\varphi(3-4-5)$	$\varphi(4-5-6)$	$\varphi(5-6-7)$	kürzester vernetzender Abstand
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (I <sub>4</sub> DB24K8)] <sub>2</sub> (I <sub>1,74</sub> Cl <sub>1,26</sub> ) <sub>2</sub> (I <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	270,7(2)	311,7(4)	259,7(5)	274,9(5)	330,6(4)	266,1(2)	170,4(2)	98,8(2)	178,5(1)	90,79(9)	169,62(7)	Bänder 349,3(4)

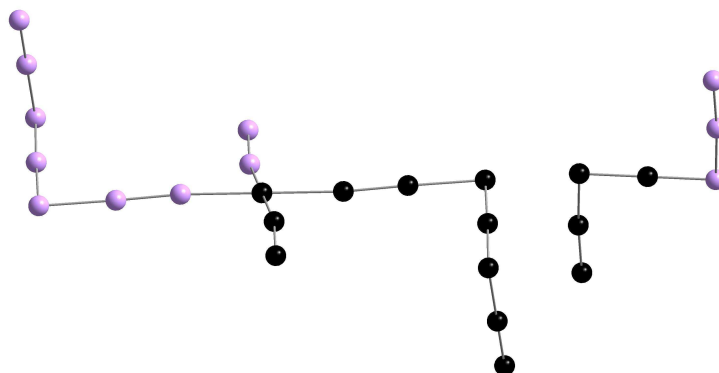


Abbildung 2.1.4: Anionen in  $\{(\text{PyOH})_6[\text{PyOH}]_2\}(\text{I})_{0,5}(\text{I}_7)_{1,5}(\text{I}_2)$  [26] (Abstände unterhalb 351 pm; die Atome der asymmetrischen Einheit sind schwarz dargestellt).

Im Bereich der Heptainterhalogenidanionen wurden bislang nur das planares  $\text{I}_3\text{Br}_4^-$ -Anion in  $(\text{H}_3\text{tptz})(\text{I}_3\text{Br}_4)(\text{IBr}_2)_2$  [13] sowie  $(\text{PPh}_4)(\text{I}_3\text{Br}_4)$  [12] mit einer pyramidalen Konfiguration des Anions dargestellt. Wie auch bei den  $\text{I}_7^-$ -Anionen zu beobachten ist, sind die Winkel der Schenkel der  $\text{I}_3\text{Br}_4^-$ -Anionen weitgehend linear, während die Winkel über das Kopfatom einen weiten Bereich von  $87,1(3)$  bis  $134,22(5)^\circ$  umfassen (Tabelle 2.1.7). Analog zu den Heptaiodidanionen liegen die  $\text{I}_3\text{Br}_4^-$ -Anionen nicht isoliert in den Kristallstrukturen vor. Stattdessen lassen sich in  $(\text{PPh}_4)(\text{I}_3\text{Br}_4)$  Dimere beobachten, während in  $(\text{H}_3\text{tptz})(\text{I}_3\text{Br}_4)(\text{IBr}_2)_2$  die  $\text{I}_3\text{Br}_4^-$ -Anionen mit den ebenfalls in der Kristallstruktur vorzufindenden  $\text{IBr}_2^-$ -Anionen über Abstände von  $354,8(2)$  pm verknüpfen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das erste Heptainterhalogenidanion im System Iod/Chlor dargestellt werden (Abbildung 2.1.5 oben). Es handelt sich dabei um ein Z-förmiges  $\text{X}_7^-$ -Anion ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ), das der Grenzform  $[\text{X}_3^- \cdot 2\text{I}_2]$  entspricht (Tabelle 2.1.8). Entsprechend der Heptaiodidanionen in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_7)_2$  (Abbildung 2.1.5 unten) sind die Interhalogenidanionen zu strickleiterartigen Bändern verknüpft. Allerdings kommt es hier, wahrscheinlich durch die geringere Größe der  $\text{X}_3^-$ -Einheit im Vergleich zur Triiodideinheit nicht zur vollständigen Ausbildung einer Bandstruktur, sondern eher zur Ausbildung von Dimeren, die über weite Abstände miteinander verbrücken. Innerhalb der Dimere bleibt das Strukturmotiv des zehngliedrigen Ringes, analog zu  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_7)_2$ , erhalten.

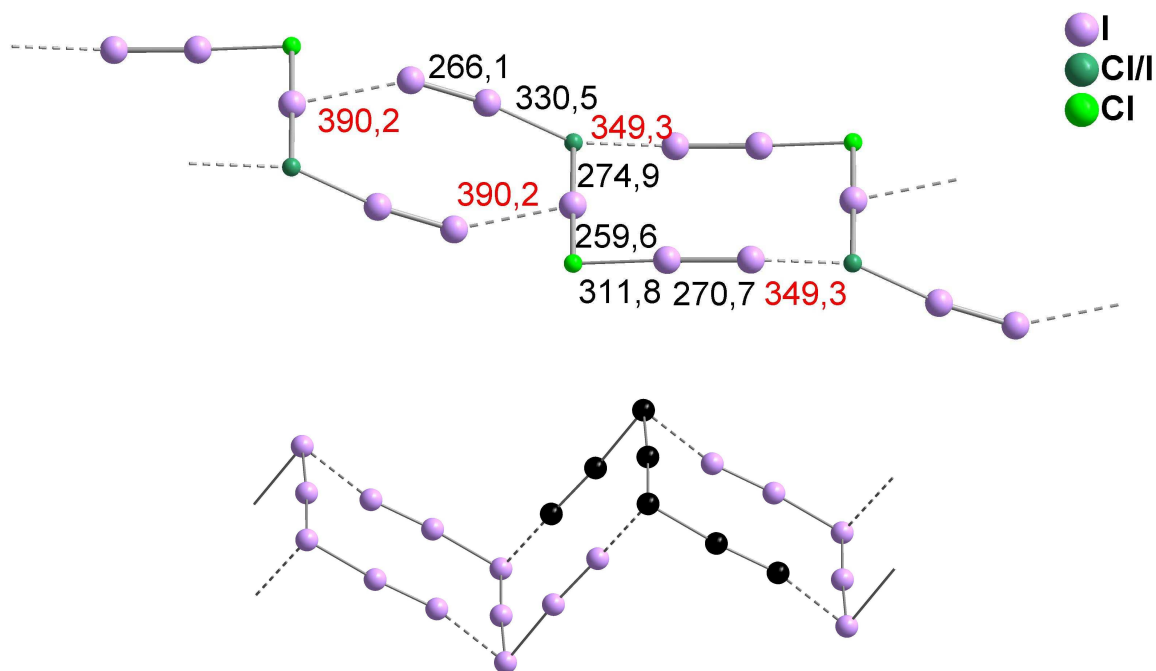


Abbildung 2.1.5: Verknüpfungsmuster der Anionen in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$  (oben) (Abstände in pm); treppenartige Bandstruktur der Heptaiodidanionen (ein Z-förmiges  $\text{I}_7^-$ -Ion ist schwarz dargestellt) in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_7)_2$  (unten).

### Oktahalogenidanionen

Oktaiodidanionen setzen sich in der Regel aus Triiodidionen zusammen, die über Iodmoleküle verbrückt sind und nehmen folglich die allgemeine Form  $[\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2]$  an, die meist verzerrt Z-förmige Strukturen aufweisen. Im Gegensatz zu Pentaiodid- oder Heptaiodidanionen liegen in den Kristallstrukturen vielfach isolierte und zentrosymmetrische  $\text{I}_8^{2-}$ -Anionen vor (Abbildung 2.1.6).

Die Z-förmigen Oktaiodidanionen können planar aufgebaut sein, oder die  $\text{I}_3^-$ -Baugruppen liegen gegeneinander verdreht vor. Diese Verdrehung im Raum kann vollständig bis zu einer U-förmigen Anordnung reichen. Diese Form wurde aber bislang nur in  $\text{I}_{16}^{4-}$ -Anionen, z.B. in  $(\text{Theobromin})_2\text{H}_2\text{I}_8$  vorgefunden [36]. Eine weitere Verzerrung der Z-förmigen Gestalt wird als S-Form beschrieben und entspricht einer Streckung der Z-Form, indem der Winkel  $\varphi(\text{I}_2\text{-I}_3\text{-I}_4)$  stark aufgeweitet wird. Ein derartiges Motiv findet sich beispielsweise in  $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{CH}_3]_2\text{I}_8$  [37].

In den neuen Oktaiodiden sind alle  $\text{I}_8^{2-}$ -Anionen den Erwartungen entsprechend zentrosymmetrisch und Z-förmig aufgebaut. In  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$  liegen die  $\text{I}_8^{2-}$ -Anionen in separierten Schichten und annähernd isoliert vor, während sie in

[Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(DB18K6)(Thf)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(I<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(I<sub>8</sub>)(I<sub>12</sub>) vernetzende Kontakte zu den Pentaiodidanionen aufweisen. Das Oktaiodidanion in [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sub>8</sub> hingegen weicht relativ weit von der vielfach beobachteten Z-förmigen Gestalt ab und ist eher als verzerrt U-förmig zu beschreiben. *Robertson et al.* stellten bereits eine Übersicht einiger bekannter Oktaiodidanionen vor und verglichen sie mit dem ersten Oktabromidanion [7]. In Ergänzung ist in Tabelle 2.1.9 eine Zusammenstellung zentrosymmetrischer, weitgehend isolierter Oktainterhalogenidanionen mit Z-förmiger Gestalt mit ihren intramolekularen Abständen und Winkeln aufgeführt, die auch die hier dargestellten Ergebnisse berücksichtigt.

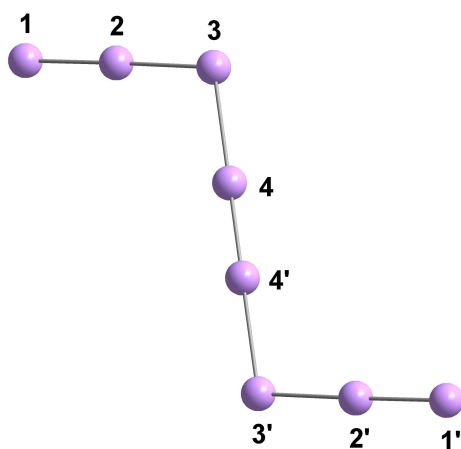


Abbildung 2.1.6: Schema eines zentrosymmetrischen Z-förmigen Oktahalogenidanions.

Auffallend ist, dass gerade der Winkel  $\varphi(2-3-4)$  eine hohe Variabilität aufweist. Die I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Baugruppe der Oktaiodidanionen ist, bis auf in [ICH<sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N-H]<sub>4</sub>(I<sub>8</sub>)(I<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [38], immer asymmetrisch sowie linear aufgebaut, wobei der kürzere Abstand zwischen den Atomen 1 und 2 liegt. Die Abstände zwischen den Triiodidionen und den gedehnten Iodmolekülen ( $d(3-4)$ ) liegen um 335,7(2)- 355,3(5) pm (Tabelle 2.1.9) und sind etwas länger als die I<sub>2</sub>⋯I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Abstände in Z-förmigen Heptaoididanionen (317,3(2) – 342,4(1) pm; vergl. Tabelle 2.1.3).

Die neuen Oktainterhalogenide [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>3,77</sub>Cl<sub>4,23</sub>, [NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>4,24</sub>Br<sub>3,76</sub> und [NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>6,67</sub>Br<sub>1,33</sub> sind, wie auch die neuen Oktaiodide, zentrosymmetrisch und weisen eine Z-förmige Anordnung auf. Alle Anionen sind annähernd planar und weisen keine diskreten intermolekularen Wechselwirkungen auf. Auffallend ist die gebrochene Stöchiometrie, die auf eine hohe Variabilität innerhalb der Kristallstruktur und ausgeprägte Packungseffekte hinweist. Prinzipiell folgen die Interhalogenidanionen in ihrem Aufbau den entsprechenden Polyhalogeniden I<sub>8</sub><sup>2-</sup> und Br<sub>8</sub><sup>2-</sup>.

Tabelle 2.1.9: Zusammenstellung von Abständen (/ pm) und Winkeln (/ °) in zentrosymmetrischen Oktainterhalogenidanionen der Z-Form.

Verbindung	$\varphi(2-3-4)$	d(1-2)	d(2-3)	d(3-4)	d(4-4')	$\varphi(1-2-3)$	$\varphi(3-4-4')$
Cs <sub>2</sub> I <sub>8</sub> [39]	80(1)	284(2)	300(2)	342(2)	283(3)	176(1)	175(1)
(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> (I <sub>8</sub> ) <sub>0,5</sub> [40]	82,7(1)	283,1(6)	300,5(6)	355,3(5)	279,3(6)	177,1(2)	175,3(2)
[Cu(phen) <sub>2</sub> I] <sub>2</sub> I <sub>8</sub> [41]	95,7	285,2	293,6	339,8	272,3	175,9	175,7
[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>8</sub> [42]	98,0(3)	289(1)	302(1)	345(1)	278(2)	177,8(4)	178,4(3)
(BEDT-TTF) <sub>4</sub> Hg <sub>2</sub> I <sub>6</sub> (I <sub>8</sub> ) [43]	119,3(1)	282,1(3)	297,9(3)	342,0(3)	273,7	178,3(1)	175,4
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>8</sub> [37]	131,9	283,0	303,8	338,6	277,3	173,7	168,1
[ICH <sub>2</sub> C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N-H] <sub>4</sub> (I <sub>8</sub> )(I <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> [38]	98,3(1)	296,9(1)	287,2(1)	340,7(1)	277,0(2)	175,1(1)	172,6(1)
[Rb(Crypt-2,2,2)] <sub>4</sub> (I <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (I <sub>8</sub> ) [44]	130,6(1)	282,7(1)	301,6(1)	337,8(1)	279,4(1)	175,3(1)	175,1(1)
[(Crypt-2,2,2)H <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>8</sub> [45]	83,04(4)	282,9(2)	310,4(2)	335,7(2)	278,1(2)	179,41(6)	178,49(4)
[Me <sub>3</sub> PN(H)PMe <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> I <sub>28</sub> [46]	87,42(4)	287,6(2)	302,2(2)	341,0(2)	279,1(3)	175,75(5)	176,22(7)
(MePh <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> I <sub>8</sub> [47]	98,91(2)	283,51(9)	301,0(1)	339,39(8)	277,1(1)	173,96(2)	178,22(3)
[Ba(DB18K6) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>8</sub>	99,54(3)	288,0(2)	299,0(2)	337,8(1)	277,5(1)	178,04(3)	175,56(3)
[Lu(DB18K6)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (Thf) <sub>6</sub> ] <sub>4</sub> (I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (I <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> (I <sub>8</sub> )(I <sub>12</sub> )	85,36(8)	284,4(3)	300,3(3)	343,2(3)	273,6(3)	177,5(1)	171,5(1)
[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (B15K5) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>5</sub> (I <sub>8</sub> ) <sub>1/2</sub>	113,09(4)	284,3(2)	301,9(1)	338,8(1)	277,3(2)	178,69(4)	179,52(4)
Min/Max	80(1)/ 131,9	282,1(3)/ 296,9(1)	287,2(1)/ 310,4(2)	335,7(2)/ 355,3(5)	272,3/ 283(3)	173,7/ 179,41(6)	168,1/ 179,52(4)
2QBr <sub>8</sub> [7]	106,8(1)	243,2(1)	266,3(1)	317,2(1)	235,4(3)	178,9(1)	178,2(1)
[NH <sub>4</sub> (B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>2,12</sub> Br <sub>1,88</sub> (RT)	104,70(5)	265,6(1)	276,7(2)	315,3(2)	275,6(1)	178,08(4)	175,26(5)
[NH <sub>4</sub> (B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>0,67</sub> Br <sub>3,33</sub>	101,80(4)	279,3(1)	288,2(2)	322,1(2)	275,9(2)	178,07(3)	175,15(4)
[Sr(B15K5) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I <sub>3,77</sub> Cl <sub>4,23</sub>	90,87(9)	253,2(3)	257,0(3)	328,1(5)	268,4(2)	178,9(1)	175,0(1)

## Dodecaiodidanionen

Isoliert vorliegende Dodecaiodidanionen weisen meist die Form  $[2I_5^- \cdot I_2]$  auf. Die Verknüpfung der Pentaiodidbausteine mit den Iodmolekülen kann über die Kopf-, aber auch über die Fußatome der  $I_5^-$ -Einheiten erfolgen. Man gelangt so zu Strukturmotiven, wie sie beispielsweise in den Verbindungen  $[K(DB18K6)]I_{12}$  [48] (Abbildung 2.1.7 A) und  $[K(\text{Crypt-2,2,2})]_2I_{12}$  [49] (Abbildung 2.1.7 B) vorgefunden werden. Eine planare Variante der verdrehten Sägebock-Form aus  $[K(\text{Crypt-2,2,2})]_2I_{12}$  findet sich in  $[Cu(\text{dafone})_3]I_{12}$  [50] (Abbildung 2.1.7 D). Letztere kann auch in einer äquivalenten Beschreibung als gestreckte Oktaiodid-Einheit aufgefasst werden, die durch zwei Iodmoleküle ergänzt wird. Eine Übergangsform zwischen den beiden letztgenannten Strukturmotiven bildet das Dodecaiodidanion in  $[Ag([18]\text{aneS}_6)]I_{12}$  [21]. Allerdings ist dieses besser als das Addukt gemäß  $[2I^- \cdot 5I_2]$  zu beschreiben, welches wahrscheinlich auf kurze Kontakte zu den Schwefelatomen des Makrozyklus zurückzuführen ist.

Das im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Dodecaiodidanion, das im Verbund mit Tri-, Penta-, und Oktaiodidanionen in der Kristallstruktur von  $[Lu(H_2O)_3(DB18K6)(\text{Thf})_6]_4(I_3)_2(I_5)_6(I_8)(I_{12})$  vorkommt, weist ebenfalls die Form  $[2I_5^- \cdot I_2]$  auf. Die Pentaiodidanionen sind über ihre Fußatome mit dem Iodmolekül verknüpft und weisen eine ähnliche Struktur auf, wie sie bereits in  $[K(DB18K6)]I_{12}$  [48] beobachtet wurde.

Neben den isoliert vorliegenden  $I_{12}^{2-}$ -Anionen existieren auch vernetzte Formen. Von  $[Fe(\text{phen})_3]I_{12}$  existieren drei polymorphe Verbindungen [51], die mit A, B und C gekennzeichnet wurden. In der Modifikation B dimerisieren zwei Dodecaiodidanionen über Abstände von 371 pm. Die dabei ausgebildeten  $I_{24}^{4-}$ -Ringe liegen weitgehend isoliert in der Kristallstruktur vor (Abbildung 2.1.7 C). In  $[(CH_3)_2(C_6H_5)_2N]_2I_{12}$  [52] sind die Sägebockförmigen Anionen zu einer Bandstruktur verknüpft (Abbildung 2.1.8).

Es existieren auch Strukturen, die in Anlehnung an Pentaiodidnetzwerke nicht mehr die Struktur motive der isolierten Anionen erkennen lassen, sondern nur aufgrund der Ladung, die auf die vorhandenen Iodatome entfällt, der Strukturklasse der Dodecaiodidanionen zugeordnet werden können. In  $[Ni_2(L)_2]I_{24} \cdot 4\text{MeCN}$  [53] (Abbildung 2.1.9 links) lässt sich eine anionische Kettenstruktur beobachten. Von einer gewellten Kette, die abwechselnd aus Triiodidionen und Iodmolekülen besteht, gehen nach außen annähernd U-förmige Heptaiodidanionen ab, die mit den Triiodidionen zehngliedrige Ringe bilden. In  $Fe(\text{phen})_3I_{12}$  der Modifikation A ist eine anionische Schichtstruktur verwirklicht, deren Ausschnitt in Abbildung 2.1.9 (rechts) dargestellt ist.

Dodecaiodidanionen finden sich, wie auch die Anionen der einfach negativ geladenen Reihe  $I_{2n+1}^-$ , in höheren Polyiodidanionen als Sturkurbestandteile wieder. So ist beispielsweise das  $I_{22}^{4-}$ -Anion in  $(MePh_3P)_4I_{22}$  [54] aus einem zentralen Dodecaiodidion und zwei schwach daran gebundenen Pentaiodidanionen zusammengesetzt.

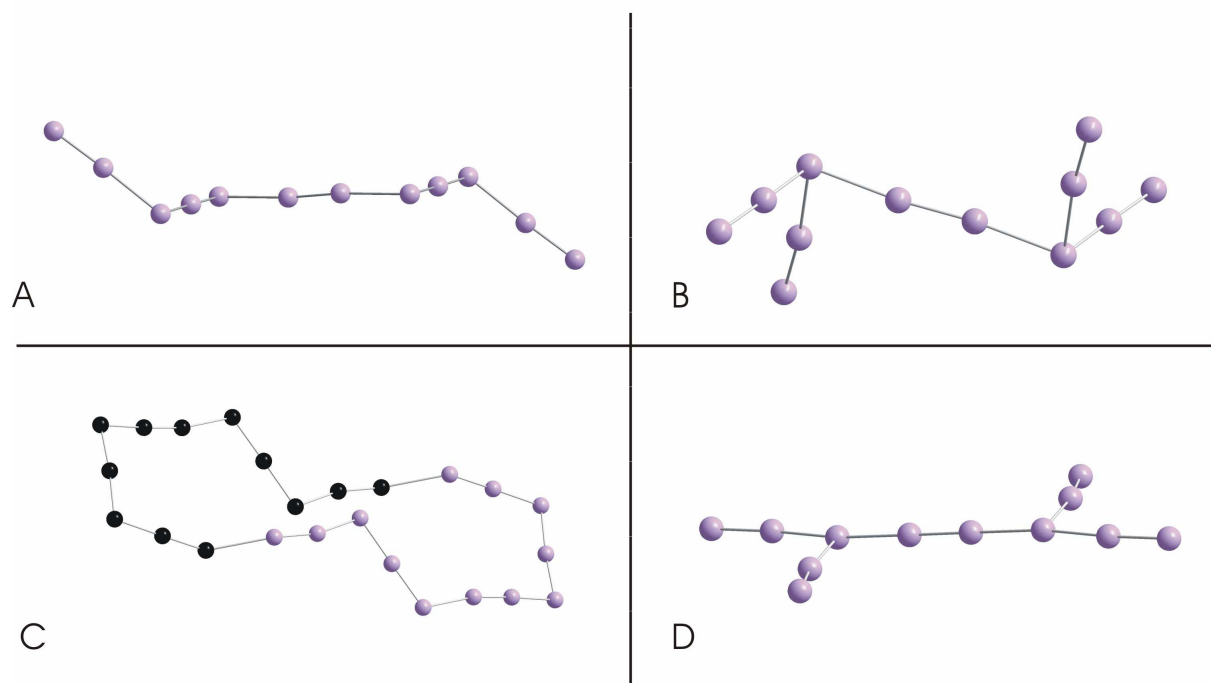


Abbildung 2.1.7: Verschiedene Struktur motive von Dodecaiodidanionen in den Verbindungen  $[K(DB18K6)]I_{12}$  [48] (A),  $[K(Crypt-2,2,2)]_2I_{12}$  [49] (B),  $Fe(phen)_3I_{12}$  Modifikation B [51] (C) und  $[Cu(dafone)_3]I_{12}$  [50] (D) (In C ist die  $I_{12}^{2-}$ -Baugruppe schwarz hervorgehoben).

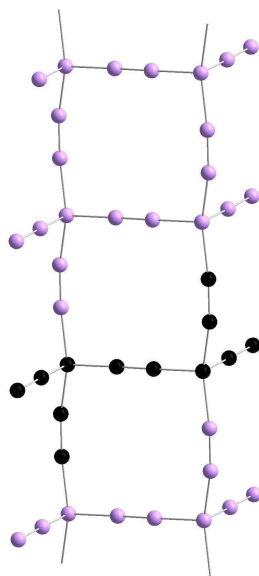


Abbildung 2.1.8: Dodecaiodid-Bänder in  $[(CH_3)_2(C_6H_5)_2N]_2I_{12}$  [52] (schwarz hervorgehoben ist die  $I_{12}^{2-}$ -Baugruppe).



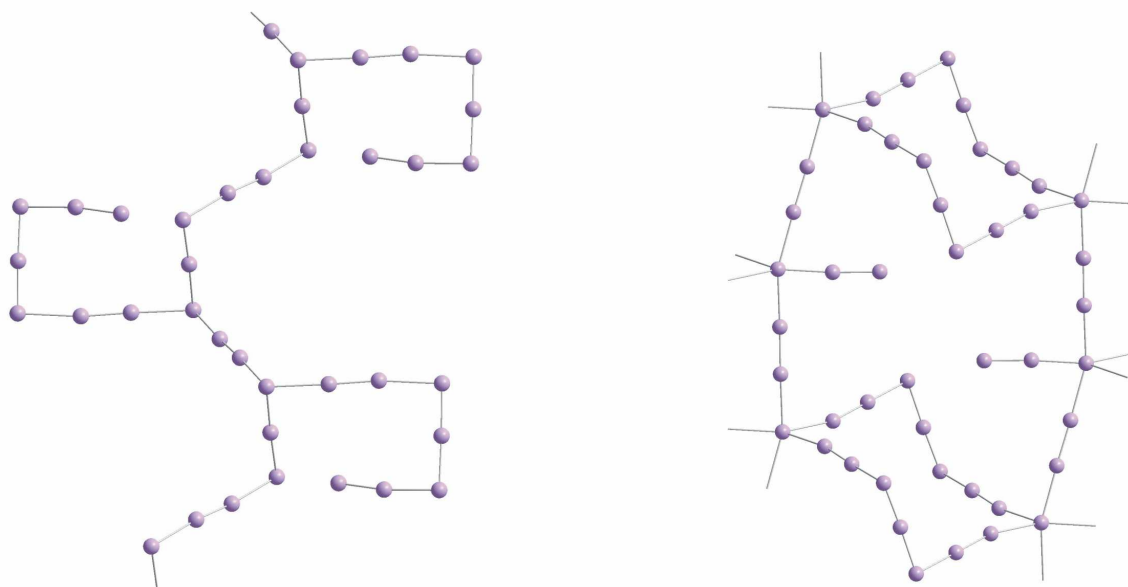


Abbildung 2.1.9: Anionische Struktur motive in  $[\text{Ni}_2(\text{L})_2]\text{I}_{24} \cdot 4\text{MeCN}$  [53] (links) und  $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{I}_{12}$  Modifikation A [51] (rechts)  
 (L = bis[6,6'-(N-2''-pyridylmethylidenehydrazino)][2,2'-bipyridine]).

### Weitere Verbindungen

Bei der Synthese der Polyhalogenide konnten mit den Verbindungen  $\text{DB24K8} \cdot \text{I}_2$  und  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  Strukturen erhalten werden, die keine Polyhalogenidanionen enthalten. Der Co-Kristall  $\text{DB24K8} \cdot \text{I}_2$  enthält Iodmoleküle mit einem interatomaren Abstand von 268,39(7) pm, der noch unterhalb des Abstandes im festen Iod bei 110 K liegt. In  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  hingegen liegen über Iodmoleküle verbrückte  $\text{Pd}_2\text{I}_6^{2-}$ -Einheiten vor. Folglich handelt es sich auch hier um kein Polyiodidanion, obwohl das Strukturmotiv eines  $\text{I}_4^{2-}$ -Anions prinzipiell als lineare Verknüpfung der Iodidanionen benachbarter  $\text{Pd}_2\text{I}_6^{2-}$ -Einheiten über ein Iodmolekül interpretiert werden könnte.

## 2.2 Kationen

In den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sind abhängig von der Größe des Kations und des Kronenetherhohlraumes typische Komplexstrukturen zu beobachten. So ergeben die Alkali-, Erdalkali-, sowie  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und Ammoniumkationen mit dem Benzo-15-Krone-5-Makrozyklus die erwarteten Sandwich-Komplexe (Abbildung 2.2.1).

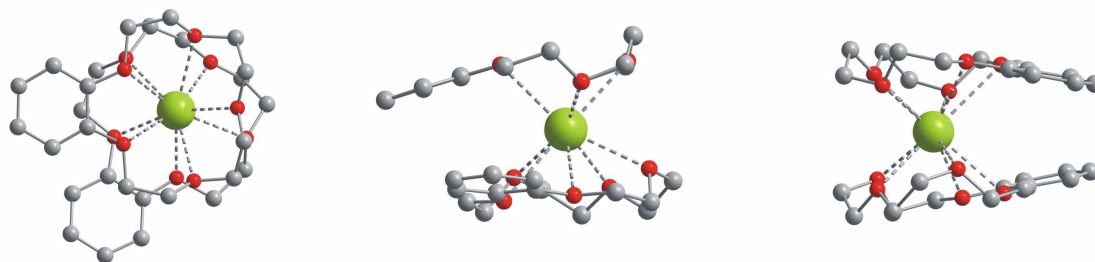


Abbildung 2.2.1: Verschiedene Ansichten eines typischen  $[\text{M}(\text{B15K5})_2]^+$ -Sandwich-Komplexes (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Zwischen den aromatischen Ringen der Benzo-15-Krone-5-Moleküle kommt es nicht zur Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Stattdessen liegen sie verdreht gegeneinander vor (Abbildung 2.2.1 links) und sind leicht zum Kation hin geneigt (Abbildung 2.2.1 rechts). Von der Seite betrachtet weisen die Liganden vielfach eine Art löffelförmige Gestalt auf (Abbildung 2.2.1 mitte).

Im Gegensatz zu den übrigen Erdalkalikationen verhält sich das  $\text{Mg}^{2+}$ -Kation bei der Umsetzung mit Kronenetherliganden eher wie ein Übergangsmetall. Für dieses Verhalten scheint hauptsächlich der Radius des Kations verantwortlich zu sein, der im Bereich des Fe(II)-Kations liegt. So entstehen bei Umsetzung des Magnesiumkations mit Benzo-15-Krone-5 nicht die erwarteten 1:2-Komplexe, sondern die Verbindung  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$ , die isotyp zu den entsprechenden Eisen(II)- und Kupfer(II)-Verbindungen ist [55]. Auch bei der Umsetzung mit Dibenzo-24-Krone-8 lässt sich kein  $[\text{M}(\text{DB24K8})]^{2+}$ -Komplex isolieren. Stattdessen findet sich in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$  ein Hexaaqua-Komplex, der radartig von zwei Kronenethermolekülen umgeben ist. Folglich wird ein ähnliches Motiv, wie es auch in  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(12\text{K4})_6](\text{I}_3)_2$  [55] zu beobachten ist, ausgebildet. Allerdings umgeben dort, aufgrund ihrer geringeren Größe, sechs 12-Krone-4-Makrozyklen den Aquakomplex und es kommt zu einer sphärischen Ummantelung.

Mit Hilfe des Benzo-15-Krone-5-Liganden gelang es hier nicht Verbindungen zu erhalten, die das  $Y^{3+}$ -Kation komplexiert im Zentrum des Kronenetherhohlraumes enthielten. Stattdessen konnten  $H_5O_2^+$ -Kationen isoliert werden. Dabei wurden zum Einen 1:2-Komplexe des Kations mit dem Kronenether ausgebildet, wie es in  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2](ICl_2)(I_2B15K5)_2$  und  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]Cl(I_2)_4$  der Fall ist (Abbildung 2.2.2). Zum Anderen liegen in  $[H_5O_2(B15K5)]I_7$  Ketten der Form  $\infty \{ [H_5O_2(B15K5)]^+ \}$  vor. In beiden Fällen sind die Hydroniumkationen über Wasserstoffbrückenbindungen an den Makrozyklus gebunden. Dass Kronenethermakrozyklen nicht nur selektiv für bestimmte Metallkationen, sondern auch für bestimmte Oxoniumionen  $[H(H_2O)_n]^+$  mit  $n \in \mathbb{N}$  sind, ist bereits bekannt [56]. So passt beispielsweise das  $H_5O_2^+$ -Kation unter Ausbildung von vier Wasserstoffbrückenbindungen in den Hohlraum des Dibenzo-24-Krone-8-Moleküls. Es ist daher nicht verwunderlich, dass beim Arbeiten in nicht wasserfreiem Milieu und beim Fehlen geeigneter Metallionen  $[H_5O_2(DB24K8)]^+$ -Kationen gebildet werden, wie es in  $[H_5O_2(I_4DB24K8)]_2(I_{1,74}Cl_{1,26})_2(I_2)_4$  und  $[H_5O_2(DB24K8)]_2[Pd_2I_6(I_2)]$  der Fall ist.

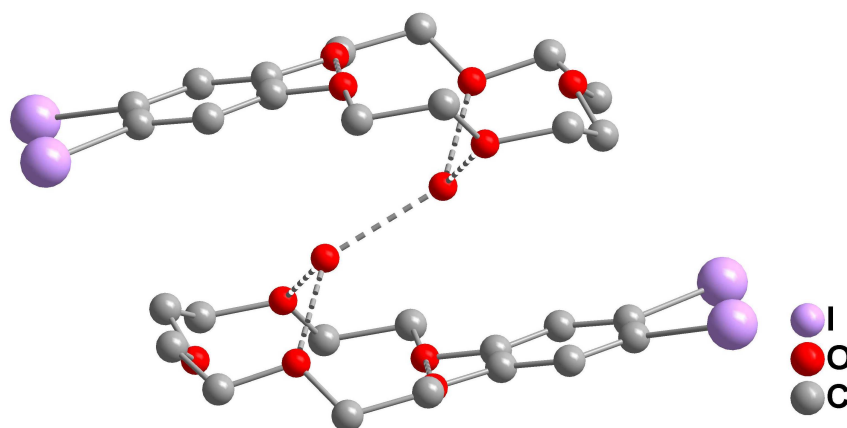


Abbildung 2.2.2:  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]^+$ -Kationen in  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]Cl(I_2)_4$  (ohne Darstellung von Wasserstoffatomen).

Weiterhin beobachtet man bei geeigneten Reaktionsbedingungen die Substitution von aromatischen Wasserstoffatomen durch Iodatome. Im Falle von  $[H_5O_2(I_2B15K5)](ICl_2)(I_2B15K5)_2$  und  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]Cl(I_2)_4$ , die aus demselben Ansatz in kristalliner Form erhalten werden konnten, gelang dies durch Umsetzung von  $YI_3$  (0,1 mmol), Benzo-15-Krone-5 (0,2 mmol) und Iod (0,3 mmol) in Methanol unter Zugabe von wenigen Tropfen HI. Im Falle von  $[H_5O_2(I_4DB24K8)]_2(I_{1,74}Cl_{1,26})_2(I_2)_4$  wurden lediglich Dibenzo-24-Krone-8 (0,05 mmol) mit einem Überschuss an Iodmonochlorid in Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Substitution erfolgte in allen Fällen selektiv, jedoch im Falle

von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$  nicht vollständig, an den benachbarten, dem Hohlraum abgewandten, äußeren Kohlenstoffatomen der aromatischen Ringe (Abbildung 2.2.2).

Im Gegensatz zu Komplexen der Alkali- und Erdalkalimetallkationen mit Benzo-15-Krone-5-Liganden treten bei Verwendung von Dibenzo-18-Krone-6-Makrozyklen kaum Sandwich-Komplexe auf. Stattdessen dominieren 1:1-Verbindungen, die je nach Größe des Kations out-of-cavity oder in-cavity-Komplexe bilden (Abbildung 2.2.3). Erdalkalikationen mit Dibenzo-18-Krone-6-Liganden stellen dabei ein sehr wenig untersuchtes Gebiet dar. Lediglich zwei Verbindungen sind in der CSD-Datenbank (Cambridge Structural Database) aufgeführt. Es handelt sich dabei um  $[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_7)(\text{DB18K6})(\text{Py})][\text{C}_9\text{H}_7] \cdot 0,5(\text{DB18K6}) \cdot 0,65(\text{Py})$  [57] und  $[\text{Ba}(\text{C}_{13}\text{H}_9)(\text{DB18K6})(\text{Py})][\text{C}_{13}\text{H}_9] \cdot 2(\text{Py})$  [58], die jeweils 1:1-Komplexe des Bariumkations mit dem Kronenether enthalten. In diesem Sinne stellt  $[\text{Ba}(\text{DB18K6})_2]\text{I}_8$ , das ein  $[\text{Ba}(\text{DB18K6})_2]^{2+}$ -Kation enthält, eher eine Ausnahme unter den Dibenzo-18-Krone-6-Komplexen der Alkali-, Erdalkali- und Seltenerd-Kationen dar.

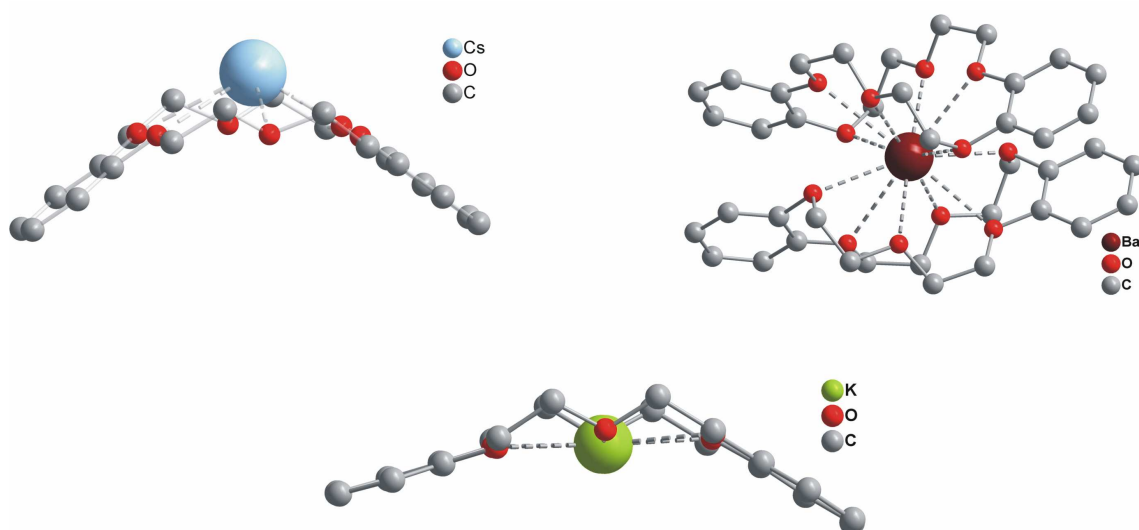


Abbildung 2.2.3: Out-of-cavity (oben links), in-cavity- (unten) und Sandwich-Komplexe (oben rechts) mit Dibenzo-18-Krone-6-Kationen.

Komplexe der Alkali-Kationen mit Dibenzo-24-Krone-8-Liganden sind vielfältig. Aufgrund der Größe des Hohlraumes des Liganden besteht die Möglichkeit der Komplexierung zweier Kationen, wie in  $[\text{K}_2(\text{DB24K8})(\text{NCS})_2]$  [59]. In der Regel ummantelt der Ligand jedoch das Kation, wie in Abbildung 2.2.4 dargestellt. Dies ist der Fall in den neuen Verbindungen  $[\text{Na}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$  und  $[\text{K}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$ , die überraschenderweise trotz markanter Ähnlichkeiten nicht isotyp sind. Geht man in der Reihe der Alkalikationen weiter zum Rubidium, so wird ein

völlig anderes Strukturmotiv gefunden. In der bislang einzig bekannten kristallinen Rubidium-Verbindung  $[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_3$  weist der Ligand eine Z-förmige Gestalt auf (Abbildung 8.3.2.2). Durch zusätzliche Koordination von Wassermolekülen an das Rubidiumion oberhalb und unterhalb des Liganden werden kationische Ketten der Form  ${}^1_\infty\{[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  ausgebildet. In der bekannten Cäsium-Verbindung  $[\text{Cs}(\text{DB24K8})][\text{CuBr}_2]$  [60] ist das Zentralion wie auch in  $[\text{Na}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$  und  $[\text{K}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$  von dem Liganden ummantelt. Allerdings ist der Kronenethermakrozyklus weit weniger verzerrt, was durch den größeren Durchmesser des Kations oder einen weiteren kurzen Kontakt zum  $\text{CuBr}_2^-$ -Anion begründet sein könnte.

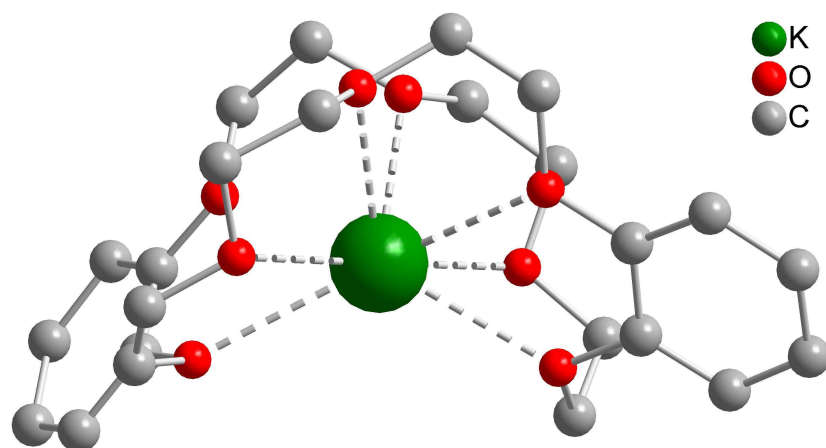


Abbildung 2.2.4: Koordinationsfigur für  $[\text{M}(\text{DB24K8})]^+$ -Kationen (hier in  $[\text{K}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$ , ohne Darstellung von Wasserstoffatomen).

Seltenerd-Kronenether-Kationen finden sich im Bereich der Polyhalogenidchemie eher selten. So sind bislang nur die Verbindungen  $[\text{La}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{DB18K6})_2]\text{I}(\text{I}_3)$  [61] und  $[\text{Pr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{21}$  [62] bekannt. Während in  $[\text{Pr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{21}$  der auch für Alkali- und Erdalkalikationen typische Sandwichkomplex vorgefunden wird, ist in  $[\text{La}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{DB18K6})_2]\text{I}(\text{I}_3)$  ein über Hydroxidationen verbrückter dimerer Komplex der Form  $[\text{La}_2\text{I}_2(\text{OH})_2(\text{DB18K6})_2]^{2+}$  realisiert.

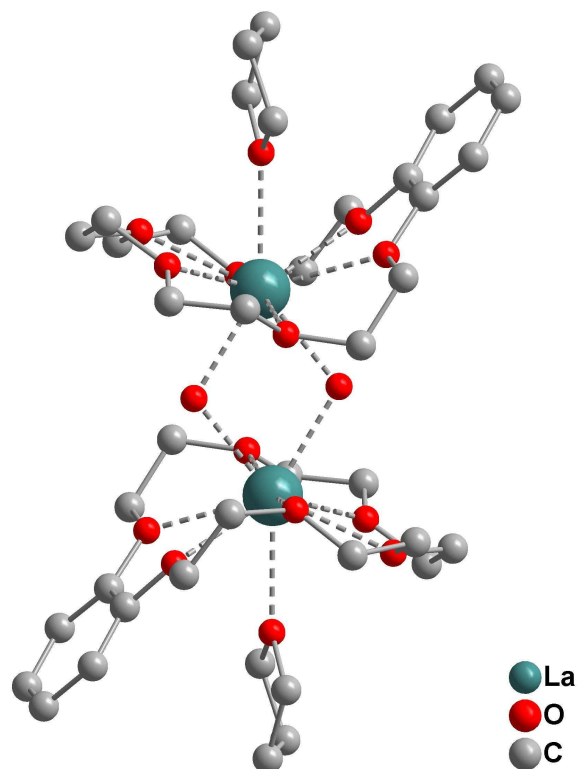


Abbildung 2.2.5:  $[\text{La}_2(\text{B18K6})_2(\text{OH})_2(\text{Thf})_2]^{2+}$ -Dimer in  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$  (ohne Darstellung von Wasserstoffatomen).

Derartige Dimere finden sich auch in den neuen Kristallstrukturen von  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$  (Abbildung 2.2.5),  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$  und  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I}_2)(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ . Die Seltenerd-kationen weisen jeweils eine Koordinationszahl von neun auf, die typisch für Komplexe der dreiwertigen Seltenerd-kationen mit 18-gliedrigen Ringen zu sein scheint, wie auch die komplexen Kationen in  $[\text{LaI}_2(\text{B18K6})(\text{Thf})]\text{I}_3$ ,  $[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$ ,  $[\text{LaI}(\text{DB18K6})(\text{Dme})](\text{I}_5)_2$  und  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  verdeutlichen. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen enthalten monomere Kationen, wobei die jeweiligen dreiwertigen Seltenerd-kationen mit den Kronenetherliganden in-cavity-Komplexe bilden. Zusätzlich koordinieren Iodidanionen oder Lösungsmittelmoleküle an das Zentralion, so dass einfach, zweifach bzw. dreifach geladene kationische Komplexe entstehen.

Obwohl unter inerten Bedingungen mit getrockneten Lösungsmitteln gearbeitet worden ist, sind nur zwei der sieben neuen Seltenerdverbindungen wasserfrei. Für die übrigen scheinen bereits Spuren von Wasser einhergehend mit der hohen Oxophilie der Seltenerd-kationen die Ausbildung der genannten Komplexe zu begünstigen.

Zur Darstellung von Seltenerd-Kronenether-Komplexen mit Polyiodidanionen sind bislang folgende Syntheserouten verwendet worden:

1. ausgehend von den Elementen  
 $\text{Ln} + n\text{I}_2 (\text{Überschuss}) + \text{Kronenether} \rightarrow$
2. ausgehend von  $\text{LnI}_3$ -Lösungsmitteladdukten (hier Tetrahydrofuran)  
 $\text{LnI}_3 \cdot \text{Thf}_x + n\text{I}_2 + \text{Kronenether} \rightarrow$
3. ausgehend von wasserfreien Seltenerdtrihalogeniden  
 $\text{LnI}_3 + n\text{I}_2 + \text{Kronenether} \rightarrow$

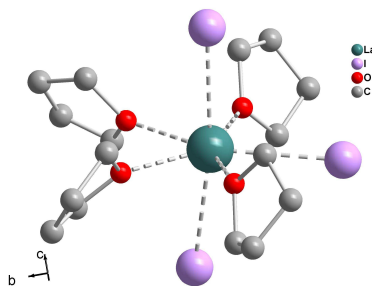


Abbildung 2.2.6:  $\text{LaI}_3(\text{Thf})_4$  als Edukt für die Synthese von Seltenerd-Kronenether-Kationen.

Die beiden letzteren Syntheserouten sind leichter zu kontrollieren. Allerdings setzen sie die aufwändigere Synthese und die Aufreinigung der Edukte voraus. Produkte dieser Reaktionen sind an dieser Stelle nicht aufgeführt, da sie aufgrund der eingesetzten Iodmengen und der gewählten Lösungsmittel sowie der allgemeinen Reaktionsbedingungen variieren können.

Im Bereich der Polyhalogenidchemie bieten Seltenerd-Kronenetherkationen gegenüber Alkali- und Erdalkalitionen den Vorteil, dass sie eine weitaus größere Variabilität aufweisen. So kann bei gleichem Kation und Kronenethermolekül die Gestalt und Ladung des Kations gleichzeitig verändert werden, wie die Verbindungen  $[\text{LaI}_2(\text{B18K6})(\text{Thf})]\text{I}_3$  und  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$  zeigen, und die Konsequenzen für den anionischen Teil der Struktur untersucht werden.

### 3. Chemische Arbeitsmethoden

#### 3.1 Isothermes Verdampfen im Becherglas

Die Edukte wurden in einem Becherglas im jeweiligen Lösungsmittel gelöst. Als Edukte wurden in der Regel die Metallhalogenide, Iod oder ein Interhalogenid (ICl, IBr) sowie ein Kronenetherligand verwendet. Das Becherglas wurden mit PARAFILM<sup>®</sup> abgedeckt und dieser mit einigen Nadelstichen perforiert. Zum Teil bereits nach einigen Tagen, zum Teil aber auch erst nach mehreren Wochen konnten Einkristalle erhalten werden, die sich für die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse eigneten.

Probleme bei dieser Synthesemethode liegen in der mangelnden Kontrolle der Bedingungen. Beispielsweise sorgen schwankende Temperaturen, Wasser in den Lösungsmitteln, sowie der Zerfall der Interhalogene in die jeweiligen Halogene für Produktgemische, deren Bestandteile kaum zu trennen sind und folglich weitere Analysemethoden schwer durchführbar sind.

#### 3.2 Schlenk-Technik

Die Seltenerdverbindungen mit Benzo-18-Krone-6 und Dibenzo-18-Krone-6 wurden unter inerten Bedingungen synthetisiert. Dabei wurden die Kronenetherliganden unter Vakuum bis zur Schmelze erhitzt, wieder abgekühlt und ca. eine Stunde unter Vakuum gehalten. Entweder wurden die Seltenerdmetalle (als Pulver oder Späne) direkt mit Iod umgesetzt, oder als alternative Syntheseroute die Seltenerd-Tetrahydrofuran-Verbindungen als Edukte verwendet. Der getrocknete Kronenether, sowie die Seltenerdquelle wurden in zuvor getrockneten Lösungsmitteln gelöst und anschließend im Kühlschrank bei ca. 4°C gelagert. Trat keine Kristallisation ein, wurde die Lösung unter Vakuum weiter eingeeengt oder mit Hexan überschichtet. Bei den häufig auftretenden Niederschlägen wurde die Lösung mit Hilfe von Filtrierkanülen abfiltriert und der Rückstand erneut aufgelöst.



## 4. Untersuchungsmethoden

### 4.1 Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie

Für diese Arbeit wurden für die Messungen der Intensitätsdatensätze drei unterschiedliche Diffraktometer verwendet.

Bei dem einkreisigen Image Plate Diffraction-System (IPDS I) der Firma Stoe & Cie wird der Messkristall um die  $\varphi$ -Achse schrittweise mit ausgewählten  $\varphi$ -Inkrementen mit einem Schrittmotor gedreht, wobei der Kristall in jeder Winkelposition eine einstellbare Belichtungszeit lang mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung senkrecht zur  $\varphi$ -Achse bestrahlt wird. Je nach Kristallmetrik wird in einem  $\varphi$ -Winkelbereich von  $0^\circ$  bis  $250^\circ$  gemessen.

Das zweikreisige Image Plate Diffraction-System (IPDS II) der Firma Stoe & Cie ermöglicht Messungen in einem  $\omega$ -Bereich von  $0^\circ$  -  $180^\circ$  und einem  $\varphi$ -Bereich von  $0^\circ$  -  $360^\circ$ . Mit Hilfe eines Schrittmotors wird der zu messende Kristall jeweils bei  $\varphi = 0^\circ$  und  $\varphi = 90^\circ$  schrittweise um ausgewählte  $\omega$ -Inkmente gedreht. In jeder Winkelposition wird der Kristall mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung senkrecht zur  $\varphi$ -Achse bestrahlt. Die Belichtungszeit und der Abstand Kristall-Detektor können individuell je nach Streukraft des Kristalls eingestellt werden.

Die erhaltenen Daten wurden mit dem Programm X-RED [63] reduziert und die Integration sowie die Zellbestimmung mit dem Programm X-AREA [64] durchgeführt.

Für die an der Monash University dargestellten Einkristalle der Seltenerd-Polyiodide wurden ein Intensitätsdatensatz mit dem Einkristalldiffraktometer Bruker X8 APEX II CCD gemessen und der erhaltenen Datensatz mit dem zugehörigen Softwarepaket bearbeitet.

Zur Strukturlösung wurden die Programme SIR-92 [65], SHELXS-97 oder Pattersonmethoden unter der WINGX-Oberfläche der Version 1.70.01 [66] verwendet. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 [67] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei die berechneten Strukturfaktorquadrate  $|F_c|^2$  an die gemessenen Strukturfaktorquadrate  $|F_o|^2$  angepasst wurden.

Verfeinert wurde zunächst mit isotropen Auslenkungsparametern und davon ausgehend mit anisotropen Auslenkungsparametern. Da die Lagen der Wasserstoffatome nicht verfeinert werden konnten, wurden diese mit Standardbindungslängen und -winkeln geometrisch berechnet, wobei für chemisch nicht äquivalente Atome unterschiedliche Auslenkungsparameter eingesetzt wurden.

Die in dieser Arbeit verwendete numerische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm X-RED [63] durchgeführt. Die Optimierung der Kristallgestalt erfolgte mit dem Programm X-

SHAPE [68]. Sekundäre Extinktionseffekte wurden gegebenenfalls durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt. Zum Schluss wurde das Wichtungsschema optimiert. Zur Beurteilung des Strukturmodells wurden der konventionelle R-Werte ( $R_1$ ), der gewogene R-Wert ( $wR_2$ ), sowie der Goodness of fit (S) verwendet.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \quad m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

Der gewogene R-Wert ( $wR_2$ ) beinhaltet die Gewichte, die bei der Verfeinerung des Strukturmodells verwendet wurden, wobei für das Gewichtungsschema bei dem verwendeten Programm SHELXL-97 [67] gilt:

$$w = \frac{1}{(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \quad \text{mit} \quad P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$$

Sowohl der  $wR_2$ -Wert, als auch der  $S_2$ -Wert beziehen sich bei dem verwendeten Computerprogramm SHELXL-97 [67] auf die Quadrate der Struktur Faktoren, was durch den Index 2 kenntlich gemacht wurde [69-71].

Zur Visualisierung der Kristallstrukturen wurde das Programm DIAMOND 3 [72] verwendet.

## 4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der Pulverdiffraktometrie angewendet, um die kristallographische Phasenreinheit der Produkte nachzuweisen. Hierzu wurden die Proben in Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,3 mm abgefüllt. Diese wurden in einem Pulverdiffraktometer vom Typ  $\theta/2\theta$  STADI P der Firma STOE & Cie GmbH mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung bestrahlt. Die Auswertung der Pulverdaten erfolgte mit Hilfe des Programms WinXPOW (Version 1.07) der Firma STOE & Cie GmbH [73]. Die Visualisierung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm ORIGIN [74].

### ***4.3 Schwingungsspektroskopie***

Die meisten Raman-Spektren wurden mit dem Raman-Spektrometer FRA 106/S der Firma Bruker aufgenommen. Die Probe wurde mit einem Neodym-YAG-Laser (1064 nm) bestrahlt. Die Probenpräparation erfolgte durch Mörsern der Substanz und anschließenden Verschluss in einer Glaskapillare. Messungen an Einkristallen wurden in dem Fall durchgeführt, wenn die zu messende Substanz nicht phasenrein dargestellt werden konnte. Dabei wurden Einkristalle separiert und in einem Probenträger fixiert.

Die Raman-Messungen der Seltenerd-Verbindungen sind mit dem Raman-Spektrometer RM2000 der Firma Renishaw durchgeführt worden (782 nm). Die Messung fand an Einkristallen statt, die in einer Glaskapillare eingeschmolzen wurden.

Die Messung der FIR-Spektren gelang mit dem Spektrometer IFS/66v/S der Firma Bruker. Zur Darstellung der Spektren wurde das Programm ORIGIN verwendet [74].

### ***4.4 Elementaranalysen***

Die C-H-Analyse der Seltenerdverbindungen wurde im Mikromaßstab von der Firma Campbell Microanalytic Laboratory der Universität von Otago in Dunedin (Neuseeland) durchgeführt. Dabei wurden geringe Probenmengen in der Handschuhbox in Glaskapillaren abgefüllt und diese anschließend abgeschmolzen.

Die C-H-Analysen der übrigen Proben wurden mit einer Einwaage von 2 – 3 mg mit dem Gerät HEKAtech Euro EA 3000 durchgeführt.

### ***4.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie***

Die EDX-Messungen wurden an dem Gerät REM-Zeiss Neon 40 durchgeführt. Dabei wurde die Probe auf einen Probenträger geklebt und gemessen. In der Regel erfolgte keine Beschichtung der Probe.

## 5. Polyhalogenidanionen mit komplexen Benzo-15-Krone-5-Kationen

### 5.1 $[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$

#### 5.1.1 *Synthese*

0,04 g  $\text{I}_2$  (0,15 mmol) wurden zu einer Lösung von 0,02 g KI (0,15 mmol) und 0,08 g Benzo-15-Krone-5 (0,3 mmol) in einem Ethanol / Acetonitril Gemisch (1:1; 40 ml) gegeben. Ein sich bildender schwarzer Niederschlag wurde abfiltriert und die verbleibende Lösung wurde mit perforiertem PARAFILM<sup>®</sup> abgedeckt. Nach einigen Tagen wurden rote polyedrische Kristalle erhalten, anhand derer eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

#### 5.1.2 *Kristallstruktur*

$[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 5.1.2.1 entnommen werden. In der Literatur ist bereits eine Verbindung mit gleicher Summenformel bekannt, die ebenfalls in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  kristallisiert. Allerdings variieren die Gitterparameter deutlich von den hier gemessenen ( $a = 1113,77(3)$ ,  $b = 1340,82(4)$ ,  $c = 1363,54(3)$  pm,  $\alpha = 75,050(1)$ ,  $\beta = 66,724(1)$ ,  $\gamma = 79,984(1)^\circ$ ,  $V = 1801,27(8)$   $10^6 \cdot \text{pm}^3$ ,  $Z = 2$  [5]). Es handelt sich folglich um eine polymorphe Verbindung, die im Folgenden mit I in Abgrenzung zu der hier dargestellten Verbindung II abgekürzt werden soll. In der Kristallstruktur von  $[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ -II liegen neben dem oft beobachteten Sandwich-Komplex  $[\text{K}(\text{B15K5})_2]^+$  zentrosymmetrische Triiodidionen vor, deren Zentralatome spezielle Lagen in der Kristallstruktur einnehmen (I21: 1a; 1, 1, 0; I11: 1b; 0, 0,  $\frac{1}{2}$ ), vor (Abbildung 5.1.2.1). In der Verbindung  $[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ -I liegt ebenfalls ein Sandwichkomplex des Kaliumions mit dem Kronenetherliganden vor. Allerdings ist nur ein Triiodidion in der asymmetrischen Einheit vorhanden, dessen Atome folglich allgemeine Lagen einnehmen. Kalium-bis-Benzo-15-Krone-5-Kationen treten häufig auf, da das Kaliumkation mit einem Radius von 173 pm bei einer Koordinationszahl von zehn [2] zu groß ist, um in den

Kronenetherhohlraum zu passen (Durchmesser: 170-220 pm [75]). Dementsprechend führt dies zur Ausbildung von Sandwich-Komplexen. In einer der wenigen Ausnahmen, in der ein 1:1-Verhältnis von Benzo-15-Krone-5-Ligand und Kaliumkation auftritt, wird das Kation zusätzlich durch Pikrat koordiniert ([K(B15K5)(Pic)] [76]).

Die Kalium-Sauerstoff-Abstände innerhalb des komplexen Kations liegen in einem erwarteten Bereich von 277,4(3) bis 304,8(3) pm (Tabelle 5.1.2.2). Dabei ist das Zentralteilchen von einer berechneten Ausgleichsebene durch die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden 170,5(1) bzw. 170,05(9) pm entfernt. Die aromatischen Ringe der Makrozyklen liegen nicht deckungsgleich übereinander, sondern sind um ca. 31° gegeneinander verdreht.

Die Triiodidionen sind linear ( $\varphi(\text{I22-I21-I22})$ ;  $\text{I12-I11-I12}) = 180,0^\circ$ ) und symmetrisch ( $d(\text{I21-I22}) = 293,19(5)$ ,  $d(\text{I11-I12}) = 292,22(5)$  pm). Zwischen den Anionen bestehen keine signifikanten Wechselwirkungen, da deren Kontaktabstände erst bei 431,46(8) pm beginnen.

In der Kristallstruktur wechseln sich parallel zur a-b-Ebene anionische und kationische Schichten ab (Abbildung 5.1.2.2). Zwischen den Anionen und den Kationen lassen sich keine signifikanten Wechselwirkungen feststellen, da deren Kontaktabstände erst bei  $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 387,2(9)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{O}) = 426(3)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 320(1)$  pm beginnen.

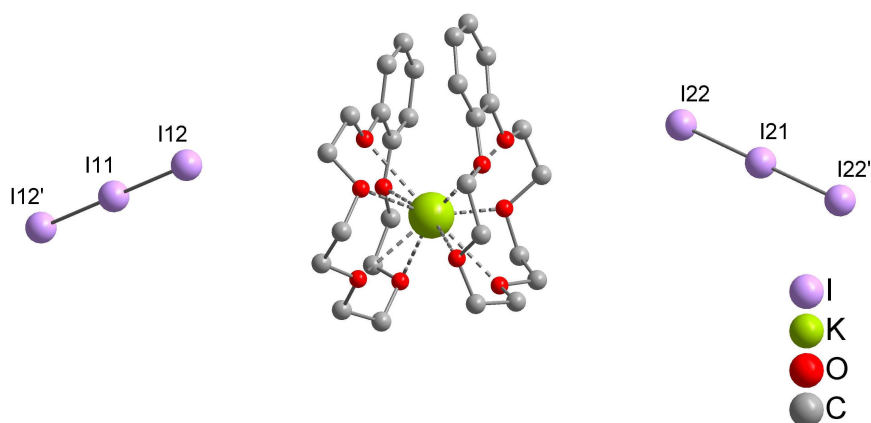


Abbildung 5.1.2.1: Erweiterte asymmetrische Einheit von  $[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

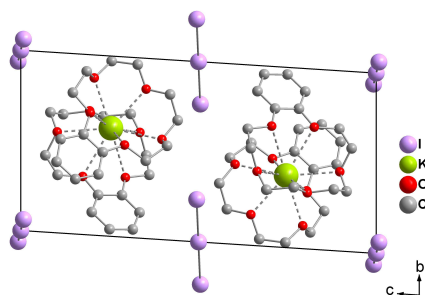


Abbildung 5.1.2.2: Projektion der Elementarzelle in Blickrichtung [100] (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 5.1.2.1:  $[K(B15K5)_2]I_3$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$C_{28}H_{40}I_3KO_{10}$
Molmasse [g / mol]	956,40
Zellparameter [pm / °]	a = 987,7(1) $\alpha = 85,67(1)$ b = 1036,5(1) $\beta = 87,57(1)$ c = 1900,5(3) $\gamma = 68,43(1)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1804,0(4)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	rot
Kristallgröße [mm]	0,3 · 0,4 · 0,4
Messtemperatur [K]	293(2)
Messgerät	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 86^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$ , $\Delta\omega = 2^\circ$
Detektorabstand [mm]	120
Anzahl der Bilder	133
Belichtungszeit [min]	5
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\min/\max}$	0,5536 / 0,7793
Messbereich $2\theta$ [°]	4,24 – 54,62
Indexbereich $h_{\min/\max}$	-12 / 12
$k_{\min/\max}$	-13 / 13
$l_{\min/\max}$	-24 / 24
F(000)	932
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2,762
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	1,761
$R_{\text{int}}$	0,0422
Strukturlösung	SHELXS-97
Strukturverfeinerung	SHELXL-97
Gemessene Reflexe	21005
Unabhängige Reflexe	8001
Beobachtete Reflexe	5128
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]
$R_1$ (beob. / alle)	0,0387 / 0,0636
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1004 / 0,1144
S (alle)	1,005
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-1,405 / 1,493
Anzahl Parameter	385
Wichtung a / b	0,0592 / 0,4098

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.1.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
I(21)	I(22)	293,19(5)
I(21)	I(22) <sup>#1</sup>	293,19(5)
I(11)	I(12) <sup>#2</sup>	292,22(5)
I(11)	I(12)	292,22(5)
K(1)	O(207)	277,4(3)
K(1)	O(107)	281,2(4)
K(1)	O(204)	283,2(3)
K(1)	O(210)	288,6(3)
K(1)	O(110)	288,7(3)
K(1)	O(113)	289,3(3)
K(1)	O(101)	289,5(3)
K(1)	O(104)	290,2(3)
K(1)	O(213)	300,0(3)
K(1)	O(201)	304,8(3)

<sup>#</sup>: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup>: -x+2,-y+2,-z <sup>#2</sup>: -x,-y,-z+1

## 5.2 [M(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> mit M = Rb, Cs, NH<sub>4</sub>

### 5.2.1 Synthese

Zur Synthese der isotypen Verbindungen [M(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> mit M = Rb, Cs, NH<sub>4</sub> wurden die entsprechenden Iodide (0,03 g RbI, 0,04 g CsI, 0,02 g NH<sub>4</sub>I; 0,15 mmol), 0,08 g Benzo-15-Krone-5 (0,3 mmol) und 0,04 g Iod (0,15 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Dichlormethan (1:1; 40 ml) vollständig gelöst. Nach einigen Tagen konnten jeweils rote Kristallplatten erhalten werden.

Eine CH-Analyse der entsprechenden Pulverproben ergab:

[Rb(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>: C: (berechnet: 33,54%) 32,72% gefunden; H: (berechnet: 4,02%) 3,75% gefunden.

[Cs(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>: C: (berechnet: 32,02%) 29,33% gefunden; H: (berechnet: 3,84%) 3,24% gefunden.

### 5.2.2 Kristallstruktur

Die isotypen Verbindungen [M(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> mit M = Rb (**1**), Cs (**2**), NH<sub>4</sub> (**3**) kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Fdd2. Weitere Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen können Tabelle 5.2.2.1 entnommen werden.

In den Kristallstrukturen liegen zentrosymmetrische [M(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen mit M = Rb, Cs und NH<sub>4</sub> (M1: 8a: 0, 1/2, z) neben ebenfalls zentrosymmetrischen Triiodidionen vor (I1: 8a: 0, 1/2, z) (Abbildung 5.2.2.1). Wie auch in [K(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>-II sind die entsprechenden Zentralionen zu groß (Radien: Rb<sup>+</sup>: 180 pm (KZ 10); Cs<sup>+</sup>: 195 pm (KZ 10); NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 164 pm [**2**]), um in-cavity Komplexe mit dem Makrozyklus auszubilden (Hohlraumdurchmesser: 170 – 220 pm [**75**]). Die Alkalimetallkation-Sauerstoff-Abstände sind d(Rb-O) = 292,6(6) – 312,5(5) und d(Cs-O) = 308,9(6) – 328,1(5) pm (Tabelle 5.2.2.2). Sie liegen im erwarteten Bereich für [M(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen mit M = Rb, Cs [**77**]. Das Ammoniumkation in (**3**) bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Makrozyklus aus (Abbildung 5.2.2.2). Abstände und Winkel sind in Tabelle 5.2.2.3 aufgeführt.

Mit zunehmendem Radius des entsprechenden Zentralions steigt der Abstand zu einer durch die fünf Sauerstoffatome des Kronenthaliganden berechneten Ausgleichsebene an [d(Rb-O<sub>5</sub>



$d(\text{Ebene}) = 189,2(0) \text{ pm } 2x$ ,  $d(\text{Cs-O}_5\text{-Ebene}) = 211,2(0) \text{ pm } 2x$ ,  $d(\text{N-O}_5\text{-Ebene}) = 188,4(0) \text{ pm } 2x$ .  
 Innerhalb der Sandwichkomplexe sind die aromatischen Ringe um  $52^\circ$  (1),  $56^\circ$  (2) and  $58^\circ$  (3) gegeneinander verdreht (Abbildung 5.2.2.2).

Die Triiodidionen sind symmetrisch und linear (Tabelle 5.2.2.2). Zwischen den Anionen können keine signifikanten Wechselwirkungen beobachtet werden, da deren Kontaktabstände erst bei  $d(\text{I}2 \cdots \text{I}2) = 589,72(5)$  (1),  $d(\text{I}2 \cdots \text{I}2) = 597,28(4)$  (2) und  $d(\text{I}2 \cdots \text{I}2) = 587,93(5) \text{ pm}$  (3) beginnen. In der Kristallstruktur liegen folglich diskrete Triiodidionen neben komplexen Kationen vor (Abbildung 2.2.3), da auch die Abstände zu letzteren erst bei  $d(\text{I} \cdots \text{O}) = 463,4(1)$ ,  $d(\text{I} \cdots \text{C}) = 411,1(1)$ ,  $d(\text{I} \cdots \text{H}) = 329,6(0)$  (1),  $d(\text{I} \cdots \text{O}) = 458,9(1)$ ,  $d(\text{I} \cdots \text{C}) = 403,1(0)$ ,  $d(\text{I} \cdots \text{H}) = 332,6(0)$  (2) und  $d(\text{I} \cdots \text{O}) = 466,0(1)$ ,  $d(\text{I} \cdots \text{C}) = 391,8(0)$ ,  $d(\text{I} \cdots \text{H}) = 328,7(0) \text{ pm}$  (3) beginnen. Mit Blick entlang der Flächendiagonalen der a-c-Ebene sind gemischt ionische Doppelschichten zu erkennen (Abbildung 5.2.2.3), die entlang der b-Achse in einer Stapelfolge AB alternieren.

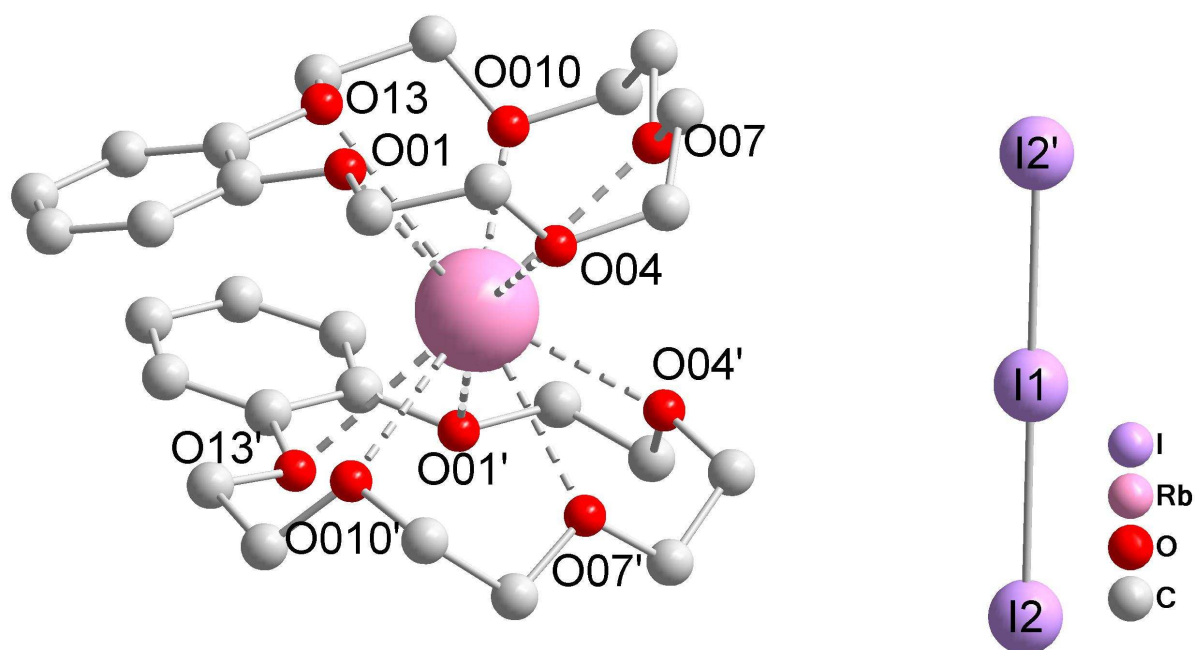


Abbildung 5.2.2.1: Kationen und Anionen in der Kristallstruktur von  $[\text{Rb}(\text{B}15\text{K}5)_2]\text{I}_3$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

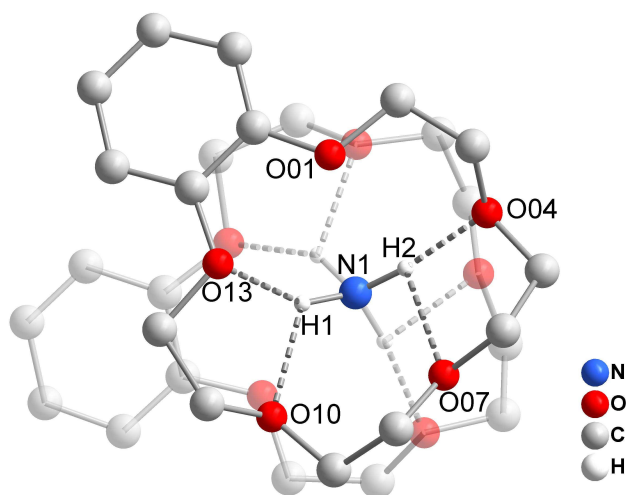


Abbildung 5.2.2.2: Wasserstoffbrückenbindungen in  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome. Symmetrieäquivalente Atome sind transparent gezeichnet (ohne Darstellung der Wasserstoffatome des Kronenetherliganden).

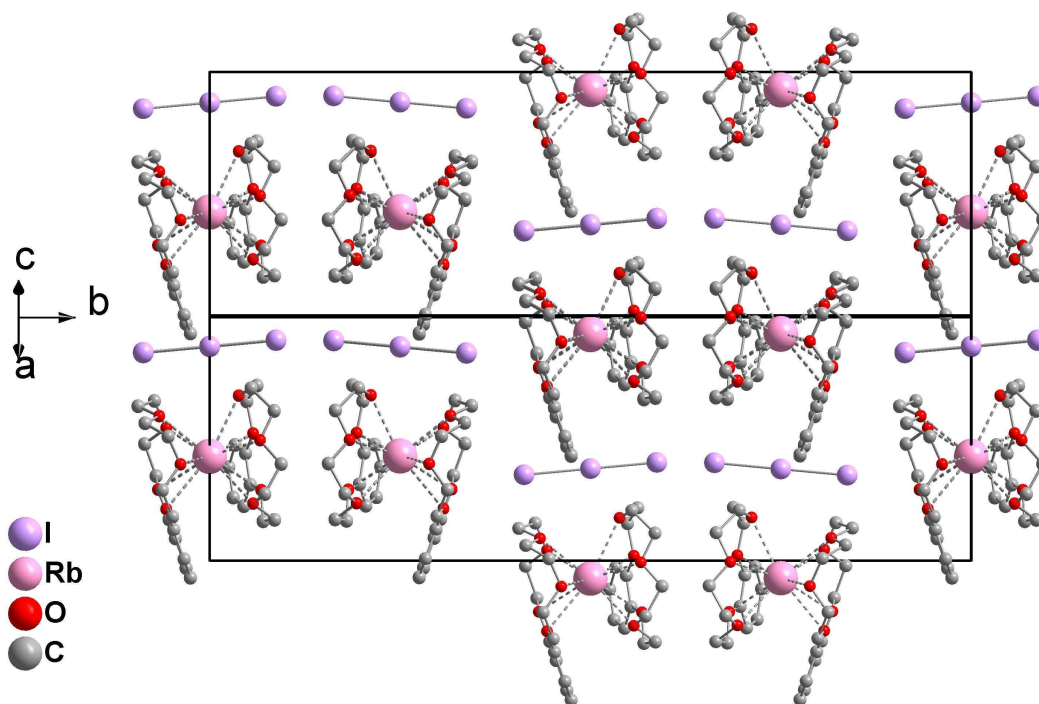


Abbildung 5.2.2.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 5.2.2.1:  $[M(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  mit  $M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ : Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

Verbindung	$[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$	$[\text{Cs}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$	$[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{I}_3\text{O}_{10}\text{Rb}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{CsI}_3\text{O}_{10}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{I}_3\text{NO}_{10}$
Molmasse [g / mol]	1002,77	1050,21	935,34
Zellparameter [pm / °]	a = 1416,3(2) b = 3297,0(4) c = 1600,9(2)	a = 1413,0(2) b = 3447,6(3) c = 1555,0(2)	a = 1414,2(2) b = 3295,9(6) c = 1593,0(2)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	7476(2)	7575(2)	7425(2)
Formeleinheiten	8	8	8
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Fdd2 (Nr. 43)	Fdd2 (Nr. 43)	Fdd2 (Nr. 43)
Kristallform	Platte	Platte	Platte
Kristallfarbe	orange	orange	orange
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,3 · 0,6	0,2 · 0,4 · 0,6	0,1 · 0,4 · 0,5
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Messgerät	IPDSI, Mo- $K_\alpha$ (Graphit- Monochromator, $\lambda =$ 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit- Monochromator, $\lambda =$ 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)	IPDSI, Mo- $K_\alpha$ (Graphit- Monochromator, $\lambda =$ 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ, \Delta\varphi = 2^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 122^\circ, \varphi = 90^\circ,$ $\Delta\omega = 2^\circ$	$0^\circ \leq \varphi \leq 250^\circ, \Delta\varphi = 2^\circ$
Detektorabstand [mm]	60	120	60
Anzahl der Bilder	100	151	125
Belichtungszeit [min]	6	15	20
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
$T_{\min/\max}$	0,4805 / 0,6624	0,1664 / 0,4214	0,6087 / 0,6708
Messbereich $2\theta$ [°]	5,34 – 56,00	4,08 – 54,66	4,94 – 56,22
Indexbereich $h_{\min/\max}$	-18 / 18	-18 / 18	-18 / 18
$k_{\min/\max}$	-42 / 42	-43 / 44	-43 / 43
$l_{\min/\max}$	-21 / 21	-20 / 19	-20 / 21
F(000)	3872	4016	3664
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,848	3,468	2,573
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	1,782	1,842	1,673
$R_{\text{int}}$	0,0749	0,0782	0,0869
Strukturlösung	SIR-92	SIR-92	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL	SHELXL	SHELXL
Gemessene Reflexe	15524	23903	21437
Unabhängige Reflexe	4419	4237	4457
Beobachtete Reflexe	2464	2492	2367
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2 \sigma(I)$ ]	[ $I > 2 \sigma(I)$ ]	[ $I > 2 \sigma(I)$ ]
$R_1$ (beob. / alle)	0,0481 / 0,1042	0,0353 / 0,0806	0,0429 / 0,0990
$wR_2$ (beob. / alle)	0,0824 / 0,0974	0,0746 / 0,0894	0,0830 / 0,0980
S (alle)	0,900	0,949	0,868
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-0,799 / 0,844	-1,440 / 0,609	-0,728 / 0,974
Anzahl Parameter	194	194	199
Wichtung a / b	0,0397 / 0	0,0396 / 0	0,0404 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.2.2.2: Ausgewählte Abstände und Winkel in **(1-3)**.

Abstände / pm, Winkel /°	M = Rb	M = Cs	M = NH <sub>4</sub>
d(I1-I2) 2×	289,65(8)	290,95(7)	289,37(7)
d(M-O04) 2×	292,6(6)	308,9(6)	289,64(2)
d(M-O07) 2×	294,2(6)	310,8(6)	291,75(3)
d(M-O10) 2×	295,8(5)	309,7(5)	295,35(3)
d(M-O01) 2×	305,1(5)	321,0(5)	306,26(3)
d(M-O013) 2×	312,5(5)	328,1(5)	315,98(4)
φ(I2-I1-I2 <sup>#</sup> )	179,89(5)	178,93(4)	179,56(6)

<sup>#</sup> Symmetrieoperation:  $-x + 5/2, -y + 3/2, z$

Tabelle 5.2.2.3: Wasserstoffbrückenbindungen in **(3)** in pm und °.

D-H...A	d(H...A)	d(D...H)	<(DHA)
N1-H1...O13	228,41(3)	315,98(4)	145,324(7)
N1-H1...O10	225,66(2)	295,35(3)	125,529(6)
N1-H2...O04	189,27(2)	289,63(2)	170,900(8)
N1-H2...O07	251,81(2)	291,75(3)	103,004(6)

### 5.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

In Abbildung 5.2.3.1 und 5.2.3.2 sind die gemessenen und die aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  und  $[\text{Cs}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  unter Verwendung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung gegenübergestellt. Da die Lage und die Intensität der Peaks in beiden Fällen weitgehend übereinstimmen, kann davon ausgegangen werden, dass die Produkte röntgenographisch phasenrein dargestellt werden konnten.

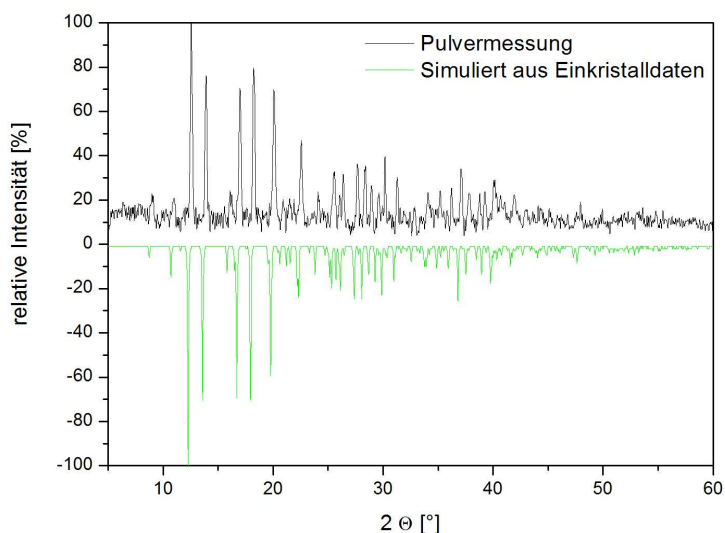


Abbildung 5.2.3.1: Gegenüberstellung des gemessenen und des aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  unter Verwendung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung.

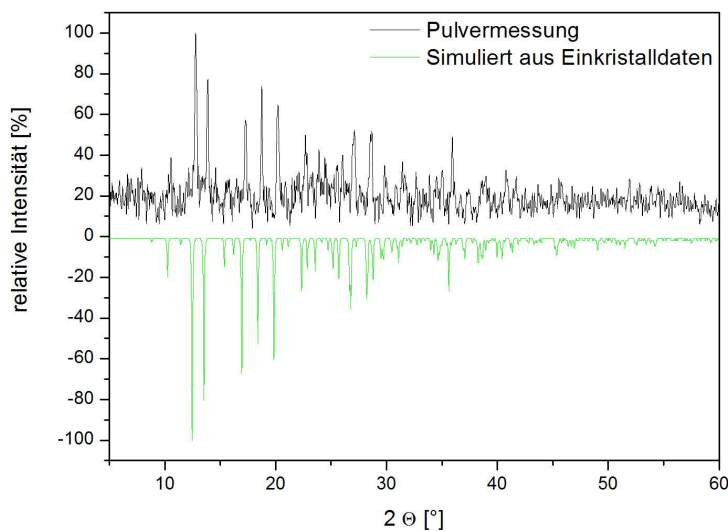


Abbildung 5.2.3.2: Gegenüberstellung des gemessenen und des aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $[\text{Cs}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  unter Verwendung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung.

### 5.2.4 Raman- und FIR-Spektroskopie

Raman-Spektren konnten von separierten Kristallen der Verbindungen  $[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  und  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  gemessen werden. Beide Spektren (Abbildung 5.2.4.1 und 5.2.4.2) zeigen die symmetrische Streckschwingung des Triiodidions bei  $118\text{ cm}^{-1}$  als starke Bande, wie es für  $\text{I}_3^-$ -Anionen der Symmetrie  $D_{\infty h}$  den Erwartungen entspricht [4].

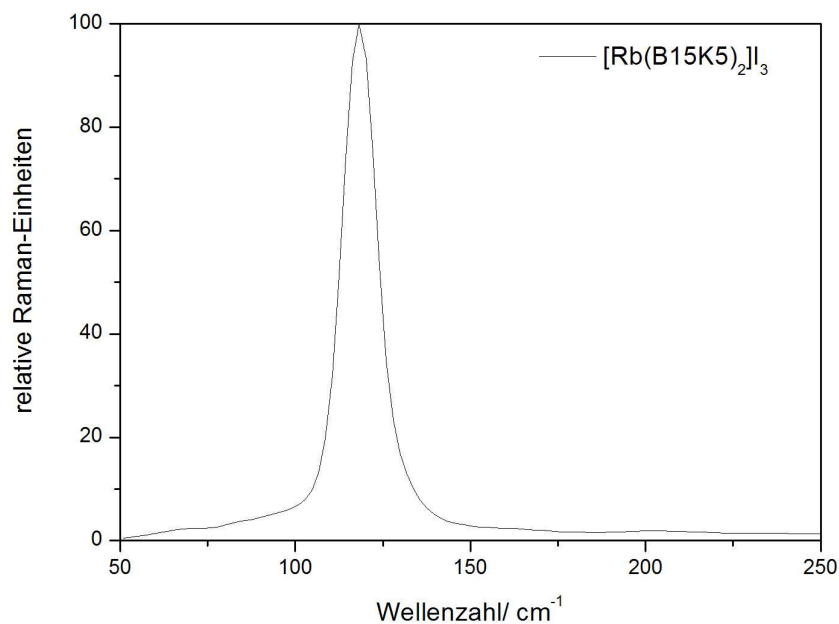


Abbildung 5.2.4.1: Raman-Spektrum von  $[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ .

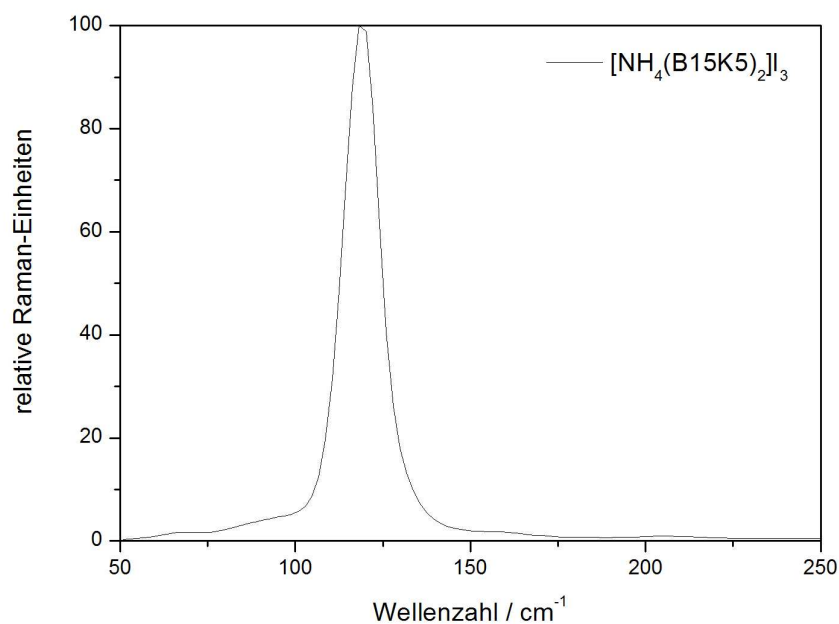


Abbildung 5.2.4.2: Raman-Spektrum von  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ .

Das FIR-Spektrum von  $[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  (Abbildung 5.2.4.3) zeigt die Bande der asymmetrischen Streckschwingung des Triiodidions bei  $139\text{ cm}^{-1}$ . Diese liegt im typischen Bereich für  $\text{I}_3^-$ -Anionen der Symmetrie  $D_{\infty h}$ , die mit ca.  $140\text{ cm}^{-1}$  angegeben wird [4].

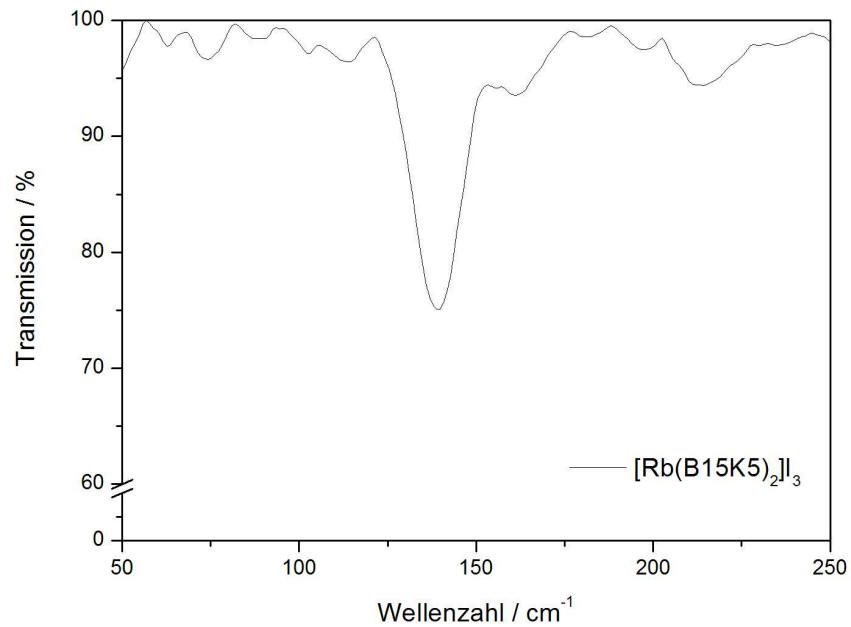


Abbildung 5.2.4.3: FIR-Spektrum von  $[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ .

### 5.3 [M(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> mit M = K (x = 1), Rb (x = 1), Rb (x = 1,43)

#### 5.3.1 Synthese

Zur Synthese von [K(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub> (**1**) wurden 0,16 g (0,6 mmol) Benzo-15-Krone-5, 0,02 g (0,3 mmol) KI und ca. 0,04 g (~0,3 mmol) ICl in 40 mL Acetonitril vollständig gelöst. Nach etwa einer Woche isothermen Verdampfens des Lösungsmittels konnten gelbe plattenförmige Kristalle erhalten werden.

Eine C-H-Analyse der Pulverprobe von (**1**) ergab:

C: (berechnet: 43,48%) 44,49%; H: (berechnet: 5,21%) 5,5%.

[Rb(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub> (**2**) konnte in einkristalliner Form erhalten werden, indem 0,02 g (0,1 mmol) RbI, 0,05 g (0,2 mmol) Benzo-15-Krone-5 und ca. 0,02 g (0,1 mmol) Iodmonochlorid in Methanol vollständig gelöst wurden. Nach ca. einer Woche isothermen Verdampfens des Lösungsmittels konnten aus dem Ansatz gelbe plattenförmige Kristalle isoliert werden.

Einkristalle von [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>1,43</sub>Cl<sub>1,57</sub> (**3**) konnten durch vollständiges Lösen von 0,06 g (0,3 mmol) RbI, 0,16 g (0,6 mmol) Benzo-15-Krone-5 und etwa 0,04 g (~0,3 mmol) ICl in 40 mL Acetonitril erhalten werden.

#### 5.3.2 Kristallstruktur

Die isotypen Verbindungen [M(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> mit M = K (x = 1), Rb (x = 1), Rb (x = 1,43) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Aufgrund der mangelhaften Kristallqualität von (**2**) resultierten schlechte R-Werte und damit einhergehend schlechte anisotrope Auslenkungsfaktoren der Leichtatome. Das Strukturmodell lässt sich jedoch eindeutig bestätigen. Weitere kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen sind Tabelle 5.3.2.1 zu entnehmen.

Die asymmetrische Einheit enthält Sandwichkomplexe des Benzo-15-Krone-5-Liganden mit dem entsprechenden Alkalikation (M = K und Rb), sowie Triinterhalogenidanionen (Abbildung 5.3.2.1). Die aromatischen Ringe sind in den komplexen Kationen der Form [M(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> wie auch in [M(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> mit M = Rb, Cs, NH<sub>4</sub> um ca. 55-60° gegeneinander verdreht. Die Kation-Sauerstoff-Abstände liegen ebenfalls in den erwarteten Bereichen für Rb-O- und K-O-Abstände in Benzo-15-Krone-5-Komplexen (Tabelle 5.3.2.2).



Entsprechend der verschiedenen Ionenradien der Kationen ( $K^+$ : 173 (KZ 10);  $Rb^+$ : 180 pm (KZ 10) [2]) nimmt der Abstand von einer durch die fünf Sauerstoffatome des jeweiligen Kronenetherliganden berechneten Ausgleichsebene zum Rubidiumion hin zu. Die Abstände sind jedoch bei **(1)** und **(3)** nicht äquidistant, sondern variieren um ca. 10 pm (Tabelle 5.3.2.2). Als Gegenionen sind in den Verbindungen **(1)** und **(2)** weitgehend lineare und symmetrische  $ICl_2^-$ -Anionen vorhanden. Diese weisen Abstände  $d(I-Cl)$  von 255,9(8) bis 258,4(2) pm auf, die typisch für derartige Anionen sind [78-79]. In **(3)** sind die Lagen der Chloratome zum Teil mit Iod besetzt ( $Cl/I_2$  [ $Cl$ : 0,942;  $I$ : 0,058],  $Cl/I_3$  [ $Cl$ : 0,626;  $I$ : 0,374]). Dies führt zu einer berechneten Zusammensetzung von  $I_{1,43}Cl_{1,57}$ . Dementsprechend können in der Kristallstruktur der Verbindung  $Cl-I-Cl^-$ ,  $Cl-I-I^-$ ,  $I-I-Cl^-$ , sowie  $I_3^-$ -Anionen auftreten. Die entsprechenden Abstände sind folglich aufgrund des jeweiligen Iodanteils deutlich länger als in **(1)** und **(2)** (Tabelle 5.3.2.2).

Innerhalb der Kristallstruktur werden parallel zur a-b-Ebene gezackte kationische Schichten ausgebildet, zwischen denen die Anionen liegen (Abbildung 5.3.2.2). Zwischen den Kationen und den Anionen können keine signifikanten Wechselwirkungen beobachtet werden.

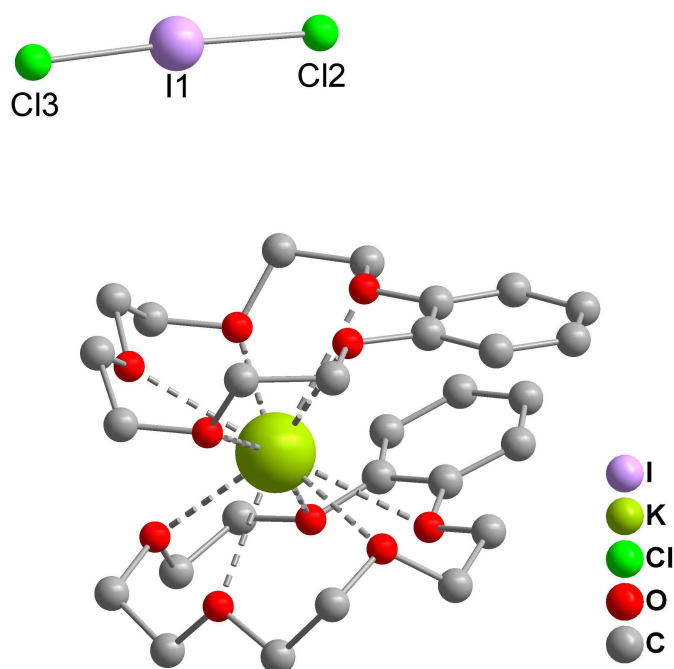


Abbildung 5.3.2.1: Asymmetrische Einheit von  $[K(B15K5)_2]ICl_2$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

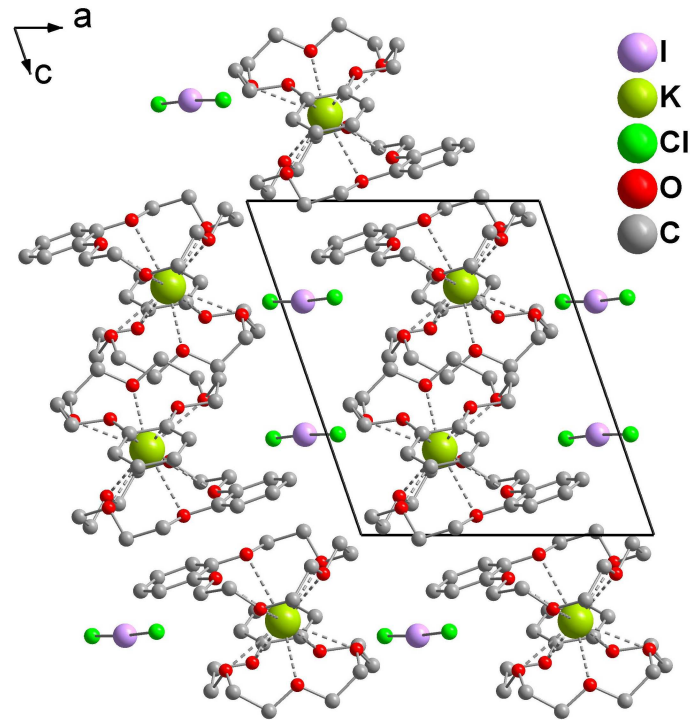


Abbildung 5.3.2.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[K(B15K5)]ICl_2$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 5.3.2.1:  $[M(\text{B15K5})_2]I_x\text{Cl}_{3-x}$  mit  $M = \text{K}$  ( $x = 1$ ),  $\text{Rb}$  ( $x = 1$ ),  $\text{Rb}$  ( $x = 1,43$ ):

Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

Verbindung	$[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{ICl}_2$	$[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]\text{ICl}_2$	$[\text{Rb}(\text{B15K5})_2]I_{1,43}\text{Cl}_{1,57}$
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{IKO}_{10}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{IO}_{10}\text{Rb}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cl}_{1,57}\text{I}_{1,43}\text{O}_{10}\text{Rb}$
Molmasse [g / mol]	773,50	819,87	859,19
Zellparameter [pm / °]	a = 1114,1(2) b = 1296,3(3) c = 1317,0(3) $\alpha = 80,27(2)$ $\beta = 69,33(2)$ $\gamma = 74,86(2)$	a = 1108,3(4) b = 1291,5(4) c = 1331,5(4) $\alpha = 81,22(3)$ $\beta = 70,09(3)$ $\gamma = 75,30(3)$	a = 1118,4(2) b = 1294,5(3) c = 1335,4(3) $\alpha = 80,79(2)$ $\beta = 70,27(2)$ $\gamma = 74,77(2)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1711,6(6)	1729(1)	1750,5(6)
Formeleinheiten	2	2	2
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallform	Platte	Platte	Platte
Kristallfarbe	gelb	gelb	gelb
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,3 · 0,4	0,05 · 0,2 · 0,5	0,1 · 0,3 · 0,6
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Messgerät	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ , 50 kV, 30 mA)	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ , 50 kV, 30 mA)	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ , 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 64^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$ , $\Delta\omega = 2^\circ$	$0^\circ \leq \varphi \leq 250^\circ$ , $\Delta\varphi = 2^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 88^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$ , $\Delta\omega = 2^\circ$
Detektorabstand [mm]	120	60	100
Anzahl der Bilder	122	125	134
Belichtungszeit [min]	7	15	5
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
$T_{\text{min}/\text{max}}$	0,6018 / 0,8478	0,5442 / 0,7573	0,5840, 0,7940
Messbereich $2\theta$ [°]	3,26 – 54,56	5,7 – 55,78	3,26 – 59,36
Indexbereich $h_{\text{min}/\text{max}}$	-14 / 13	-14 / 14	-15 / 15
$k_{\text{min}/\text{max}}$	-16 / 16	-16 / 16	-18 / 18
$l_{\text{min}/\text{max}}$	-16 / 16	-17 / 17	-18 / 18
F(000)	788	824	855
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1,263	2,529	2,844
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	1,501	1,575	1,630
$R_{\text{int}}$	0,0627	0,3894	0,0650
Strukturlösung	SIR-92	SIR-92	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL	SHELXL	SHELXL
Gemessene Reflexe	18188	19726	25696
Unabhängige Reflexe	7540	7433	9782
Beobachtete Reflexe	2763	1359	2835
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2 \sigma(I)$ ]	[ $I > 2 \sigma(I)$ ]	[ $I > 2 \sigma(I)$ ]
$R_1$ (beob. / alle)	0,0487 / 0,1469	0,0881 / 0,3528	0,0455 / 0,1739
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1093 / 0,1326	0,1182 / 0,2083	0,1056 / 0,1352
S (alle)	0,731	0,718	0,680
$\Delta\rho_{\text{min}/\text{max}}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-0,500 / 1,766	-0,496 / 0,742	-1,132 / 1,516
Anzahl Parameter	382	381	384
Wichtung a / b	0,0647 / 0	0 / 0	0,0669 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.3.2.2: Ausgewählte Abstände (/pm) und Winkel (/°) in (1), (2) und (3).

	[K(B15K5) <sub>2</sub> ]ICl <sub>2</sub>	[Rb(B15K5) <sub>2</sub> ]ICl <sub>2</sub>	[Rb(B15K5) <sub>2</sub> ]I <sub>1,43</sub> Cl <sub>1,57</sub>
d(I(1)- Cl/I(2))	258,4(2)	255,9(8)	-
d(I(1)-Cl(3))	256,8(2)	256,7(8)	-
d(I(1)- Cl/I(2))	-	-	262,4(2)
d(I(1)- Cl/I(3))	-	-	265,9(1)
d(Rb(1)- O(204))	279,5(5)	289(1)	288,2(4)
d(Rb(1)- O(207))	279,1(4)	291(1)	290,8(4)
d(Rb(1)- O(107))	278,2(4)	293(2)	290,3(4)
d(Rb(1)- O(110))	286,3(4)	295(1)	293,6(4)
d(Rb(1)- O(210))	290,7(4)	299(2)	297,1(4)
d(Rb(1)- O(104))	289,7(4)	300(1)	295,8(4)
d(Rb(1)- O(213))	296,7(4)	304(1)	303,7(4)
d(Rb(1)- O(201))	297,9(5)	307(2)	306,7(4)
d(Rb(1)- O(101))	304,4(4)	311(1)	309,3(4)
d(Rb(1)- O(113))	304,0(4)	316(1)	311,8(4)
φ(Cl(2)-I(1)-Cl(3))	176,72(8)	176,6(3)	-
φ(Cl/I(2)-I(1)-Cl/I(3))	-	-	177,23(6)
d(M-O <sub>O5-Ebene</sub> )	177,8(1) / 166,1(1)	188,1(2) / 184,66(2)	189,03(5) / 178,82(5)

### 5.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Von [K(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub> wurde ein Pulverdiffraktogramm erstellt, um die Phasenreinheit der Substanz zu überprüfen. In Abbildung 5.3.3.1 sind das gemessenen und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Da die Lage und Intensität der Peaks weitgehend übereinstimmen, ist davon auszugehen, dass das Produkt röntgenographisch phasenrein dargestellt werden konnte.

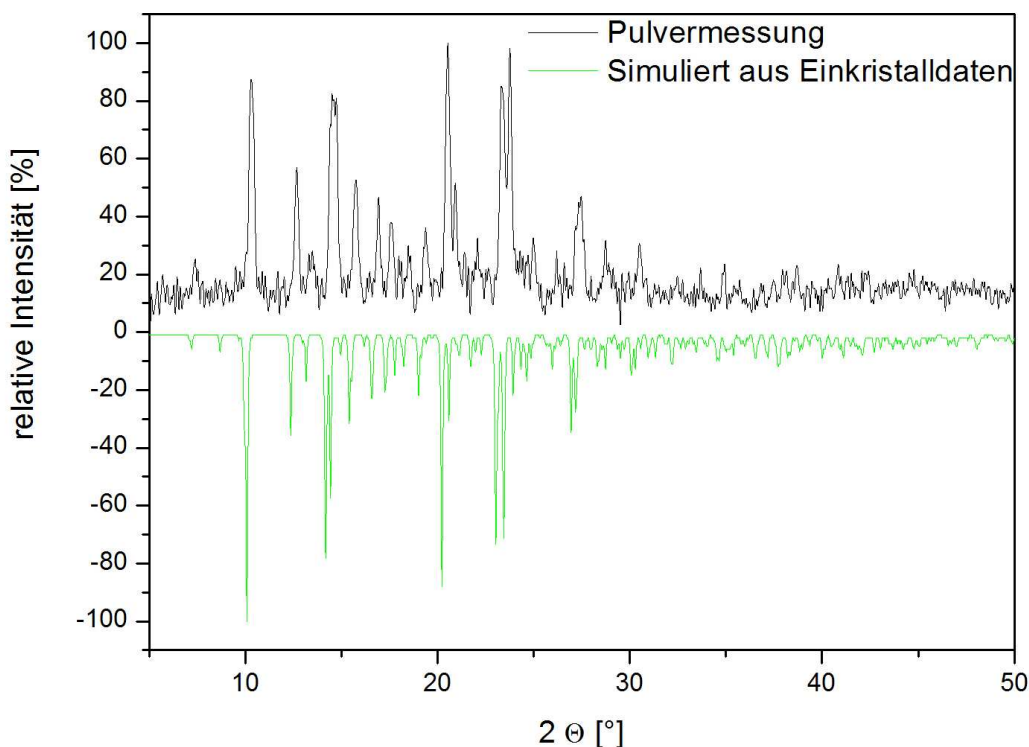


Abbildung 5.3.3.1: Gegenüberstellung des gemessenen und des aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{ICl}_2$  unter Verwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

### 5.3.4 Raman- und FIR-Spektroskopie

Nach MP2-Rechnungen an isolierten Anionen von Aragoni et al. [80] lassen sich die Abstände für symmetrieoptimierte  $\text{ICl}_2^-$ -Anionen der Symmetrie  $D_{\text{oh}}$  auf 260,7 pm bestimmen. Für derartige Anionen sollte die symmetrische Streckschwingung im Raman-Spektrum als starke Bande bei  $249 \text{ cm}^{-1}$ , und die Deformationsschwingung, sowie die asymmetrische Streckschwingung im IR-Spektrum bei  $109$  und  $218 \text{ cm}^{-1}$  auftreten [80].

Das in Abbildung 5.3.4.1 dargestellte Raman-Spektrum der Verbindung  $[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{ICl}_2$  zeigt die stärkste Bande bei ca.  $264 \text{ cm}^{-1}$ . Diese ist der symmetrischen Streckschwingung zuzuordnen, da auch andere Salze, die das  $\text{ICl}_2^-$ -Anion enthalten, die entsprechende Bande in diesem Bereich aufweisen [80]. Im FIR-Spektrum (Abbildung 5.3.4.2) ist die stärkste Bande bei ca.  $221 \text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen Streckschwingung des Interhalogenidanions zuzuordnen. Da die Deformationsschwingung bei ca.  $109 \text{ cm}^{-1}$  auftreten sollte, handelt es sich möglicherweise im FIR-Spektrum bei der schwachen Bande um  $119 \text{ cm}^{-1}$  um die

entsprechende Schwingung. Da allerdings mehrere schwache Banden in diesem Bereich auftreten, erschwert dies eine Zuordnung.

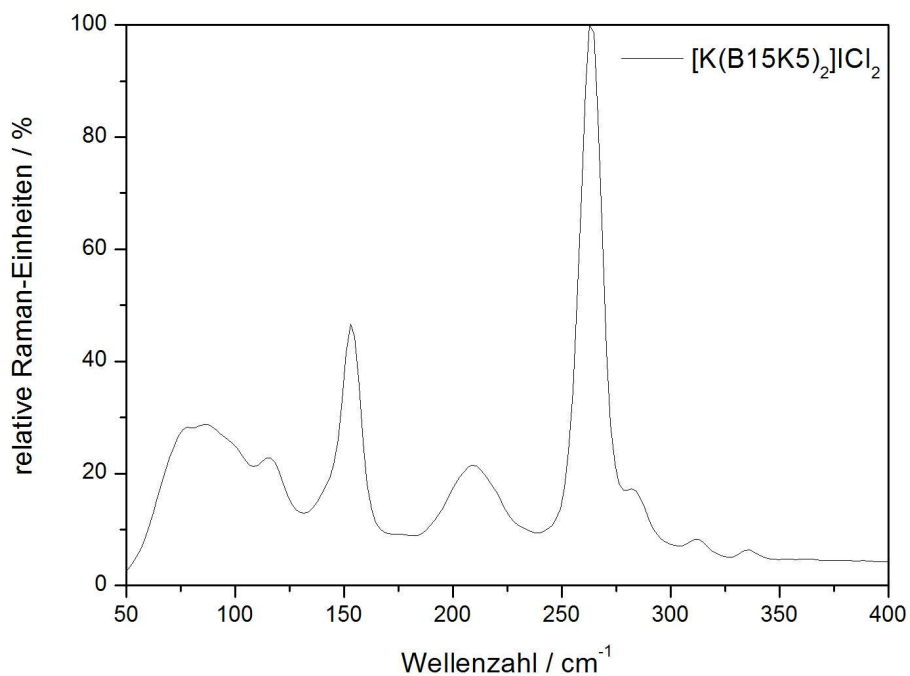


Abbildung 5.3.4.1: Raman-Spektrum der Verbindung [K(B15K5)₂]Cl₂.

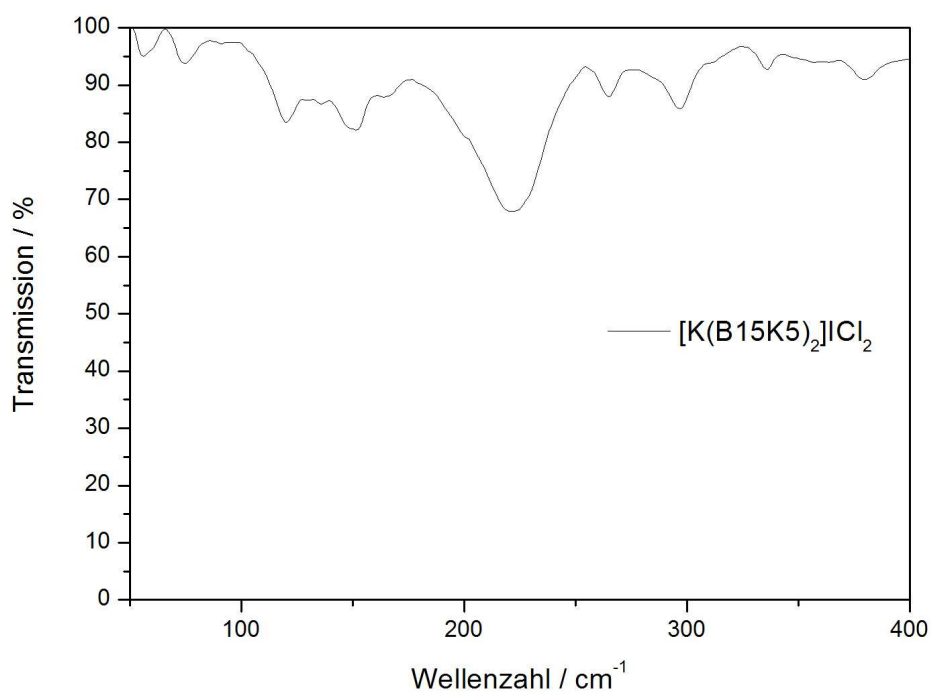


Abbildung 5.3.4.2: FIR-Spektrum der Verbindung [K(B15K5)₂]Cl₂.

## 5.4. $[M(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$ mit $M = \text{H}_3\text{O}, \text{NH}_4$

### 5.4.1 Synthese

Kristalle von  $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$  konnten aus einem Ansatz erhalten werden, der 0,08 g (0,3 mmol) Iod, 0,03 g (0,1 mmol) Benzo-15-Krone-5, 0,03 g (0,1 mmol) DyOBr, sowie HBr gelöst in 40 mL Ethanol enthielt.

Zur Synthese von  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$  wurden 0,05 g (0,2 mmol) Benzo-15-Krone-5, 0,01 g (0,1 mmol) Ammoniumchlorid und 0,03 g (0,1 mmol) Iod in einem Lösungsmittelgemisch von je 20 mL Dichlormethan und Ethanol gelöst. Nach einigen Tagen isothermen Verdampfens des Lösungsmittels wurden rote Kristallplatten erhalten.

### 5.4.2 Kristallstruktur

$[\text{H}_3\text{O}(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$  und  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$  sind isotyp zu den Verbindungen  $[M(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$  mit  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  [77]. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen können Tabelle 5.4.2.1 entnommen werden.

Die Kationen bilden mit dem Liganden die erwarteten 1:2-Komplexe aus (Abbildung 5.4.2.1). Da allerdings die Wasserstoffatome der Ammonium- bzw. der Hydroniumkationen in der Fourierkarte nicht lokalisiert werden konnten, können im Folgenden nur Abstände zu den Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen angegeben werden (Tabelle 5.4.2.2). Dabei fällt auf, dass im Falle der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Verbindung die Abstände  $d(\text{O}_{\text{Wasser}} \cdots \text{O}_{\text{KE}})$  wesentlich stärker variieren (269,6(7) – 345,2(6) pm) als die Stickstoff-Sauerstoff-Abstände im Falle der Ammoniumverbindung (290,9(9) – 314,5(6) pm). Damit einhergehend sind auch die Abstände der Zentralkationen zu den durch die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden gehenden berechneten Ausgleichsebenen im Falle der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Verbindung nicht äquidistant ( $\text{H}_3\text{O}^+$ : 193,6(4), 166,6(4);  $\text{NH}_4^+$ : 184,3(4), 185,8(4) pm). Innerhalb der Sandwichkomplexe liegen die aromatischen Ringe der Liganden nicht deckungsgleich übereinander, sondern sind in beiden Verbindungen um ca.  $45^\circ$  gegeneinander verdreht (Abbildung 5.4.2.1).

Das Pentaiodidanion (die folgenden Angaben beziehen sich auf die Ammoniumverbindung; zum Vergleich siehe Tabelle 5.4.2.2) setzt sich aus einem stark asymmetrischen, aber

weitgehend linearen Triiodidion zusammen ( $d(I1-I2) = 279,13(8)$ ,  $d(I2-I3) = 299,34(8)$  pm;  $\varphi(I1-I2-I3) = 178,54(3)^\circ$ ), das über Abstände von 332(1) und 335(1) pm an zwei halbe Iodmoleküle ( $d(I4-I4') = 277,1(2)$ ,  $d(I5-I5') = 277,3(1)$  pm) gebunden ist. Durch diese Anordnung bilden sich entlang der kristallographischen a-Achse Ketten aus, aus denen die Schenkel der Triiodidionen transständig herausragen (Abbildung 5.4.2.2 und 5.4.2.3). Die einzelnen Ketten bilden über die Atome I1 und I5 und Abständen von  $d(I1-I5) = 398,7(4)$  mit benachbarten Ketten achtzehngliedrige Ringe aus (Abbildung 5.4.2.4). In den gebildeten Maschen des anionischen Verbandes sind die  $[M(B15K5)_2]^+$ -Einheiten eingelagert. Dabei werden zwischen den Anionen und den Kationen keine signifikanten Wechselwirkungen beobachtet, da deren Kontaktabstände erst bei  $d(I\cdots H) = 316,6(7)$ ,  $d(I\cdots C) = 394,0(9)$  und  $d(I\cdots O) = 420(2)$  pm beginnen.

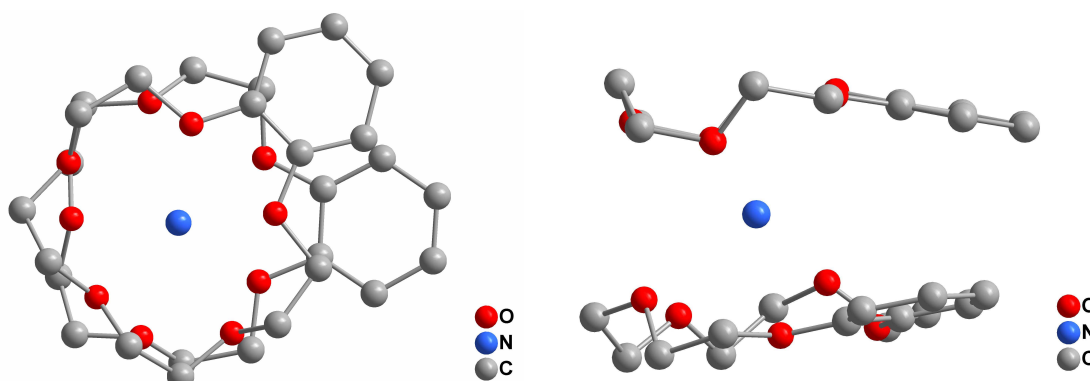


Abbildung 5.4.2.1: Sandwich-Komplex in  $[NH_4(B15K5)_2]I_5$  in Drauf- und Seitenansicht (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

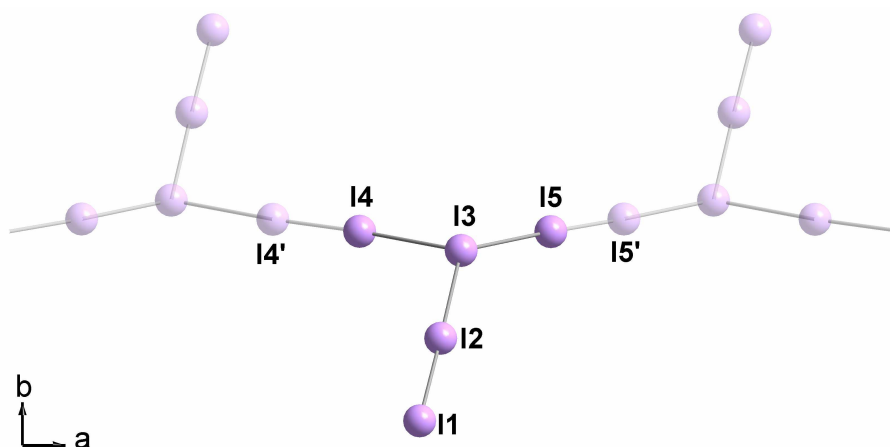


Abbildung 5.4.2.2: Anionisches Strukturmotiv in  $[NH_4(B15K5)_2]I_5$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (Symmetrieeerzeugte Atome sind transparent dargestellt).



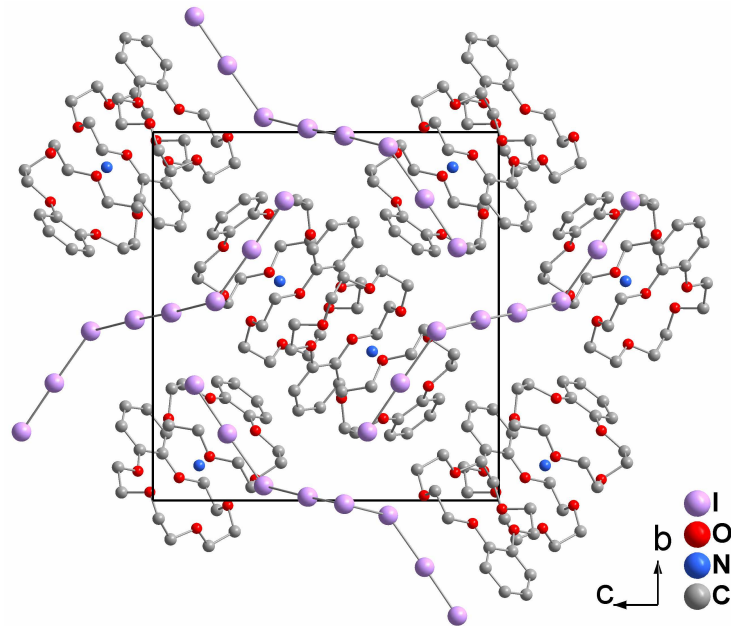


Abbildung 5.4.2.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$ ; Projektion entlang  $[100]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

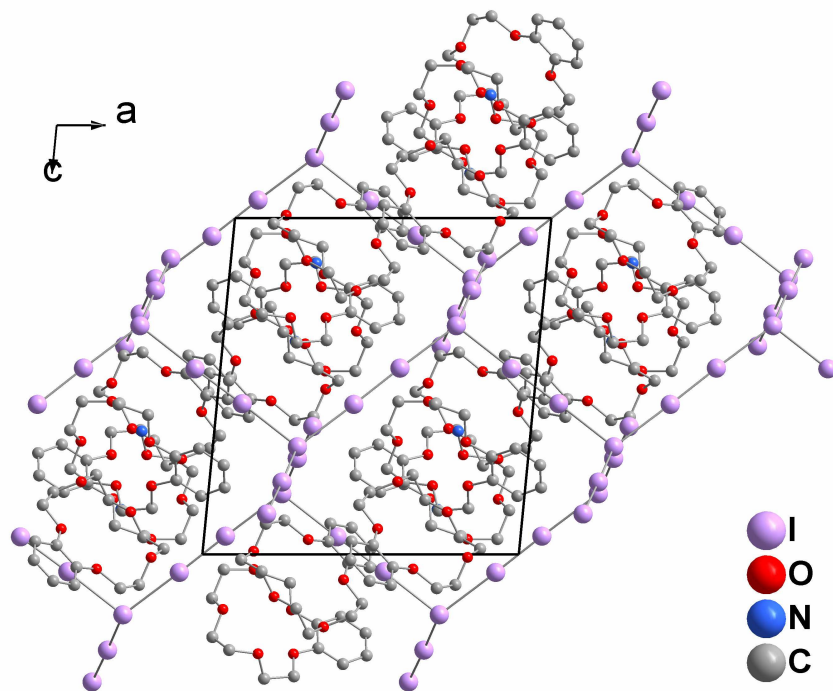


Abbildung 5.4.2.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$ ; Projektion entlang  $[010]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 5.4.2.1:  $[M(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$  mit  $M = \text{NH}_4, \text{H}_3\text{O}$ : Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

Verbindung	$[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$	$[\text{H}_3\text{O}(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{I}_5\text{NO}_{10}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{I}_5\text{O}_{11}$
Molmasse [g / mol]	1189,14	1190,12
Zellparameter [pm / °]	a = 1479,5(2) b = 1693,5(1) c = 1589,0(2) $\beta = 95,504(8)$	a = 1473,3(5) b = 1701,9(5) c = 1576,1(5) $\beta = 94,812(5)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3962,9(7)	3938(2)
Formeleinheiten	4	4
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Kristallform	Platte	Platte
Kristallfarbe	rot	rot
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,05 · 0,4	0,1 · 0,05 · 0,3
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Messgerät	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ ; $\Delta\omega = 2^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 74^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ ; $\Delta\omega = 2^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$
Detektorabstand [mm]	120	120
Anzahl der Bilder	127	180
Belichtungszeit [min]	7	15
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
$T_{\min / \max}$	0,4022 / 0,6729	0,4863 / 0,6201
Messbereich $2\theta$ [°]	3,52 – 54,66	3,52 – 54,80
Indexbereich $h_{\min / \max}$	-19 / 19	-19 / 18
$k_{\min / \max}$	-21 / 21	-21 / 22
$l_{\min / \max}$	-20 / 20	-20 / 20
F(000)	2256	2256
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,971	3,998
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	1,993	2,007
$R_{\text{int}}$	0,0482	0,1206
Strukturlösung	SIR-92	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL	SHELXL
Gemessene Reflexe	43147	56693
Unabhängige Reflexe	8843	8835
Beobachtete Reflexe	4806	2284
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]	[ $I > 2\sigma(I)$ ]
$R_1$ (beob. / alle)	0,0428 / 0,0828	0,0349 / 0,1923
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1158 / 0,1328	0,0496 / 0,0690
S (alle)	1,013	0,665
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-1,341 / 1,120	-0,733 / 0,494
Anzahl Parameter	401	400
Wichtung a / b	0,0614 / 2,4805	0,0197 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.4.2.2: Ausgewählte Abstände (/pm) und Winkel (/°) in  $[M(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$   
 mit  $M = \text{NH}_4, \text{H}_3\text{O}$ .

	$[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$	$[\text{H}_3\text{O}(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$
d(I(1)-I(2))	279,13(8)	279,9(1)
d(I(2)-I(3))	299,34(8)	300,9(1)
d(I(3)-I(4))	332(1)	332,6(9)
d(I(3)-I(5))	335(1)	334,6(8)
d(I(5)-I(5) <sup>#1</sup> )	277,3(1)	276,7(2)
d(I(4)-I(4) <sup>#2</sup> )	277,1(2)	276,2(2)
d(I(1)-I(5))	398,7(4)	391,7(9)
d(M(1)- O210)	290,9(9)	276,6(8)
d(M(1)- O207)	291,6(7)	286,9(8)
d(M(1)- O204)	292,2(8)	298,6(8)
d(M(1)- O104)	292,5(9)	269,6(7)
d(M(1)- O110)	293(1)	276,5(8)
d(M(1)- O107)	293,0(6)	287,9(8)
d(M(1)- O101)	299,5(9)	292,6(8)
d(M(1)- O113)	303,9(8)	306,0(7)
d(M(1)- O213)	306,3(7)	320,2(7)
d(M(1)- O201)	314,5(6)	345,2(6)
$\varphi(\text{I}(1)-\text{I}(2)-\text{I}(3))$	178,54(3)	178,67(3)
$\varphi(\text{I}(2)-\text{I}(3)-\text{I}(5))$	129,93(3)	130,05(3)
$\varphi(\text{I}(2)-\text{I}(3)-\text{I}(4))$	106,12(2)	104,30(3)
$\varphi(\text{I}(3)-\text{I}(4)-\text{I}(4^{\#2}))$	177,19(3)	177,53(3)
$\varphi(\text{I}(3)-\text{I}(5)-\text{I}(5^{\#1}))$	177,88(3)	178,29(3)
d(M(1)-O <sub>5</sub> -Ebene KE1)	184,3(4)	193,6(4)
d(M(1)-O <sub>5</sub> -Ebene KE2)	185,8(4)	166,6(4)
d(I...H)	316,6(7)	317,2(9)
d(I...C)	394,0(9)	394(1)
d(I...O)	420(2)	427(1)

 #: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup> -x,-y+1,-z <sup>#2</sup> -x-1,-y+1,-z

## 5.5 [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B15K5)<sub>3</sub>]I<sub>5</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>1/2</sub>

### 5.5.1 Synthese

Zur Synthese von [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B15K5)<sub>3</sub>]I<sub>5</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>1/2</sub> wurden 0,03 g (0,1 mmol) MgI<sub>2</sub>, 0,05 g (0,2 mmol) Benzo-15-Krone-5 und 0,05 g (0,2 mmol) Iod in einem Lösungsmittelgemisch aus 40 ml Ethanol und Dichlormethan (1:1) gelöst. Nach wenigen Tagen isothermen Verdampfens des Lösungsmittels konnten schwarze plattenförmige Kristalle erhalten werden.

### 5.5.2 Kristallstruktur

[Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B15K5)<sub>3</sub>]I<sub>5</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>1/2</sub> ist isotyp zu den entsprechenden Eisen(II)- und Kupfer(II)-Verbindungen [55]. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei alle Atome der asymmetrischen Einheit allgemeine Lagen besetzen. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 5.5.2.1 zu entnehmen.

In Abgrenzung zu den bereits vorgestellten Benzo-15-Krone-5-Verbindungen liegt in [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B15K5)<sub>3</sub>]I<sub>5</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>1/2</sub> kein Sandwich-Komplex des Kations mit dem Kronenetherliganden vor. Stattdessen befindet sich das Mg<sup>2+</sup>-Kation im Zentrum des Kronenetherhohlraumes ( $d(\text{Mg}-\text{O}_{5\text{-Ebene}}) = 1,4(4)$  pm) und ist von den Kronenethersauerstoffatomen in Abständen von 216,3(7) bis 221,4(9) pm umgeben (Tabelle 5.5.2.2). Des Weiteren füllt das Erdalkalikation seine Koordinationssphäre durch zwei oberhalb und unterhalb der Ringebene liegende Wassermoleküle auf (Abbildung 5.5.2.1). Die entsprechenden Abstände sind den Erwartungen entsprechend kürzer als zu den Sauerstoffatomen des Makrozyklus ( $d(\text{Mg}-\text{O}_{\text{Wasser}}) = 200,7(8)$  und  $202,2(7)$  pm). Der O1-Mg1-O2-Winkel beträgt 177,2(4)° und liegt im Bereich von vergleichbaren Verbindungen [81-82]. Das komplexe Kation wird zusätzlich von zwei weiteren Kronenetherliganden umgeben. Dabei ist das Magnesiumion von berechneten Ausgleichsebenen durch die jeweiligen Kronenethersauerstoffatome 387,3(4) bzw. 385,9(4) pm entfernt. Die aromatischen Ringe des oberen und des unteren Makrozyklus sind um 180° gegeneinander verdreht. Der mittlere Ligand ist bezüglich dieser Achse um ca. 45° verdreht (Abbildung 5.5.2.2).

Die Kristallstruktur wird durch zentrosymmetrische Oktaiodid- und Pentaiodidanionen komplettiert. Die Pentaiodidanionen weisen eine L-förmige Gestalt auf, die der Zusammensetzung  $[I_3^- \cdot I_2]$  entspricht. Innerhalb des Iodmoleküls liegt der Abstand  $d(I4-I5)$  bei 271,8(2) pm. Über einen Abstand von 330,4(1) pm ist dieses an die asymmetrische, aber weitgehend lineare Triiodideinheit gebunden ( $d(I1-I2) = 384,9(2)$ ,  $d(I2-I3) = 302,6(2)$  pm,  $\varphi(I1-I2-I3) = 178,98(4)^\circ$ ). Die Kontaktabstände zwischen den einzelnen  $I_5^-$ -Anionen beginnen bei 379,0(2) pm. Bezieht man Abstände unterhalb 400 pm mit ein, so bilden die Pentaiodidanionen Doppelketten, die entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen (Abbildung 5.5.2.3).

Die Z-förmigen zentrosymmetrischen Oktaiodidanionen der Zusammensetzung  $[2I_3^- \cdot I_2]$  entsprechen den Erwartungen. Sie setzen sich aus asymmetrischen ( $d(I6-I7) = 284,3(2)$ ,  $d(I7-I8) = 301,9(1)$  pm), aber linearen ( $\varphi(I6-I7-I8) = 178,69(4)^\circ$ ) Triiodianionen zusammen, die über einen Abstand von 338,9(1) pm an leicht gedehnte Iodmoleküle ( $d(I9-I9') = 277,3(2)$  pm) gebunden sind (Abbildung 5.5.2.4). Der Winkel  $\varphi(I7-I8-I9)$  beträgt  $113,09(4)^\circ$ , während die übrigen Winkel nahe bei  $180^\circ$  liegen. Die  $I_8^{2-}$ -Anionen können als diskret betrachtet werden, da zwischen ihnen keine Kontaktabstände unterhalb von 400 pm festzustellen sind.

Überraschenderweise bilden sich in der Kristallstruktur Oktaiodid- neben Pentaiodidschichten parallel zur a-b-Ebene aus, die durch kationische Schichten ( $z = 0$  und  $z = \frac{1}{2}$ ) voneinander separiert sind (Abbildung 5.5.2.5). Zwischen den Kationen und den Anionen treten keine signifikanten Wechselwirkungen auf, da deren Kontaktabstände bei  $d(I \cdots O) = 400(2)$ ,  $d(I \cdots C) = 383(3)$  und  $d(I \cdots H) = 308(1)$  pm beginnen.

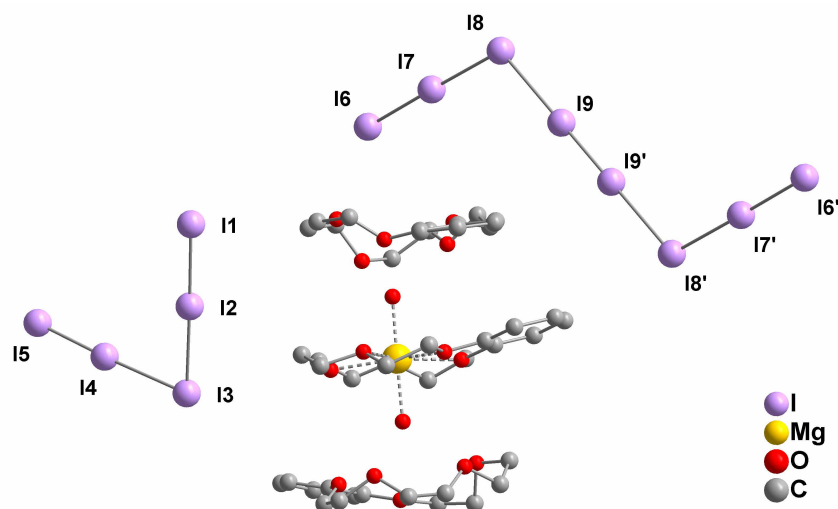


Abbildung 5.5.2.1: Erweiterte asymmetrische Einheit von  $[Mg(H_2O)_2(B15K5)_3]I_5(I_8)_{1/2}$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

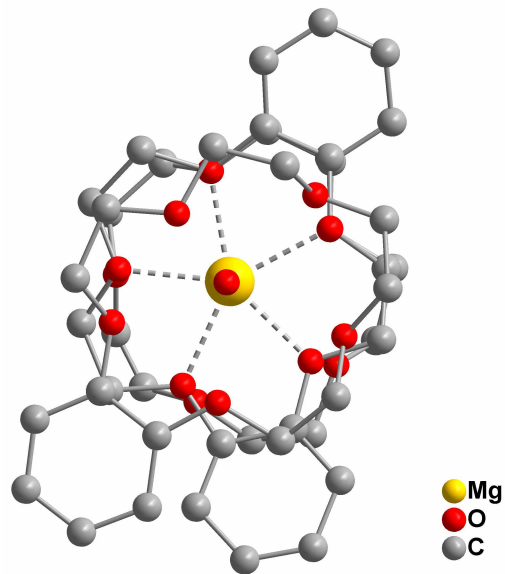


Abbildung 5.5.2.2:  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]^{2+}$ -Komplex in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

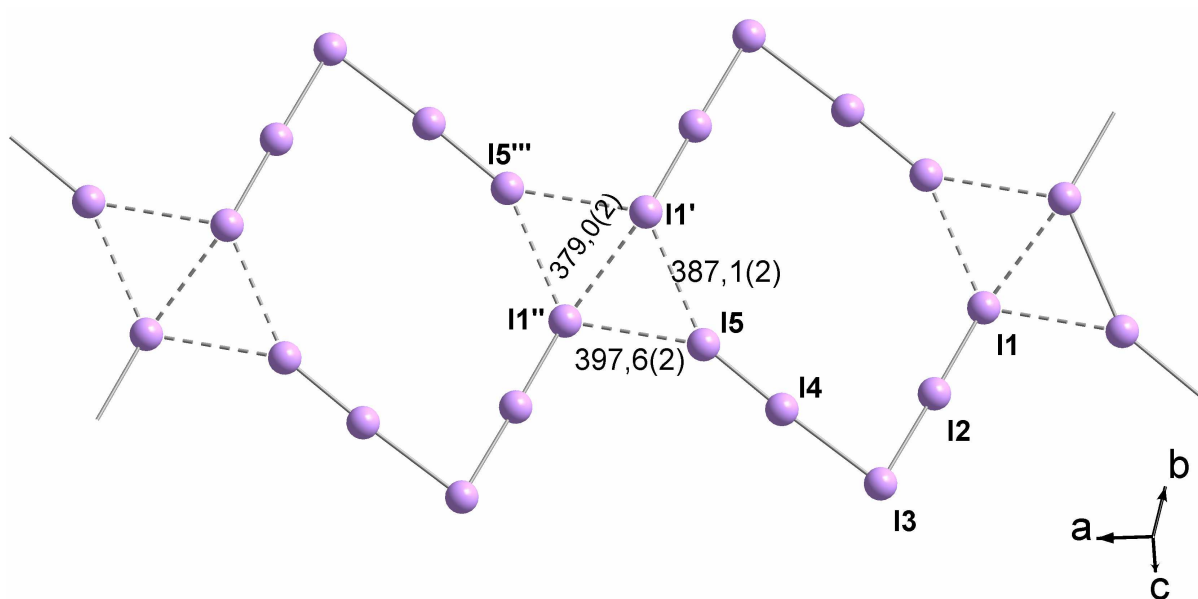


Abbildung 5.5.2.3: Vernetzende Abstände (pm) der Pentaiodideinheiten in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$  unterhalb 400 pm.

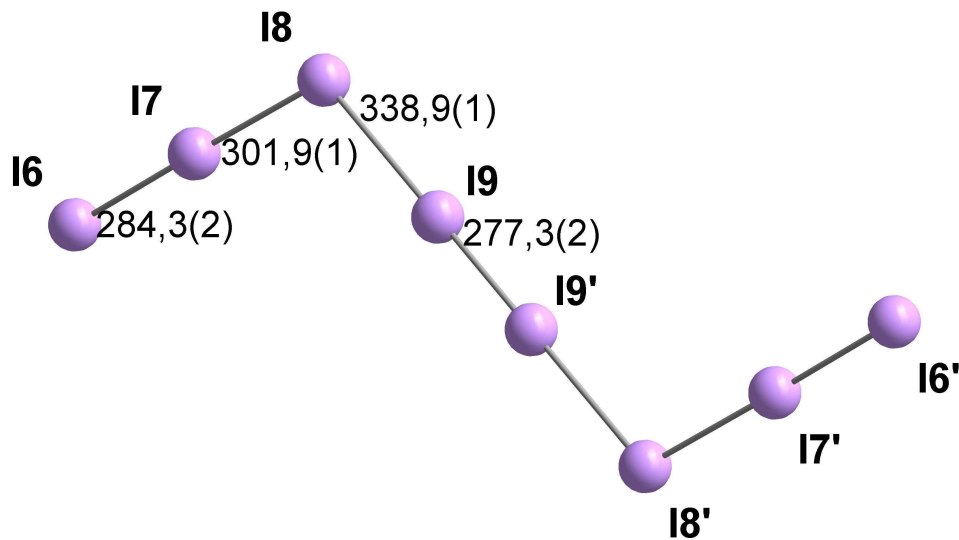


Abbildung 5.5.2.4: Oktaiodidanion in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$  (Abstände in pm).

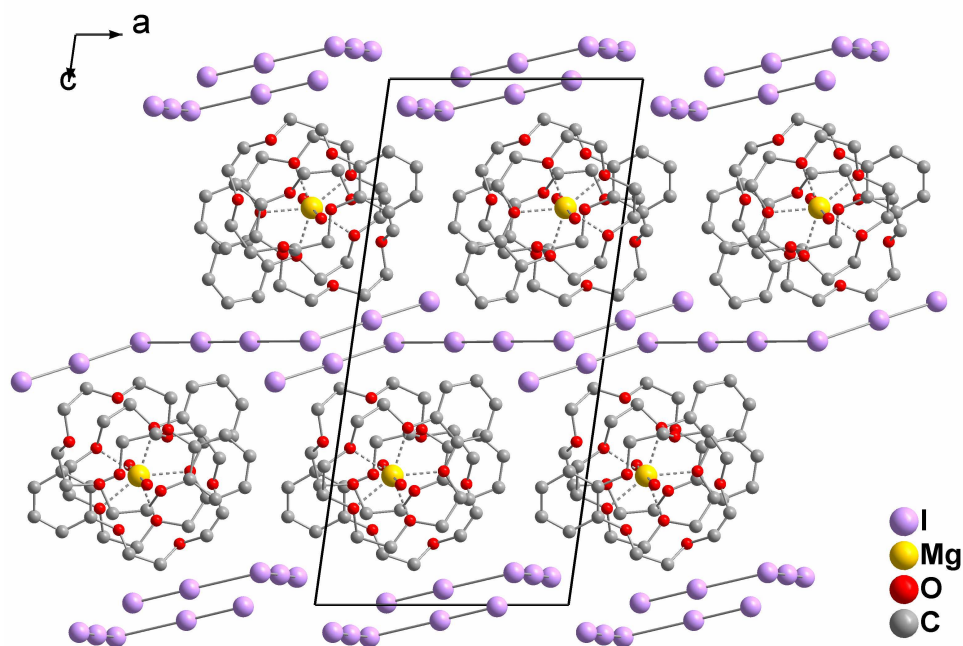


Abbildung 5.5.2.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$ ; Projektion entlang  $[010]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 5.5.2.1:  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{I}_9\text{MgO}_{17}$	
Molmasse [g / mol]	2007,34	
Zellparameter [pm / °]	a = 1123,0(2)	$\alpha = 100,70(1)$
	b = 1249,7(2)	$\beta = 94,65(1)$
	c = 2309,9(3)	$\gamma = 105,94(1)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3032,9(7)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	schwarz	
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,05 · 0,5	
Messtemperatur [K]	170(2)	
Messgerät	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 62^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$ , $\Delta\omega = 2^\circ$	
Detektorabstand [mm]	120	
Anzahl der Bilder	121	
Belichtungszeit [min]	6	
Absorptionskorrektur	numerisch	
$T_{\min/\max}$	0,4178 / 0,5631	
Messbereich $2\theta$ [°]	3,48 – 54,98	
Indexbereich $h_{\min/\max}$	-13 / 14	
$k_{\min/\max}$	-15 / 15	
$l_{\min/\max}$	-29 / 29	
F(000)	1882	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4,669	
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,198	
$R_{\text{int}}$	0,0697	
Strukturlösung	SIR-92	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	28950	
Unabhängige Reflexe	12963	
Beobachtete Reflexe	5737	
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$	
$R_1$ (beob. / alle)	0,0548 / 0,1323	
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1330 / 0,1587	
S (alle)	0,899	
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-2,549 / 3,030	
Anzahl Parameter	625	
Wichtung a / b	0,0731 / 0	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.



Tabelle 5.5.2.2: Ausgewählte Abstände (/pm) und Winkel (°) in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$ .

d(I(4)-I(5))	271,8(2)
d(I(6)-I(7))	284,3(2)
d(I(7)-I(8))	301,9(1)
d(I(9)-I(9) <sup>#1</sup> )	277,3(2)
d(I(1)-I(2))	284,9(2)
d(I(2)-I(3))	302,6(2)
d(I(3)-I(4))	330,4(1)
d(I(8)-I(9))	338,9(1)
d(Mg(1)-O(1))	200,7(8)
d(Mg(1)-O(2))	202,2(7)
d(Mg(1)-O(210))	216,3(7)
d(Mg(1)-O(207))	218,0(7)
d(Mg(1)-O(201))	219,8(7)
d(Mg(1)-O(204))	220,6(8)
d(Mg(1)-O(213))	221,4(9)
$\varphi(\text{I}(6)\text{-I}(7)\text{-I}(8))$	178,69(4)
$\varphi(\text{I}(1)\text{-I}(2)\text{-I}(3))$	178,98(4)
$\varphi(\text{I}(3)\text{-I}(4)\text{-I}(5))$	177,25(5)
$\varphi(\text{I}(2)\text{-I}(3)\text{-I}(4))$	84,26(4)
$\varphi(\text{I}(7)\text{-I}(8)\text{-I}(9))$	113,09(4)
$\varphi(\text{I}(8)\text{-I}(9)\text{-I}(9)^\#)$	179,52(4)

<sup>#</sup>: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup>: -x+1,-y+1,-z+1

### 5.5.3 Raman-Spektroskopie

Für die Raman-Messung an  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$  wurden Einkristalle separiert. Das in Abbildung 5.5.3.1 gezeigte Raman-Spektrum lässt zwei breite Banden bei ca. 109 und 162  $\text{cm}^{-1}$  erkennen. Erstere ist der symmetrischen Streckschwingung der Triiodideinheiten zuzuordnen, während letztere der Iod-Iod-Schwingung in den gedehnten  $\text{I}_2$ -Molekülen der  $[\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2]$ - bzw.  $[2(\text{I}_3^-) \cdot \text{I}_2]$ -Anionen zuzuordnen ist [4].

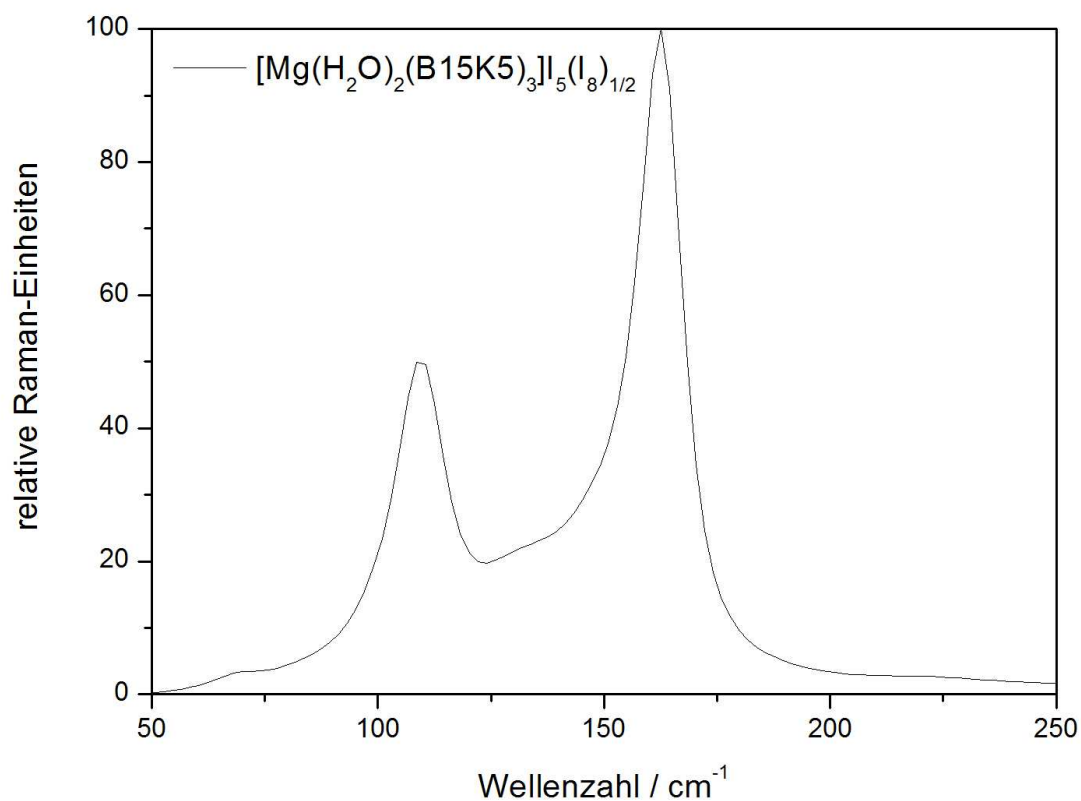


Abbildung 5.5.3.1: Raman-Spektrum von  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$ .

## 5.6 [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

### 5.6.1 Synthese

Es wurden 0,05 g (0,3 mmol) SrCl<sub>2</sub>, 0,08 g (0,3 mmol) Iod und 0,08 g (0,3 mmol) Benzo-15-Krone-5 in einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und Ethanol (1:1; 40 mL) vollständig gelöst. Nach wenigen Tagen langsamem Verdunsten des Lösungsmittels wurden rote polyedrische Kristalle erhalten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

### 5.6.2 Kristallstruktur

[Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist isotyp zu der entsprechenden Barium-Verbindung [25]. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 5.6.2.1 entnommen werden. Die Kristallstruktur setzt sich aus zentrosymmetrischen Sandwich-Komplexen [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und isolierten Triiodidionen zusammen (Abbildung 5.6.2.1).

Das Erdalkalikation ist von den Sauerstoffatomen der Kronenetherliganden in Abständen von 267,9(5) bis 277,8(5) pm umgeben (Tabelle 5.6.2.2). Die Abstände für die isotype Bariumverbindung sind den Erwartungen entsprechend länger und liegen zwischen 277,9(4) und 284,9(4) pm [25]. Von einer berechneten Ausgleichsebene durch die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden liegt das Strontiumkation 145,08(2) pm entfernt (Ba: 160,9 pm). Die beiden Makrozyklen sind dabei so angeordnet, dass deren aromatische Ringe um 180° gegeneinander verdreht sind.

Die Triiodidionen sind weitgehend symmetrisch und nur leicht gewinkelt (Tabelle 5.6.2.2). Da die Kontaktabstände zwischen den Anionen erst bei 466,2(2) pm beginnen, können sie als weitgehend isoliert betrachtet werden, da auch die Abstände zu den Kationen keine signifikanten Wechselwirkungen erkennen lassen ( $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 313,8(1)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 387,2(9)$  und  $d(\text{I}\cdots\text{O}) = 389,6(5)$  pm). In der Kristallstruktur der Verbindung liegen die komplexen Kationen auf den Ecken und im Zentrum der Elementarzelle. In den durch diese Anordnung gebildeten Hohlräumen sind die Anionen eingelagert (Abbildung 5.6.2.2.).

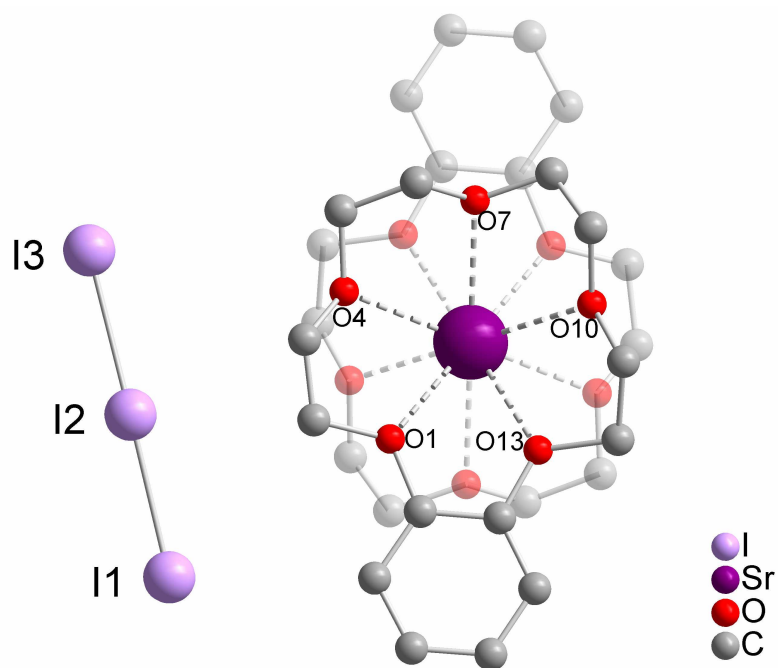


Abbildung 5.6.2.1: Erweiterte asymmetrische Einheit von  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_3)_2$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome. Symmetrieeerzeugte Atome sind transparent dargestellt (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

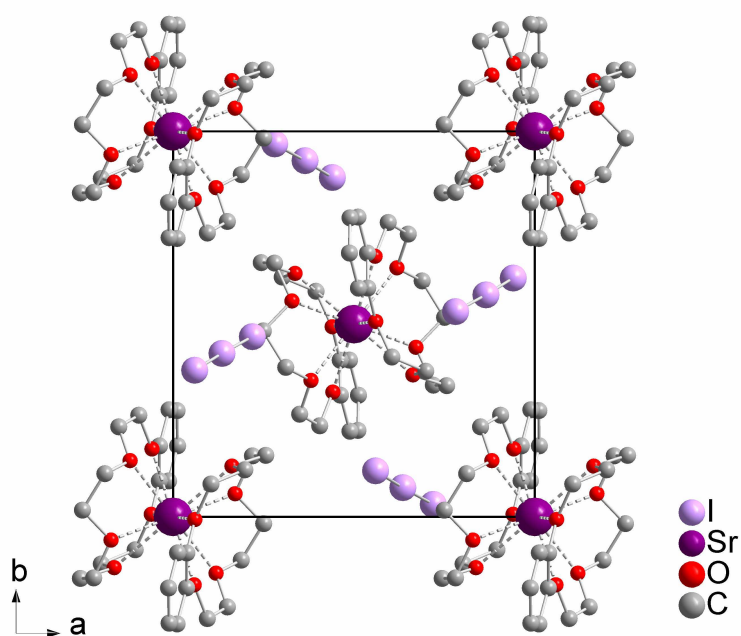


Abbildung 5.6.2.2: Erweiterte Elementarzelle projiziert entlang  $[001]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 5.6.2.1: [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> I <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Sr
Molmasse [g / mol]	1385,62
Zellparameter [pm / °]	a = 1201,3(5) b = 1286,7(5)                      β = 90,245(5) c = 1308,5(5)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2023(1)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	rot
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,2 · 0,15
Messtemperatur [K]	293(2)
Messgerät	IPDSI, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	0° ≤ φ ≤ 200°, φ = 2°
Detektorabstand [mm]	60
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	7
Absorptionskorrektur	numerisch
T <sub>min / max</sub>	0,3932 / 0,4645
Messbereich 2θ [°]	5,58 – 56,28
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-15 / 15
k <sub>min / max</sub>	-16 / 17
l <sub>min / max</sub>	-17 / 17
F(000)	1288
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5,958
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	2,275
R <sub>int</sub>	0,1239
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	18994
Unabhängige Reflexe	4869
Beobachtete Reflexe	1779
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0396 / 0,1520
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0545 / 0,0693
S (alle)	0,709
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-0,718 / 0,544
Anzahl Parameter	207
Wichtung a / b	0,0175 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.6.2.2: Ausgewählte Abstände (/pm) und Winkel (/ $^{\circ}$ ) in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_3)_2$ .

---

d(I(2)-I(1))	287,5(1)
d(I(2)-I(3))	292,1(1)
d(Sr(1)-O(13))	267,9(5)
d(Sr(1)-O(13) <sup>#1</sup> )	267,9(5)
d(Sr(1)-O(4))	268,2(5)
d(Sr(1)-O(4) <sup>#1</sup> )	268,2(5)
d(Sr(1)-O(1))	269,1(5)
d(Sr(1)-O(1) <sup>#1</sup> )	269,1(5)
d(Sr(1)-O(7) <sup>#1</sup> )	270,6(5)
d(Sr(1)-O(7))	270,6(5)
d(Sr(1)-O(10) <sup>#1</sup> )	277,8(5)
d(Sr(1)-O(10))	277,8(5)
$\varphi(\text{I}(1)-\text{I}(2)-\text{I}(3))$	177,54(4)

---

#. Symmetrieoperation: <sup>#1</sup> -x+2,-y,-z+2

## 5.7 [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub>

### 5.7.1 Synthese

Zur Darstellung von [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub> wurden äquimolare Mengen Strontiumchlorid (0,05 g, 0,3 mmol), Benzo-15-Krone-5 (0,08 g, 0,3 mmol) und Iod (0,08 g, 0,3 mmol) in 40 ml Acetonitril unter Rühren gelöst, bis sich eine klare dunkelbraune Lösung bildete. Nach wenigen Tagen bildeten sich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete schwarze polyedrische Kristalle.

### 5.7.2 Kristallstruktur

[Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und ist isotyp zu [Ba(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub> [25]. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 5.7.2.1 aufgeführt.

Das zentrale Sr<sup>2+</sup>-Kation besetzt in der Elementarzelle die spezielle Lage 1c (0, ½, 1; Punktsymmetrie  $\bar{1}$ ), so dass zur Beschreibung der Verbindung die Atomlagen eines Benzo-15-Krone-5-Liganden sowie eines Heptaiodidanions ausreichen (Abbildung 5.7.2.1). Das Kation ist merklich oberhalb der Ringebene, die durch die jeweils fünf Kronenethersauerstoffatome gebildet wird, lokalisiert. Die Sr-O-Abstände liegen dabei in einem erwarteten Bereich von 265,0(5) bis 271,9(6) pm (vgl. [Ba(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub>: 277,1(5) – 280,5(5) pm). Der Abstand zu einer Ausgleichsebene durch die Kronenether-Sauerstoff-Atome beträgt 142,80(3) pm (M = Ba: 157,8 pm). Die aromatischen Ringe sind im Sandwich-Komplex wie auch in [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> um 180° gegeneinander verdreht (Abbildung 5.7.2.1). Das Heptaiodidanion entspricht in seinem Aufbau einer L-förmigen Pentaiodid-Einheit (I1 bis I5), das über einen Abstand von 336,2(2) pm (d(I5-I6)) mit einem nur wenig aufgeweiteten Iodmolekül (d(I6-I7) = 273,9(1) pm,  $\varphi(I4-I5-I6) = 88,4(1)^\circ$ ,  $\varphi(I5-I6-I7) = 173,9(1)^\circ$ ) zu der Z-Form des Heptaiodidanions verbrückt ist. Die L-förmige I<sub>5</sub><sup>-</sup>-Baueinheit kann am besten durch die Grenzform [I<sub>3</sub><sup>-</sup>·I<sub>2</sub>] beschrieben werden, da hier ein symmetrisches (d(I3-I4) = 292,2(2) pm, d(I4-I5) = 291,6(2) pm) und lineares ( $\varphi(I3-I4-I5) = 176,8(1)^\circ$ ) Triiodidion über einen langen Abstand (d(I3-I2) = 325,9(2) pm) an ein wenig gedehntes Iodmolekül (d(I1-I2) = 275,8(1) pm) gebunden ist. Über Kontakte von d(I3-I7') = 352,4(2) pm dimerisieren die Heptaiodidanionen

zu zehngliedrigen, nahezu planaren Iodringen, die wiederum über gemeinsame Kanten ( $d(I1-I5) = 362,3(2)$  pm) zu treppenförmigen Bändern verknüpft sind (Abbildung 5.7.2.2). Die Iodringe stehen dabei nahezu orthogonal zueinander. In der Elementarzelle setzen sich die Bänder in Richtung [001] fort (Abbildung 5.7.2.3). Die Iod-Iod-Abstände zwischen zwei Bändern beginnen bei 414,6 pm und liegen somit innerhalb der van-der-Waals-Schranke für Iod (420 pm [2]). Merkbliche Kontakte zwischen den Anionen und den Kationen werden nicht beobachtet, sie beginnen bei  $d(I\cdots H) = 314(1)$ ,  $d(I\cdots C) = 377(1)$  und  $d(I\cdots O) = 428(2)$  pm.

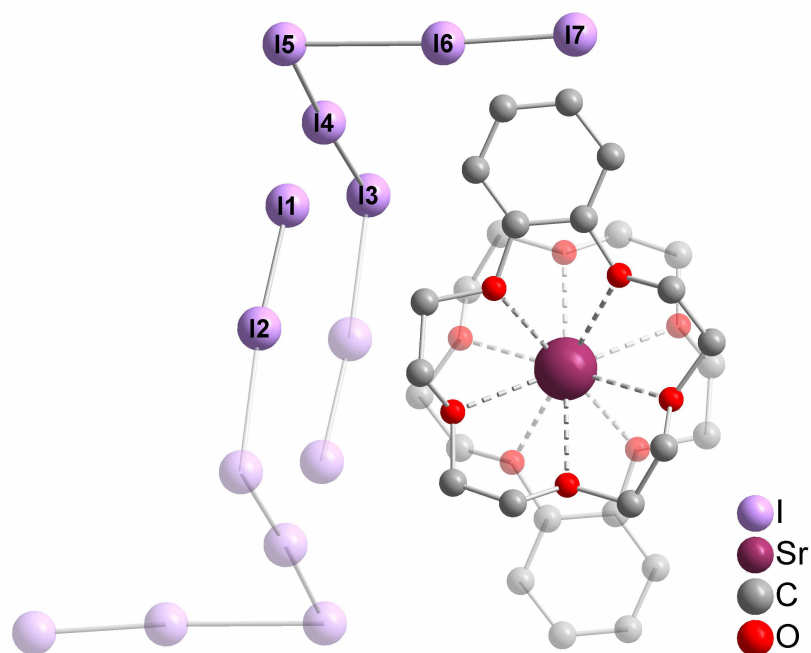


Abbildung 5.7.2.1: Kationen und Anionen in der Kristallstruktur von  $[Sr(B15K5)_2](I_7)_2$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome. Symmetrieäquivalente Atome sind transparent gezeichnet (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).



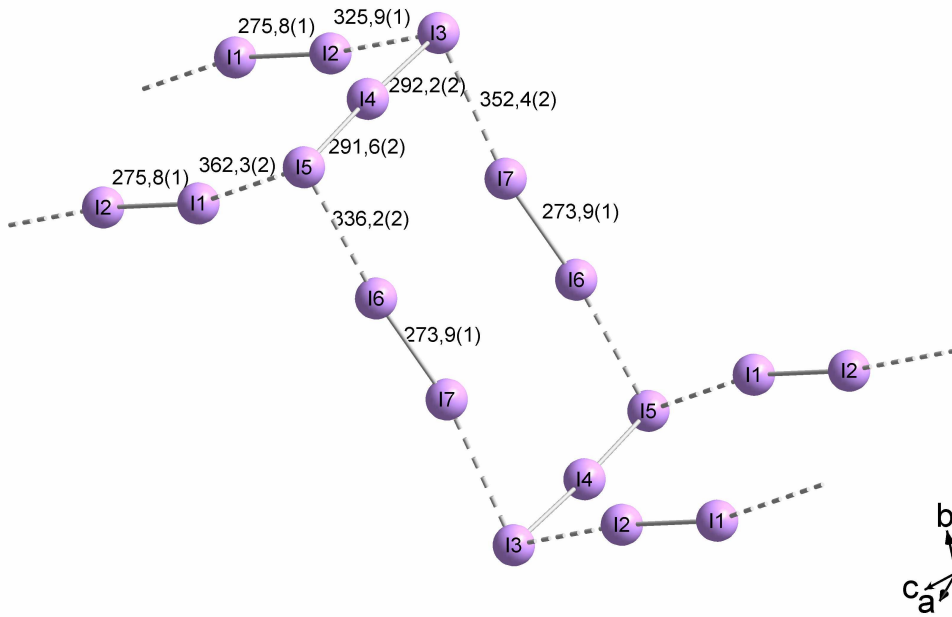


Abbildung 5.7.2.2: Verknüpfungsmuster der Anionen in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_7)_2$  (Abstände in pm).

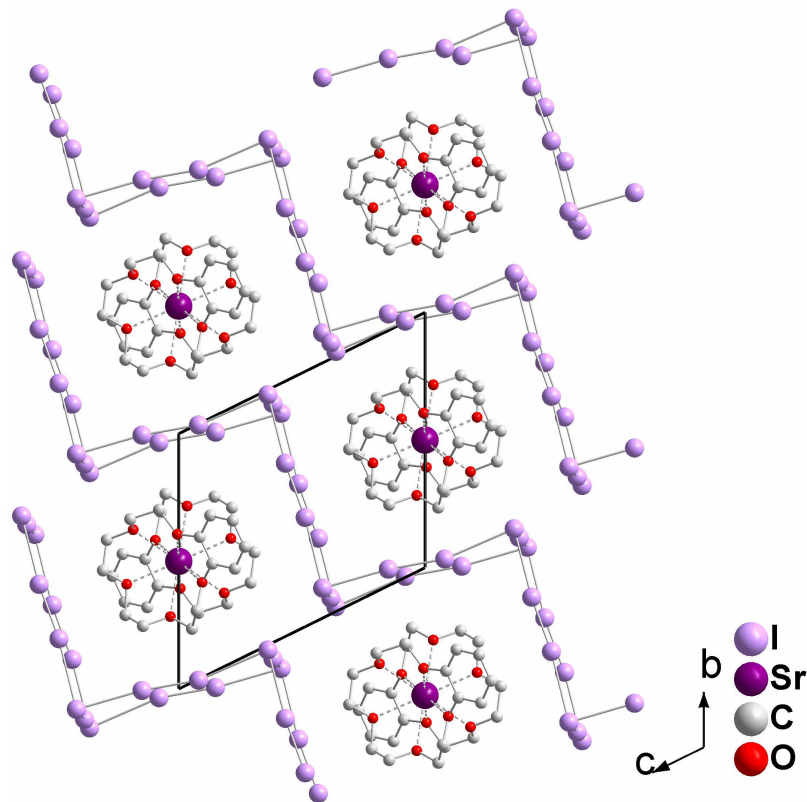


Abbildung 5.7.2.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_7)_2$  mit Blick entlang  $[100]$  (ohne Darstellung von Wasserstoffatomen).

5.7.2.1 Tabelle: [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> I <sub>14</sub> O <sub>10</sub> Sr
Molmasse [g / mol]	2400,82
Zellparameter [pm / °]	a = 973,9(5)                      α = 115,282(5) b = 1244,0(5)                      β = 90,181(5) c = 1293,3(5)                      γ = 104,573(5)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1360(1)
Formeleinheiten	1
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,2 · 0,3
Messtemperatur [K]	170(2)
Messgerät	IPDSII, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0° ≤ ω ≤ 68°, φ = 90°, Δω = 2°
Detektorabstand [mm]	120
Anzahl der Bilder	124
Belichtungszeit [min]	5
Absorptionskorrektur	numerisch
T <sub>min / max</sub>	0,1735 / 0,3852
Messbereich 2θ [°]	3,52 – 54,6
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-12 / 12
k <sub>min / max</sub>	-15 / 15
l <sub>min / max</sub>	-16 / 16
F(000)	1068
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8,976
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	2,931
R <sub>int</sub>	0,0747
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	14451
Unabhängige Reflexe	5954
Beobachtete Reflexe	5121
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0380 / 0,0464
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0982 / 0,1101
S (alle)	1,071
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-1,384 / 1,663
Anzahl Parameter	244
Wichtung a / b	0,0529 / 5,5626

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.7.2.2: Abstände (/pm) und Winkel (°) in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2](\text{I}_7)_2$ .

d(I(4)-I(5))	291,6(2)
d(I(4)-I(3))	292,2(2)
d(I(1)-I(2))	275,8(1)
d(I(6)-I(7))	273,9(1)
d(I(2) <sup>#3</sup> -I(3))	325,9(1)
d(I(5)-I(6))	336,2(2)
d(I(3)-I(7) <sup>#2</sup> )	352,4(2)
d(I(1)-I(5))	362,3(2)
d(Sr(1)-O(1) <sup>#1</sup> )	265,0(5)
d(Sr(1)-O(1))	265,0(5)
d(Sr(1)-O(4) <sup>#1</sup> )	269,4(5)
d(Sr(1)-O(4))	269,4(5)
d(Sr(1)-O(7))	269,7(5)
d(Sr(1)-O(7) <sup>#1</sup> )	269,7(5)
d(Sr(1)-O(13))	271,5(5)
d(Sr(1)-O(13) <sup>#1</sup> )	271,5(5)
d(Sr(1)-O(10) <sup>#1</sup> )	271,9(6)
d(Sr(1)-O(10))	271,9(6)
$\varphi(\text{I}(3)\text{-I}(4)\text{-I}(5))$	176,81(2)
$\varphi(\text{I}(1)\text{-I}(2)\text{-I}(3)^{\#3})$	173,8(1)
$\varphi(\text{I}(2)\text{-I}(3)^{\#3}\text{-I}(4)^{\#3})$	93,9(1)
$\varphi(\text{I}(4)\text{-I}(5)\text{-I}(6))$	88,4(1)
$\varphi(\text{I}(5)\text{-I}(6)\text{-I}(7))$	173,9(1)

#: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup> -x, -y+1, -z+2    <sup>#2</sup> -x, 1-y, 1-z    <sup>#3</sup> -x, 2-y, 2-z

## 5.8 [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3,77</sub>Cl<sub>4,23</sub>

### 5.8.1. Synthese

0,03 g Benzo-15-Krone-5 (0,1 mmol), 0,02 g (0,1 mmol) Strontiumchlorid und 0,03 g (0,1 mmol) Iod wurden in ca. 40 mL Methanol gelöst. Nach etwa einer Woche konnten dunkelrote Kristallplatten isoliert werden, anhand derer eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

### 5.8.2. Kristallstruktur

[Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3,77</sub>Cl<sub>4,23</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 5.8.2.1 entnommen werden.

Die Kristallstruktur enthält zentrosymmetrische Kationen der Form [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Sr1: 2d; 0,5, 0, 0), wie sie auch in [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(I<sub>7</sub>)<sub>2</sub> zu beobachten sind. Folglich ist das Strontiumkation von den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden zehnfach koordiniert (d(Sr-O) = 268,7(7) - 275,2(6) pm) und liegt von einer berechneten Ausgleichsebene durch die Kronenethersauerstoffatome 144,92(1) pm entfernt.

Das zentrosymmetrische Oktainterhalogenidanion (Abbildung 5.8.2.2) setzt sich aus annähernd symmetrischen und linearen ICl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anionen zusammen (Tabelle 5.8.2.2, 5.8.2.3), die über einen Abstand von 328,1(5) pm an ein Halogenmolekül gebunden sind. Letzteres weist eine statistische Besetzung von 12% Chlor und 88% Iod auf. Aufgrund dessen ist der Abstand zwischen I/Cl(4)-I/Cl(4)' mit 268,4(3) pm kürzer als er für ein Iodmolekül in einem Oktaiodidanion (ca. 277 pm [7]) zu erwarten wäre. Die Abstände im ICl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anion entsprechen den Erwartungen und sind vergleichbar mit jenen in anderen Verbindungen [78-79]. Dies spricht für eine eher schwächere Wechselwirkung zum Halogenmolekül als dieses beispielsweise in Oktaiodidanionen der Fall ist. In diesen liegen aufgrund der Wechselwirkung mit dem Iodmolekül meist asymmetrische Triiodidanionen vor.

Vergleichbare Interhalogenidanionen im System Iod/Chlor wurden bislang nur im Falle des 2,2'-Bichinolinium-diiodotrichlorids [11] beobachtet. Das zentrosymmetrische I<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anion entspricht in seinem Aufbau einem V-förmigen Pentaiodidanion der Form [I·2I<sub>2</sub>]. Dabei liegen die Abstände im ICl-Molekül bei 241,7(2) und vom Iodmonochlorid zum Chloridanion

bei 271,8(2) pm. Das in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$  vorliegende  $\text{X}_8^{2-}$ -Anion weist schwache Wechselwirkungen mit den komplexen Kationen auf ( $d(\text{Cl}13\cdots\text{H}3\text{A}) = 275,7(3)$ ,  $d(\text{Cl}13\cdots\text{H}16) = 275,4(3)$  pm). Untereinander sind zwischen den Anionen keine Wechselwirkungen zu beobachten, da deren Kontaktabstände bei  $d(\text{I}/\text{Cl}4\cdots\text{Cl}11) = 398,4(3)$  pm beginnen. Entlang der kristallographischen a-Achse sind die komplexen Kationen kanalartig angeordnet und werden von den Interhalogenidanionen voneinander separiert.

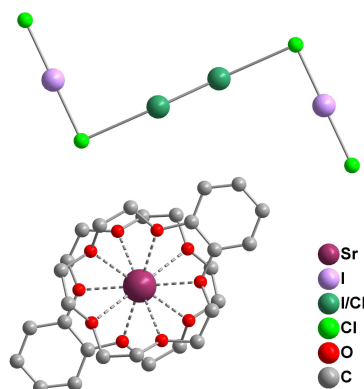


Abbildung 5.8.2.1: Kationen und Anionen in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

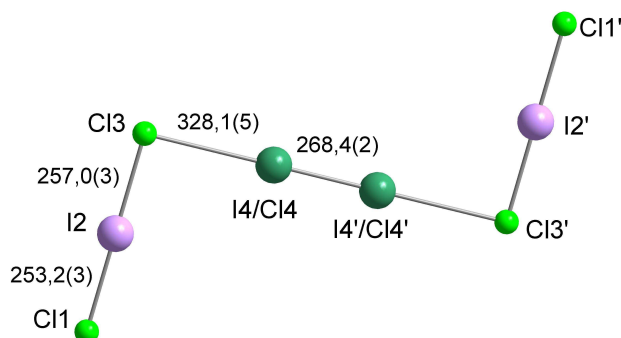


Abbildung 5.8.2.2: Oktainterhalogenid in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (Abstände in pm).

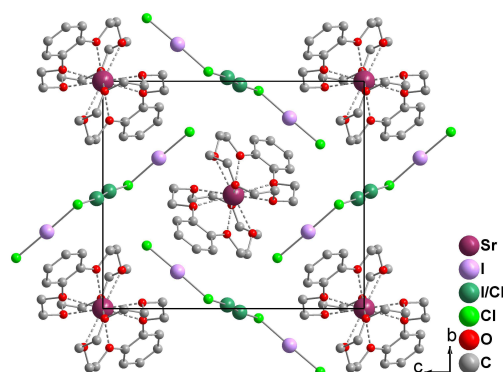


Abbildung 5.8.2.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$  mit eingezeichneter Elementarzelle entlang  $[100]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 5.8.2.1:  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cl}_{4,23}\text{I}_{3,77}\text{O}_{10}\text{Sr}$
Molmasse [g / mol]	1252,59
Zellparameter [pm / °]	a = 992,6(1) b = 1347,5(3) $\beta = 102,48(1)$ c = 1587,5(2)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	2073,1(5)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Kristallform	Platten
Kristallfarbe	dunkel rot
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,1 · 0,5
Messtemperatur [K]	170(2)
Messgerät	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 122^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$ , $\Delta\omega = 2^\circ$
Detektorabstand [mm]	120
Anzahl der Bilder	151
Belichtungszeit [min]	7
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}/\text{max}}$	0,4016 / 0,5590
Messbereich $2\theta$ [°]	4 – 54,62
Indexbereich $h_{\text{min}/\text{max}}$	-12 / 11
$k_{\text{min}/\text{max}}$	-17 / 17
$l_{\text{min}/\text{max}}$	-20 / 20
F(000)	1195
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4,426
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,007
$R_{\text{int}}$	0,0887
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	26486
Unabhängige Reflexe	4632
Beobachtete Reflexe	1622
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]
$R_1$ (beob. / alle)	0,0508 / 0,1522
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1182 / 0,1461
S (alle)	0,757
$\Delta\rho_{\text{min}/\text{max}}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-0,640 / 1,527
Anzahl Parameter	218
Wichtung a / b	0,0757

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.8.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
Sr(1)	O(4) <sup>#1</sup>	268,7(7)
Sr(1)	O(4)	268,7(7)
Sr(1)	O(10)	269,5(7)
Sr(1)	O(10) <sup>#1</sup>	269,5(7)
Sr(1)	O(7) <sup>#1</sup>	270,7(7)
Sr(1)	O(7)	270,7(7)
Sr(1)	O(1)	271,1(6)
Sr(1)	O(1) <sup>#1</sup>	271,1(6)
Sr(1)	O(13) <sup>#1</sup>	275,2(6)
Sr(1)	O(13)	275,2(6)
I(2)	Cl(1)	253,2(3)
I(2)	Cl(3)	257,0(3)
I/Cl(4)	I/Cl(4) <sup>#2</sup>	268,4(2)
I/Cl(4)	Cl(3)	328,1(5)

#: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup>: -x+1,-y,-z <sup>#2</sup>: -x+2,-y+1,-z

Tabelle 5.8.2.3: Ausgewählte Winkel in  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
Cl(1)-I(2)-Cl(3)	178,92(11)
I(2)-Cl(3)-I/Cl(4)	90,87(9)
Cl(3)-I/Cl(4)-I/Cl(4) <sup>#</sup>	175,0(1)

<sup>#</sup>: Symmetrieoperation: -x+2,-y+1,-z

## 5.9 $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$ und $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$

### 5.9.1 Synthese

Zur Synthese von  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$  wurden 0,05 g (0,2 mmol) Benzo-15-Krone-5, 0,02 g (0,1 mmol) Iodmonobromid und 0,01 g (0,1 mmol) Ammoniumbromid in einem 1:1-Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Ethanol (20 mL) gelöst. Durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels entstanden rote plattenförmige Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

$[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$  konnte durch Lösen von 0,05 g (0,2 mmol) Benzo-15-Krone-5, 0,03 g (0,1 mmol) Iod und 0,01 g (0,1 mmol) Ammoniumbromid in 20 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Dichlormethan und Ethanol (1:1) dargestellt werden. Durch Verdunsten des Lösungsmittelgemisches bildeten sich rote plattenförmige Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

### 5.9.2 Kristallstruktur

Die isotypen Verbindungen  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$  (**1**) und  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$  (**2**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen können Tabelle 5.9.2.1 entnommen werden. Wie auch in den bereits vorgestellten Verbindungen  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$  und  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$  bilden die Ammoniumionen mit dem Kronenetherliganden Sandwich-Komplexe  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]^+$  (Abbildung 5.9.2.1). Die Wasserstoffatome des  $\text{NH}_4^+$ -Kation konnten nicht lokalisiert werden, aufgrund dessen im Weiteren nur Stickstoff-Sauerstoff-Abstände angegeben werden können. Diese liegen in einem Bereich von 284,8(9) bis 316,4(7) für (**1**) und 288(2) bis 315(1) pm für (**2**) (Tabelle 9.2.2). Das Kation liegt bei (**1**) 184,0(6) bzw. 186,5(6) pm (für (**2**): 183,3(4), 181,6(4) pm) unter- bzw. oberhalb einer berechneten Ausgleichsebenen durch die Kronenethersauerstoffatome.



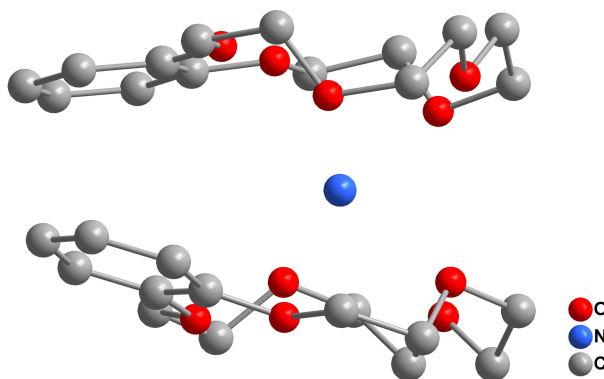


Abbildung 5.9.2.1:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]^+$ -Kation in (1) und (2) (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Die Anionen weisen mit ihrer Z-förmigen Gestalt ein typisches Strukturmotiv auf, wie es für Oktaiodidanionen der Form  $[\text{2I}_3 \cdot \text{I}_2]$  zu erwarten ist. In den Kristallstrukturen von (1) und (2) liegen zentrosymmetrische  $\text{X}_8^{2-}$ -Anionen ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) vor (Abbildung 5.9.2.2). Diese enthalten abhängig von der Syntheseroute verschiedene Anteile an Brom. In beiden Fällen werden die Iodatome nur im  $\text{X}_3^-$ -Teil des Anions durch Bromatome substituiert. Das verbrückende Iodmolekül weist mit Abständen von 274,6(1) für (1) und 275,9(1) pm für (2) die typischen Abstände auf, wie sie auch in  $\text{I}_8^{2-}$ -Anionen beobachtet werden (im Mittel bei ca. 277 pm [7]). In (1) handelt es sich bei dem Trihalogenidanion statistisch um ein  $\text{Br-I-Br}^-$  oder ein  $\text{Br-I-I}^-$  Anion (Br1/I1 [Br:0,882; I: 0,118]). Wie erwartet liegt das elektropositivere Halogenatom im Zentrum. Im  $\text{X}_8^{2-}$ -Anion von (2) ist im Vergleich zu einem Oktaiodidanion nur das verbrückende Atom der Triiodideinheit mit Bromatomen substituiert (I3/Br3 [Br: 0,667; I: 0,333]). Als Folge dessen sind im Vergleich zu (1) die Abstände innerhalb der  $\text{X}_3^-$ -Einheit, sowie der Abstand zur  $\text{I}_2$ -Einheit entsprechend verlängert. Bei den Winkeln lassen sich keine Abweichungen feststellen ((1):  $\varphi(\text{I/Br1-I2-Br3}) = 177,95(3)^\circ$ ;  $\varphi(\text{I2-Br3-I4}) = 104,50(4)^\circ$ ;  $\varphi(\text{I4-I4-Br3}) = 175,08(3)^\circ$ ; (2):  $\varphi(\text{I1-I2-I/Br3}) = 178,07(3)^\circ$ ;  $\varphi(\text{I2-I/Br3-I4}) = 101,80(4)^\circ$ ;  $\varphi(\text{I4-I4-I/Br3}) = 175,15(4)^\circ$ ).

Die Kontaktabstände zwischen den Anionen beginnen in der Kristallstruktur von (1) bei  $d(\text{I/Br1} \cdots \text{I2}) = 411,7(3)$  pm (für (2):  $d(\text{I1} \cdots \text{I2}) = 406,7(5)$  pm). Da von *Kloo und Svensson* [1] Polyhalogenidanionen als diskret angesehen werden, deren Abstände zueinander erst über 400 pm beginnen, können die hier vorliegenden Anionen als diskret betrachtet werden. Allerdings bestehen zwischen den Anionen und den Kationen schwache Wechselwirkungen, die durch Abstände von  $d(\text{H} \cdots \text{Br3}) = 282,7(4)$  pm (1) ((2):  $d(\text{H} \cdots \text{Br3}) = 292,4(7)$  pm) gekennzeichnet sind. In der Kristallstruktur werden anionische neben kationischen Schichten ausgebildet, die parallel zu [101] verlaufen (Abbildung 5.9.2.3 und 5.9.2.4).

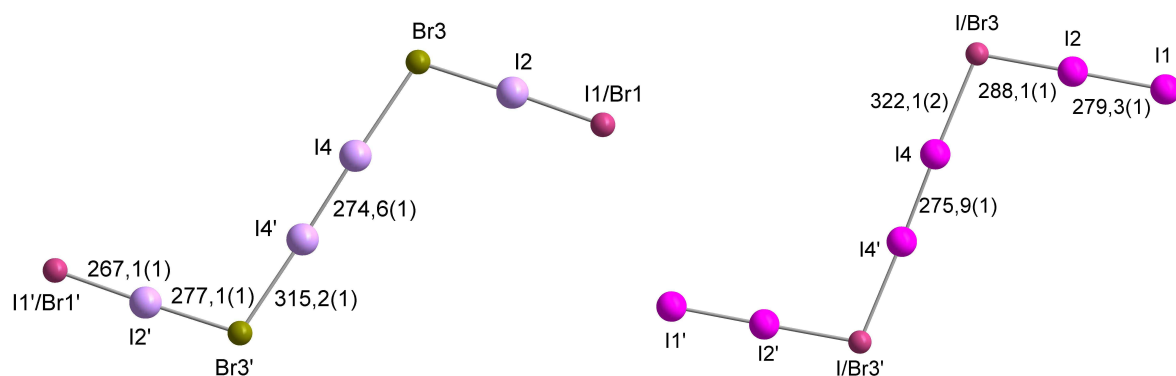


Abbildung 5.9.2.2:  $X_8^{2-}$ -Anionen in (1) und (2).

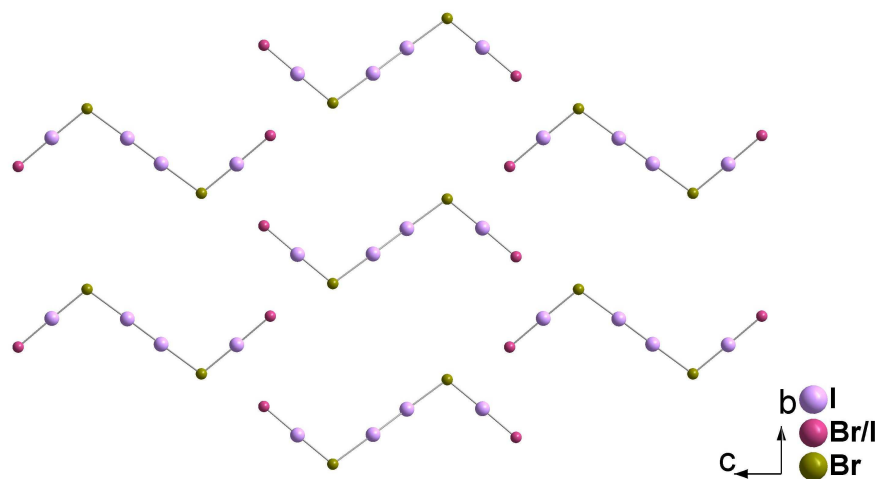


Abbildung 5.9.2.3: Anionische Schicht in (1).

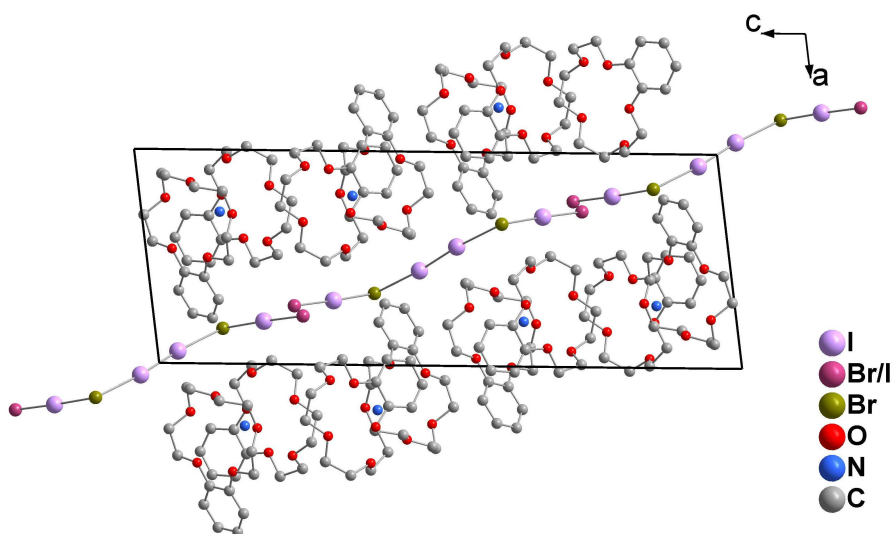


Abbildung 5.9.2.4: Anionische und kationische Schichten in (1) (ohne Darstellung der Wasserstoffatomen).

Tabelle 5.9.2.1:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$  und  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$ : Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

Verbindung	$[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$	$[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$
Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{Br}_{3,76}\text{I}_{4,24}\text{N}_2\text{O}_{20}$	$\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{Br}_{1,33}\text{I}_{6,67}\text{N}_2\text{O}_{20}$
Molmasse [g / mol]	1947,56	2061,76
Zellparameter [pm / °]	a = 1109,2(1) b = 1090,61(7) c = 3003,8(3) $\beta = 97,317(8)$	a = 1124,5(2) b = 1112,5(1) c = 3003,9(4) $\beta = 97,31(2)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3604,1(6)	3727,1(8)
Formeleinheiten	2	2
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)
Kristallform	Platte	Platte
Kristallfarbe	rot	rot
Kristallgröße [mm]	0,05 · 0,2 · 0,2	0,1 · 0,1 · 0,3
Messtemperatur [K]	170(2)	293(2)
Messgerät	IPDSII, Mo- $\text{K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ , 50 kV, 30 mA)	IPDSI, Mo- $\text{K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ , 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ ; $\Delta\omega = 2^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 96^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$ , $\Delta\varphi = 2^\circ$
Detektorabstand [mm]	120	60
Anzahl der Bilder	138	100
Belichtungszeit [min]	5	5
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
$T_{\text{min}/\text{max}}$	0,4988 / 0,5973	0,5285, 0,6211
Messbereich $2\theta$ [°]	2,74 – 54,64	5,14 – 56,5
Indexbereich $h_{\text{min}/\text{max}}$	-13 / 14	-14 / 14
$k_{\text{min}/\text{max}}$	-12 / 14	-14 / 14
$l_{\text{min}/\text{max}}$	-38 / 38	-39 / 39
F(000)	1908	1996
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,983	3,555
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	1,795	1,837
$R_{\text{int}}$	0,0839	0,1434
Strukturlösung	SIR-92	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL	SHELXL
Gemessene Reflexe	38586	33700
Unabhängige Reflexe	8014	9050
Beobachtete Reflexe	5245	1990
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
$R_1$ (beob. / alle)	0,0539 / 0,0816	0,0373 / 0,2222
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1500 / 0,1700	0,0566 / 0,0865
S (alle)	1,061	0,626
$\Delta\rho_{\text{min}/\text{max}}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-1,440 / 1,716	-0,602 / 0,630
Anzahl Parameter	392	392
Wichtung a / b	0,0992 / 0,1554	0,0134 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.9.2.2: Abstände in  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$  und  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$ .

$[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$			$[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$		
Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm	Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
I(2)	I/Br(1)	267,07(9)	I(2)	I(1)	279,3(1)
I(2)	Br(3)	277,1(1)	I(2)	I/Br(3)	288,1(1)
I(4)	I(4) <sup>#</sup>	274,6(1)	I(4)	I(4) <sup>#</sup>	275,9(1)
Br(3)	I(4)	315,2(1)	Br/I(3)	I(4)	322,1(2)
N(1)	O(101)	298,4(8)	N(1)	O(101)	301(2)
N(1)	O(104)	296,0(6)	N(1)	O(104)	296,1(9)
N(1)	O(107)	284,8(9)	N(1)	O(107)	288(2)
N(1)	O(110)	296,0(8)	N(1)	O(110)	296(2)
N(1)	O(113)	311(2)	N(1)	O(113)	309(3)
N(1)	O(201)	316,4(7)	N(1)	O(201)	315(1)
N(1)	O(204)	290(1)	N(1)	O(204)	290(2)
N(1)	O(207)	290(1)	N(1)	O(207)	290(2)
N(1)	O(210)	289,1(7)	N(1)	O(210)	290(1)
N(1)	O(213)	308,0(6)	N(1)	O(213)	309,2(9)

<sup>#</sup>: Symmetrieoperation:: -x+2,-y+1,-z

## 5.10 [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub>

### 5.10.1 Synthese

Zur Synthese von [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub> wurden 0,02 g (0,1 mmol) YI<sub>3</sub>, 0,05 g (0,2 mmol) Benzo-15-Krone-5 und 0,08 g (0,3 mmol) Iod in ca. 40 mL Ethanol und einigen Tropfen HI gelöst. Nach zwei Tagen konnten schwarze säulen- bis plattenförmige Kristalle isoliert werden.

### 5.10.2 Kristallstruktur

[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 5.10.2.1 entnommen werden.

Die asymmetrische Einheit von [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub> enthält ein Benzo-15-Krone-5-Molekül, zwei Sauerstoffatome sowie ein I<sub>7</sub><sup>-</sup>-Anion. Die Sauerstoffatome weisen jeweils zu ihren nächsten Symmetrieäquivalenten kurze Abstände von 243,6(6) und 240,4(5) pm auf. Da aus Gründen der Ladungsneutralität eine, die negative Ladung des Heptaiodidanions ausgleichende, positive Ladung vorhanden sein muss, ist davon auszugehen, dass es sich bei den Kationen jeweils um H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen handelt (Abbildung 5.10.2.1). Die Wasserstoffatome konnten in der Fourierkarte nicht lokalisiert werden. Allerdings zeigt eine Betrachtung der O...O-Abstände, dass diese typisch für derartige Kationen sind. So werden beispielsweise in [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>][AuCl<sub>4</sub>](B15K5)<sub>2</sub> [83] zentrosymmetrische Sandwich-Komplexe der Form [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ausgebildet. Dabei liegen die O...O-Abstände innerhalb des Oxoniumkations bei 242,0(6) pm und 271,5(4) bzw. 262,2(4) pm für die Abstände innerhalb der Wasserstoffbrückenbindungen zu den Kronenethersauerstoffatomen. In der hier dargestellten Verbindung weisen die jeweiligen Sauerstoffatome der Oxoniumionen ebenfalls jeweils zwei kurze O...O-Abstände zu den Kronenethersauerstoffatomen auf (d(O1...O07) = 268,1(6), d(O1...O13) = 279,5(6) und d(O2...O04) = 267,3(5), d(O2...O10) = 270,6(7) pm). Im Unterschied zu [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>][AuCl<sub>4</sub>](B15K5)<sub>2</sub> werden hier allerdings keine isolierten Sandwich-Komplexe beobachtet. Stattdessen bilden sich eindimensionale Ketten der Form  ${}^1_{\infty}\{[\text{H}_5\text{O}_2(\text{B15K5})_2]^+\}$  aus, die in der Kristallstruktur entlang [101] verlaufen (Abbildung 5.10.2.2).

Als Gegenionen finden sich pyramidale  $I_7^-$ -Anionen der Form  $[I \cdot 3I_2]$  (Abbildung 5.10.2.3). Die drei wenig gedehnten Iodmoleküle ( $d(I(03)-I(02)) = 278,44(9)$ ,  $d(I(05)-I(04)) = 275,37(9)$  und  $d(I(07)-I(06)) = 275,23(9)$  pm) sind mit Abständen von 312,3(1), 323,7(5) und 329,0(2) pm an das zentrale Iodidanion gebunden (für entsprechende Winkel siehe Tabelle 5.10.2.2). Das Anion ist dabei nicht planar, sondern, wie es für Heptaoididanionen typisch ist, leicht pyramidal aufgebaut. So ist der Abstand des Iodidanions von einer durch die drei „äußeren“ Iodatome (I03, I04, I06) gehenden Ebene 104,85(7) pm. Über Abstände von 380,9(1) pm verbrücken die einzelnen Anionen zu zick-zack-förmigen Iodid-Iod-Ketten, aus denen die übrigen  $I_2$ -Moleküle cis-ständig herausragen (Abbildung 5.10.2.4). Bezieht man weitere Abstände oberhalb von 400 pm mit ein, so resultiert ein 3-D-Netzwerk, in dessen Maschen die kationischen Stränge liegen (Abbildung 5.10.2.5). Die Kontaktabstände zwischen den Kationen und den Anionen beginnen bei  $d(I \cdots H) = 319(2)$ ,  $d(I \cdots C) = 384,7(8)$  und  $d(I \cdots O) = 387(1)$  pm. Es werden zwischen ihnen keine signifikanten Wechselwirkungen beobachtet.

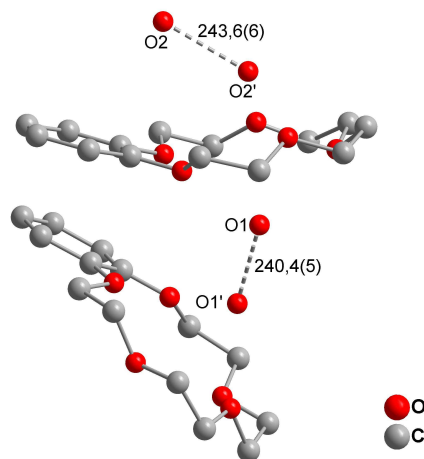


Abbildung 5.10.2.1: Zwei Kationen in  $[H_5O_2(B15K5)]I_7$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

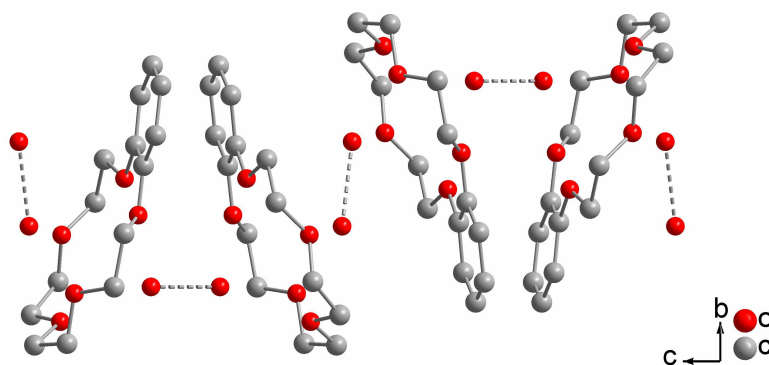


Abbildung 5.10.2.2: Kationische Stränge in  $[H_5O_2(B15K5)]I_7$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

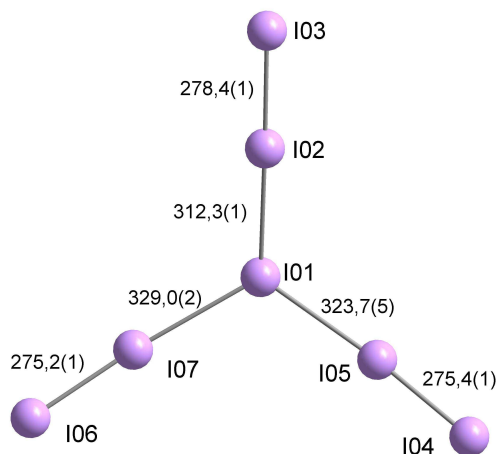


Abbildung 5.10.2.3: Heptaiodidanionen in [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub>.

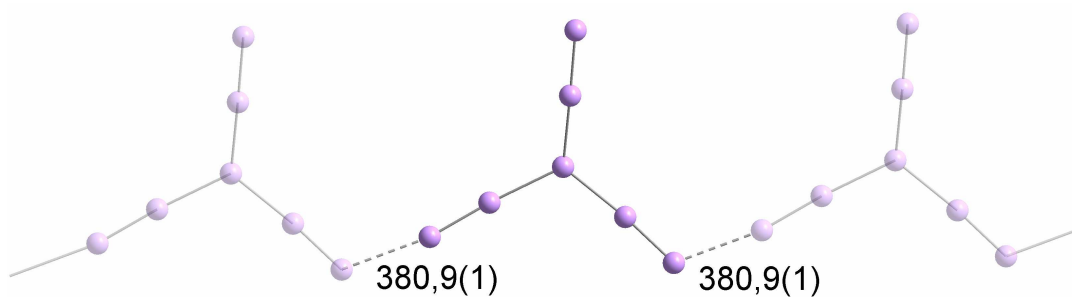


Abbildung 5.10.2.4: Verknüpfung der Heptaiodidanionen in [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub>.

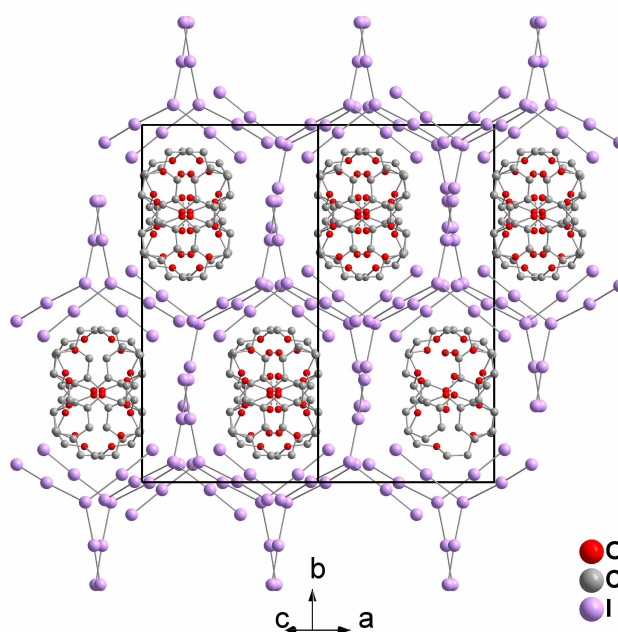


Abbildung 5.10.2.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub> projiziert entlang [101] (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 5.10.2.1:  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{B15K5})]\text{I}_7$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{I}_7\text{O}_7$
Molmasse [g / mol]	1193,64
Zellparameter [pm / °]	a = 1330,9(2) b = 2504,4(2) $\beta = 109,584(9)$ c = 1872,4(2)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	5880(1)
Formeleinheiten	8
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Kristallform	Platten
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,1 · 0,5
Messtemperatur [K]	298(2)
Messgerät	IPDSII, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 116^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$ , $\Delta\omega = 2^\circ$
Detektorabstand [mm]	120
Anzahl der Bilder	148
Belichtungszeit [min]	4
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\min / \max}$	0,0479 / 0,2849
Messbereich $2\theta$ [°]	3,26 – 54,66
Indexbereich $h_{\min / \max}$	-17 / 17
$k_{\min / \max}$	-32 / 31
$l_{\min / \max}$	-24 / 24
F(000)	4288
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	7,417
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,697
$R_{\text{int}}$	0,0865
Strukturlösung	SHELXS
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	37793
Unabhängige Reflexe	6580
Beobachtete Reflexe	3717
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]
$R_1$ (beob. / alle)	0,0366 / 0,0690
$wR_2$ (beob. / alle)	0,0926 / 0,1031
S (alle)	0,970
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-0,689 / 1,090
Anzahl Parameter	256
Wichtung a / b	0,0486 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.



Tabelle 5.10.2.2: Ausgewählte Abstände (/pm) und Winkel (°) in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{B15K5})]\text{I}_7$ .

d(I(03)-I(02))	278,44(9)
d(I(02)-I(01))	312,26(9)
d(I(05)-I(04))	275,37(9)
d(I(07)-I(06))	275,23(9)
d(I(01)-I(07))	329,0(2)
d(I(01)-I(05))	323,7(5)
d(I(04)-I(06))	380,9(10)
$\varphi(\text{I}(01)\text{-I}(07)\text{-I}(06))$	174,12(3)
$\varphi(\text{I}(01)\text{-I}(05)\text{-I}(04))$	173,94(3)
$\varphi(\text{I}(03)\text{-I}(02)\text{-I}(01))$	176,21(3)
$\varphi(\text{I}(02)\text{-I}(01)\text{-I}(05))$	115,74(2)
$\varphi(\text{I}(07)\text{-I}(01)\text{-I}(05))$	115,56(3)
$\varphi(\text{I}(02)\text{-I}(01)\text{-I}(07))$	121,17(2)

### 5.10.3 Raman-Spektroskopie

Für die Raman-Messung wurden einzelnen Kristalle separiert und gemessen. Der in Abbildung 5.10.3.1 dargestellte Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{B15K5})]\text{I}_7$  zeigt eine schwächere Bande bei  $111\text{ cm}^{-1}$  und eine starke Bande bei  $167\text{ cm}^{-1}$ . Letztere ist auf die Iod-Iod-Schwingung in den leicht aufgeweiteten Iodmolekülen der Heptaiodidanionen der Form  $[\text{I}\cdot 3\text{I}_2]$  zurückzuführen. Die Bande bei  $111\text{ cm}^{-1}$  ist aufgrund ihrer Lage der symmetrischen Streckschwingung von Triiodidionen zuzuordnen. Möglicherweise handelt es sich um eine Verunreinigung der Probe mit einem Triiodid.

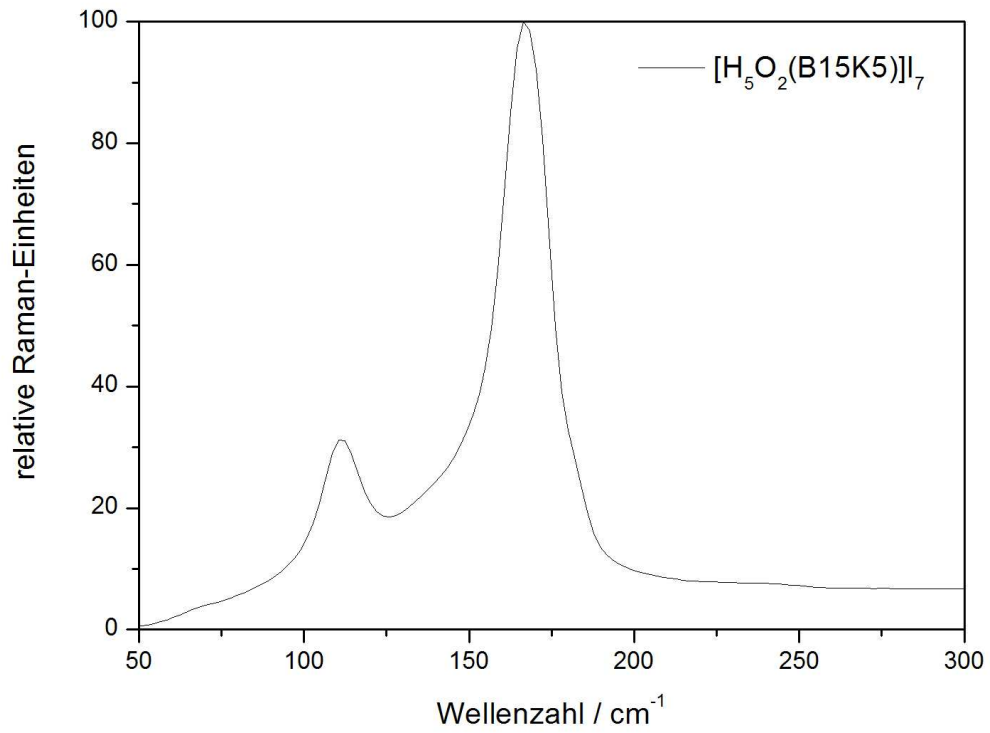


Abbildung 5.10.3.1: Raman-Spektrum von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{B15K5})]\text{I}_7$ .

## 5.11 $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$

### 5.11.1 Synthese

0,02 g (0,1 mmol)  $\text{YI}_3$ , 0,05 g (0,2 mmol) Benzo-15-Krone-5 und 0,08 g (0,3 mmol) Iod wurden in Methanol unter Zugabe von einigen Tropfen Iodwasserstoffsäure gelöst. Nach einigen Tagen konnten hellgelbe nadelförmige Kristalle sowie schwarze, eher plattenförmige Kristalle aus dem Ansatz isoliert werden. Aufgrund mangelnder Kristallqualität wurde in Methanol umkristallisiert. Nach einigen Tagen konnten gelbe plattenförmige Kristalle isoliert werden.

Eine Elementaranalyse an separierten Kristallen ergab:

C: (29,95% berechnet); 29,54% gefunden; H: (3,46% berechnet); 2,97% gefunden.

### 5.11.2 Kristallstruktur

$[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten sowie Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 5.11.2.1 zu entnehmen.

Der eingesetzte Benzo-15-Krone-5-Ligand wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen an den Kohlenstoffatomen  $\text{C}_{x16}$  und  $\text{C}_{x17}$  (mit  $x = 1, 2$ ) iodiert (Abbildung 5.11.2.1). Dabei liegen die Kohlenstoff-Iod-Abstände mit 209,8(4) und 209,9(4) in einem Bereich, der für iodsubstituierte Benzolringe zu erwarten ist [84-85]. Diese Substitution der aromatischen Wasserstoffatome durch Iodatome soll im Folgenden durch die Kurzschreibeweise des Liganden als  $\text{I}_2\text{B15K5}$  kenntlich gemacht werden. Das allgemeine Bezeichnungsschema des Liganden ist in Abbildung 5.11.2.1 dargestellt. Dabei werden mit  $x = 1$  bzw. 2 die beiden in der Kristallstruktur auftretenden kristallographisch unterschiedlichen Kronenetherliganden bezeichnet.

Kristallstrukturen mit iodierten Kronenetherliganden sind bislang noch nicht bekannt.  $[\text{H}_3\text{O}(\text{Br}_2\text{B15K5})_2]\text{Br}_3$  [86] enthält jedoch das Bromanalogon zu dem hier dargestellten Liganden. Die Synthese weist Ähnlichkeiten auf, da der Kronenether, Europiumnitrat sowie  $\text{HBr}$  in einem Acetonitril-Methanol-Gemisch gelöst wurden. Wie auch bei der hier dargestellten Synthese konnte das Seltenerd-kation nicht durch den Kronenether komplexiert

werden. Stattdessen liegen in beiden Verbindungen aufgrund des Zusatzes der Halogenwasserstoffsäuren Oxoniumionen vor.

In  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$  sind die  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Kationen sandwichartig von jeweils zwei Kronenetherliganden umgeben (Abbildung 5.11.2.2). Da die Wasserstoffatome der Oxoniumionen in der Fourierkarte nicht lokalisiert werden konnten, können an dieser Stelle nur  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände diskutiert werden. Der  $\text{O}\cdots\text{O}'$ -Abstand ist mit 241,7(4) pm typisch für derartige Komplexe. Zu den Kronenether-Sauerstoffatomen lassen sich zwei kürzere Abstände zu den Atomen O210 und O204 von 268,0(4) und 263,4(6) pm feststellen (Tabelle 5.11.2.2), die auf Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten. Zusätzlich liegen in der Kristallstruktur auch nicht koordinierte  $\text{I}_2\text{B15K5}$ -Moleküle vor. Diese sind paarweise so angeordnet, dass die aromatischen Ringe in parallelen Ebenen liegen. Die Ringatome O204 bis O210 sind aus dieser Ebene herausgedreht. Die Flexibilität der Anordnung spiegelt sich in großen anisotropen Auslenkungsellipsoiden wider (Abbildung 5.11.2.3).

Als Gegenionen liegen in der Kristallstruktur zentrosymmetrische  $\text{ICl}_2^-$ -Anionen vor. Der Chlor-Iod-Abstand liegt mit 252,3(2) pm in einem Bereich, der wie bereits beschrieben für symmetrische und lineare  $\text{ICl}_2^-$ -Anionen typisch ist [78-79]. Zwischen den Anionen bestehen keine vernetzenden Kontakte (Abbildung 5.11.2.4). Allerdings sind schwache Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen des  $\text{ICl}_2^-$ -Anions und den unkoordinierten Kronenethermolekülen festzustellen ( $d(\text{Cl11}\cdots\text{H11B}) = 282,8(3)$  pm).

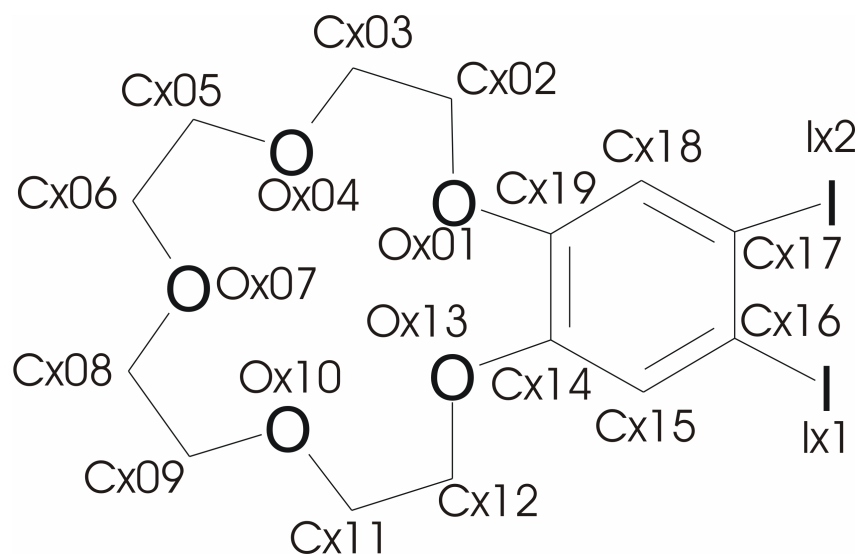


Abbildung 5.11.2.1: Bezeichnungsschema des  $\text{I}_2\text{B15K5}$ -Liganden mit  $x = 1$  bzw.  $2$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

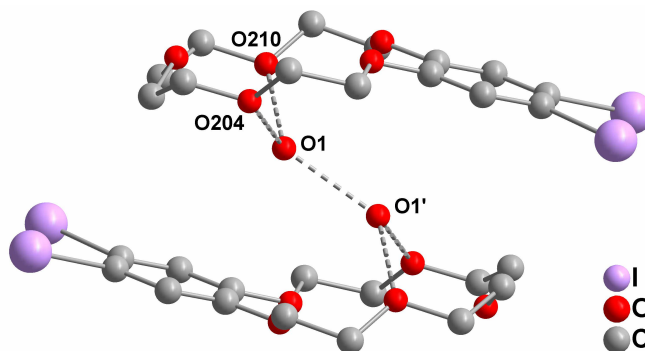


Abbildung 5.11.2.2: Zentrosymmetrische  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]^+$ -Kationen in der Kristallstruktur von  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2](ICl_2)(I_2B15K5)_2$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

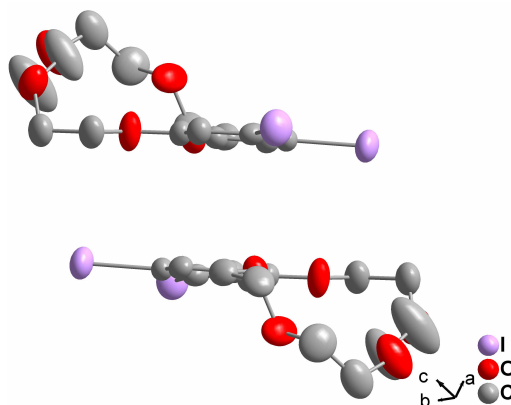


Abbildung 5.11.2.3: Packungsmotiv des unkoordinierten Kronenetherliganden ( $x = 2$ ) in der Kristallstruktur von  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2](ICl_2)(I_2B15K5)_2$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome; Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt).

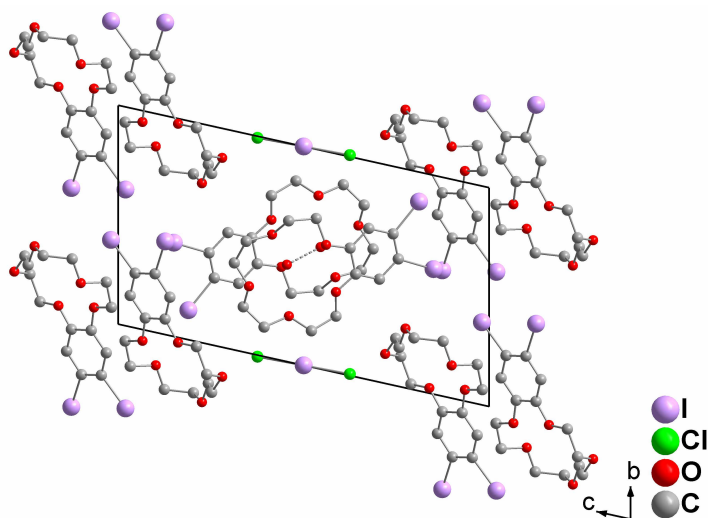


Abbildung 5.11.2.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2](ICl_2)(I_2B15K5)_2$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 5.11.2.1:  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{77}\text{Cl}_2\text{I}_9\text{O}_{22}$	
Molmasse [g / mol]	2315,18	
Zellparameter [pm / °]	a = 920,3(1)	$\alpha = 77,24(2)$
	b = 1165,5(2)	$\beta = 87,36(2)$
	c = 1907,0(3)	$\gamma = 71,17(2)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1887,5(5)	
Formeleinheiten	1	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,3 · 0,5	
Messtemperatur [K]	298(2)	
Messgerät	IPDSI, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$ , $\Delta\varphi = 2^\circ$	
Detektorabstand [mm]	60	
Anzahl der Bilder	100	
Belichtungszeit [min]	5	
Absorptionskorrektur	numerisch	
$T_{\min/\max}$	0,4631 / 0,6525	
Messbereich $2\theta$ [°]	4,98 – 56,36	
Indexbereich $h_{\min/\max}$	-11 / 11	
$k_{\min/\max}$	-15 / 15	
$l_{\min/\max}$	-25 / 25	
F(000)	1100	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3,832	
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,037	
$R_{\text{int}}$	0,0419	
Strukturlösung	SHELXS	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	22856	
Unabhängige Reflexe	8475	
Beobachtete Reflexe	4717	
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]	
$R_1$ (beob. / alle)	0,0326 / 0,0768	
$wR_2$ (beob. / alle)	0,0609 / 0,0695	
S (alle)	0,811	
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-0,641 / 0,716	
Anzahl Parameter	405	
Wichtung a / b	0,0320 / 0	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.11.2.2: Ausgewählte Abstände (/pm) und Winkel (/°) in  
[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>B15K5)<sub>2</sub>](ICl<sub>2</sub>)(I<sub>2</sub>B15K5)<sub>2</sub>.

---

d(I(22)-C(217))	209,8(4)
d(I(21)-C(216))	209,9(4)
d(I(1)-Cl(1) <sup>#1</sup> )	252,3(2)
d(I(1)-Cl(1))	252,3(2)
d(I(12)-C(117))	209,3(4)
d(I(11)-C(116))	207,9(5)
φ(Cl(1) <sup>#1</sup> -I(1)-Cl(1))	180,0
d(O(1)···O(207))	294,1(5)
d(O(1)···O(213))	312,3(5)
d(O(1)···O(201))	309,4(5)
d(O(1)···O(210))	268,0(4)
d(O(1)···O(204))	263,4(6)
d(O(1)···O(1) <sup>#2</sup> )	241,7(4)

---

#: Symmetricoperation: <sup>#1</sup> -x,-y,-z+1 <sup>#2</sup> -x,-y+1,-z+1

### 5.11.3 Raman-Spektroskopie

Nach MP2-Rechnungen von Aragoni et al. [80] sollten die Bindungslängen in isolierten  $\text{ICl}_2^-$ -Anionen der Symmetrie  $D_{\text{oh}}$  bei 260,7 pm liegen. Dementsprechend läge die Raman aktive symmetrische Steckschwingung bei  $249 \text{ cm}^{-1}$ . Bei dem in Abbildung 5.11.3.1 dargestellten Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von isolierten Kristallen von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$  liegt die stärkste Bande in diesem Bereich bei ca.  $266 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung der Schwingung zu höheren Wellenzahlen geht einher mit einer kürzeren Bindungslänge von 252,3(2) pm.

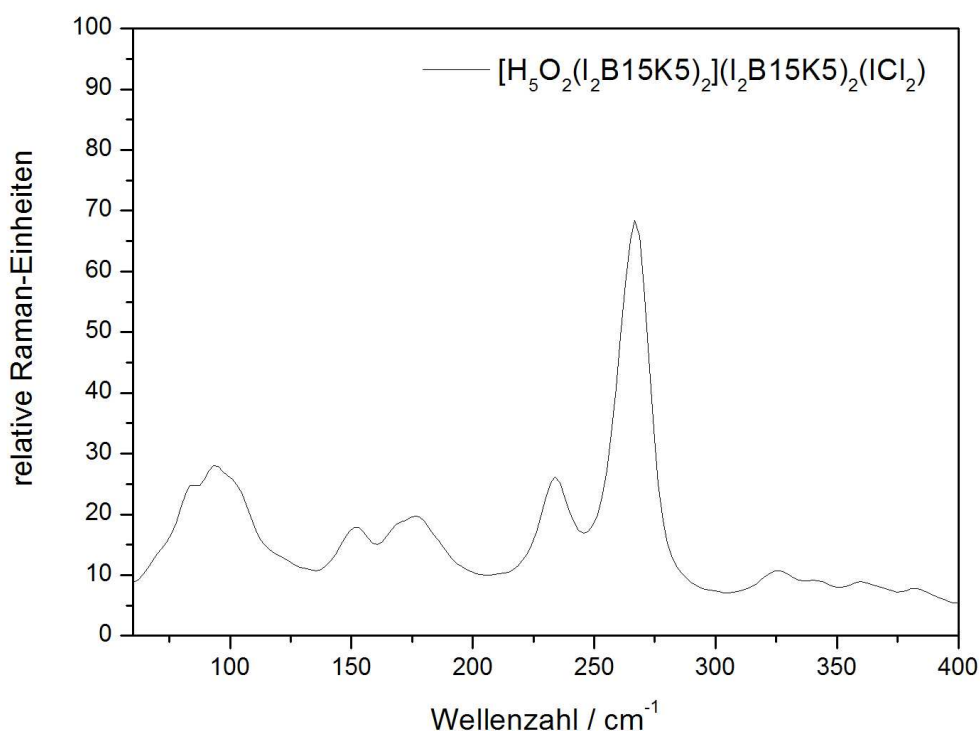


Abbildung 5.11.3.1: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$ .



## 5.12 $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$

### 5.12.1 Synthese

$[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$  wurde aus dem gleichen Ansatz erhalten, der auch Kristalle von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$  enthielt. Wie bereits erläutert, wurden dabei 0,02 g (0,1 mmol)  $\text{YI}_3$ , 0,05 g (0,2 mmol) Benzo-15-Krone-5 und 0,08 g (0,3 mmol) Iod in Methanol unter Zugabe von einigen Tropfen Iodwasserstoffsäure gelöst. Bei den zusätzlich anfallenden schwarzen, eher plattenförmigen Kristallen handelt es sich um  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$ . Die in der Struktur vorhandenen Chloridionen scheinen aus der Iodwasserstoffsäure zu stammen, da die von der Firma Merck vertriebene 57%ige Säure bis zu 100 ppm Chlorid und Bromid enthält.

In einer alternativen Syntheseroute wurde 0,03 g (0,1 mmol) Benzo-15-Krone-5 und 27  $\mu\text{L}$   $\text{ICl}$  in 20 ml Methanol gelöst. Es konnten rote plattenförmige Kristalle neben einem flockigen Niederschlag isoliert werden.

### 5.12.2 Kristallstruktur

Aus beiden Ansätzen konnten Messkristalle erhalten werden, an denen jeweils eine Messung vollzogen wurde. Aufgrund besserer R-Werte bezieht sich die folgende Strukturbeschreibung auf einen Einkristall aus dem erstgenannten Ansatz.

$[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten sowie Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 5.12.2.1 zu entnehmen.

Wie auch  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$  enthält  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$  zentrosymmetrische  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]^+$ -Kationen (Abbildung 5.12.2.1). Die Iod-Kohlenstoff-Abstände entsprechen mit 209(1) und 210(1) pm den Erwartungen. Die Wasserstoffatome des  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Kations konnten in der Fourierkarte nicht lokalisiert werden. Der  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand liegt jedoch mit 244(1) pm im bereits beobachteten Bereich. Wie auch in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{ICl}_2)(\text{I}_2\text{B15K5})_2$  werden die kürzesten  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände zu den Atomen O4 und O10 ausgebildet ( $d(\text{O01-O4}) = 266(2)$ ,  $d(\text{O01-O10}) = 266(4)$  pm), während die nächst en Abstände erst oberhalb 292(2) pm beginnen.

Die komplexen Kationen sind in der Kristallstruktur so angeordnet, dass die aromatischen Ringe parallel zueinander ausgerichtet sind. Die resultierenden Stränge sind in Abbildung 5.12.2.2 dargestellt. Entlang der b-Achse gestapelt, ergeben sich kationische Schichten, die durch Schichten von Anionen voneinander separiert werden (Abbildung 5.12.2.3).

Bei den Anionen handelt es sich um Chloridionen, die kreuzförmig von Iodmolekülen in einer Ebene umgeben sind. Die intramolekularen Abstände der Iodmoleküle sind sehr kurz und liegen bei 269,9(1) bzw. 270,5(2) pm, was unterhalb der Iod-Iod-Abstände in festem Iod liegt (271,5(6) pm bei 110 K [3]) Eine mögliche Teilbesetzung mit Chloratomen scheint nicht vorzuliegen, da bei freigegebener Besetzung die Lagen mit Iodatomen voll besetzt sind. Die Iodmoleküle sind über Abstände von 299,6(1) bzw. 302,9(1) pm an das Chloridanion gebunden und bilden so diese ungewöhnliche Anordnung. Zwischen den einzelnen  $I_8Cl^-$ -Anionen bestehen schwache Wechselwirkungen, da deren Kontaktabstände bei 386,7(2) pm beginnen (Tabelle 5.12.2.2). Formal handelt es sich folglich um  $X_9^-$ -Anionen ( $X = Cl, I$ ). Ein derartiges Motiv ist bislang bei den Nonaiodiden nicht beobachtet worden, was möglicherweise an dem deutlich geringeren Atomradius des Chloridanions im Vergleich zum Iodidanion liegen könnte.

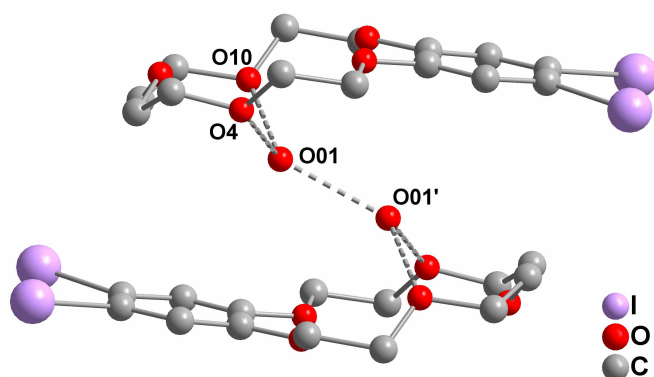


Abbildung 5.12.2.1: Zentrosymmetrisches  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]^+$ -Kation (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

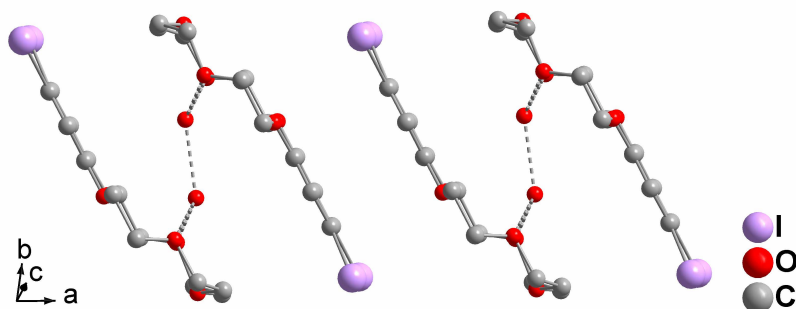


Abbildung 5.12.2.2: Ausschnitt aus einer kationischen Schicht der Kristallstruktur von  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]Cl(I_2)_4$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

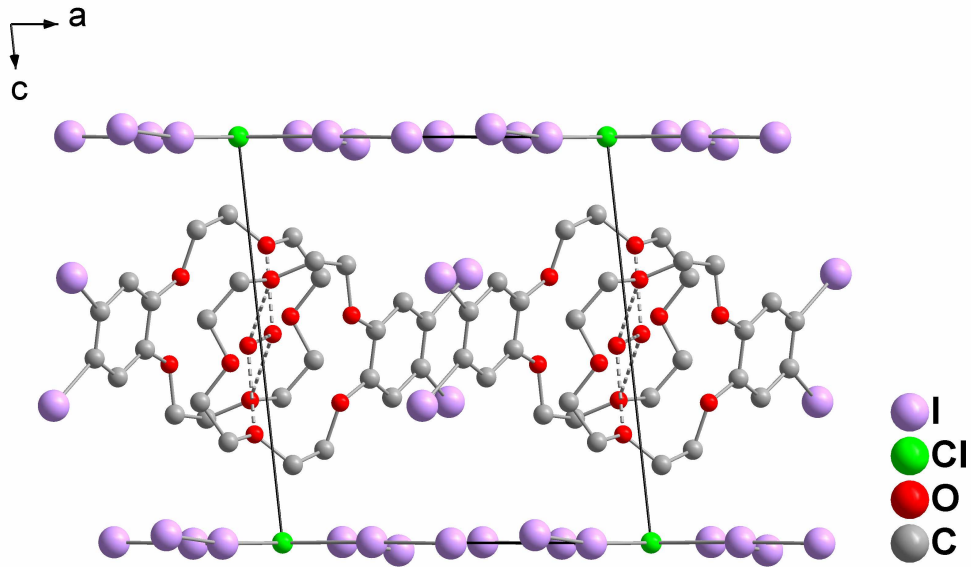


Abbildung 5.12.2.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$  mit projiziert entlang  $[010]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

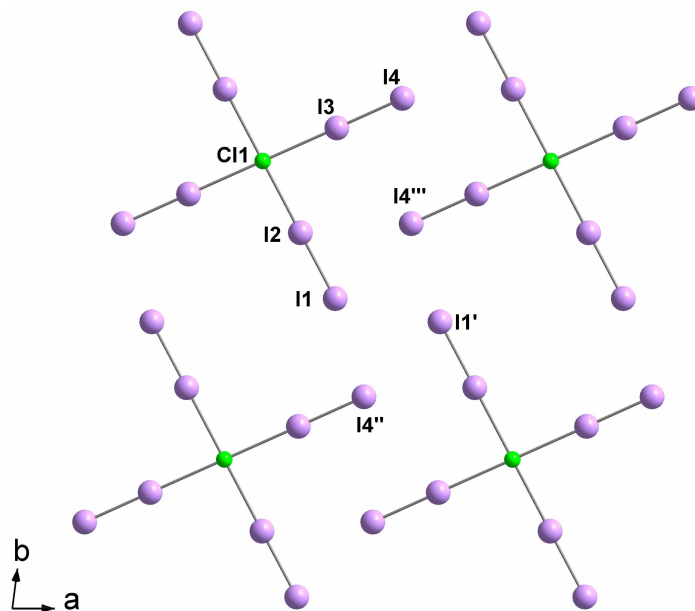


Abbildung 5.12.2.4: Ausschnitt aus einer anionischen Schicht der Kristallstruktur von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome.

Tabelle 5.12.2.1:  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{ClI}_{12}\text{O}_{12}$	
Molmasse [g / mol]	2127,86	
Zellparameter [pm / °]	a = 1049,9(2)	$\alpha = 70,84(2)$
	b = 1149,2(2)	$\beta = 80,96(2)$
	c = 1207,9(2)	$\gamma = 80,19(2)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1348,5(4)	
Formeleinheiten	1	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,3 · 0,6	
Messtemperatur [K]	293(2)	
Messgerät	IPDSI, Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)	
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$ , $\Delta\varphi = 2^\circ$	
Detektorabstand [mm]	60	
Anzahl der Bilder	100	
Belichtungszeit [min]	10	
Absorptionskorrektur	numerisch	
$T_{\min/\max}$	0,2148 / 0,4686	
Messbereich $2\theta$ [°]	5,4 – 56,34	
Indexbereich $h_{\min/\max}$	-13 / 13	
$k_{\min/\max}$	-13 / 15	
$l_{\min/\max}$	-15 / 15	
F(000)	958	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	6,984	
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,620	
$R_{\text{int}}$	0,0934	
Strukturlösung	SHELXS	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	12992	
Unabhängige Reflexe	6039	
Beobachtete Reflexe	1999	
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$	
$R_1$ (beob. / alle)	0,0486 / 0,1740	
$wR_2$ (beob. / alle)	0,0916 / 0,1158	
S (alle)	0,745	
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-0,897 / 0,945	
Anzahl Parameter	243	
Wichtung a / b	0,0382 / 0	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.12.2.2: Ausgewählte Abstände (/pm) in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2]\text{Cl}(\text{I}_2)_4$ .

---

d(I(3)-I(4))	269,9(1)
d(I(2)-I(1))	270,5(2)
d(I(2)-Cl(1))	299,6(1)
d(I(3)-Cl(1) <sup>#1</sup> )	302,9(1)
d(I(4)-I(1))	399,7(2)
d(I(4)-I(1))	388,7(2)
d(I(1)-I(1) <sup>#2</sup> )	386,7(2)
d(I(02)-C(17))	209(1)
d(I(01)-C(16))	210(1)
d(O(01)-O(4))	266(2)
d(O(01)-O(10))	266(4)
d(O(01)-O(7))	292(2)
d(O(01)-O(1))	304(3)
d(O(01)-O(13))	308(2)

---

#: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup> x+1,+y,+z    <sup>#2</sup> -x+1,-y+1,-z+2

## 6. Polyiodidanionen mit komplexen Benzo-18-Krone-6-Kationen

### 6.1 $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$

#### 6.1.1 *Synthese*

0,08 g (0,1 mmol)  $\text{LaI}_3(\text{Thf})_4$  und 0,03 g (0,1 mmol) Benzo-18-Krone-6 wurden in der Handschuhbox in einen Schlenk-Kolben überführt. 0,08 g (0,3 mmol) Iod und 20 mL Tetrahydrofuran wurden unter inerten Bedingungen hinzugegeben. Nach einigen Wochen konnten Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Kristalle wurden an der Vakuumlinie in einem Stickstoffgegenstrom aus dem Kolben separiert und direkt in viskoses Öl überführt.

#### 6.1.2 *Kristallstruktur*

$[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten können Tabelle 6.1.2.1 entnommen werden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Lanthan(III)-Kation, ein Benzo-18-Krone-6-Ligand, drei Tetrahydrofuranmoleküle, ein Hydroxidion (dessen Wasserstoffatom nicht verfeinert werden konnte), sowie zwei asymmetrische Triiodidionen. Die Kristallstruktur zeigt, dass sich die Lanthankationen in den Zentren der Makrozyklen befinden und mit diesem einen in-cavity Komplex bilden. Das Kation befindet sich von einer berechneten Ausgleichsebene durch die Kronenethersauerstoffatome 49,12(2) pm entfernt, wobei die aromatischen Ringe der Liganden aus dieser Ebene herausragen. Über die Hydroxidionen sind die Seltenerd-kationen zu Dimeren der Form  $[\text{La}_2(\text{B18K6})_2(\text{OH})_2(\text{Thf})_2]^{4+}$  verbrückt (Abbildung 6.1.2.1).

Durch die Koordination der Sauerstoffatome des Kronenetherliganden, der verbrückenden Hydroxidionen sowie dem Sauerstoffatom jeweils eines Tetrahydrofuranmoleküls ergibt sich für das Lanthankation die Koordinationszahl neun. Diese ist typisch für Seltenerd-Kronenether-Komplexe mit 18-gliedrigen Ringen, wie auch die Verbindungen  $[\text{Dy}_2(\text{DB18K6})_2\text{Cl}_4][\text{Dy}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_8]$  [87] und  $[\text{SmI}_3(\text{DB18K6})]$  [88] zeigen. Die  $\text{La}-\text{O}_{\text{OH}^-}$

Abstände sind mit 240,1(2) bzw. 243,4(2) pm den Erwartungen entsprechend die kürzesten, während die übrigen La-O-Abstände den Bereich von 256,1(2) bis 267,2(2) pm umfassen (Tabelle 5.1.2.2).

Die Triiodid-Anionen sind leicht asymmetrisch (Tabelle 6.1.2.2) und schwach gewinkelt (Tabelle 6.1.2.3). Zwischen ihnen bestehen nur schwache Wechselwirkungen, da die kürzesten intermolekularen Abstände sich zu 395,57(4) und 408,84(4) pm bestimmen lassen (Abbildung 6.1.2.2).

Entlang [101] bilden sich Kanäle der komplexen Kationen aus, die von den Triiodidionen ummantelt werden. Dabei wird ein Kationenstrang in zweiter Sphäre von sechs weiteren umgeben (Abbildung 6.1.2.3). Die einzelnen dimeren Kationen werden in den Strängen von jeweils vier Tetrahydrofuranmolekülen voneinander separiert. Von diesen liegen jeweils zwei in derselben Ebene, die beiden anderen sind dazu um 90° verdreht (Abbildung 6.1.2.4). Signifikante Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich nicht beobachten. Die kürzesten Abstände zwischen den Tetrahydrofuranmolekülen und den umgebenden Kationen liegen bei  $d(\text{O}(301)\cdots\text{C}(8)) = 329,0(4)$  und  $d(\text{O}(201)\cdots(\text{C}(14)) = 329,4(5)$  pm.

Die Abstände zwischen den Kationen und den Anionen beginnen bei  $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 382,3(4)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 297,1(1)$  und  $d(\text{I}\cdots\text{O}) = 378,1(2)$  pm. Dabei sind schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen I1 und I4 zu C15 bzw. zu H15A und H15B zu beobachten ( $d(\text{I4}\cdots\text{H15A}) = 297,1(1)$ ,  $d(\text{I1}\cdots\text{H15B}) = 302,4(0)$  pm).

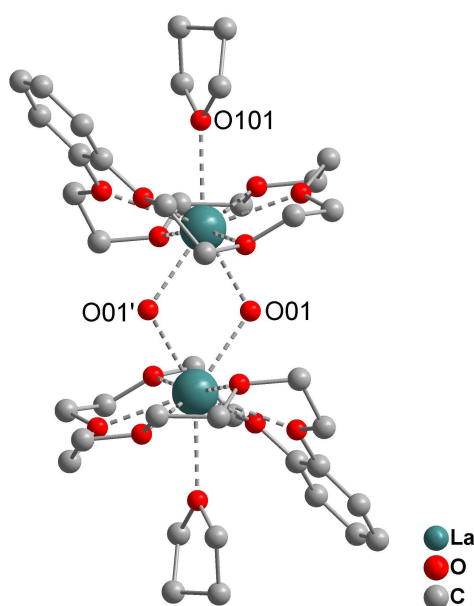


Abbildung 6.1.2.1:  $[\text{La}_2(\text{B18K6})_2(\text{OH})_2(\text{Thf})_2]^{4+}$ -Dimere (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

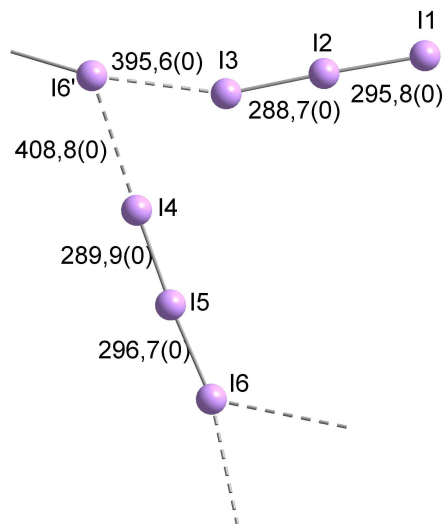


Abbildung 6.1.2.2: Verknüpfungsmotiv der Anionen in  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$  (Abstände in pm).

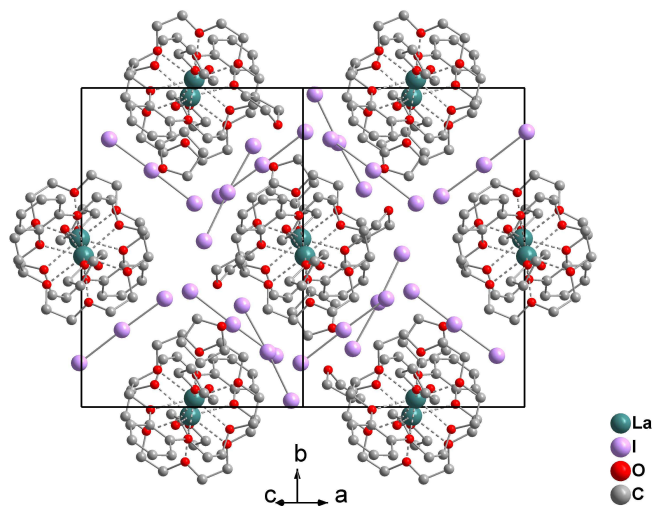


Abbildung 6.1.2.3: Erweiterte Elementarzelle von  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$  entlang  $[101]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

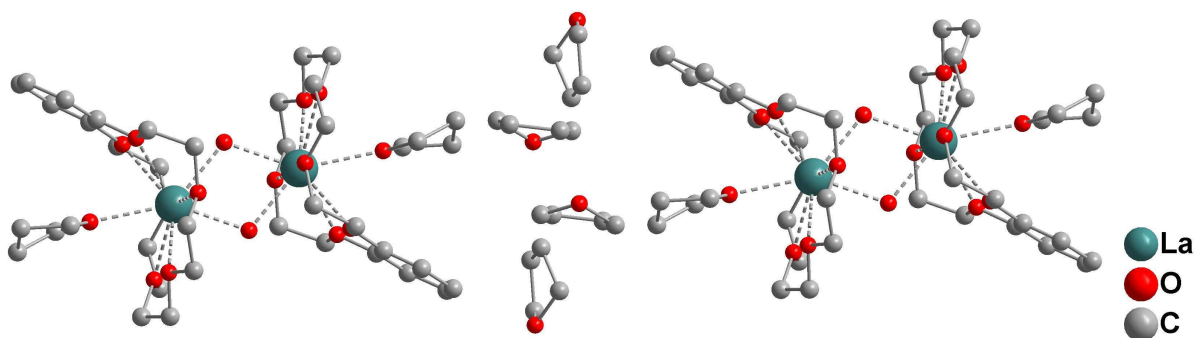


Abbildung 6.1.2.4: Kationische Stränge in  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$ .



Tabelle 6.1.2.1:  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{98}\text{I}_{12}\text{La}_2\text{O}_{20}$	
Molmasse [g / mol]	2891,96	
Zellparameter [pm / °]	a = 1327,58(4) b = 1740,52(5) c = 1858,26(5)	$\beta = 104,380(1)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	4159,3(2)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)	
Kristallform	Block	
Kristallfarbe	Rot	
Kristallgröße [mm]	0,4 · 0,4 · 0,6	
Messtemperatur [K]	125	
Messgerät	APEX	
Messgeometrie	$\varphi$ -scan	
Detektorabstand [mm]	37,5	
Anzahl der Bilder	720	
Belichtungszeit [sec]	7	
Messbereich $2\theta$ [°]	4,14 - 59,5	
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-16 / 18	
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-19 / 24	
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-24 / 23	
F(000)	2688	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5,526	
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,309	
$R_{\text{int}}$	0,0409	
Strukturlösung	SHELXS	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	33490	
Unabhängige Reflexe	10183	
Beobachtete Reflexe	8612	
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]	
$R_1$ (beob. / alle)	0,0291 / 0,0392	
$wR_2$ (beob. / alle)	0,0485 / 0,0518	
S (alle)	1,073	
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-0,853 / 1,246	
Anzahl Parameter	407	
Wichtung a / b	0 / 3,4145	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 6.1.2.2: Ausgewählte Bindungslängen in  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
La(1)	O(01)	240,1(2)
La(1)	O(01) <sup>#</sup>	243,4(2)
La(1)	O(7)	256,1(2)
La(1)	O(13)	256,2(2)
La(1)	O(4)	257,5(2)
La(1)	O(10)	260,3(2)
La(1)	O(101)	262,0(2)
La(1)	O(16)	263,3(2)
La(1)	O(1)	267,2(2)
La(1)	La(1) <sup>#</sup>	397,65(4)
I(1)	I(2)	295,80(4)
I(2)	I(3)	288,67(4)
I(4)	I(5)	289,92(4)
I(5)	I(6)	296,65(4)
O(01)	La(1) <sup>#</sup>	243,4(2)

<sup>#</sup>: Symmetrieoperation: -x, -y+1, -z

Tabelle 6.1.2.3: Ausgewählte Bindungswinkel in  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$ .

Atom(1)	Atom(2)	Atom(3)	Winkel / °
O(01)	La(1)	O(01) <sup>#</sup>	69,3(1)
O(01) <sup>#</sup>	La(1)	O(1)	76,03(8)
I(3)	I(2)	I(1)	177,64(1)
I(4)	I(5)	I(6)	174,93(1)

<sup>#</sup>: Symmetrieoperation: -x, -y+1, -z

### 6.1.3 Raman-Spektroskopie

Im Ramanspektrum von  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$  (Abbildung 6.1.3.1) lässt sich eine scharfe, intensive Bande bei  $110\text{ cm}^{-1}$  und ein breiter Bandenbereich von 130 bis 170 mit lokalen Maxima bei 135, 149 und  $161\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Die Bande bei  $110\text{ cm}^{-1}$  ist auf die symmetrische Streckschwingung der Triiodideinheit zurückzuführen. Da die Ergebnisse der Einkristallröntgendiffraktometrie zwei kristallographisch unabhängige, leicht asymmetrische Triiodidionen zeigen, sind zusätzlich die antisymmetrischen Streckschwingungen ( $\nu_3 \sim 140\text{ cm}^{-1}$ ) im Ramanspektrum zu erwarten. Diese sind aufgrund der Abweichung des Anions von der Symmetrie  $D_{\infty h}$  Raman-aktiv. Die Verbreiterung der Bande bis zu  $160\text{ cm}^{-1}$  lässt auf  $\text{I} \cdots \text{I}_2$ -Addukte schließen, die auf einen beginnenden Zerfall der Probe hindeuten. Da das Spektrum nur bis ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  aussagekräftig ist, ist die Deformationsschwingung  $\nu_2 \sim 70\text{--}50\text{ cm}^{-1}$  nicht zu beobachten.

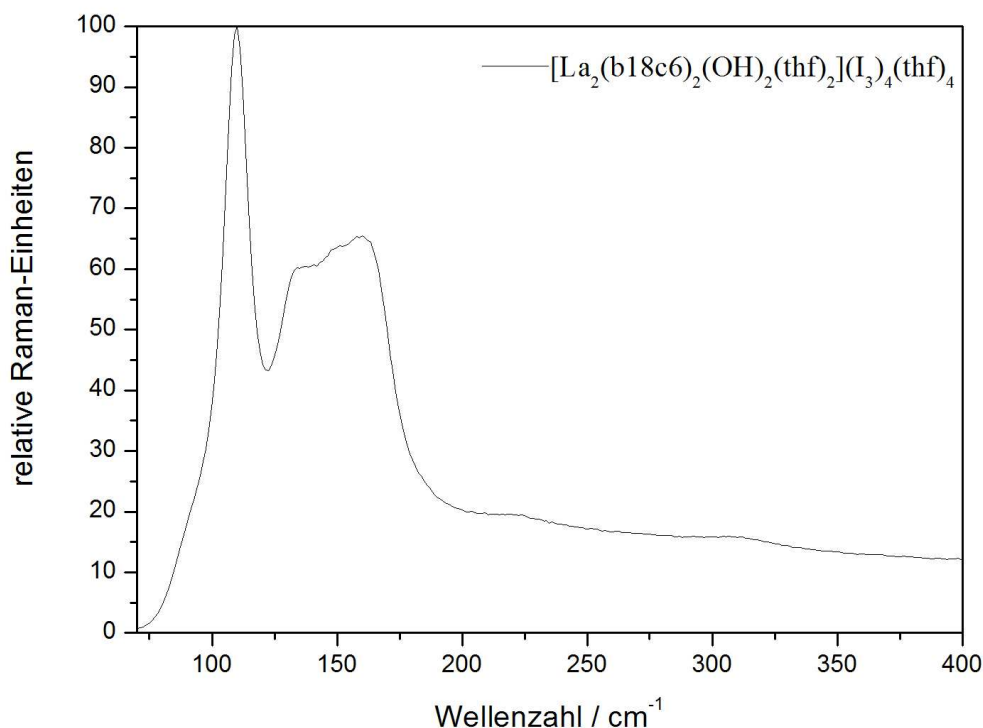


Abbildung 6.1.3.1: Raman-Spektrum von  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$ .

## 6.2 [Eu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

### 6.2.1 Synthese

0,22 g (0,4 mmol) EuI<sub>2</sub>(Thf)<sub>2</sub><sup>1</sup> und 0,08 g (0,3 mmol) Iod wurden unter inerten Bedingungen in ca. 40 mL Tetrahydrofuran gelöst. Der direkt ausfallende, orangefarbene Feststoff wurde durch Filtration separiert und im Vakuum getrocknet. In der Handschuhbox wurden 0,09 g (0,3 mmol) Benzo-18-Krone-6 hinzugegeben und das Reaktionsgemisch in Acetonitril gelöst und anschließend mit Hexan überschichtet. Nach einigen Wochen Lagerung bei 4°C konnten rote Kristallplatten erhalten werden.

### 6.2.2 Kristallstruktur

[Eu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>4</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 6.2.2.1 zu entnehmen.

Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem Europium(III)-Kation, einem Benzo-18-Krone-6-Liganden, einem Hydroxidion, einem Acetonitrilmolekül, drei halben und einem ganzen Triiodidion zusammen (Abbildung 6.2.2.1). Die Atome I1, I4 und I6 liegen auf speziellen Lagen (I1: 1g, 0, 0,5, 0,5; I4: 1d, 0,5, 0, 0; I6: 1b, 1, 0, 0,5). Um Ladungsneutralität zu gewährleisten, sind die drei Iodlagen des Triiodidions (I7-I8-I9) nur zu jeweils 50% besetzt und somit mit einem „site occupation factor“ von 0,5 verfeinert worden. Hohe Restelektronendichten von 6,10, 5,35 und 4,09 gehen einher mit großen anisotropen Auslenkungsellipsoiden der Atome I1 und I2 und sind auf eine leichte Fehlordnung zurückzuführen, die allerdings nicht weiter aufgelöst wurde.

Die Verbindung ist auch in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe P1 lösbar, es sind jedoch auch dann zwei der fünf kristallographisch unterscheidbaren Triiodidionen nur halbbesetzt und die Übereinstimmungsfaktoren sind auf Grund des nicht verfeinerten Symmetriezentrums deutlich schlechter.

[Eu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>4</sub> enthält einen  $\mu_2$ -OH-verbrückten zentrosymmetrischen, dimeren Komplex der Form [Eu<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>. Durch die sechsfache

<sup>1</sup> Es ist davon auszugehen, dass das Edukt bereits aufoxidiertes Eu<sup>3+</sup> enthielt.

Koordination der Kronenether-Sauerstoffatome, der beiden Hydroxidionen, sowie dem Stickstoffatom des Acetonitrilmoleküls erreicht das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion eine Koordinationszahl von neun (Abbildung 6.2.2.2). Das Kation liegt 53,07(4) pm von einer durch die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden berechneten Ausgleichsebene entfernt. Die Abstände des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations zu den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden liegen in einem Bereich von 243,7(6) bis 273,4(6) pm (Tabelle 6.2.2.2) und sind mit jenen in  $[\text{Eu}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [89] vergleichbar. Dort liegt ebenfalls ein neunfach koordiniertes Europium(III)-Kation vor, dessen Eu-O-Abstände zu den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden sich zu  $d(\text{Eu-O}_{\text{KE}}) = 248,1(2) - 260,2(2)$  pm bestimmen lassen. Die in  $[\text{Eu}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auftretenden Eu-O<sub>Wasser</sub>-Abstände von 231,8(6) – 240,5(5) pm sind erwartungsgemäß länger als die Eu-O-Abstände von 228,7(5) und 228,8(5) zu den Sauerstoffatomen der Hydroxidionen in der hier dargestellten Verbindung. Ein Vergleich mit ebenfalls hydroxidverbrückten  $\text{Eu}^{3+}$ -Kationen in  $[\text{Eu}(\text{tpa})(\mu\text{-OH})(\text{OTf})_2]_2$  [90] ( $d(\text{Eu-O}_{\text{OH}}) = 222,8(2), 229,8(2)$  pm) und  $[\text{Eu}_2(2,7\text{-NDS})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [91] ( $d(\text{Eu-O}_{\text{OH}}) = 226,8(3), 228,0(3)$  pm) spricht ebenfalls für eine Verbrückung über Hydroxidionen. Folglich muss davon ausgegangen werden, dass das Edukt bereits aufoxidiertes  $\text{Eu}^{3+}$  enthielt und es sich nicht um  $\text{Eu}^{2+}$ -Kationen handelt, die über Wassermoleküle verbrückt sind.

Die in der Struktur auftretenden Triiodidionen sind weitgehend symmetrisch und linear (Tabelle 6.2.2.2 und 6.2.2.3). Eine weitere Verkettung der Anionen über schwache  $\text{I}_3^- \cdots \text{I}_3^-$ -Wechselwirkungen, wie sie in vielen Triiodiden [1] vorzufinden ist, wird hier nicht beobachtet, da die kürzesten Abstände zwischen den Anionen bei über 400 pm ( $d(\text{I7} \cdots \text{I9}) = 403,8(2)$  pm) beginnen.

Die Kationen liegen in Hohlräumen, die durch die Anordnung der Anionen gebildet werden. Zusätzlich bilden die Triiodide I7-I8-I9 und I2-I1-I2' gezackte anionische Schichten parallel zur kristallographischen c-Achse (Abbildung 6.2.2.3).

Die Abstände der Anionen zu den nächsten Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atomen beginnen bei 379(1), 297,4(3) und 367,4(6) pm, wobei der Abstand von I1 zu H6A mit 297,4(3) pm (bzw. 386,0(8) pm zu C6) als schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung aufgefasst werden kann.

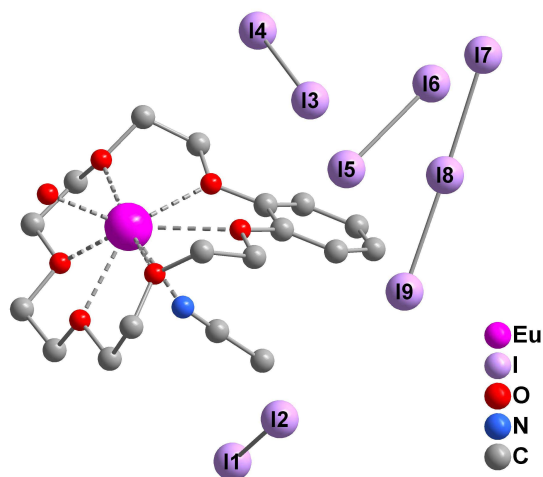


Abbildung 6.2.2.1: Asymmetrische Einheit von  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

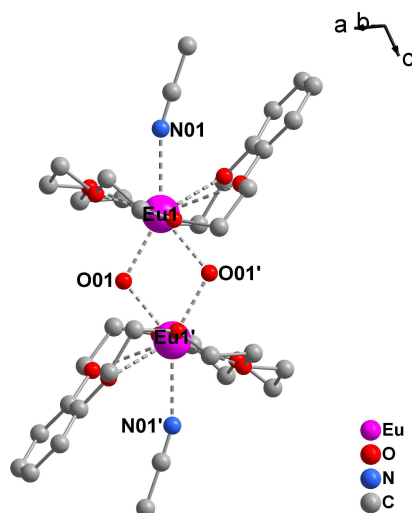


Abbildung 6.2.2.2: Hydroxidverbrücktes komplexes Kation in  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

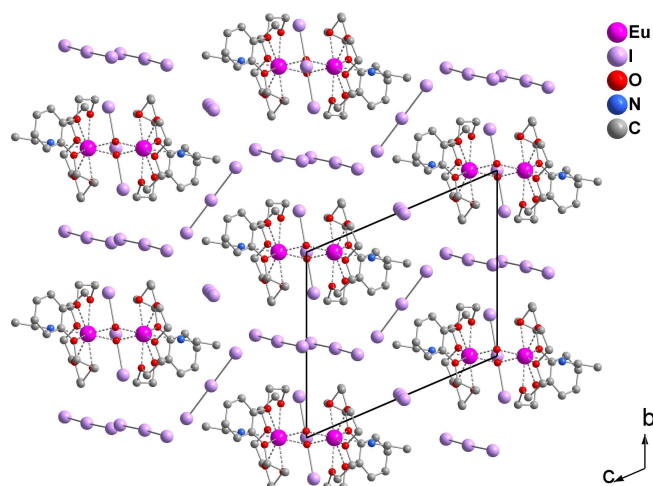


Abbildung 6.2.2.3: Packungsmotiv von  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 6.2.2.1:  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Eu}_2\text{I}_{12}\text{N}_2\text{O}_{14}$	
Molmasse [g / mol]	2567,55	
Zellparameter [pm / °]	a = 1031,96(3) b = 1271,00(4) c = 1438,48(4)	$\alpha = 111,841(1)$ $\beta = 100,928(1)$ $\gamma = 94,461(1)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1696,63(9)	
Formeleinheiten	1	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	Rot	
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,4 · 0,5	
Messtemperatur [K]	125	
Messgerät	APEX	
Messgeometrie	ein $\varphi$ - und vier $\omega$ -scans	
Detektorabstand [mm]	37,5 mm	
Anzahl der Bilder	1346	
Belichtungszeit [sec]	13	
Messbereich $2\theta$ [°]	8,08 - 58,98	
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-14 / 13	
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-17 / 17	
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-19 / 19	
F(000)	1160	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	7,338	
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,513	
$R_{\text{int}}$	0,0323	
Strukturlösung	SHELXS	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	25706	
Unabhängige Reflexe	8753	
Beobachtete Reflexe	7589	
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$	
$R_1$ (beob. / alle)	0,0574 / 0,0667	
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1306 / 0,1370	
S (alle)	1,041	
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-5,819 / 6,095	
Anzahl Parameter	321	
Wichtung a / b	0,0455 / 34,4373	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 6.2.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm	Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
Eu(1)	O(01) <sup>#1</sup>	228,7(5)	I(1)	I(2) <sup>#2</sup>	292,5(2)
Eu(1)	O(01)	228,8(5)	I(1)	I(2)	292,5(2)
Eu(1)	O(4)	243,7(6)	I(3)	I(4)	291,58(7)
Eu(1)	O(10)	251,6(6)	I(4)	I(3) <sup>#3</sup>	291,58(7)
Eu(1)	O(13)	253,0(6)	I(5)	I(6)	293,17(6)
Eu(1)	O(7)	253,8(6)	I(6)	I(5) <sup>#4</sup>	293,17(6)
Eu(1)	N(01)	256,8(7)	I(7)	I(8)	297,4(2)
Eu(1)	O(16)	264,8(5)	I(8)	I(9)	290,7(2)
Eu(1)	O(1)	273,4(6)			
O(01)	Eu(1) <sup>#1</sup>	228,7(5)			
Eu(1)	Eu(1) <sup>#1</sup>	378,64(7)			

#: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup>-x,-y,-z, <sup>#2</sup>-x,-y+1,-z+1, <sup>#3</sup>-x+1,-y,-z, <sup>#4</sup>-x+2,-y,-z+1

Tabelle 6.2.2.3: Ausgewählte Winkel in  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °	Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
O(01) <sup>#1</sup> -Eu(1)-O(01)	68,3(2)	N(01)-Eu(1)-Eu(1) <sup>#1</sup>	171,7(2)
O(01) <sup>#1</sup> -Eu(1)-N(01)	140,8(2)	I(2) <sup>#2</sup> -I(1)-I(2)	180,000(1)
O(01)-Eu(1)-N(01)	149,7(2)	I(3)-I(4)-I(3) <sup>#3</sup>	180,00(3)
O(01) <sup>#1</sup> -Eu(1)-Eu(1) <sup>#1</sup>	34,2(1)	I(5)-I(6)-I(5) <sup>#4</sup>	180,00(3)
O(01)-Eu(1)-Eu(1) <sup>#1</sup>	34,1(1)	I(9)-I(8)-I(7)	176,58(6)

#: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup>-x,-y,-z <sup>#2</sup>-x,-y+1,-z+1 <sup>#3</sup>-x+1,-y,-z <sup>#4</sup>-x+2,-y,-z+1



## 6.3 [LaI<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]I<sub>3</sub>

### 6.3.1 Synthese

0,09 g (0,3 mmol) Benzo-18-Krone-6, 0,24 g (0,3 mmol) LaI<sub>3</sub>(Thf)<sub>4</sub> und 0,23 g (0,9 mmol) Iod wurden unter Stickstoffatmosphäre in ca. 30 mL Tetrahydrofuran gelöst. Der sich direkt bildende Feststoff wurde abfiltriert und erneut in Tetrahydrofuran gelöst. Nach einigen Wochen Lagerung bei 4°C wurden rote plattenförmige Kristalle erhalten.

### 6.3.2 Kristallstruktur

[LaI<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]I<sub>3</sub> kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc<sub>2</sub>a mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten sowie Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 6.3.2.1 entnommen werden.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem monomeren [LaI<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]<sup>+</sup>-Kation und einem größtenteils symmetrischen und linearen Triiodidion (Abbildung 6.3.2.1).

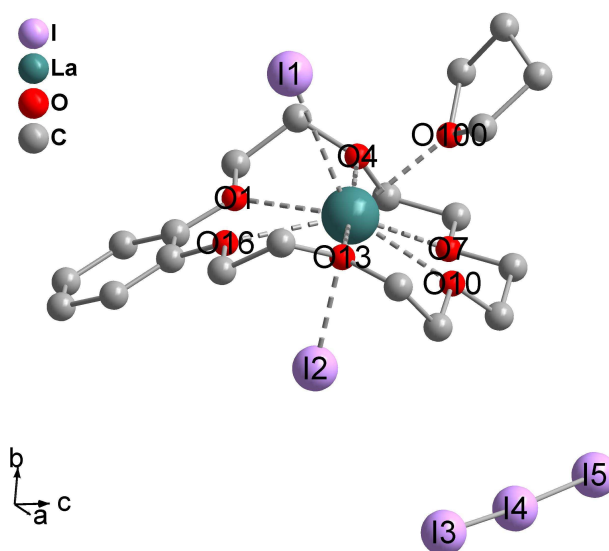


Abbildung 6.3.2.1: Asymmetrische Einheit von [LaI<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]I<sub>3</sub> mit dem Bezeichnungsschema ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Das neunfach koordinierte La<sup>III</sup>-Kation bildet mit dem Kronenetherliganden wie in den bereits vorgestellten Verbindungen [Eu<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und

[La<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(Thf)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Thf)<sub>4</sub> einen in-cavity-Komplex ( $d(\text{La-Ebene}) = 36,37(3) \text{ pm}$ ). Die Abstände des Zentralions zu den Sauerstoffatomen des Makrocylus liegen in einem erwarteten Bereich von 251,6(4)-271,1(4) pm (zum Vergleich: [LaCl<sub>3</sub>(18K6)] [92]: 260(3)-268(5) pm; [LaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(18K6)]Cl [92]: 257(1)-272(1) pm). Des Weiteren koordinieren ein Tetrahydrofuranmolekül ( $d(\text{La-O}_{\text{Thf}}) = 252,3(4) \text{ pm}$ ) und zwei Iodidanionen an das Seltenerdion. Die Iodidanionen liegen oberhalb sowie unterhalb der Ringebene mit Abständen von 318,06(5) und 324,59(5) pm, die im Bereich der des Eduktes ([LaI<sub>3</sub>(Thf)<sub>4</sub>] [93]:  $d(\text{La-I}) = 313(1)\text{-}319,0(1) \text{ pm}$ ) liegen. Der etwas längere Abstand von  $d(\text{La-I1}) = 324,49(5) \text{ pm}$  ist wohl auf die sterischen Ansprüche des Tetrahydrofuranmoleküls zurückzuführen.

Das Triiodidion ist mit Bindungslängen von 288,43(7) und 293,42(6) pm sowie einem Winkel  $\varphi(\text{I3-I4-I5}) = 175,14(2)^\circ$  annähernd linear und leicht asymmetrisch (Tabelle 6.3.2.2 und 6.3.2.3). Die Abstände zwischen den Anionen beginnen bei 461,6(1) pm. Da auch deren nächste Abstände zu den [LaI<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]<sup>+</sup>-Einheiten erst bei  $d(\text{I}\cdots\text{O}) = 407,3(4)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 307,8(0)$  und  $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 379,2(6) \text{ pm}$  beginnen, liegen in der Struktur diskrete Triiodidionen vor. Diese sind in Doppelschichten parallel zur kristallographischen a-Achse abwechselnd mit darin verzahnten Doppelschichten der [LaI<sub>2</sub>(Thf)(B18K6)]<sup>+</sup>-Einheiten organisiert, wobei jeweils die Tetrahydrofuranmoleküle in die anionischen Schichten hineinreichen (Abbildung 6.3.2.2). Zwischen den komplexen Kationen lassen sich schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen jeweils zwischen den Iodidanionen und den benachbarten Kronenether-Wasserstoffatomen feststellen ( $d(\text{H3B-I2}) = 306,6$ ,  $d(\text{C3-I2}) = 362,2(6) \text{ pm}$ ;  $d(\text{H15A-I1}) = 302,2$ ,  $d(\text{C15-I1}) = 379,1(6) \text{ pm}$ ).

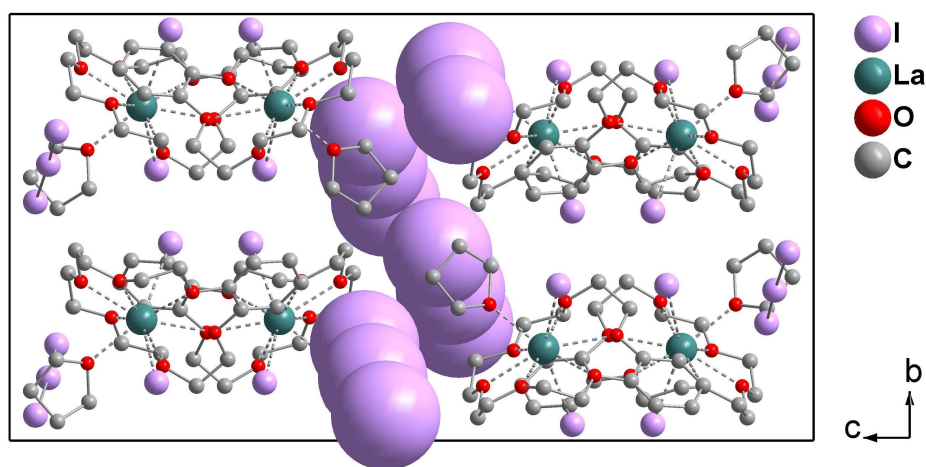


Abbildung 6.3.2.2: Elementarzelle von [LaI<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]I<sub>3</sub> entlang [100] mit den Triiodidionen um  $c = 1/2$  in raumerfüllender Darstellung.

Tabelle 6.3.2.1:  $[\text{LaI}_2(\text{B18K6})(\text{Thf})]\text{I}_3$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{I}_5\text{LaO}_7$
Molmasse [g / mol]	1157,87
Zellparameter [pm / °]	a = 1397,39(6) b = 1539,35(6) c = 2903,1(1)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	6244,7(5)
Formeleinheiten	8
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Kristallform	Platte
Kristallfarbe	Rot
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,4 · 0,5
Messtemperatur [K]	125
Messgerät	APEX
Messgeometrie	ein $\varphi$ und ein $\omega$ scan
Detektorabstand [mm]	45
Anzahl der Bilder	763
Belichtungszeit [sec]	20
Messbereich $2\theta$ [°]	4,18 / 59,04
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-17 / 19
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-21 / 20
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-40 / 39
F(000)	4240
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	6,345
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,463
$R_{\text{int}}$	0,0906
Strukturlösung	SHELXS
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	39852
Unabhängige Reflexe	8693
Beobachtete Reflexe	6270
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]
$R_1$ (beob. / alle)	0,0449 / 0,0748
$wR_2$ (beob. / alle)	0,0713 / 0,0801
S (alle)	1,010
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-0,959 / 0,995
Anzahl Parameter	299
Wichtung a / b	0,0227 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 6.3.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{LaI}_2(\text{B18K6})(\text{Thf})]_3$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
I(2)	La(1)	318,06(5)
La(1)	I(1)	324,59(5)
I(4)	I(3)	288,43(7)
I(4)	I(5)	293,42(6)
La(1)	O(13)	251,6(4)
La(1)	O(100)	252,3(4)
La(1)	O(4)	256,7(4)
La(1)	O(10)	259,2(4)
La(1)	O(7)	260,6(4)
La(1)	O(1)	268,4(4)
La(1)	O(16)	271,1(4)

Tabelle 6.3.2.3: Ausgewählte Winkel in  $[\text{LaI}_2(\text{B18K6})(\text{Thf})]_3$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
I(3)-I(4)-I(5)	175,14(2)
O(100)-La(1)-I(2)	142,4(1)
O(100)-La(1)-I(1)	72,07(9)
I(2)-La(1)-I(1)	145,17(2)

### 6.3.3 Raman-Spektroskopie

Die Ramanmessung wurde an dem Kristall durchgeführt, der zur Einkristallröntgendiffraktometrie verwendet wurde. Der Kristall wurde in eine Glaskapillare überführt und diese abgeschmolzen, wobei Rückstände des viskosen Öls nicht vermieden werden konnten.

Die Bande bei  $110\text{ cm}^{-1}$  entspricht der symmetrischen Steckschwingung der Triiodideinheit. Die verbreiterte Bande um  $167\text{ cm}^{-1}$  deutet auf gedehnte Iodmoleküle hin und scheint auf Zersetzungs Vorgänge der Verbindung zurückzuführen zu sein ( $\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{I}^-$ ), die möglicherweise durch einen längeren Kontakt mit der Umgebungsluft verursacht worden sind.

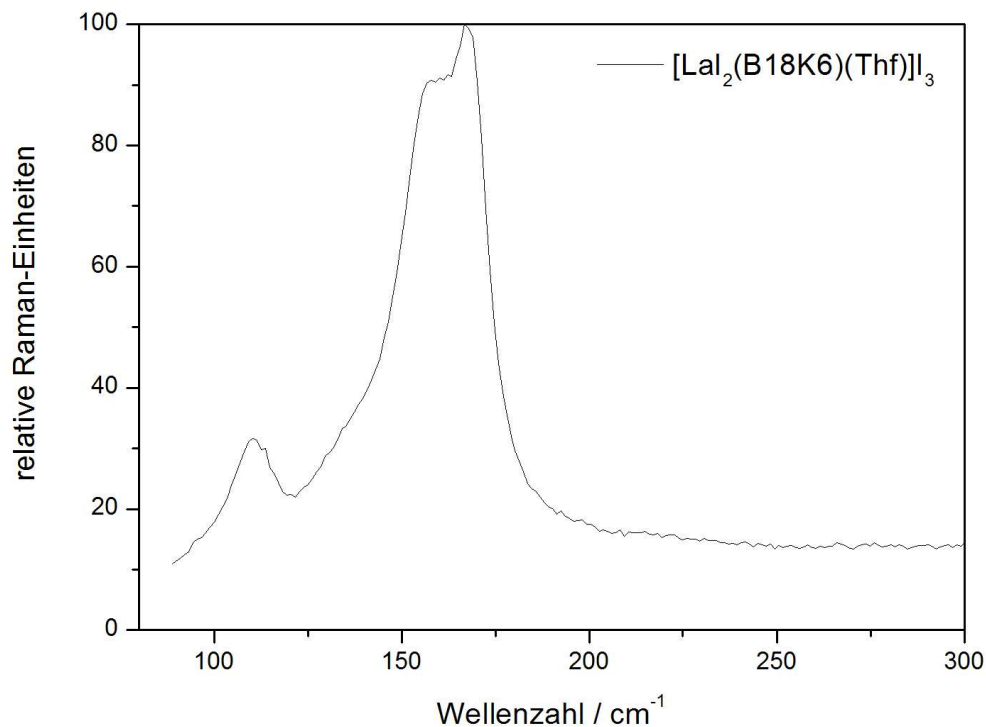


Abbildung 6.3.3.1: Raman-Spektrum von  $[\text{LaI}_2(\text{B18K6})(\text{Thf})]\text{I}_3$ .

## 6.4 $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I})_2(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$

### 6.4.1 *Synthese*

0,16 g  $\text{GdI}_3$  (0,3 mmol), 0,08 g  $\text{I}_2$  (0,3 mmol) und 0,18 g Benzo-18-Krone-6 (0,6 mmol) wurden in 40 mL Acetonitril gelöst. Die dunkelrote Lösung wurde im Becherglas mit perforiertem Parafilm abgedeckt. Nach sieben Tagen isothermen Verdampfens des Lösungsmittels wurden rote polyederförmige Kristalle erhalten.

### 6.4.2 *Kristallstruktur*

In Abbildung 6.4.2.1 ist die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I})_2(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{a}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei die Wasserstoffatome des Wassermoleküls und der Hydroxidionen in der Fourierkarte nicht lokalisiert werden konnten. Weitere kristallographische Daten und Angaben zu den Messbedingungen können Tabelle 6.4.2.1 entnommen werden.

Wie erwartet besetzt das Gadolinium(III)-Kation das Zentrum des Benzo-18-Krone-6-Makrozyklus, da es mit einem Radius von 94 pm klein genug ist, um in den Hohlraum hinein zupassen (Durchmesser des Benzo-18-Krone-6-Hohlraumes: 260-320 pm [94]). Die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden ( $d(\text{Gd}-\text{O}_{\text{KE}}) = 249,6(5) - 263,9(5)$  pm; vgl. Tabelle 6.4.2.2) liegen nicht in einer Ebene, wie dies oft bei vergleichbaren Verbindungen zu beobachten ist, sondern sind V-förmig angeordnet. Dies scheint, wie auch bei den bereits vorgestellten Verbindungen  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$  und  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$  an der Verbrückung des mit Kronenether komplexierten Gadolinium(III)-Kations über  $\text{OH}^-$ -Anionen zu dimeren kationischen Komplexen der Form  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2]^{4+}$  (Abbildung 6.4.2.2) begründet zu liegen ( $d(\text{Gd}-\text{O12}') = 228,2(5)$  und  $d(\text{Gd}-\text{O12}) = 229,6(5)$  pm;  $\varphi(\text{O12}-\text{Gd}-\text{O12}') = 68,5(2)^\circ$ ; vgl. Tabelle 6.4.2.2 und 6.4.2.3). Vergleichbare Dimere finden sich auch in der Kristallstruktur von  $[\text{Gd}_2(18\text{K6})_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_4$  [95], ( $d(\text{Gd}-\text{O}_{\text{KE}}) = 249,0(3) - 254(1)$  pm,  $d(\text{Gd}-\text{O}_{\text{OH}}) = 228,2(3), 228,9(3)$  pm,  $\varphi(\text{O}-\text{Gd}-\text{O}) = 68,0(1)^\circ$ ), wobei auch hier der 18-Krone-6-Ligand von der oft beobachteten  $\text{D}_{3d}$  Symmetrie abweicht.

Zusätzlich zu der Koordination durch die Hydroxidionen und den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden ist jedes Gadoliniumkation noch von einem Wassermolekül in einem Abstand von 242,5(5) pm koordiniert. Wie bereits gezeigt ist für derartige Verbindungen die resultierende Koordinationszahl neun typisch.

Das  $\text{I}_3^-$ -Anion ist symmetrisch mit Bindungslängen von  $d(\text{I1-I2}) = 292,52(9)$  und  $d(\text{I2-I3}) = 292,39(9)$  und mit  $\varphi(\text{I1-I2-I3}) = 174,27(3)^\circ$  nur leicht gewinkelt (Tabelle 6.4.2.2 und 6.4.2.3). Der kürzeste Abstand zwischen den Iodid- und den Triiodidionen liegt bei 486(1) pm.

In der Kristallstruktur ordnen sich die dimeren Kationen in Strängen entlang der kristallographischen a-Achse an und bilden Schichten parallel zu [010], in welche die Triiodidionen eingelagert sind. Die Lücken zwischen den Schichten werden durch die Iodidanionen und die Acetonitrilmoleküle ausgefüllt. Zwischen den Kationen und den Anionen bestehen keine nennenswerten Wechselwirkungen, da die Abstände zwischen ihnen bei  $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 309,5(4)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 381(1)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{N}) = 409(2)$  und  $d(\text{I}\cdots\text{O}) = 345,0(6)$  pm beginnen.

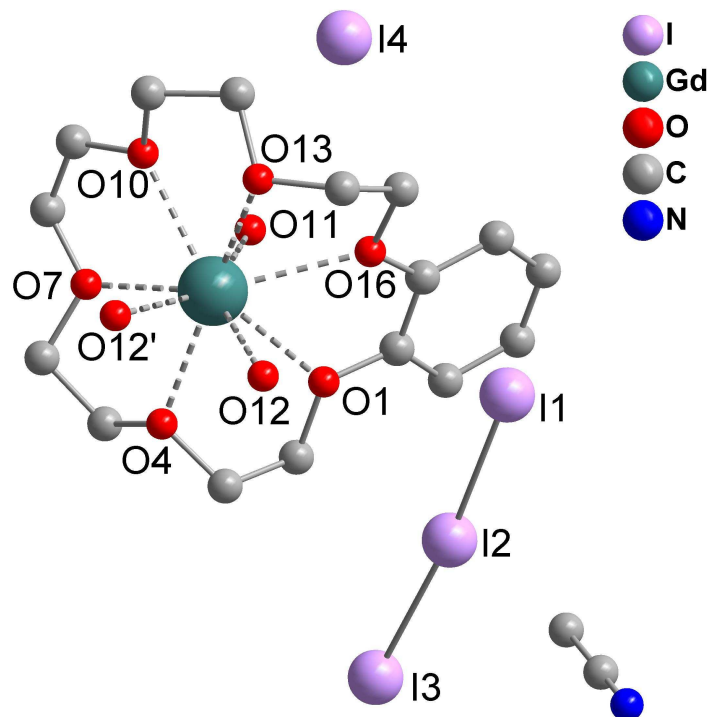


Abbildung 6.4.2.1: Asymmetrische Einheit von  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I})_2(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  mit dem Bezeichnungsschema ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

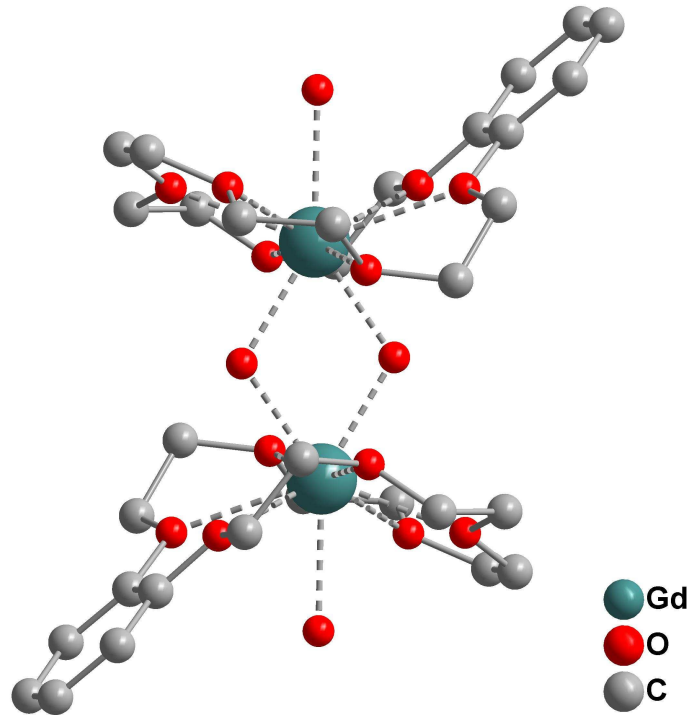


Abbildung 6.4.2.2: Zentrosymmetrische  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2]^{4+}$ -Kationen (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

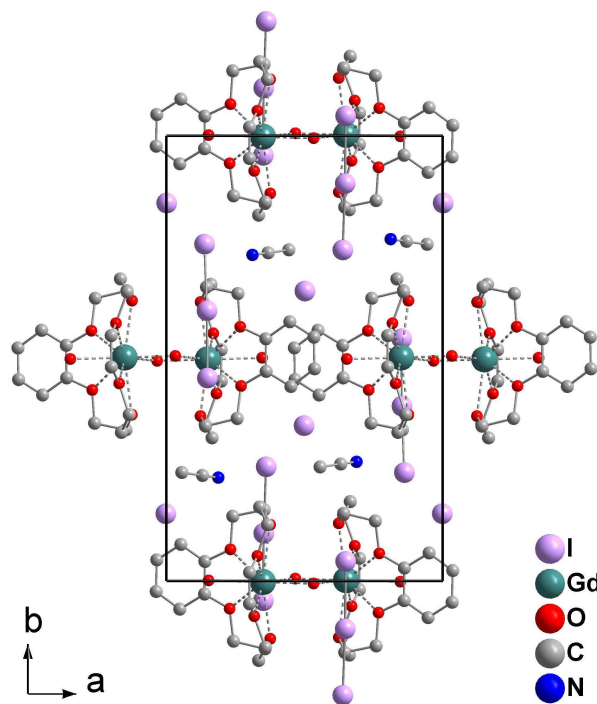


Abbildung 6.4.2.3: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I}_2(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2)$  entlang  $[001]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).



Tabelle 6.4.2.1:  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I})_2(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Gd}_2\text{I}_8\text{N}_2\text{O}_{16}$
Molmasse [g / mol]	2106,56
Zellparameter [pm / °]	a = 1233,8(1) b = 1925,0(2) $\beta = 104,375(7)$ c = 1252,3(1)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	2881,2(5)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$ (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	Rot
Kristallgröße [mm]	0,4 · 0,4 · 0,5
Messtemperatur [K]	170 K
Messgerät	IPDSII
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \Delta\omega = 2^\circ, \varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \Delta\omega = 2^\circ, \varphi = 90^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 24^\circ, \Delta\omega = 2^\circ, \varphi = 180^\circ$
Detektorabstand [mm]	120
Anzahl der Bilder	192
Belichtungszeit [min]	1,5
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\min / \max}$	0,1097 / 0,4075
Messbereich $2\theta$ [°]	3,36 – 54,32
Indexbereich $h_{\min / \max}$	-14 / 15
$k_{\min / \max}$	-24 / 24
$l_{\min / \max}$	-15 / 15
F(000)	1940
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	6,626
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,428
$R_{\text{int}}$	0,1524
Strukturlösung	SHELXS
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	37766
Unabhängige Reflexe	6263
Beobachtete Reflexe	4516
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
$R_1$ (beob. / alle)	0,0516 / 0,0714
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1158 / 0,1261
S (alle)	1,001
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-2,280 / 1,541
Anzahl Parameter	291
Wichtung a / b	0,0642 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 6.4.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I})_2(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
I(1)	I(2)	292,52(9)
I(2)	I(3)	292,40(9)
Gd(1)	O(12) <sup>#1</sup>	228,2(5)
Gd(1)	O(12)	229,6(5)
Gd(1)	O(11)	242,6(5)
Gd(1)	O(4)	249,6(5)
Gd(1)	O(13)	249,9(5)
Gd(1)	O(10)	250,2(5)
Gd(1)	O(7)	251,8(6)
Gd(1)	O(16)	262,3(5)
Gd(1)	O(1)	263,9(5)
Gd(1)	Gd(1) <sup>#1</sup>	378,31(7)
O(12)	Gd(1) <sup>#1</sup>	228,2(5)

#: Symmetrieoperation <sup>#1</sup> -x+1,-y,-z+1Tabelle 6.4.2.3: Ausgewählte Winkel in  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I})_2(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
I(3)-I(2)-I(1)	174,27(3)
O(12) <sup>#1</sup> -Gd(1)-O(12)	68,5(2)
O(12) <sup>#1</sup> -Gd(1)-O(11)	149,4(2)
O(12)-Gd(1)-O(11)	141,9(2)
Gd(1) <sup>#1</sup> -O(12)-Gd(1)	111,5(2)

#: Symmetrieoperation <sup>#1</sup> -x+1,-y,-z+1

## 7. Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-18-Krone-6-Kationen

### 7.1 $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$

#### 7.1.1 Synthese

Zur Synthese von  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$  wurden 0,08 g (0,3 mmol) Iod, 0,11 g (0,3 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 und 0,04 g (0,3 mmol) Kaliumbromid in 40 mL Acetonitril gelöst. Nach ca. einer Woche konnten durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels rot-braune polyederförmige Kristalle isoliert werden.

EDX-Messungen an verschiedenen Kristallen ergaben Verhältnisse, die ca. um 1:2 (Br:I) lagen.

#### 7.1.2 Kristallstruktur

Das Interhalogenid  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist isotyp zu  $[\text{M}(\text{DB18K6})]\text{I}_3$  mit  $\text{M} = \text{K}$  [20], Rb [18]. Weitere Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 7.1.2.1 entnommen werden. Alle Atome der in Abbildung 7.1.2.1 abgebildeten asymmetrischen Einheit liegen auf allgemeinen Lagen.

Das Kaliumkation liegt in der Ringebene, die durch die sechs Kronenethersauerstoffatome gebildet wird ( $d(\text{K}-\text{O}_{5\text{-Ebene}}) = 11,3(1)$  pm) und bildet mit dem Kronenetherliganden einen in-cavity-Komplex ( $d(\text{K}-\text{O}_{\text{KE}}) = 272,3(3) - 276,2(3)$  pm). Der Ligand nimmt die für  $[\text{M}(\text{DB18K6})]^+$ -Kationen typische V-förmige Gestalt ein.

Das Interhalogenidion weist eine statistische Besetzung der endständigen Atome mit Brom und Iod auf (I1/Br1:85,7% I, 14,4% Br; I3/Br3: 40,4% I, 59,6% Br). Demnach können im Kristall die folgende Interhalogenidionen statistisch verteilt auftreten:  $\text{I}_3^-$ , I-I-Br, Br-I-I und Br-I-Br. Die Mischlagen wurden durch Kopplung der Lagen sowie der anisotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Um die Zellparameter sowie die Bindungslängen besser vergleichen zu können, wurde  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_3$  [20] reproduziert und bei Raumtemperatur

gemessen, da die Originaldaten sich auf eine Tieftemperaturmessung (150 K) bezogen (Tabelle 7.1.2.2). Durch die Substitution von Iod- durch Bromatome sind die Achsen sowie das Zellvolumen entsprechend reduziert. Die interatomaren Abstände im Interhalogenidion (Tabelle 7.1.2.3) sind im Vergleich mit dem isotypen Triiodid aufgrund der Teilbesetzung mit Bromatomen deutlich kürzer (Abbildung 7.1.2.2). Vor allem die I2-I3/Br3-Bindungslänge erfährt eine Verkürzung um 10 pm im Vergleich zur I2-I3-Bindungslänge in  $[K(DB18K6)]I_3$ . Da die Lage I1/Br1 nur mit einem Anteil von 14% mit Bromatomen besetzt ist, ist auch die Bindungslänge I1/Br1-I2 nur um 5 pm verkürzt.

Intermolekulare Abstände der Interhalogenidionen beginnen bei 440,8(1) pm und können daher vernachlässigt werden. Es lässt sich ein schwacher Kontakt des Trihalogenidions zum Kaliumion feststellen. Dieser lässt sich auf 351,8(1) pm bestimmen. Zusätzlich ordnen sich die Benzolringe benachbarter Kronenetherliganden so an, dass schwache Kontakte zwischen den Zentralkationen und den aromatischen  $\pi$ -Systemen ausgebildet werden können ( $d(K-C10) = 334,4(8)$  pm) (Abbildung 7.1.2.3).

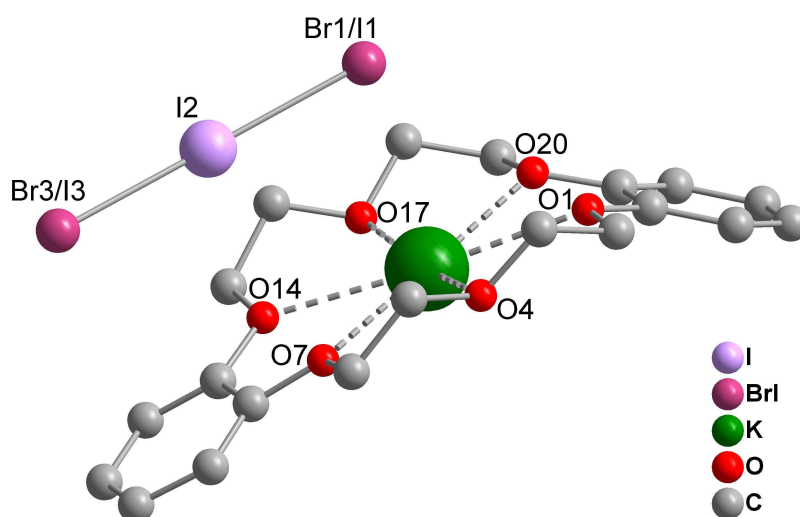


Abbildung 7.1.2.1: Asymmetrische Einheit von  $[K(DB18K6)]I_{2,26}Br_{0,74}$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

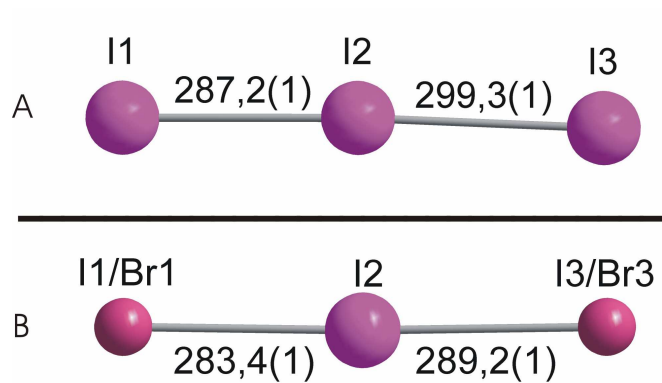


Abbildung 7.1.2.2: Anionen in  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_3$  (A) und  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$  (B) mit der Bezeichnung der Atome (Bindungslängen in pm).

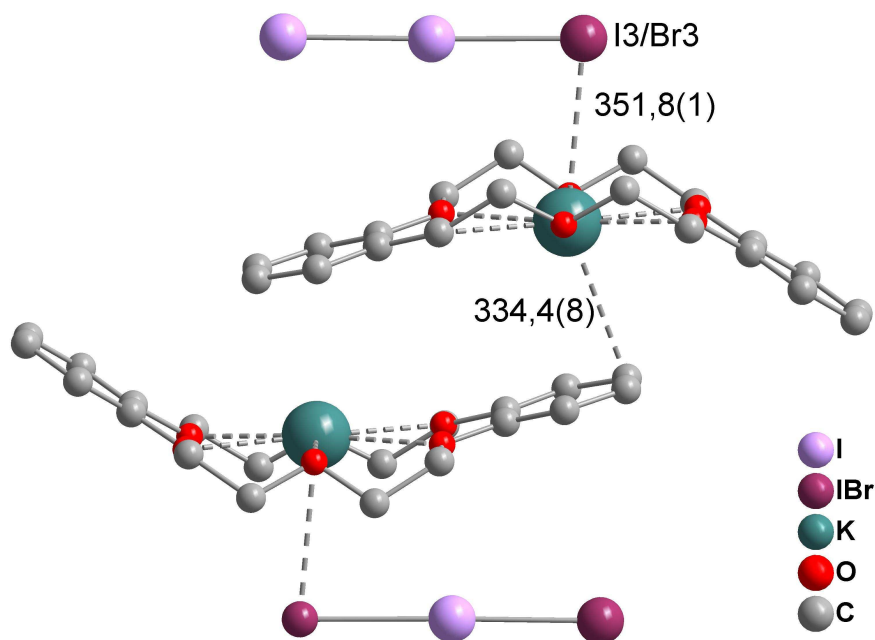


Abbildung 7.1.2.3: Intermolekulare Wechselwirkungen in  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$  (Abstände in pm).

Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-18-Krone-6-Kationen

Tabelle 7.1.2.1: [K(DB18K6)]I<sub>2,26</sub>Br<sub>0,74</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>0,74</sub> I <sub>2,26</sub> KO <sub>6</sub>
Molmasse [g / mol]	745,2
Zellparameter [pm / °]	a = 976,4(2) b = 1687,7(2)                      β = 98,55(2) c = 1546,2(3)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2519,6(8)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	rot-braun
Kristallgröße [mm]	0,3 · 0,4 · 0,4
Messtemperatur [K]	298(2)
Messgerät	IPDSII, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0° ≤ ω ≤ 54°, φ = 90°, Δω = 2°
Detektorabstand [mm]	120
Anzahl der Bilder	117
Belichtungszeit [min]	10
Absorptionskorrektur	numerisch
T <sub>min / max</sub>	0,4557 / 0,6722
Messbereich 2θ [°]	3,6 – 54,68
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-11 / 11
k <sub>min / max</sub>	-21 / 21
l <sub>min / max</sub>	-19 / 19
F(000)	1427
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4,185
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	1,965
R <sub>int</sub>	0,0698
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	25238
Unabhängige Reflexe	5632
Beobachtete Reflexe	1877
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0303 / 0,1447
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0413 / 0,0554
S (alle)	0,714
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-0,556 / 0,415
Anzahl Parameter	275
Wichtung a / b	0,0160 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-18-Krone-6-Kationen

Tabelle 7.1.2.2: Vergleich von Parametern für  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$  mit  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_3$  aus der Reproduktion und den entsprechenden Literaturdaten.

Verbindung	$[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$	$[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_3$	$[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_3$ [20]
Zellkonstanten /pm /°	a = 976,4(1)	a = 980,9(2)	a = 977,5(1)
	b = 1687,7(2)	b = 1695,0(2)	b = 1682,1(3)
	c = 1546,2(3)	c = 1549,5(3)	c = 1529,3(2)
	$\beta$ = 98,55(2)	$\beta$ = 98,36(2)	$\beta$ = 99,50(1)
Zellvolumen / $10^6 \cdot \text{pm}^3$	V = 2519,6(8)	V = 2548,9(7)	V = 2480,0(7)
Messtemperatur	298 K	298 K	150 K
relevante Abstände / pm	d(I1/Br1-I2) = 283,4(1)	d(I1-I2) = 287,16(8)	d(I1-I2) = 287,41(7)
	d(I2-I3/Br3) = 289,2(1)	d(I2-I3) = 299,27(9)	d(I2-I3) = 298,38(7)
	d(K-Br3/I3) = 351,8(1)	d(K-I3) = 364,2(1)	d(K-I3) = 360,0(1)

Tabelle 7.1.2.3: Ausgewählte Abstände in  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
I(2)	I/Br(1)	283,4(1)
I(2)	I/Br(3)	289,2(1)
I/Br(3)	K(1)	351,8(1)
K(1)-	O(7)	272,3(3)
K(1)-	O(4)	272,9(4)
K(1)-	O(14)	273,0(3)
K(1)-	O(17)	273,1(3)
K(1)-	O(1)	276,1(3)
K(1)-	O(20)	276,2(3)
K(1)-	C(10) <sup>#1</sup>	334,4(6)
K(1)-	C(11) <sup>#1</sup>	337,4(6)

<sup>#1</sup>: Symmetrieoperation:  $-x+1, -y, -z+2$

Tabelle 7.1.2.4: Ausgewählte Winkel in  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
I/Br(1)-I(2)-I/Br(3)	177,14(2)
I(2)-I(3)-K(1)	85,21(3)

### 7.1.3 Raman- und FIR-Spektroskopie

In Abbildung 7.1.3.1 sind die Raman-Spektren von  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$  und  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_3$  abgebildet. Diese variieren nur durch eine leichte Verschiebung der Banden des Interhalogenids zu höheren Wellenzahlen und einer Verbreiterung der Bande um  $140\text{ cm}^{-1}$ . Da in der Kristallstruktur neben Interhalogenidionen auch  $\text{I}_3^-$ -Ionen vorhanden sind, weist auch das Raman-Spektrum (Abbildung 7.1.3.1) die Bande der symmetrischen Streckschwingung des Triiodidions auf ( $108\text{ cm}^{-1}$ ). Eine weitere Bande bei  $136\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum ist möglicherweise der antisymmetrischen Streckschwingung des Triiodidions zuzuweisen, da diese aufgrund der hohen Asymmetrie des Anions Ramanaktivität zeigt. Zusätzliche Banden, wie sie für das Interhalogenidion typisch wären, können nicht beobachtet werden, da die Banden der Triiodidschwingungen diese überdecken. Diese wären Berechnungen von Aragoni et al zur Folge für ein  $\text{I}_2\text{Br}^-$ -Anion der Punktgruppe  $C_{\infty v}$  bei ca.  $67, 124, 155\text{ cm}^{-1}$  aufzufinden [96], wobei nur die beiden letztgenannten Banden Raman-aktiv sind (optimierte Bindungslängen:  $278,9$  und  $296,9\text{ pm}$ ). Für ein  $\text{IBr}_2^-$ -Anion der Punktgruppe  $D_{\infty h}$  (optimierte Bindungslängen:  $277,4\text{ pm}$ ) läge die Raman-aktive symmetrische Streckschwingung bei  $153\text{ cm}^{-1}$ .

Auch der Vergleich der FIR-Spektren von  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$  und  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_3$  lässt keine zusätzlichen Banden, die dem Interhalogenidion zugeordnet werden könnten erkennen (Abbildung 7.1.3.2). Die Banden sind im Ramanspektrum zu höheren Wellenzahlen verschoben und treten bei  $101$  und  $139$  mit Schultern bei  $124$  und  $150$  sowie bei  $165\text{ cm}^{-1}$  auf. Da in diesem Bereich auch Banden der Gerüstschwingungen lokalisiert sind, erschwert dies eine genaue Zuordnung.



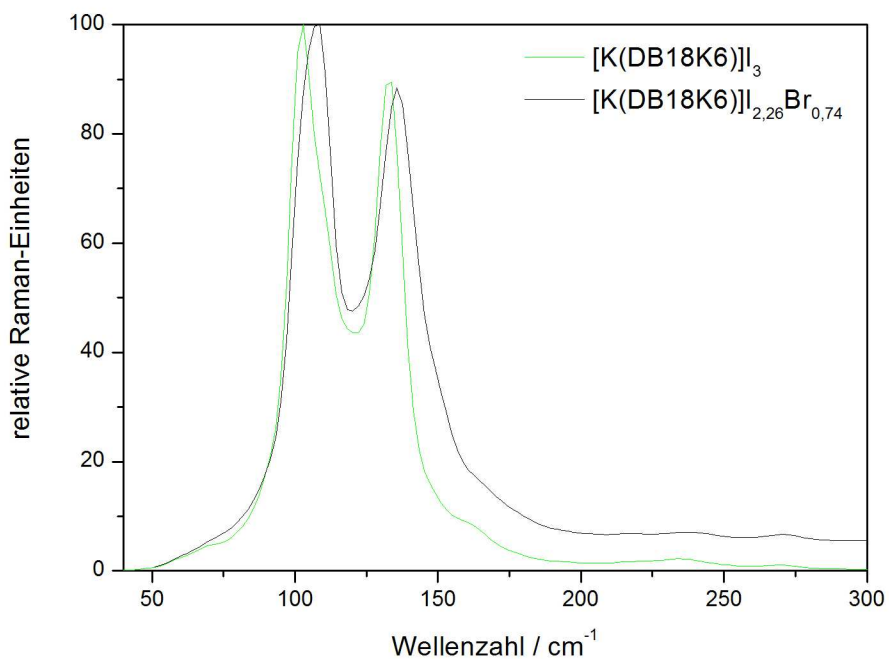


Abbildung 7.1.3.1: Ausschnitt aus den Raman-Spektren von [K(DB18K6)]I<sub>2,26</sub>Br<sub>0,74</sub> und [K(DB18K6)]I<sub>3</sub>.

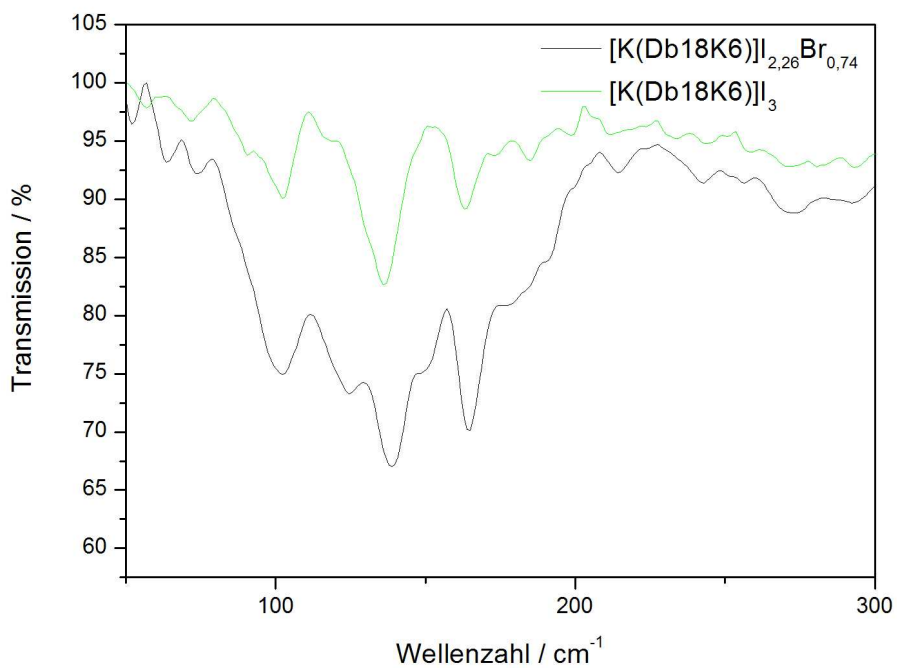


Abbildung 7.1.3.2: Ausschnitt aus den FIR-Spektren von [K(Db18K6)]I<sub>2,26</sub>Br<sub>0,74</sub> und [K(Db18K6)]I<sub>3</sub>.

## 7.2. [Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)

### 7.2.1 Synthese

Zur Darstellung von [Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DB18K6)(H<sub>2</sub>O) wurden 0,11 g (0,4 mmol) CaI<sub>2</sub>, 0,11 g (0,3 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 und 0,16 g (0,6 mmol) I<sub>2</sub> in 40 mL Acetonitril gelöst. Aus diesem Ansatz kristallisiert das Pentaiodid innerhalb von wenigen Tagen durch langsames Eindunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur in Form von schwarzen Platten aus.

### 7.2.2 Kristallstruktur

[Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DB18K6)(H<sub>2</sub>O) kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub> mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Bei der Verfeinerung der Struktur als racemischer Zwilling wurde ein Verhältnis der beiden Individuen von annähernd 1:1 berechnet (Batch Scale Factor = 0,44). Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 7.2.2.1 zu entnehmen. Die in Abbildung 7.2.2.1 dargestellte asymmetrische Einheit setzt sich aus einem [Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Kation, zwei kristallographisch unterschiedlichen Pentaiodid-Anionen sowie einem weiteren Dibenzo-18-Krone-6- und einem Wasser-Molekül zusammen, deren Atome sich alle auf allgemeinen Lagen befinden. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle konnten der Fourierkarte nicht entnommen werden.

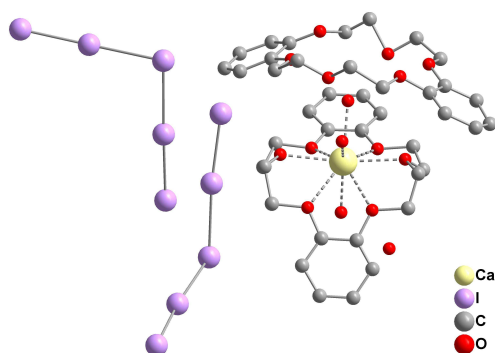


Abbildung 7.2.2.1: Asymmetrische Einheit von [Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DB18K6)(H<sub>2</sub>O) (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion ist von den sechs Kronenethersauerstoffatomen in Abständen von 247,1(9) bis 278(1) pm umgeben (Tabelle 7.2.2.2). Die Koordinationszahl wird durch drei Wassermoleküle auf neun erweitert. Die Abstände des Zentralions zu den Sauerstoffatomen des Koordinationswassers sind erwartungsgemäß kürzer als diejenigen zum Makrozyklus ( $d(\text{Ca-O}_{\text{Wasser}}) = 236,9(9) - 241,0(9)$  pm) und liegen im Bereich der entsprechenden Abstände in  $[\text{Ca}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{ZnCl}_4]$  [97] (239,3(2) – 240,8(2) pm) und  $[\text{Ca}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I})(\text{H}_2\text{O})$  [98] (238,4(3) – 244,0(4) pm). Das freie Kronenethermolekül ist über die Atome O3 und O2 mit dem komplexen Kation verknüpft (Abbildung 7.2.2.3). Ein weiteres Wassermolekül, das nicht an der Koordination des Calciumions teilnimmt, weist ebenfalls einen kurzen O-O-Abstand zum Atom O1 auf, was auf eine weitere Wasserstoffbrückenbindung hinweist. Auch weist O1 einen für Wasserstoffbrückenbindungen signifikanten Abstand zu dem unkoordinierten Kronenetherliganden auf (Abbildung 7.2.2.3). Im Packungsmotiv der Kristallstruktur führt dies zur Ausbildung von kationischen Kanälen der Form  ${}^1_{\infty}\{[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})\}$ , die parallel zur kristallographischen b-Achse verlaufen (Abbildung 7.2.2.4). Da die Wasserstoffatome der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle nicht lokalisiert werden konnten, können an dieser Stelle nur die O-O-Abstände angegeben und keine Aussagen über Winkel  $\varphi(\text{O-H}\cdots\text{O})$  oder Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{O})$  gemacht werden.

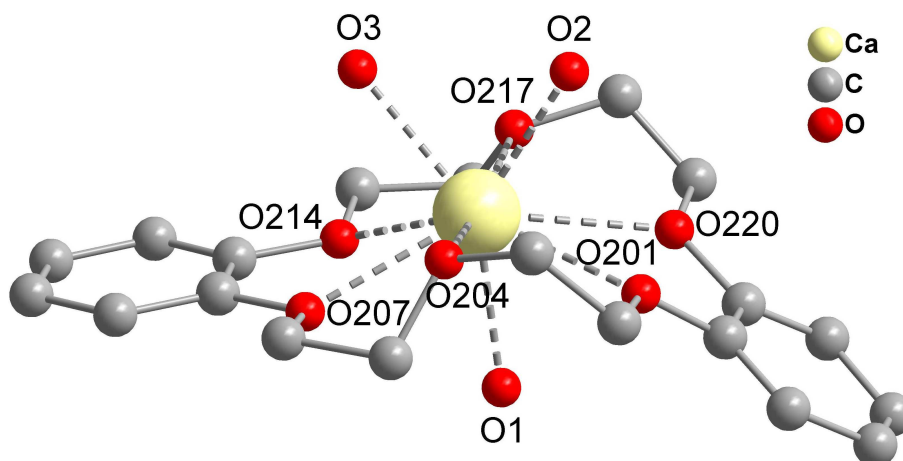


Abbildung 7.2.2.2:  $[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -Kation mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

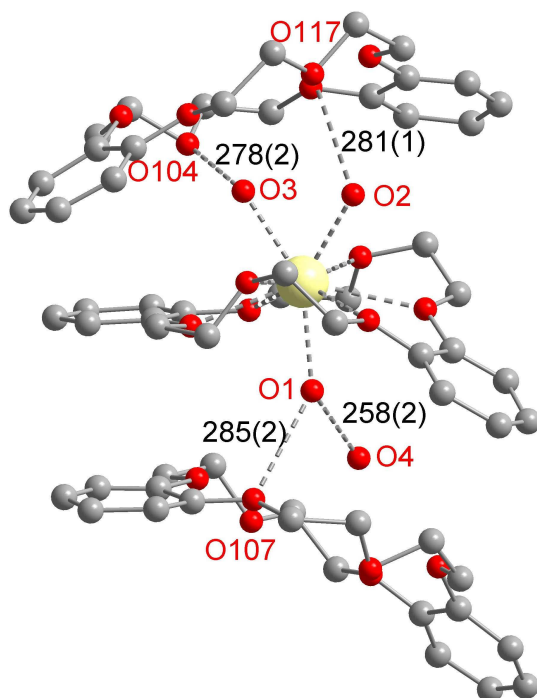


Abbildung 7.2.2.3: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in kationischen Strängen  ${}^1_{\infty}\{[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})\}$  von  $[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I}_5)_2(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

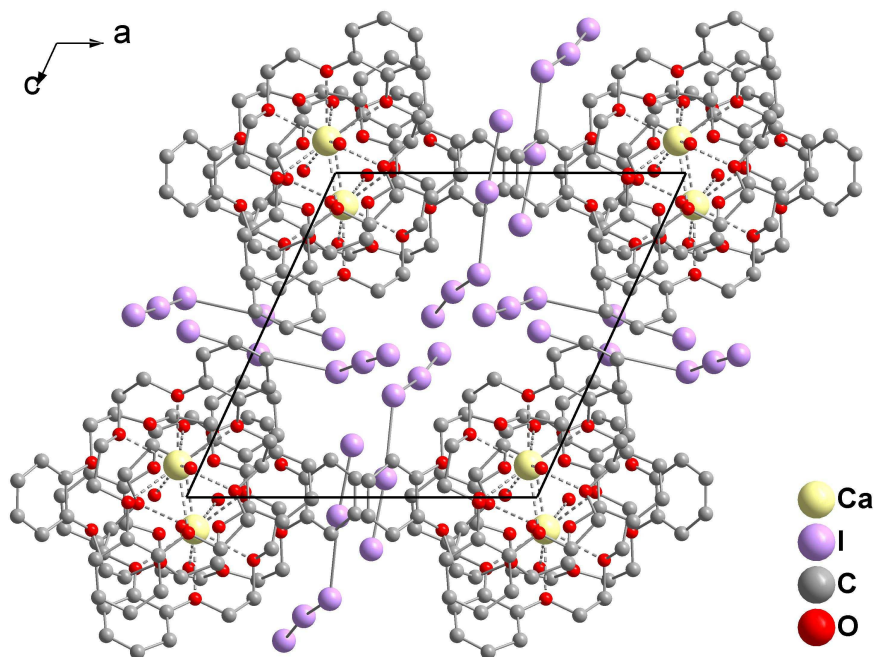


Abbildung 7.2.2.4: Packungsmotiv von  $[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I}_5)_2(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Pentaiodidionen sind der Grenzform  $[\text{I} \cdot 2\text{I}_2]$  zuzuordnen. Die Abstände innerhalb der aufgeweiteten Iodmoleküle liegen zwischen 274,8(2) und 283,0(4) pm, während deren Abstände zu den Iodidanionen sich zu 301,7(4) bis 318,0(3) pm bestimmen lassen (Abbildung 7.2.2.5, Tabelle 7.2.2.2). Die Anionen sind jedoch bezüglich der vielfach beobachteten 90- und 180°-Winkel deutlich verzerrt (Tabelle 7.2.2.3). Die Kontaktabstände der Anionen beginnen bei 367,4(3) pm, wobei formal Dimere ausgebildet werden. Diese sind weiterhin über die Atome I7, I5, I6 und I1 mit Abständen um 380 pm verknüpft. Weitere Kontaktabstände, die unterhalb von 400 pm liegen, sind nicht zu beobachten. In der Kristallstruktur bilden die Anionen ein Netzwerk aus, in dessen Hohlräumen die Kationen eingelagert sind (Abbildung 7.2.2.4).

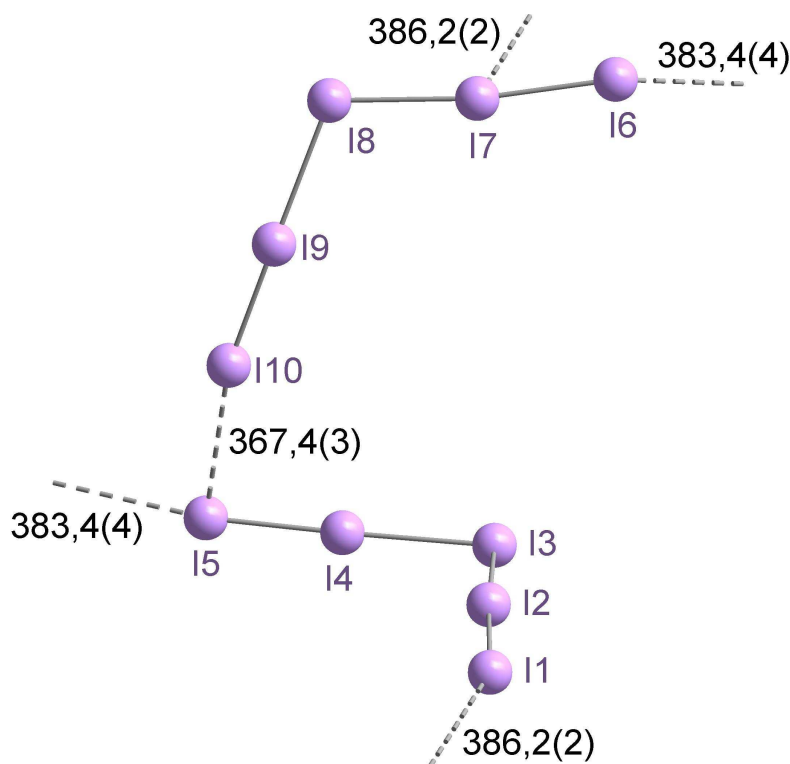


Abbildung 7.2.2.5: Verknüpfungsmuster der Pentaiodidanionen in  $[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I}_5)_2(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})$  (Abstände in pm).

Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-18-Krone-6-Kationen

Tabelle 7.2.2.1: [Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DB18K6)(H<sub>2</sub>O) : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> CaI <sub>10</sub> O <sub>16</sub>
Molmasse [g / mol]	2101,93
Zellparameter [pm / °]	a = 1322,1(2) b = 1849,1(2)                      β = 114,70(1) c = 1344,0(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2985,2(6)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)
Kristallform	Platten
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße [mm]	0,3 · 0,2 · 0,7
Messtemperatur [K]	170(2)
Messgerät	IPDSII, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 90°, Δω = 2°
Detektorabstand [mm]	120
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit [min]	10
Absorptionskorrektur	numerisch
T <sub>min</sub> / max	0,2799 / 0,7665
Messbereich 2θ [°]	3,34 - 54,82
Indexbereich h <sub>min</sub> / max	-17 / 17
k <sub>min</sub> / max	-21 / 23
l <sub>min</sub> / max	-17 / 17
F(000)	1948
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5,333
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	2,338
R <sub>int</sub>	0,1017
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	46933
Unabhängige Reflexe	12707
Beobachtete Reflexe	5724
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0588 / 0,1297
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,1422 / 0,1692
S (alle)	0,848
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-0,807 / 1,354
Anzahl Parameter	608
Wichtung a / b	0,0886 / 0
BASF	0,44

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 7.2.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I}_5)_2(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm	Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
Ca(1)	O(1)	236,9(9)	I(2)	I(1)	279,8(2)
Ca(1)	O(2)	237,0(9)	I(2)	I(3)	305,9(2)
Ca(1)	O(3)	241,0(9)	I(9)	I(10)	274,8(2)
Ca(1)	O(217)	247,1(9)	I(4)	I(5)	279,5(3)
Ca(1)	O(204)	252,0(9)	I(4)	I(3)	309,9(3)
Ca(1)	O(207)	258,9(9)	I(7)	I(6)	283,0(4)
Ca(1)	O(214)	262,1(9)	I(7)	I(8)	301,7(4)
Ca(1)	O(220)	271(1)	I(8)	I(9)	318,0(3)
Ca(1)	O(201)	278(1)			

Tabelle 7.2.2.3: Ausgewählte Winkel in  $[\text{Ca}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{I}_5)_2(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
O(1)-Ca(1)-O(2)	140,9(3)
O(1)-Ca(1)-O(3)	146,9(3)
O(2)-Ca(1)-O(3)	72,2(3)
I(1)-I(2)-I(3)	173,30(6)
I(3)-I(4)-I(5)	178,47(7)
I(6)-I(7)-I(8)	172,78(7)
I(2)-I(3)-I(4)	98,27(7)
I(8)-I(9)-I(10)	174,37(7)
I(7)-I(8)-I(9)	113,54(8)

## 7.3 [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>8</sub>

### 7.3.1 Synthese

Zur Darstellung von [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>8</sub> wurden 0,11 g (0,3 mmol) Dibenzo-18-Krone-6, 0,12 g (0,3 mmol) Bariumiodid und 0,23 g (0,9 mmol) Iod in 40 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Ethanol und Dichlormethan (Volumenverhältnis 1:1) gelöst. Für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete schwarze säulenartige Einkristalle erhält man aus einer gesättigten Lösung durch langsames Eindunsten des Lösungsmittelgemisches bei Raumtemperatur.

### 7.3.2 Kristallstruktur

Die asymmetrische Einheit des in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn kristallisierenden [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>8</sub>, setzt sich aus einem Ba<sup>2+</sup>-Kation (spezielle Lage 4c, ½, y, ¼), einem Dibenzo-18-Krone-6-Liganden sowie einem zentrosymmetrischen I<sub>8</sub><sup>2-</sup>-Anion zusammen. Weitere Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.3.2.1 aufgeführt.

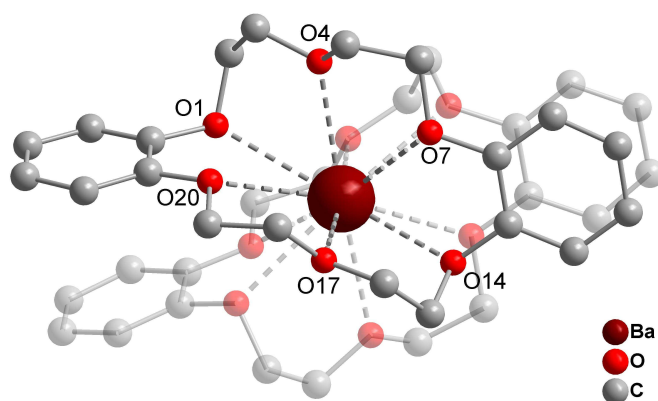


Abbildung 7.3.2.1: [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Sandwich-Komplex (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Die transparenten Atome sind symmetrieezeugt.

In dem komplexen Kation [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> weist der Dibenzo-18-Krone-6-Ligand nicht seine vielfach beobachtete V-förmige Konformation auf. Vielmehr sind die aromatischen Ringe der beiden Kronenethermoleküle des Sandwich-Komplexes annähernd parallel und deckungsgleich angeordnet, was eine Maximierung der aromatischen Wechselwirkungen



ermöglicht (Abbildung 7.3.2.1). Die kürzesten Abstände der Ringatome zueinander liegen bei  $d(\text{C13-C8}) = 328,9(9)$  und  $d(\text{C26-C21}) = 344,3(8)$  pm. Die Ba-O-Abstände im Sandwich-Komplex liegen in einem relativ weiten Bereich von  $287,9(4)$  bis  $317,0(5)$  pm, was mit der Verzerrung des Liganden einhergeht (Tabelle 7.3.2.2).

Das Oktaiodidanion (Abbildung 7.3.2.2) folgt in seinem Aufbau der Form  $[\text{2I}_3 \cdot \text{I}_2]$ . Zwei merklich unsymmetrische ( $d(\text{I1-I2}) = 288,0(2)$  pm,  $d(\text{I2-I3}) = 299,0(2)$  pm), aber lineare ( $\varphi(\text{I1-I2-I3}) = 178,0(1)^\circ$ ) Triiodidionen sind über ein schwach gedehntes Iodmolekül ( $d(\text{I4-I4}') = 277,5(1)$  pm) mit einem Abstand von  $d(\text{I3-I4}) = 337,8(1)$  pm verbrückt (Tabelle 7.3.2.2 und 7.3.2.3). Allerdings wird nicht die vielfach beobachtete Z-Geometrie, wie sie beispielsweise in  $\text{Cs}_2\text{I}_8$  [39] und  $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{CH}_3]_2\text{I}_8$  [37] vorkommt, realisiert. Vielmehr ist eine verzerrte U-förmige Gestalt zu beobachten. Dabei liegen die Triiodid-Schenkel des  $\text{I}_8^{2-}$ -Anions nicht in einer Ebene, sondern sind um  $38^\circ$  ( $\tau(\text{I1-I2-I1}'\text{-I2}')$ ) gegeneinander verdreht. Die intermolekularen Abstände der Oktaiodidanionen beginnen bei  $442,5(2)$  pm ( $d(\text{I3-I1}')$ ), so dass das vorliegende Oktaiodidion als isolierte Einheit betrachtet werden muss, da auch die beobachteten Kation-Anion-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können, die sich zu  $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 314,0(1)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 380,2(9)$  und  $d(\text{I}\cdots\text{O}) = 415,5(4)$  pm errechnen. Derartige U-förmige Oktaiodidionen sind bislang nur als Bauelemente in  $\text{I}_{16}^{4-}$  Anionen beobachtet worden [1]. Innerhalb der Kristallstruktur verlaufen kationische Kanäle entlang [001], die von dem anionischen Netzwerk voneinander separiert werden (Abbildung 7.3.2.3).

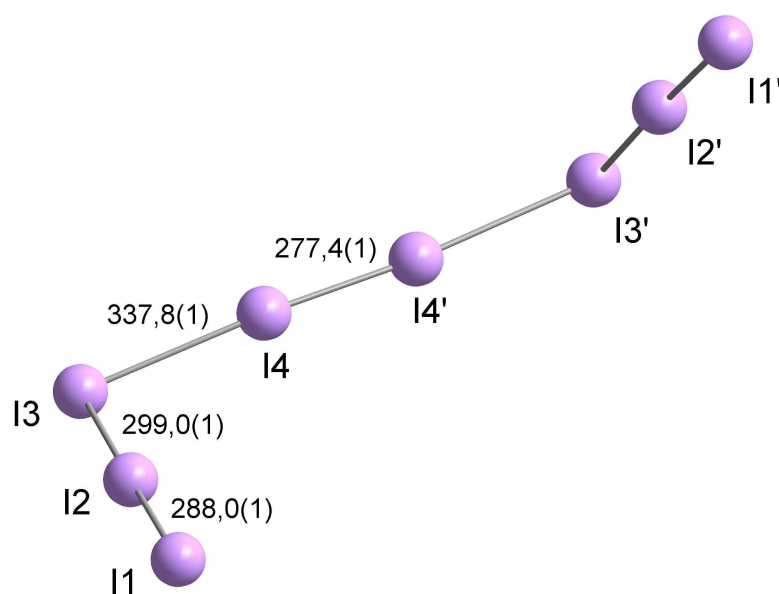


Abbildung 7.3.2.2: Oktaiodidanion in  $[\text{Ba}(\text{DB18K6})_2]\text{I}_8$  mit Atombezeichnungen und Bindungslängen (/ pm)

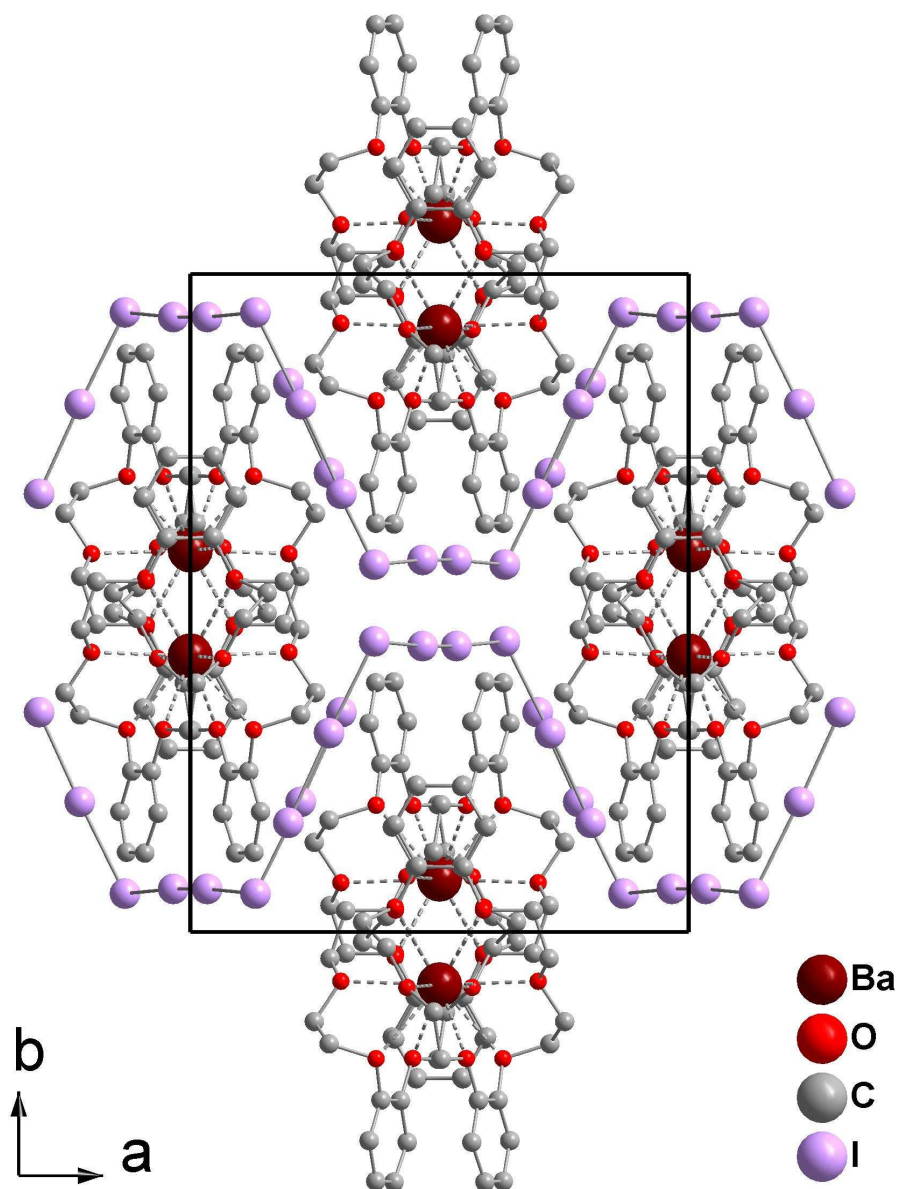


Abbildung 7.3.2.3: Packungsmotiv von  $[\text{Ba}(\text{DB18K6})_2]\text{I}_8$  entlang  $[001]$  mit eingezeichneter Elementarzelle (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-18-Krone-6-Kationen

Tabelle 7.3.2.1: [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sub>8</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> BaI <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
Molmasse [g / mol]	1873,32
Zellparameter [pm / °]	a = 1452,0(2) b = 1924,6(2) c = 1912,1(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	5343(1)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Kristallform	Säule
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,2 · 0,6
Messtemperatur [K]	170(2)
Messgerät	IPDSII, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0° ≤ ω ≤ 78°, φ = 90°, Δω = 2°
Detektorabstand [mm]	140
Anzahl der Bilder	127
Belichtungszeit [min]	5
Absorptionskorrektur	numerisch
T <sub>min / max</sub>	0,2889 / 0,5575
Messbereich 2θ [°]	3,52 – 50,32
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-17 / 17
k <sub>min / max</sub>	-22 / 22
l <sub>min / max</sub>	-22 / 20
F(000)	3456
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5,418
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	2,329
R <sub>int</sub>	0,0723
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	28724
Unabhängige Reflexe	4700
Beobachtete Reflexe	2438
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0359 / 0,0879
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0678 / 0,0774
S (alle)	0,806
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-1,002 / 0,618
Anzahl Parameter	279
Wichtung a / b	0,0350 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 7.3.2.2: Ausgewählte Abstände in [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sub>8</sub>.

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
Ba(1)	O(1)	287,9(4)
Ba(1)	O(1) <sup>#1</sup>	287,9(4)
Ba(1)	O(4)	288,0(4)
Ba(1)	O(4) <sup>#1</sup>	288,0(4)
Ba(1)	O(14) <sup>#1</sup>	288,1(4)
Ba(1)	O(14)	288,1(4)
Ba(1)	O(17) <sup>#1</sup>	300,0(4)
Ba(1)	O(17)	300,0(4)
Ba(1)	O(7) <sup>#1</sup>	303,7(4)
Ba(1)	O(7)	303,7(4)
Ba(1)	O(20)	317,0(5)
Ba(1)	O(20) <sup>#1</sup>	317,0(5)
I(2)	I(1)	288,0(2)
I(2)	I(3)	299,0(2)
I(4)	I(4) <sup>#2</sup>	277,5(1)
I(3)	I(4)	337,8(1)

<sup>#</sup>: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup> -x+1,y,-z+1/2    <sup>#2</sup> -x,y,-z+1/2

Tabelle 7.3.2.3: Ausgewählte Winkel in [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sub>8</sub>.

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
I(1)-I(2)-I(3)	178,04(3)
I(2)-I(3)-I(4)	99,54(3)
I(3)-I(4)-I(4) <sup>#2</sup>	175,56(3)

<sup>#</sup>: Symmetrieoperation: <sup>#2</sup> -x,y,-z+1/2

## 7.4 [LaI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DB18K6)](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Dme)<sub>2</sub>

### 7.4.1 Synthese

0,11 g (0,3 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 wurden unter Vakuum getrocknet, um mögliche Wasserrückstände zu entfernen. 0,24 g (0,3 mmol) LaI<sub>3</sub>(Thf)<sub>4</sub> und 0,23 g (0,9 mmol) Iod wurden hinzugegeben und das Gemisch mit ca. 30 mL Tetrahydrofuran versetzt. Der sich bildende schwarze Niederschlag wurde mit Hilfe einer Filterkanüle abfiltriert und in 30 mL 1,2-Dimethoxyethan überführt. Ein brauner Feststoff wurde abfiltriert und im Filtrat konnten bei mehrwöchiger Lagerung bei 4°C rote plattenförmige Kristalle erhalten werden.

### 7.4.2 Kristallstruktur

[LaI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DB18K6)](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Dme)<sub>2</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten, sowie Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.4.2.1 zusammengefasst.

Die asymmetrische Einheit von [LaI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DB18K6)](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Dme)<sub>2</sub> setzt sich aus einem Molekül Dibenzo-18-Krone-6, zwei Wassermolekülen und einem das Lanthan(III)-Kation koordinierenden Iodidion sowie zwei Triiodidionen und zwei 1,2-Dimethoxyethanmolekülen zusammen.

Das Seltenerdion liegt in der Ringebene ( $d(\text{La-O}_{\text{KE}}) = 260,2(4)\text{-}267,9(5)$  pm (Tabelle 7.4.2.2)), wobei der Kronenether auch hier wieder eine V-förmige Gestalt aufweist (vergleiche [18]). Die Koordinationssphäre des Lanthanions wird durch die Koordination von einem Iodidanion sowie zwei Wassermolekülen, deren Wasserstoffatome in der Fourierkarte nicht lokalisiert werden konnten, auf neun erweitert (Abbildung 7.4.2.1). Die Abstände zu den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle betragen 260,2(4) und 267,9(5) pm und liegen im Bereich der Abstände der Kronenether-Sauerstoffatome zum Zentralion. Mit 317,79(6) pm ist der Abstand des Iodidions zum Seltenerdion vergleichbar mit dem des Eduktes LaI<sub>3</sub>(Thf)<sub>4</sub> ( $d(\text{La-I}) = 313(1)\text{-}319,0(1)$  pm) [93].

Die Abstände der Sauerstoffatome der 1,2-Dimethoxyethanmoleküle zu den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle liegen zwischen 263(1) und 299(1) pm und sind wahrscheinlich auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen (Abbildung 7.4.2.2). Eines der zwei

kristallographisch unterschiedlichen Lösemittelmoleküle zeigt relativ kurze Abstände  $d(\text{O}\cdots\text{O})$  (Tabelle 7.4.2.2), während das zweite nur schwächere Wechselwirkungen zu den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle ausbildet. Da die Wasserstoffatome der koordinierenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle nicht lokalisiert werden konnten, können keine Angaben über Winkel  $\varphi(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$  oder Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{O})$  gemacht werden.

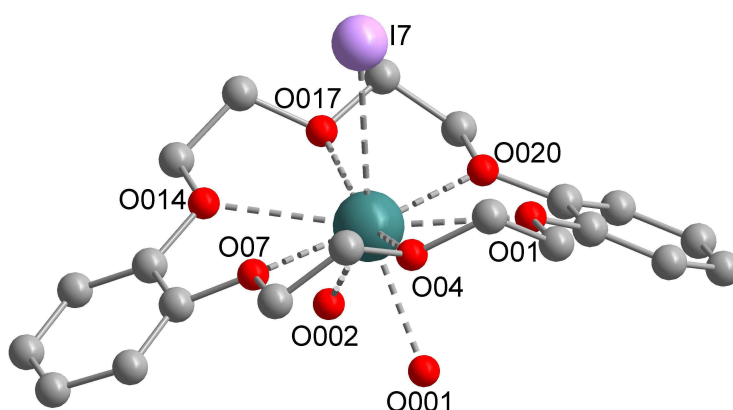


Abbildung 7.4.2.1: Komplexes Kation von  $[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

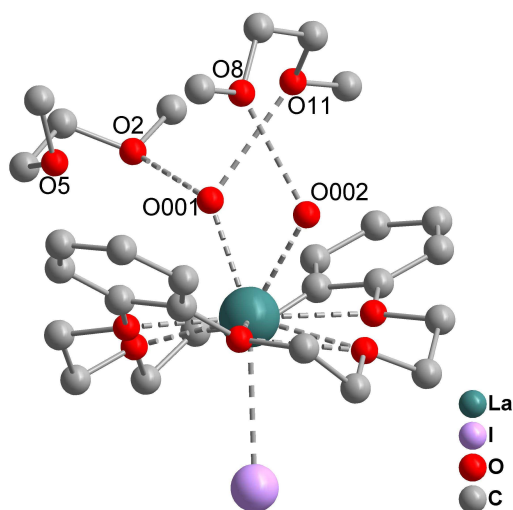


Abbildung 7.4.2.2: Wasserstoffbrückenbindungen der 1,2-Dimethoxyethanmoleküle in  $[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Die Kristallstruktur wird durch zwei kristallographisch unterschiedliche Triiodidionen komplettiert. Das Anion I(1)-I(2)-I(3) weist eine annähernd symmetrische und lineare Gestalt auf, während das andere (I(4)-I(5)-I(6)) von dieser idealen Form abweicht (Tabelle 4.2.2, 4.2.3). Letzteres ist durch sekundäre Abstände von 357,41(7) und 400,24(7) zu zick-zackförmigen Ketten verknüpft (Abbildung 7.4.2.3), die um  $a = \frac{1}{2}$  entlang der Flächendiagonalen

der bc-Ebene verlaufen. Das Anion I(1)-I(2)-I(3) ist hingegen nicht weiter verbrückt und liegt weitgehend isoliert in der Kristallstruktur vor (Abbildung 7.4.2.3). Dabei werden parallel zur kristallographischen a-Achse abwechselnd anionische und kationische Schichten ausgebildet (Abbildung 7.4.2.4, 7.4.2.5).

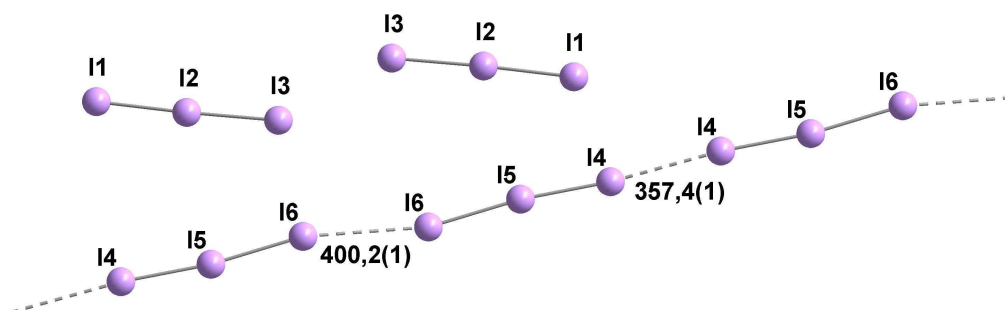


Abbildung 7.4.2.3: Anionisches Verknüpfungsmotiv in  $[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$ .

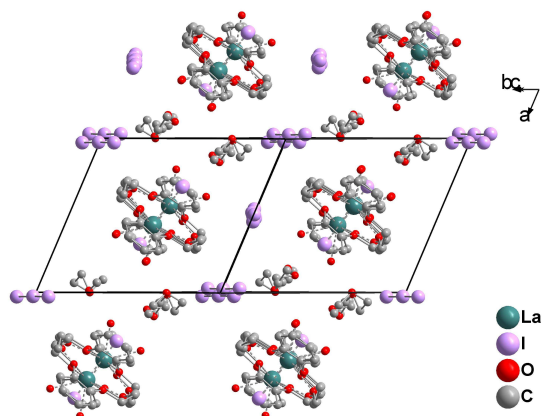


Abbildung 7.4.2.4: Erweiterte Elementarzelle von  $[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$  projiziert entlang der Raumdiagonalen (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

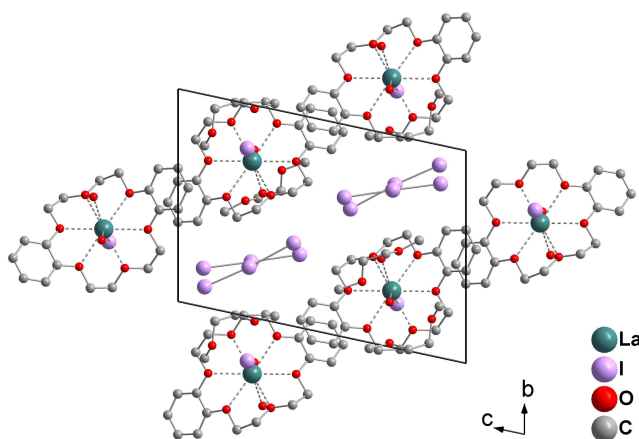


Abbildung 7.4.2.5: Erweiterte Elementarzelle von  $[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$  projiziert entlang  $[100]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 7.4.2.1: [LaI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DB18K6)](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Dme)<sub>2</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> I <sub>7</sub> LaO <sub>12</sub>	
Molmasse [g / mol]	1603,87	
Zellparameter [pm / °]	a = 1096,33(5)	α = 73,572(2)
	b = 1336,73(8)	β = 74,360(2)
	c = 1806,4(1)	γ = 69,671(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2337,5(2)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,3 · 0,6	
Messtemperatur [K]	125	
Messgerät	APEX	
Messgeometrie	ein φ- und drei ω-scans	
Detektorabstand [mm]	37,5	
Anzahl der Bilder	1115	
Belichtungszeit [sec]	43	
Messbereich 2θ [°]	2,4 – 55,76	
Indexbereich h <sub>min</sub> / max	-13 / 13	
k <sub>min</sub> / max	-16 / 15	
l <sub>min</sub> / max	-21 / 21	
F(000)	1480	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5,583	
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	2,279	
R <sub>int</sub>	0,0291	
Strukturlösung	SHELXS	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	26613	
Unabhängige Reflexe	8723	
Beobachtete Reflexe	7355	
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0392 / 0,0511	
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0829 / 0,0875	
S (alle)	1,172	
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-0,998 / 2,252	
Anzahl Parameter	433	
Wichtung a / b	0,0169 / 18,7624	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.



Tabelle 7.4.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm	Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
La(01)	O(001)	246,1(7)	I(5)	I(4)	287,06(8)
La(01)	O(002)	247,6(5)	I(5)	I(6)	300,52(8)
La(01)	O(017)	260,2(4)	I(2)	I(1)	288,76(8)
La(01)	O(07)	261,0(5)	I(2)	I(3)	292,32(8)
La(01)	O(04)	261,6(5)	O(002)	O(8)	263(1)
La(01)	O(020)	261,8(5)	O(001)	O(2)	283,2(9)
La(01)	O(01)	265,9(4)	O(001)	O(11)	269(2)
La(01)	O(014)	267,9(5)	O(001)	O(5)	299(1)
La(01)	I(7)	317,79(6)			

Tabelle 7.4.2.3: Ausgewählte Winkel in  $[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
O(001)-La(01)-O(002)	67,8(2)
O(001)-La(01)-O(01)	72,9(2)
O(002)-La(01)-O(01)	118,6(2)
O(001)-La(01)-I(7)	150,7(2)
O(002)-La(01)-I(7)	141,0(1)
I(4)-I(5)-I(6)	174,01(3)
I(1)-I(2)-I(3)	178,13(3)
O(2)-O(001)-O(11)	92,3(3)
O(2)-O(001)-La(01)	136,5(4)
O(11)-O(001)-La(01)	123,2(4)
O(8)-O(002)-La(01)	124,7(3)

### 7.4.3 Raman-Spektroskopie

Das Raman-Spektrum zeigt eine starke Bande bei ca.  $103\text{ cm}^{-1}$ , die der symmetrischen Streckschwingung des Triiodidions zuzuordnen ist. Die schwächere Bande bei  $141\text{ cm}^{-1}$  ist wahrscheinlich auf die antisymmetrische Streckschwingung zurückzuführen, die aufgrund der Asymmetrie des Anions I(4)-I(5)-I(6) Raman-aktiv wird. Beide Banden weisen leichte Schultern auf, die möglicherweise auf Verschiebungen der jeweiligen Schwingungen zurückzuführen sind, die aufgrund unterschiedlicher Abstände im Kristall auftreten können.

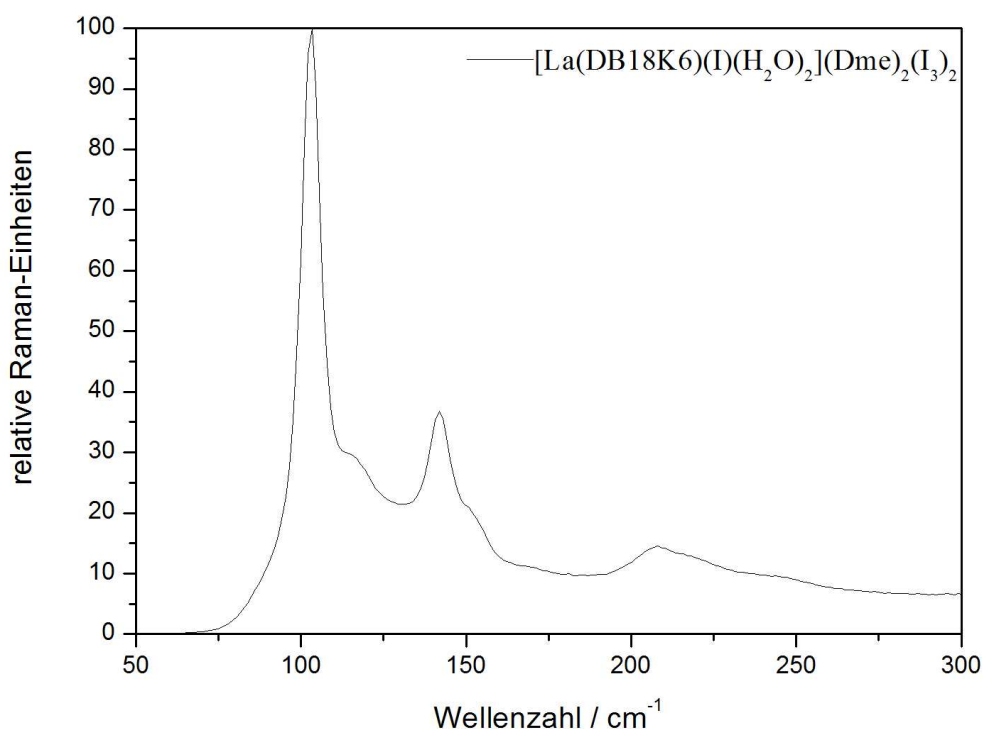


Abbildung 7.4.3.1: Raman-Spektrum vom  $[\text{LaI}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DB18K6})](\text{I}_3)_2(\text{Dme})_2$ .

## 7.5 [LaI(DB18K6)(Dme)](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

### 7.5.1 Synthese

0,04 g (0,1 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 wurde zum Trocknen unter Vakuum bis zur Schmelze erhitzt und danach abgekühlt. 0,08 g (0,1 mmol) LaI<sub>3</sub>(Thf)<sub>4</sub> sowie ca. 30 mL 1,2-Dimethoxyethan wurden unter Stickstoffatmosphäre hinzugegeben. Nach vierwöchiger Lagerung bei 4°C konnten schwarze stäbchenförmige Kristalle erhalten werden. Diese wurden unter N<sub>2</sub>-Gegenstrom aus dem Schlenk Kolben entfernt und direkt in viskoses Öl überführt, um einen geeigneten Einkristall zu separieren.

Eine CH-Analyse an separierten Einkristallen ergab:

C: (berechnet: 15,13%), 15,17% gefunden

H: (berechnet: 1,73%), 1,86% gefunden

### 7.5.2 Kristallstruktur

[LaI(DB18K6)(Dme)](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 7.5.2.1 zu entnehmen.

Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem in-cavity-Lanthan-Kronenether-Komplex [LaI(DB18K6)(Dme)]<sup>2+</sup>, sowie zwei Pentaiodidanionen zusammen. Das Lanthankation erreicht eine Koordinationszahl von neun, indem es von den sechs Kronenether-Sauerstoffatomen ( $d(\text{La-O}_{\text{KE}}) = 247,5(5)\text{-}261,5(4) \text{ pm}$ ), zwei Sauerstoffatomen des 1,2-Dimethoxyethanmoleküls sowie einem Iodidion komplexiert wird (Abbildung 7.5.2.1). Der Abstand des Zentralions zu dem Iodidion liegt mit 311,42(6) pm wie auch in der vorangegangenen Verbindung im Bereich der La-I-Abstände des Eduktes LaI<sub>3</sub>(Thf)<sub>4</sub> ( $d(\text{La-I}) = 313(1)\text{-}319,0(1) \text{ pm}$ ) [93]. Der Dibenzo-18-Krone-6-Ligand nimmt wie erwartet eine V-förmige Gestalt ein, das 1,2-Dimethoxyethanmolekül befindet sich auf der sterisch günstigeren, dem Benzolring abgewandten Seite des Kronenethers. Die Abstände des Kations zu den Sauerstoffatomen des Lösungsmittelmoleküls liegen dabei im Bereich der Abstände zu den Kronenether-Sauerstoffatomen (Tabelle 7.5.2.2).

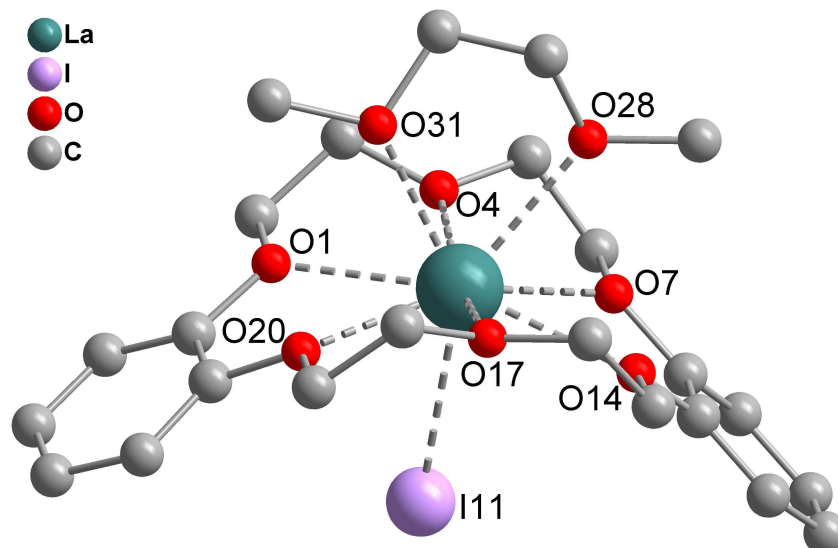


Abbildung 7.5.2.1:  $[\text{LaI}(\text{DB18K6})(\text{Dme})]^{2+}$ -Kation mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Die Pentaiodidionen setzen sich jeweils aus einem stark asymmetrischen Triiodidion und einem daran gebundenen gedehnten Iodmolekül zusammen und sind folglich eher der Grenzformel  $[\text{I}_3 \cdot \text{I}_2]$  zuzuordnen. Vernetzende Kontakte der Anionen beginnen bei 370,7(1) pm und lassen sich zwischen den Iodatomen des Pentaiodidions (I6-I7-I8-I9-I10) feststellen. Dies resultiert in der Ausbildung von transständigen Ketten, wobei die Verknüpfung über das endständige Atom des gedehnten Iodmoleküls (I10) und über das Kopfatom der Triiodideinheit (I8) erfolgt (Abbildung 7.5.2.2A). Mit einem Abstand von 377,9(1) pm sind die Anionen I1-I2-I3-I4-I5 zu Dimeren verknüpft (Abbildung 7.5.2.2B), die parallel zur kristallographischen a-Achse angeordnet sind (Abbildung 7.5.2.3). Die Kontaktabstände der Dimere zu den Ketten betragen  $d(\text{I10-I5}) = 394,0(1)$  pm. Da die Pentaiodidketten parallel zur kristallographischen b-Achse verlaufen, führt dies in der Kristallstruktur zur Ausbildung von Kanälen, in die die komplexen Kationen eingelagert sind (Abbildung 7.5.2.4).

Zwischen den Kationen und den Anionen lassen sich schwache Wechselwirkungen feststellen, da die intermolekularen Abstände unterhalb des doppelten van-der-Waals-Radius der beteiligten Atome beginnen ( $d(\text{I} \cdots \text{H}) = 302,20(5)$ ,  $d(\text{I} \cdots \text{C}) = 366,6(7)$ ).

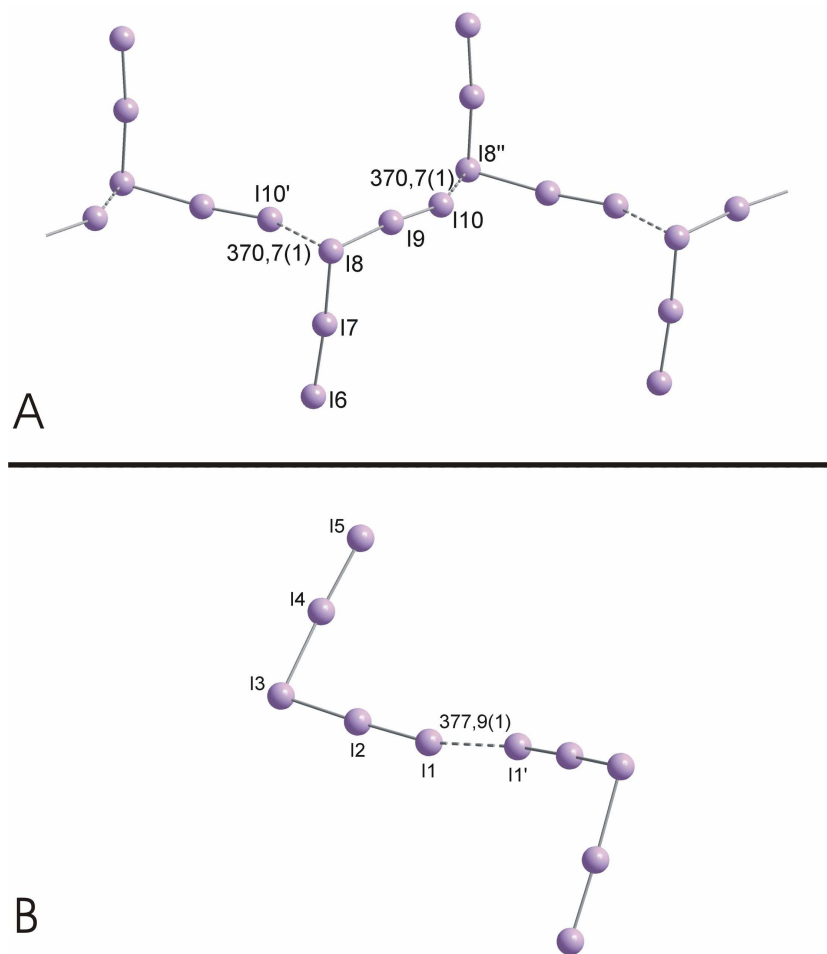


Abbildung 7.5.2.2: Verknüpfungsmotiv der Pentaiodidanionen in  $[\text{LaI}(\text{DB18K6})(\text{Dme})](\text{I}_5)_2$  (A: Transkettenverknüpfung des Anions I6-I7-I8-I9-I10; B: Dimere des Anions I1-I2-I3-I4-I5).

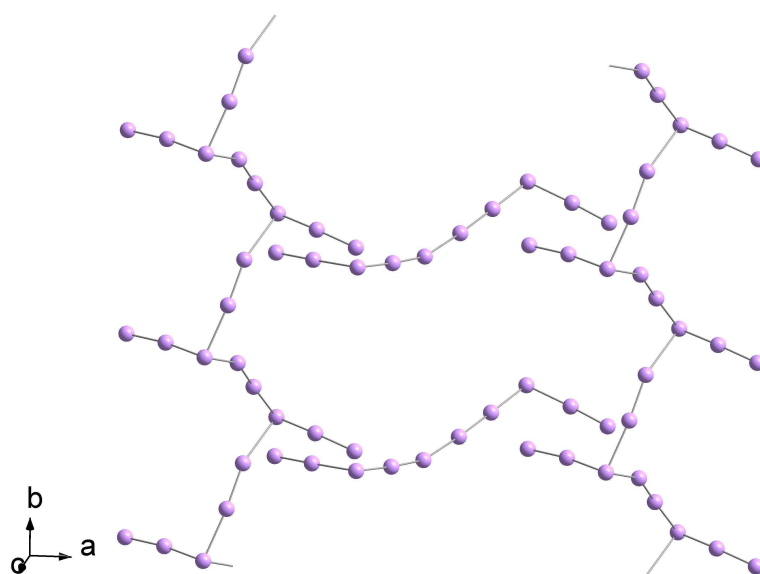


Abbildung 7.5.2.3: Anionisches Strukturmotiv in  $[\text{LaI}(\text{DB18K6})(\text{Dme})](\text{I}_5)_2$ .

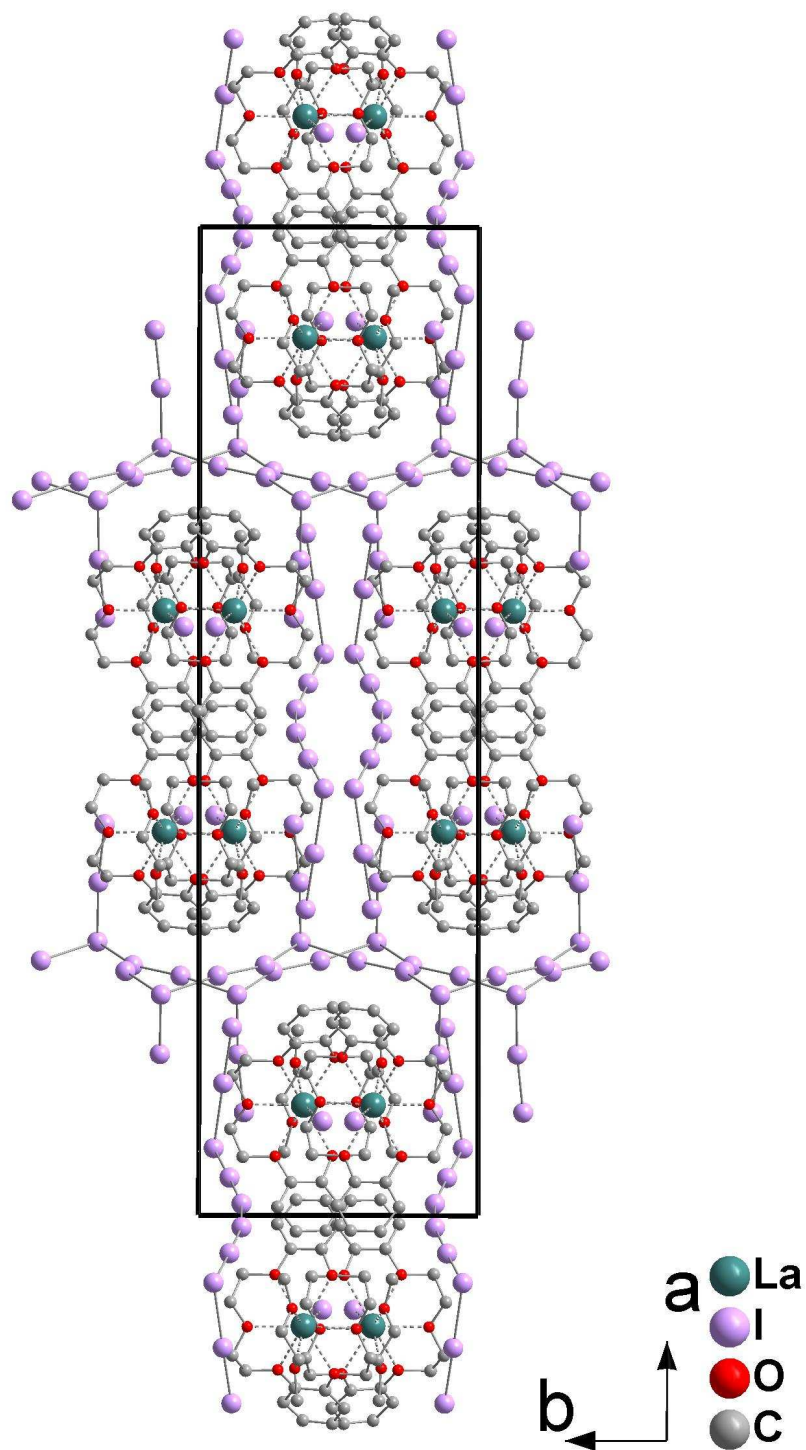


Abbildung 7.5.2.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{La}(\text{DB18K6})(\text{Dme})](\text{I}_5)_2$ .  
Projektion entlang  $[001]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 7.5.2.1: [LaI(DB18K6)(Dme)](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> I <sub>11</sub> LaO <sub>8</sub>	
Molmasse [g / mol]	1985,32	
Zellparameter [pm / °]	a = 4474,3(1) b = 1236,18(3) c = 1666,77(5)	β = 101,470(1)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	9034,8(4)	
Formeleinheiten	8	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
Kristallform	Stab	
Kristallfarbe	schwarz	
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,2 · 0,6	
Messtemperatur [K]	125	
Messgerät	APEX	
Messgeometrie	zwei φ und zwei ω scans	
Detektorabstand [mm]	57 mm	
Anzahl der Bilder	1209	
Belichtungszeit [sec]	13	
Messbereich 2θ [°]	3,42 – 60,1	
Indexbereich h <sub>min</sub> / max	-62 / 61	
k <sub>min</sub> / max	-17 / 17	
l <sub>min</sub> / max	-23 / 18	
F(000)	7056	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	8,499	
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	2,919	
R <sub>int</sub>	0,0267	
Strukturlösung	SHELXS	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	36588	
Unabhängige Reflexe	12560	
Beobachtete Reflexe	10777	
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0471 / 0,0576	
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0940 / 0,1041	
S (alle)	1,097	
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-5,564 / 4,290	
Anzahl Parameter	399	
Wichtung a / b	0,0282 / 206,6806	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 7.5.2.2: Ausgewählte Abstände in [LaI(DB18K6)(Dme)](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
La(1)	O(4)	247,5(5)
La(1)	O(17)	249,0(5)
La(1)	O(31)	257,0(5)
La(1)	O(20)	259,3(5)
La(1)	O(14)	260,4(4)
La(1)	O(28)	260,5(4)
La(1)	O(7)	260,9(4)
La(1)	O(1)	261,5(4)
La(1)	I(11)	311,42(6)
I(7)	I(6)	284,40(7)
I(7)	I(8)	300,38(7)
I(9)	I(10)	274,30(9)
I(2)	I(1)	283,2(1)
I(2)	I(3)	302,3(1)
I(4)	I(5)	278,0 (1)
I(4)	I(3)	315,8(1)

Tabelle 7.5.2.3: Ausgewählte Winkel in [LaI(DB18K6)(Dme)](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
I(6)-I(7)-I(8)	173,71(2)
I(8)-I(9)-I(10)	173,67(3)
I(7)-I(8)-I(9)	88,43(2)
I(1)-I(2)-I(3)	176,89(3)
I(3)-I(4)-I(5)	176,76(3)
I(2)-I(3)-I(4)	91,52(2)
O(31)-La(1)-O(28)	64,2(1)
O(31)-La(1)-I(11)	146,3(1)
O(28)-La(1)-I(11)	149,2(1)



### 7.5.3 Raman-Spektrum

Das Raman-Spektrum des bei der Einkristallröntgendiffraktometrie verwendeten Kristalls (Abbildung 7.5.3.2) zeigt Banden bei 106 und 155  $\text{cm}^{-1}$ , die auf die symmetrische Streckschwingung der Triiodideinheit und wahrscheinlich auf die Iod-Iod-Schwingung im Iodmolekül zurückzuführen sind. Spätere Ramanuntersuchungen an Kristallen des Ansatzes scheinen auf beginnende Zersetzungsvorgänge hinzudeuten. Die neu auftretenden Banden bei 170 und 140  $\text{cm}^{-1}$  deuten auf den Zerfall der Pentaiodideinheiten in  $\text{I}_3^-$  und  $\text{I}_2$  hin.

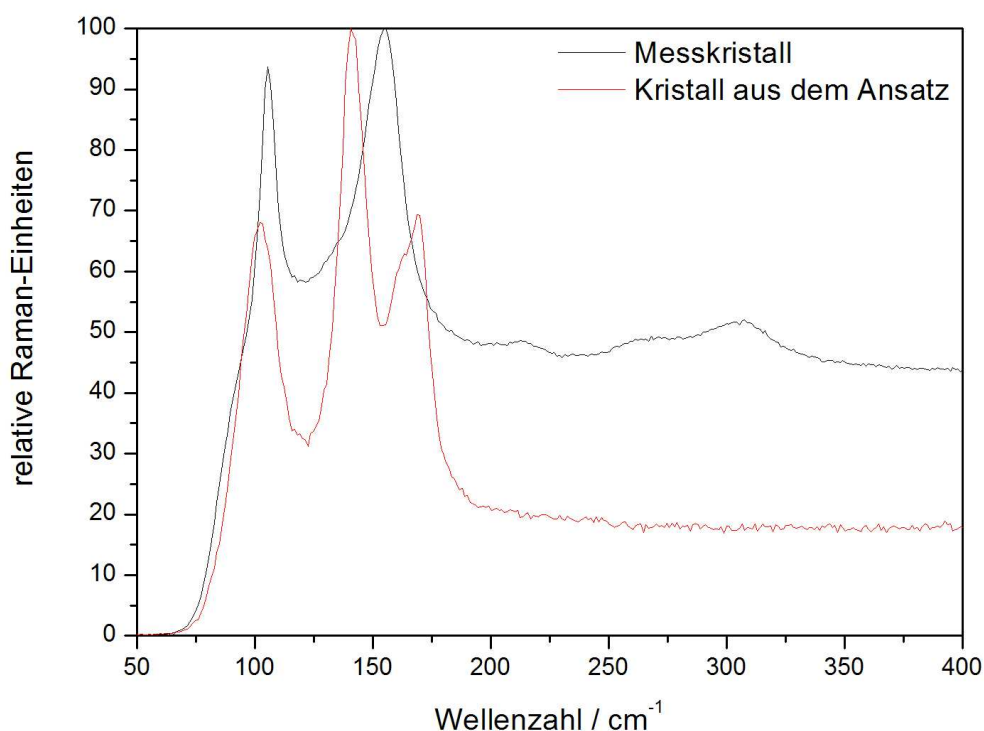


Abbildung 7.5.3.2: Raman-Spektrum von  $[\text{LaI}(\text{DB18K6})(\text{Dme})](\text{I}_5)_2$ .

## 7.6 [Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(DB18K6)(Thf)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(I<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(I<sub>8</sub>)(I<sub>12</sub>)

### 7.6.1 Synthese

1,13 g (4,5 mmol) Iod und ca. 30 mL Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einem Lutetiumpulver (0,18 g, 1 mmol) enthaltenden Schlenkkolben gegeben und über Nacht unter Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene schwarze Lösung wurde von einem gebildeten roten Niederschlag mit Hilfe einer Filterkanüle separiert. Zu der Lösung wurden 0,11 g (0,3 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 gegeben, wobei augenblicklich ein brauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und innerhalb einiger Wochen entstanden im Filtrat schwarze, polyederförmige Kristalle.

### 7.6.2 Kristallstruktur

[Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(DB18K6)(Thf)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(I<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(I<sub>8</sub>)(I<sub>12</sub>) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten sowie Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 7.6.2.1 zu entnehmen.

Die asymmetrische Einheit setzt sich aus zwei kristallographisch unterscheidbaren komplexen Kationen der Form [Lu(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, die in zweiter Sphäre von jeweils sechs Tetrahydrofuranmolekülen umgeben sind, sowie einer anionischen Teilstruktur zusammen, die insgesamt 28 Iodatome umfasst.

Aufgrund der mäßigen Qualität des Kristalls und der hohen Anzahl an Schweratomlagen konnten im Rahmen der Strukturverfeinerung nur die Schweratomlagen anisotrop verfeinert werden. Damit einhergehend wurden auch keine Wasserstoffatome in die Strukturverfeinerung einbezogen.

Das Lutetiumkation weist eine Koordinationszahl von neun auf, die durch die sechs Kronenether-Sauerstoffatome, sowie drei Sauerstoffatome von koordinierenden Wassermolekülen realisiert wird (Abbildung 7.6.2.1). Der Dibenzo-18-Krone-6-Ligand weist dabei seine in vielen vergleichbaren in-cavity-Komplexen aufgefundene V-förmige Gestalt auf. Dabei sind die Atome OX02, OX07, OX14 und OX20 (mit X =1,2) annähernd planar angeordnet, während die Atome OX04 und OX17 mit Abständen bis zu 151(2) pm oberhalb einer berechneten Ausgleichsebene durch die vier verbleibenden Sauerstoffatome lokalisiert

sind. Die Wasserliganden sind so angeordnet, dass sie möglichst sterisch günstige Positionen einnehmen. Folglich sind zwei Wassermoleküle auf der dem Benzolring abgewandten Seite des V-förmigen Kronenetherliganden lokalisiert. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten die Lu-O-Abstände zu  $d(\text{Lu}-\text{O}_{\text{Wasser}}) = 228(2) - 236(2)$  pm und  $d(\text{Lu}-\text{O}_{\text{KE}}) = 234(2) - 253(2)$  pm bestimmt werden (Tabelle 7.6.2.2). Letztere liegen im Bereich von  $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(18\text{K6})][\text{B}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Ph}_3] \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  **[99]** ( $d(\text{La}-\text{O}_{\text{KE}}) = 239,9(5) - 253,2(5)$  pm), in der das Lutetium(III)-Kation ebenfalls in der Koordinationssphäre eines 18-gliedrigen Kronenetherliganden eingelagert ist. In zweiter Sphäre der  $[\text{Lu}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ -Einheiten bestehen Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und jeweils zwei Tetrahydrofuranmolekülen, so dass eine Formulierung des Kations als  $[\text{Lu}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Thf})_6]^{3+}$  sinnvoll erscheint. Die  $\text{O}_{\text{Wasser}}-\text{O}_{\text{Thf}}$ -Abstände liegen in einem Bereich von 250(3) bis 270(3) pm (Tabelle 7.6.2.3) und deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin (Abbildung 7.6.2.2). Da keine Wasserstoffatome in die Strukturverfeinerung einbezogen worden sind, können keine Angaben über Winkel  $\varphi(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$  oder Abstände  $d(\text{H}\cdots\text{O})$  gemacht werden.

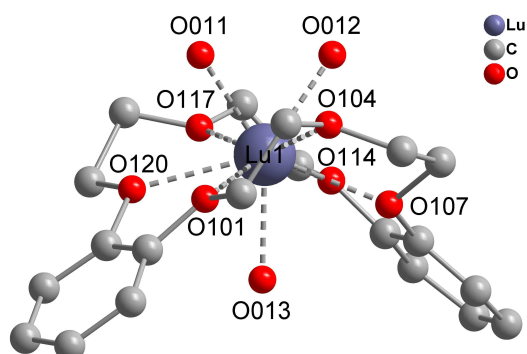


Abbildung 7.6.2.1:  $[\text{Lu}(\text{Db18K6})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ -Einheiten mit der Bezeichnung ausgewählter Atome.

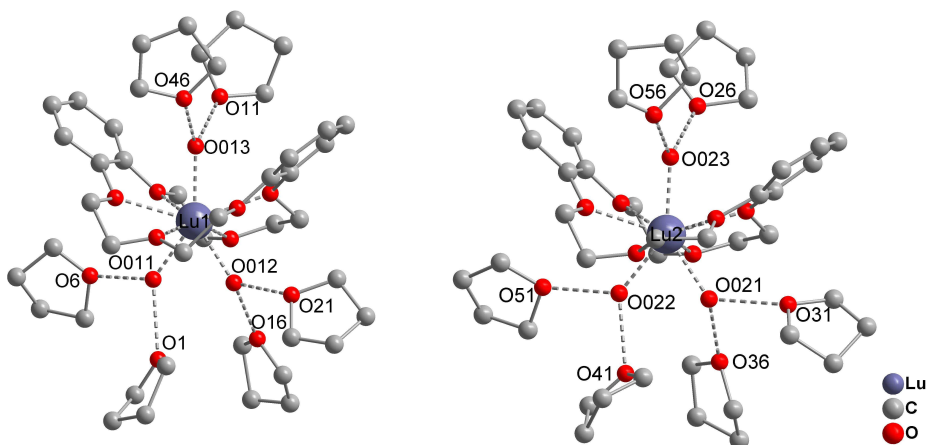


Abbildung 7.6.2.2: Komplexe Kationen von  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome.

Die 28 Iodatome der asymmetrischen Einheit sind in Abbildung 7.6.2.3A zusammengestellt. Auf den ersten Blick lassen sich vier Pentaiodidionen, zwei Triiodidionen, sowie zwei halbe Iodmoleküle feststellen (siehe auch Abbildung 7.6.2.3B). Indem man Abstände bis 360 pm einbezieht, wie sie auch für diskrete, isolierte Polyiodidanionen beobachtet werden können, wird deutlich, dass die typischen Struktur motive eines Oktaiodid- sowie Dodecaiodidanions aufgefunden werden. Die asymmetrische Einheit ist folglich besser als Verband eines Triiodidions, drei Pentaiodidionen, sowie jeweils zentrosymmetrischen Oktaiodid- und Dodecaiodidionen zu beschreiben (Abbildung 7.6.2.3C).

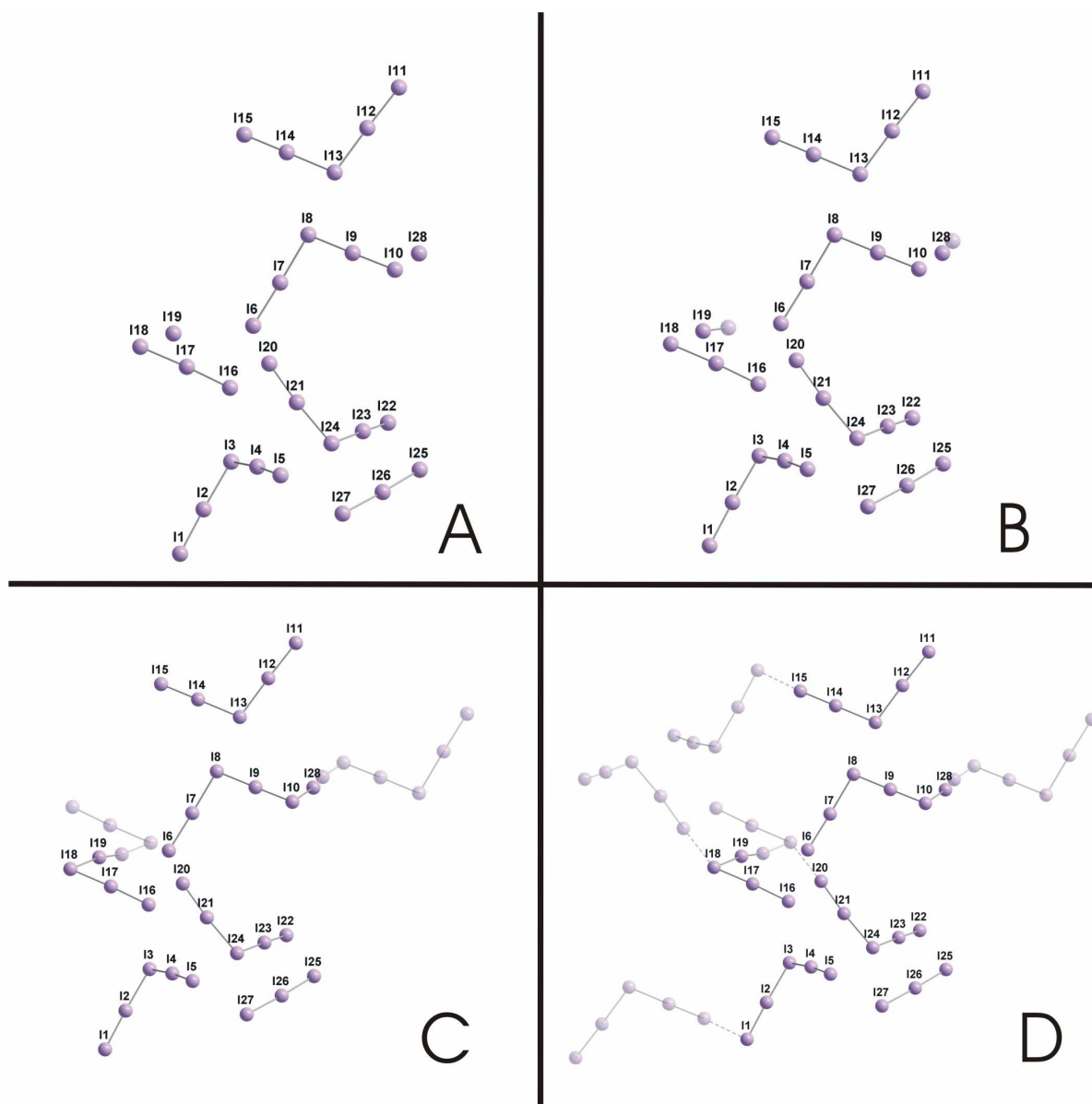


Abbildung 7.6.2.3: Anionisches Strukturmotiv in  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  (**A**: Atome der asymmetrischen Einheit; **B**: Abstände bis 320 pm; **C**: Abstände bis 360 pm; **D**: Abstände bis 380 pm) (Atome die nicht der asymmetrischen Einheit angehören, sind transparent dargestellt).

Im Folgenden werden die in der Struktur auftretenden Polyiodidionen beschrieben und ihre Wechselwirkungen untereinander dargestellt.

Mit Bindungslängen von 287,1(4) und 296,0(4) pm sowie einem Winkel von 177,1(1)° ist das Triiodidion asymmetrisch, aber weitgehend linear. Über einen relativ weiten Abstand von 383,5(5) pm ist das eine terminale Iodatome (I25) mit dem endständigen Atom (I11) einer Pentaiodideinheit verknüpft, während das andere unterhalb von 400 pm keine Kontaktabstände aufweist.

Die drei kristallographisch unterschiedlichen Pentaiodidionen zeigen in ihrem Aufbau die typische V-förmige Gestalt der allgemeinen Form  $[I \cdot 2I_2]$  mit Winkeln um 90° bzw. 180°. Die Pentaiodide I1-I2-I3-I4-I5 und I11-I12-I13-I14-I15 sind über ihre Atome I1 und I15 zu Dimeren verbrückt ( $d(I1-I15) = 360,1(5)$  pm). Wie bereits angedeutet, bestehen auch schwache Wechselwirkungen mit dem in der Kristallstruktur auftretenden Triiodidion. Das Pentaiodidion I20-I21-I22-I23-I24 weist einen kurzen Kontakt von 362,2(5) pm zu dem in der Kristallstruktur auftretenden Oktaiodidion auf, auf den bei der Beschreibung des  $I_8^{2-}$ -Anions genauer eingegangen wird. Weitere Kontakte der Pentaiodidanionen liegen um 400 pm, wobei wiederum die Tendenz zur Verkettung und Vernetzung deutlich wird.

Das Oktaiodidion entspricht in seinem Aufbau dem typischen Strukturmotiv, das für derartige Anionen beobachtet werden kann (Abbildung 7.6.2.4). Folglich lassen sich eine annähernd Z-förmige Gestalt sowie Bindungswinkel um 90° bzw. 180° beobachten (Tabelle 7.6.2.4). Das Anion besteht aus einem asymmetrischen Triiodidion, das über einen Abstand von 343,2(3) pm über ein gedehntes Iodmolekül zu seinem symmetrieeerzeugten Äquivalent verbrückt ist. Wie es außerdem für höhere Polyiodidverbände typisch ist, lässt sich auch hier eine Tendenz zur weiteren Verkettung erkennen. Wie bereits angedeutet, ist über das Atomen I18 (bzw. I18') die  $I_8^{2-}$ -Einheit mit einem Pentaiodidion (I20-I21-I22-I23-I24) über dessen endständiges Atom verknüpft ( $d(I18-I20) = 362,2(5)$  pm). Symmetriebedingt ergibt sich folglich die Anordnung  $(I_5 \cdot I_8 \cdot I_5)^{4-}$  (Abbildung 7.6.2.3 D).

Das zentrosymmetrische Dodecaiodidion entspricht der allgemeinen Form  $[2I_5 \cdot I_2]$ , wobei die Verbrückung über die endständigen Iodatome der Pentaiodideinheiten erfolgt. Die Atome I8, I9, I10, I28 und deren symmetrieeerzeugte Äquivalente liegen in einer Ebene, aus der die Schenkel des Dodecaiodidions (I6, I7) transständig herausragen. Die entsprechenden Winkel sind Tabelle 7.6.2.4 zu entnehmen. Die kürzesten vernetzenden Abstände der  $I_{12}^{2-}$ -Anionen beginnen bei 386,0(4) pm und befinden sich zwischen den endständigen Iodatomen der Dodecaiodid- und Oktaiodideinheiten (Abbildung 7.6.2.3D). Ein  $I_{12}^{2-}$  mit ähnlichem

intramolekularem Aufbau wurde bereits in den isotypen Verbindungen  $[M(\text{DB18K6})]_2\text{I}_{12}$  mit  $M = \text{K}$  [48],  $\text{Rb}$  [5],  $\text{Tl}$  [100] beschrieben.

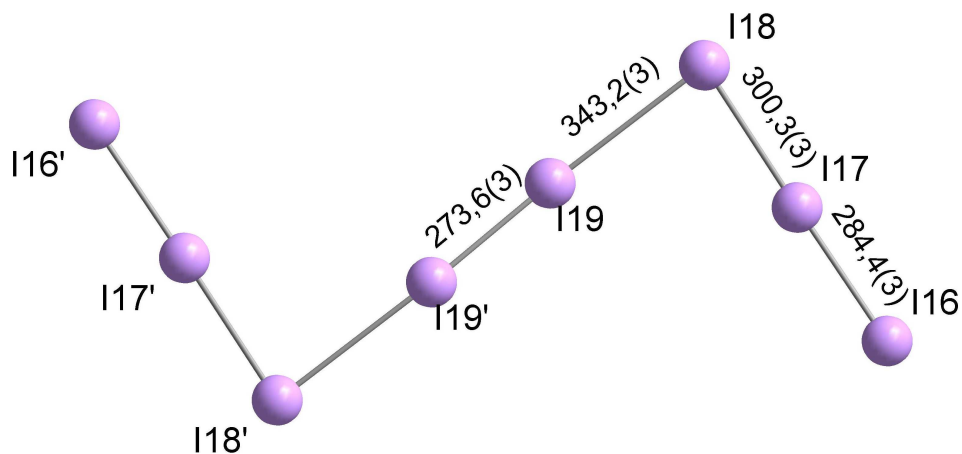


Abbildung 7.6.2.4: Zentrosymmetrisches Oктаiodidion in  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  (Bindungslängen in pm).

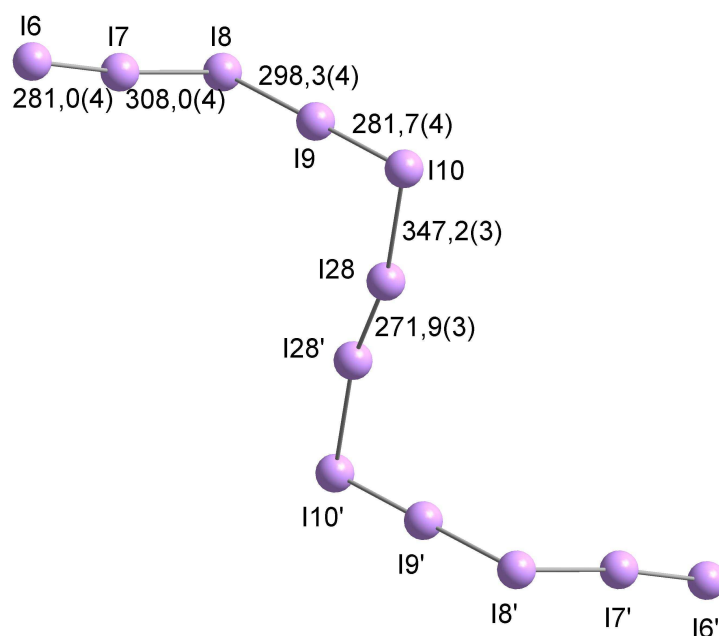


Abbildung 7.6.2.5: Zentrosymmetrisches Dodecaiodidion in  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  (Bindungslängen in pm).

Die sich ausbildende komplexe Netzstruktur des Polyiodidgerüsts lässt Hohlräume frei, in die die kationischen Einheiten eingelagert sind. Wie Abbildung 76.2.6A und B verdeutlichen handelt es sich dabei um Kanäle, die entlang der kristallographischen b- und c-Achse verlaufen.

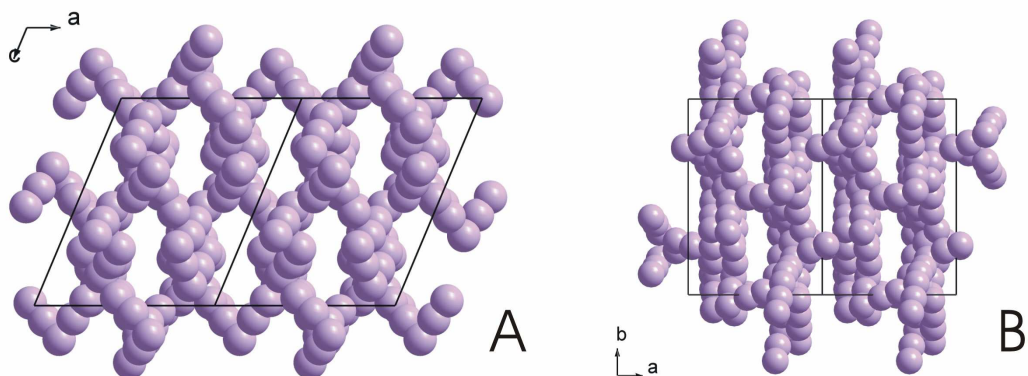


Abbildung 7.6.2.6: Packungsmotiv der Polyiodidionen von  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  in raumfüllender Darstellung (A: Blick entlang  $[010]$ ; B: Blick entlang  $[001]$ ) (ohne Darstellung der Kationen).

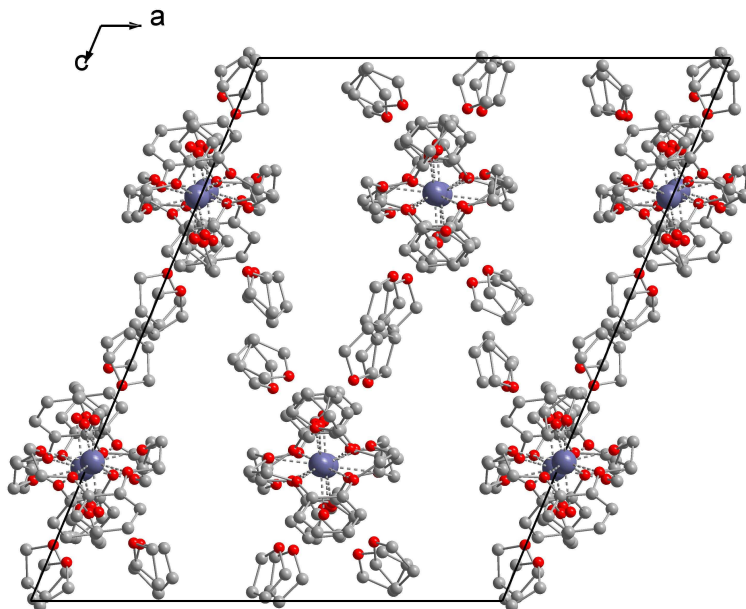


Abbildung 7.6.2.7: Packungsmotiv der Kationen in  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_4(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  entlang  $[010]$  (ohne Darstellung der Anionen).

Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-18-Krone-6-Kationen

Tabelle 7.6.2.1: [Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(DB18K6)(Thf)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(I<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(I<sub>8</sub>)(I<sub>12</sub>): Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>176</sub> H <sub>312</sub> I <sub>56</sub> Lu <sub>4</sub> O <sub>60</sub>
Molmasse [g / mol]	11194,54
Zellparameter [pm / °]	a = 2132,80(8) b = 2871,52(9)      β = 112,792(2) c = 2658,64(9)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	15011,1(9)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße [mm]	0,4 · 0,5 · 0,5
Messtemperatur [K]	125
Messgerät	APEX
Messgeometrie	ein φ- und zwei ω-scans
Detektorabstand [mm]	37,5
Anzahl der Bilder	704
Belichtungszeit [sec]	18
Messbereich 2θ [°]	2,08 – 50,00
Indexbereich h <sub>min</sub> / max	-25 / 19
k <sub>min</sub> / max	-34 / 34
l <sub>min</sub> / max	-30 / 31
F(000)	9576
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	7,121
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	2,407
R <sub>int</sub>	0,0915
Strukturlösung	SHELXS
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	85184
Unabhängige Reflexe	25697
Beobachtete Reflexe	20628
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,1338 / 0,1571
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,2661 / 0,2773
S (alle)	1,177
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-2,529 / 6,789
Anzahl Parameter	743
Wichtung a / b	0,0093 / 2320,9536

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.



Polyhalogenidanionen mit komplexen Dibenzo-18-Krone-6-Kationen

Tabelle 7.6.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_2(\text{I}_3)(\text{I}_5)_3(\text{I}_8)_{1/2}(\text{I}_{12})_{1/2}$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm	Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
Lu(1)	O(012)	227(2)	I(17)	I(16)	284,4(3)
Lu(1)	O(013)	228(2)	I(17)	I(18)	300,3(3)
Lu(1)	O(011)	228(2)	I(12)	I(11)	283,9(3)
Lu(1)	O(117)	234(2)	I(12)	I(13)	304,6(4)
Lu(1)	O(104)	240(2)	I(7)	I(6)	280,9(3)
Lu(1)	O(107)	245(2)	I(7)	I(8)	308,0(3)
Lu(1)	O(101)	245(2)	I(9)	I(10)	281,7(4)
Lu(1)	O(120)	251(2)	I(9)	I(8)	298,3(4)
Lu(1)	O(114)	251(2)	I(24)	I(23)	308,1(4)
Lu(2)	O(023)	226(2)	I(26)	I(25)	287,1(4)
Lu(2)	O(022)	227(2)	I(26)	I(27)	296,0(4)
Lu(2)	O(021)	229(2)	I(4)	I(5)	275,8(4)
Lu(2)	O(204)	238(2)	I(4)	I(3)	315,8(4)
Lu(2)	O(217)	241(2)	I(23)	I(22)	278,9(4)
Lu(2)	O(201)	241(2)	I(3)	I(2)	307,4(5)
Lu(2)	O(214)	243(2)	I(14)	I(15)	279,5(5)
Lu(2)	O(220)	245(2)	I(14)	I(13)	311,1(5)
Lu(2)	O(207)	253(2)	I(2)	I(1)	281,0(5)
I(21)	I(24)	317,9(4)	I(19)	I(19) <sup>#1</sup>	273,6(5)
I(10)	I(28)	347,2(3)	I(21)	I(20)	277,0(4)
I(18)	I(19)	343,2(3)	I(28)	I(28) <sup>#2</sup>	272,0(6)

#: Symmetrieoperationen: #1:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #2:  $-x+1, -y, -z+1$

Tabelle 7.6.2.3: O-O-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen in



Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm	Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
O012	O16	258(3)	O022	O41	260(3)
O012	O21	262(3)	O022	O51	260(3)
O011	O1	262(4)	O021	O36	258(5)
O011	O6	270(3)	O021	O31	258(3)
O013	O11	266(4)	O023	O26	259(3)
O013	O46	250(3)	O023	O56	253(5)

Tabelle 7.6.2.4: Ausgewählte Winkel in  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DB18K6})(\text{Thf})_6]_2(\text{I}_3)(\text{I}_5)_3(\text{I}_8)_{1/2}(\text{I}_{12})_{1/2}$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
I(16)-I(17)-I(18)	177,5(1)
I(11)-I(12)-I(13)	178,2(1)
I(6)-I(7)-I(8)	173,6(1)
I(10)-I(9)-I(8)	179,2(1)
I(25)-I(26)-I(27)	177,1(1)
I(9)-I(8)-I(7)	99,88(9)
I(5)-I(4)-I(3)	175,0(1)
I(22)-I(23)-I(24)	174,4(1)
I(2)-I(3)-I(4)	91,6(1)
I(15)-I(14)-I(13)	177,9(1)
I(12)-I(13)-I(14)	102,0(1)
I(1)-I(2)-I(3)	177,7(1)
I(24)-I(21)-I(20)	174,6(1)
I(23)-I(24)-I(21)	84,0(1)
I(17)-I(18)-I(19)	85,36(8)
I(18)-I(19)-I(19) <sup>#1</sup>	171,5(1)
I(9)-I(10)-I(28)	80,22(9)
I(10)-I(28)-I(28) <sup>#2</sup>	169,8(1)

#: Symmetrieoperationen: <sup>#1</sup>: -x+1,-y+1,-z+1; <sup>#2</sup>: -x+1,-y,-z+1

## 8. Polyiodidanionen mit komplexen Dibenzo-24-Krone-8-Kationen

### 8.1 [Na(DB24K8)]I<sub>3</sub>

#### 8.1.1 Synthese

0,02 g (0,1 mmol) Iod, 0,04 g (0,1 mmol) Dibenzo-24-Krone-8 und 0,1 g (0,1 mmol) Natriumchlorid wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Dichlormethan (1:1) vollständig gelöst. Nach einigen Tagen isothermen Verdampfens des Lösungsmittels konnten rot-braune plattenförmige Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

#### 8.1.2 Kristallstruktur

[Na(DB24K8)]I<sub>3</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 1.2.1 entnommen werden. Alle Atome der in Abbildung 8.1.2.1 dargestellten asymmetrischen Einheit besetzen allgemeine Lagen. Das Natriumkation ist mit einem Radius von 132 pm (KZ: 8) zu klein, um den Kronenetherhohlraum auszufüllen. Aufgrund der hohen Flexibilität des Liganden ist dieser allerdings in der Lage, das Kation annähernd zu ummanteln, so dass eine Koordinationszahl von acht für das Alkalimetallkation resultiert. Der Makrozyklus ist dabei so angeordnet, dass die aromatischen Ringe um 42° gegeneinander verdreht liegen (Abbildung 8.1.2.1). Die Abstände des Zentralkations zu den Kronenether-Sauerstoffatomen liegen zwischen 246,0(4) und 255,3(3) pm und stehen in Einklang mit Abständen in anderen Verbindungen, die ein [Na(DB24K8)]<sup>+</sup>-Kation mit vergleichbarer Struktur enthalten [101-102]. Durch die Faltung des Liganden ergibt sich ein kurzer Abstand von 253,0(3) zwischen O20 und H3A (bzw.  $d(\text{O}20\cdots\text{C}3) = 316,3(6)$  pm), der wahrscheinlich zur Stabilisierung des Komplexes beiträgt. Als Gegenionen fungieren symmetrische (Tabelle 8.1.2.2) und lineare Triiodidionen ( $\varphi(\text{I}3\text{-I}2\text{-I}1) = 178,80(2)^\circ$ ). Diese liegen weitgehend isoliert in der Kristallstruktur vor (Abbildung 8.1.2.2), da deren intermolekulare Abstände bei über 600 pm beginnen und auch die Kontaktabstände zu den Kationen erst bei  $d(\text{I}\cdots\text{O}) = 379(1)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 386(2)$  und  $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 316,9(6)$  pm anfangen.

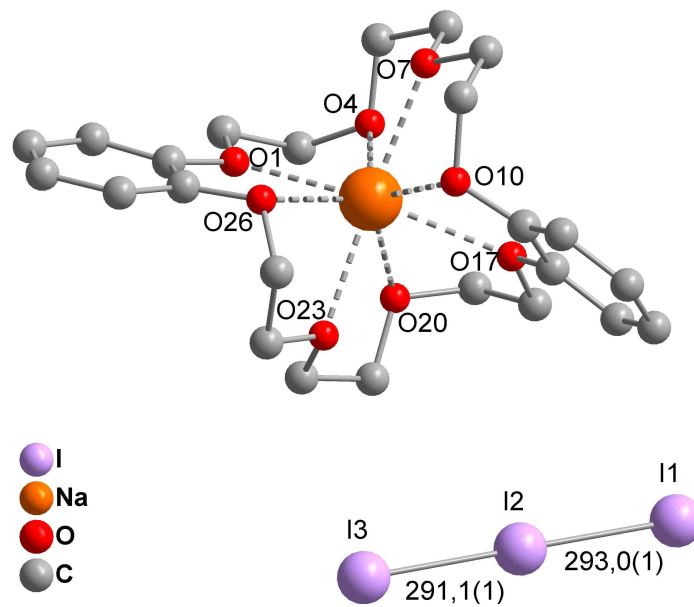


Abbildung 8.1.2.1: Asymmetrische Einheit von  $[\text{Na}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome; Abstände in pm).

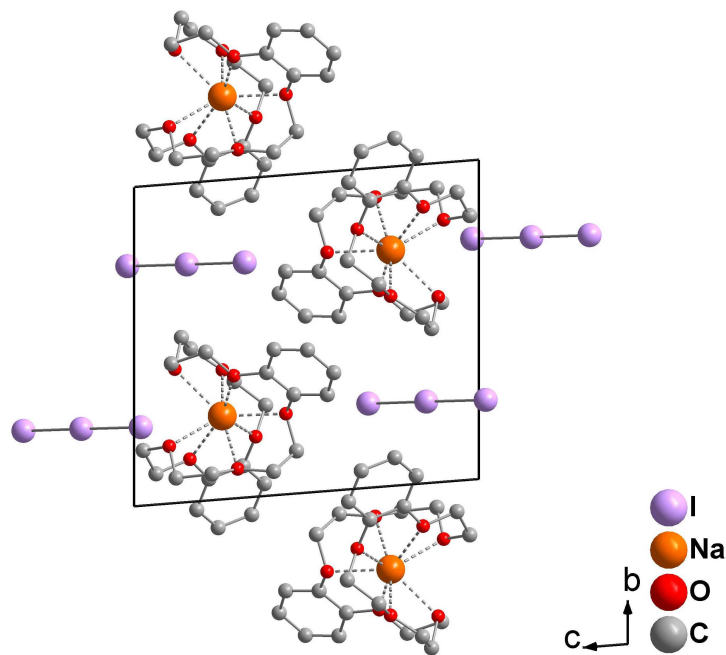


Abbildung 8.1.2.2: Packungsmotiv von  $[\text{Na}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$  projiziert entlang  $[100]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 8.1.2.1: [Na(DB24K8)]I<sub>3</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> I <sub>3</sub> NaO <sub>8</sub>	
Molmasse [g / mol]	852,19	
Zellparameter [pm / °]	a = 971,0(5) b = 1265,5(5) c = 1331,5(5)	α = 89,378(5) β = 75,729(5) γ = 70,331(5)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1489(1)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	rot-braun	
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,3 · 0,6	
Messtemperatur [K]	170	
Messgerät	IPDSII, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)	
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 90°, Δω = 2°	
Detektorabstand [mm]	120	
Anzahl der Bilder	180	
Belichtungszeit [min]	8	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T <sub>min / max</sub>	0,5041 / 0,7878	
Messbereich 2θ [°]	3,16 – 54,7	
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-12 / 11	
k <sub>min / max</sub>	-16 / 16	
l <sub>min / max</sub>	-17 / 17	
F(000)	820	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,206	
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	1,901	
R <sub>int</sub>	0,0460	
Strukturlösung	SIR-92	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	23504	
Unabhängige Reflexe	6627	
Beobachtete Reflexe	4219	
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0314 / 0,0580	
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0687 / 0,0819	
S (alle)	0,995	
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-1,025 / 0,783	
Anzahl Parameter	328	
Wichtung a / b	0,0385 / 0,6638	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

Tabelle 8.1.2.2: Ausgewählte Abstände in [Na(DB24K8)]I<sub>3</sub>.

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
I(2)	I(3)	291,1(1)
I(1)	I(2)	293,0(1)
Na(1)	O(7)	246,0(4)
Na(1)	O(23)	248,0(3)
Na(1)	O(1)	248,6(3)
Na(1)	O(20)	249,0(3)
Na(1)	O(4)	250,7(3)
Na(1)	O(26)	253,3(3)
Na(1)	O(10)	254,8(3)
Na(1)	O(17)	255,3(3)

## 8.2 [K(DB24K8)]I<sub>3</sub>

### 8.2.1 Synthese

0,02 g (0,1 mmol) Iod, 0,04 g (0,1 mmol) Dibenzo-24-Krone-8 und 0,02 g (0,1 mmol) KI wurden in einem Becherglas in einem Dichlormethan / Ethanol Gemisch (1:1) gelöst und das Becherglas mit Parafilm abgedeckt und dieser mit wenigen Nadelstichen perforiert. Nach einigen Tagen isothermen Verdampfens des Lösungsmittels wurden rot-braune plattenförmige Kristalle erhalten. Ein geeigneter Einkristall konnte separiert und der Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

### 8.2.2 Kristallstruktur

[K(DB24K8)]I<sub>3</sub> kristallisiert wie [Na(DB24K8)]I<sub>3</sub> in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten, sowie Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 8.2.2.1 zu entnehmen.

Die beiden Verbindungen sind in ihren Gitterparametern sowie bezüglich ihres Zellvolumens entsprechend des erhöhten Raumbedarfs des Kaliumkations vergleichbar (vergleiche Tabelle 8.1.2.1 und 8.2.2.1). Allerdings handelt es sich trotz großer Ähnlichkeiten im molekularen Bau, sowie innerhalb der Kristallstruktur nicht um isotype Verbindungen. Die in Abbildung 8.2.2.1 dargestellte asymmetrische Einheit zeigt, dass der Kronenether-Ligand ebenfalls um das Zentralkation gefaltet ist ( $d(K-O) = 276,0(4) - 293,9(4)$  pm (Tabelle 8.2.2.2)). Dabei sind die aromatischen Ringe um  $67^\circ$  gegeneinander verdreht ([Na(DB24K8)]I<sub>3</sub>:  $42^\circ$ ). Wie auch in [Na(DB24K8)]I<sub>3</sub> ergibt sich durch die Faltung des Liganden eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von  $d(H3A \cdots O20) = 256,6(3)$  pm ( $d(C3 \cdots O20) = 328,1(6)$  pm).

Die die Struktur komplettierenden Triiodidionen sind annähernd symmetrisch und linear ( $\varphi(I3-I2-I1) = 177,25(2)^\circ$ ). Bei ihnen handelt es sich um diskrete Einheiten (Abbildung 8.2.2.2), da deren Kontaktabstände untereinander erst bei  $586(2)$  pm beginnen und auch zu den Kationen keine signifikanten Wechselwirkungen zu beobachten sind ( $d(I-O) = 384,2(8)$ ,  $d(I-C) = 395(1)$ ,  $d(I-H) = 320(1)$  pm).

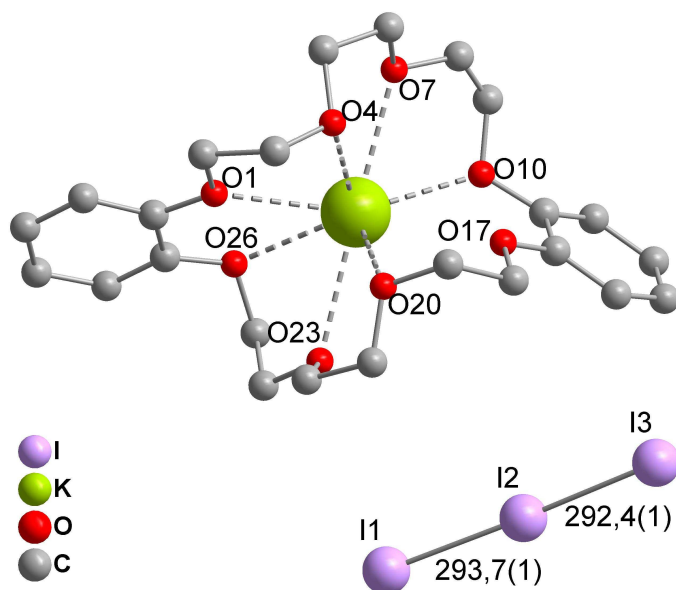


Abbildung 8.2.2.1: Asymmetrische Einheit von  $[K(DB24K8)]I_3$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome; Abstände in pm).

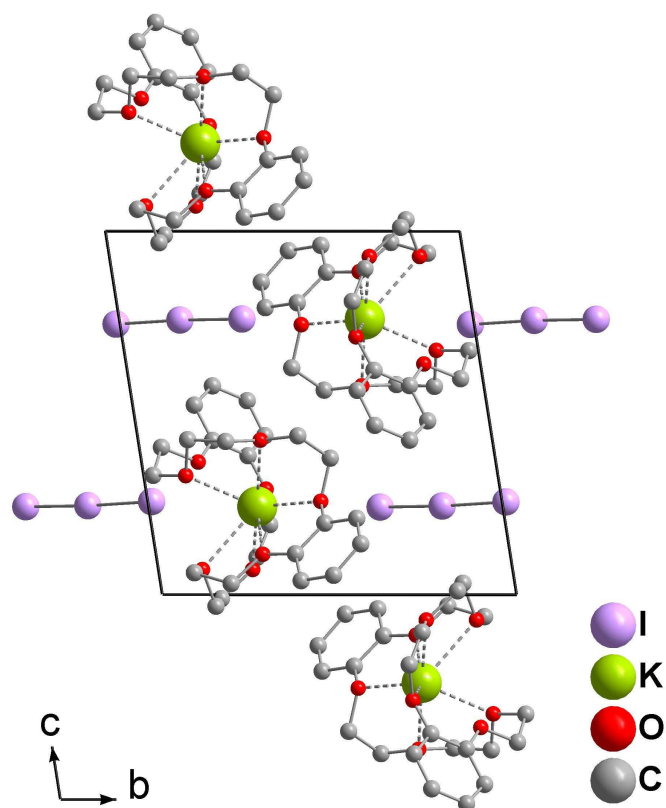


Abbildung 8.2.2.1: Packungsmotiv von  $[K(DB24K8)]I_3$  projiziert entlang  $[100]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).



Tabelle 8.2.2.1: [K(DB24K8)]I<sub>3</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> I <sub>3</sub> KO <sub>8</sub>	
Molmasse [g / mol]	868,30	
Zellparameter [pm / °]	a = 1085,9(5) b = 1194,6(5) c = 1297,8(5)	α = 93,344(5) β = 111,698(5) γ = 102,965(5)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1506(1)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Kristallform	Platte	
Kristallfarbe	rot-braun	
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,4 · 0,6	
Messtemperatur [K]	120	
Messgerät	IPDSII, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)	
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0° ≤ ω ≤ 108°, φ = 90°, Δω = 2°	
Detektorabstand [mm]	120	
Anzahl der Bilder	144	
Belichtungszeit [min]	5	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T <sub>min / max</sub>	0,5210 / 0,7033	
Messbereich 2θ [°]	3,42 – 55,44	
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-13 / 13	
k <sub>min / max</sub>	-15 / 15	
l <sub>min / max</sub>	-16 / 16	
F(000)	836	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,294	
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	1,915	
R <sub>int</sub>	0,0645	
Strukturlösung	SIR-92	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	18018	
Unabhängige Reflexe	6600	
Beobachtete Reflexe	4377	
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0365 / 0,0633	
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0737 / 0,0818	
S (alle)	0,989	
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-1,239 / 0,985	
Anzahl Parameter	328	
Wichtung a / b	0,0355 / 0	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 8.2.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{K}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand /pm
I(2)	I(3)	292,4(1)
I(2)	I(1)	293,7(1)
K(1)	O(7)	276,0(4)
K(1)	O(26)	276,5(3)
K(1)	O(4)	277,1(3)
K(1)	O(20)	277,3(4)
K(1)	O(10)	280,6(4)
K(1)	O(1)	283,6(3)
K(1)	O(23)	285,9(3)
K(1)	O(17)	293,9(4)

### 8.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Von  $[\text{K}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$  wurde ein Pulverdiffraktogramm erstellt, um die Phasenreinheit der Substanz zu überprüfen. In Abbildung 8.2.3.1 findet sich ein Vergleich des gemessenen und des aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramms von  $[\text{K}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$  unter Verwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Da die Lagen und Intensitäten der Signale weitgehend übereinstimmen, kann die Substanz als röntgenographisch phasenrein gelten.

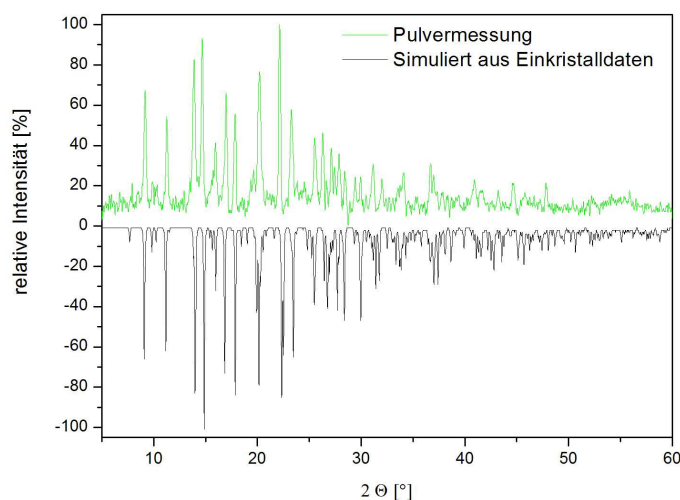


Abbildung 8.2.3.1: Gegenüberstellung des gemessenen und des aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramms von  $[\text{K}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$  unter Verwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

### 8.2.4 Raman-Spektroskopie

Der Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von  $[\text{K}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$  zeigt eine starke Bande bei  $112\text{ cm}^{-1}$ . Diese ist auf die symmetrische Streckschwingung des Triiodidions zurückzuführen.

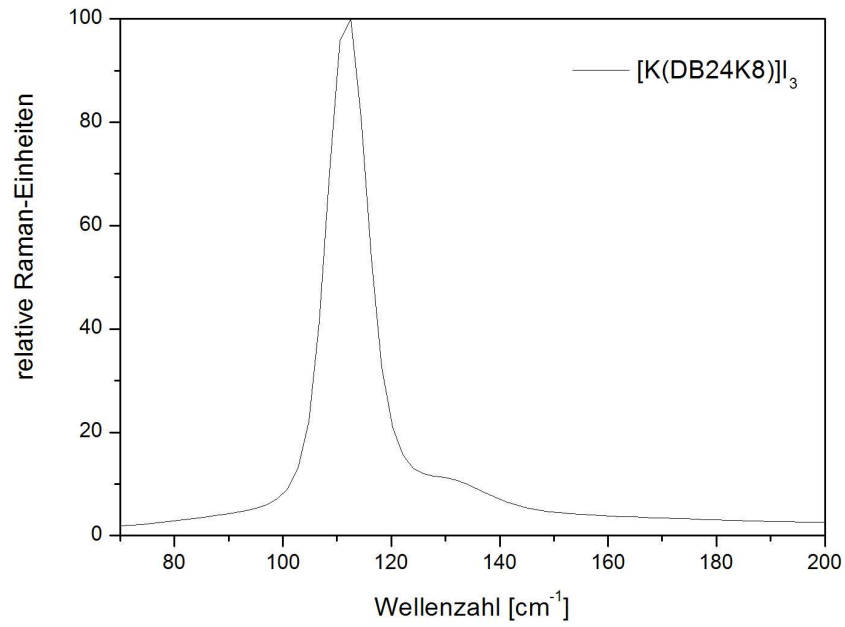


Abbildung 8.2.4.1: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von  $[\text{K}(\text{DB24K8})]\text{I}_3$ .

## 8.3 [Rb(DB24K8)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>I<sub>3</sub>

### 8.3.1 Synthese

0,02 g (0,1 mmol) Iod, 0,04 g (0,1 mmol) Dibenzo-24-Krone-8 und 0,2 g (0,1 mmol) Rubidiumiodid wurden in 40 mL eines Gemisches aus Ethanol und Dichlormethan (1:1) gelöst. Das Becherglas wurde mit perforiertem Parafilm abgedeckt und nach einigen Tagen isothermen Verdampfens konnten rot-braune plattenförmige Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

### 8.3.2 Kristallstruktur

[Rb(DB24K8)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>I<sub>3</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 8.3.2.1 entnommen werden. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 8.3.2.1) setzt sich aus einem Rubidiumkation, einem Dibenzo-24-Krone-8-Liganden, zwei Wassermolekülen sowie zwei halben Triiodidionen zusammen, deren Zentralatome spezielle Lagen einnehmen (I001: 2a (0, 0, 1); I004: 2b (½, 0, 1)). Das Rubidiumkation ist nicht von allen Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden komplexiert, wie es in den Kristallstrukturen von [Na(DB24K8)]<sub>3</sub>I<sub>3</sub> und [K(DB24K8)]<sub>3</sub>I<sub>3</sub> der Fall ist. Stattdessen wird eine Koordinationszahl von neun für das Zentralkation erreicht, indem zusätzlich vier Wassermoleküle in die Koordinationssphäre miteinbezogen werden und nur fünf Ringsauerstoffatome das Kation komplexieren. Die Rubidium-Sauerstoff-Abstände liegen dabei in einen Bereich von 294,5(6) bis 314,3(4) pm (Tabelle 8.3.2.2). Da jedes Wassermolekül zwei Rubidiumkationen koordiniert führt dies zur Ausbildung eindimensionaler kationischer Ketten der Form  ${}^1_{\infty}\{[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]^+\}$ , in denen der Kronenetherligand eine annähernd Z-förmige Gestalt aufweist (Abbildung 8.3.2.2). In der Kristallstruktur verlaufen diese Stränge parallel zur kristallographischen a-Achse (Abbildung 8.3.2.3).

Die Triiodidionen sind symmetrisch und linear ( $\varphi = 180^\circ$ ) und weisen folglich die Eigensymmetrie D<sub>∞h</sub> auf. Die Anionen liegen weitgehend isoliert in der Kristallstruktur vor, da deren intermolekulare Abstände erst bei 461,40(7) pm beginnen und auch die Abstände zu

den kationischen Strängen keine signifikanten Wechselwirkungen erkennen lassen ( $d(\text{I}\cdots\text{O}) = 477(3)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 392,7(8)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 308,0(1)$  pm).

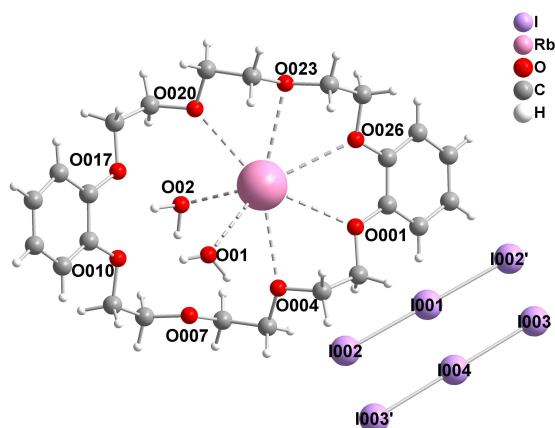


Abbildung 8.3.2.1: Erweiterte asymmetrische Einheit von  $[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_3$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome.

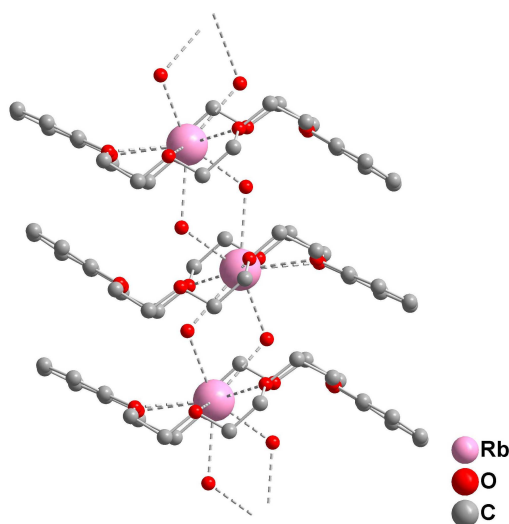


Abbildung 8.3.2.2: Kationische eindimensionale Ketten in  $[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_3$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

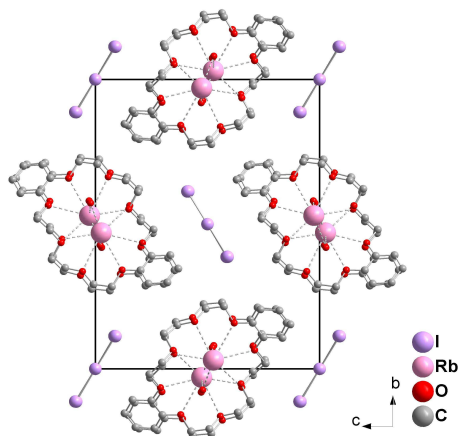


Abbildung 8.3.2.3: Erweiterte Elementarzelle von  $[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_3$  projiziert entlang  $[100]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 8.3.2.1: [Rb(DB24K8)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>I<sub>3</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> I <sub>3</sub> O <sub>10</sub> Rb
Molmasse [g / mol]	950,7
Zellparameter [pm / °]	a = 952,0(1) b = 2086,8(3)      β = 91,64(2) c = 1597,7(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	3172,7(7)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Kristallform	Platte
Kristallfarbe	rot-braun
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,3 · 0,6
Messtemperatur [K]	293(2)
Messgerät	IPDSI, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	0° ≤ φ ≤ 200° Δφ = 2°
Detektorabstand [mm]	60
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	6
Absorptionskorrektur	numerisch
T <sub>min / max</sub>	0,5259 / 0,6538
Messbereich 2θ [°]	5,1 – 56,38
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-11 / 11
k <sub>min / max</sub>	-27 / 27
l <sub>min / max</sub>	-21 / 21
F(000)	1824
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4,528
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	1,990
R <sub>int</sub>	0,1015
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	29932
Unabhängige Reflexe	7159
Beobachtete Reflexe	2678
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0366 / 0,1381
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0524 / 0,0675
S (alle)	0,733
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-0,815 / 0,459
Anzahl Parameter	364
Wichtung a / b	0,0215 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 8.3.2.2: Ausgewählte Abstände in [Rb(DB24K8)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.

Atom(1)	Atom(2)	Abstand/ pm
I(004)-	I(003)	291,99(6)
I(004)-	I(003) <sup>#1</sup>	291,99(6)
I(001)-	I(002) <sup>#2</sup>	291,40(6)
I(001)-	I(002)	291,40(6)
Rb(01)-	O(01) <sup>#3</sup>	294,5(6)
Rb(01)-	O(02)	296,9(5)
Rb(01)-	O(020)	301,6(4)
Rb(01)-	O(001)	306,2(4)
Rb(01)-	O(004)	306,8(4)
Rb(01)-	O(02) <sup>#4</sup>	309,1(6)
Rb(01)-	O(026)	309,6(4)
Rb(01)-	O(01)	313,1(6)
Rb(01)-	O(023)	314,3(4)

#: Symmetrieoperationen: <sup>#1</sup> -x+1,-y,-z+2   <sup>#2</sup> -x,-y,-z+2   <sup>#3</sup> -x+1,-y,-z+1   <sup>#4</sup> -x,-y,-z+1

Tabelle 8.3.2.3: Ausgewählte Winkel in [Rb(DB24K8)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
I(003)-I(004)-I(003) <sup>#1</sup>	180,00(1)
I(002) <sup>#2</sup> -I(001)-I(002)	180,0
O(01) <sup>#3</sup> -Rb(01)-O(02)	139,9(2)
O(01) <sup>#3</sup> -Rb(01)-O(02) <sup>#4</sup>	142,2(1)
O(02)-Rb(01)-O(02) <sup>#4</sup>	75,0(2)
O(01) <sup>#3</sup> -Rb(01)-O(01)	63,4(2)
O(02)-Rb(01)-O(01)	77,4(1)
O(02) <sup>#4</sup> -Rb(01)-O(01)	151,8(2)

#: Symmetrieoperationen: <sup>#1</sup> -x+1,-y,-z+2   <sup>#2</sup> -x,-y,-z+2   <sup>#3</sup> -x+1,-y,-z+1   <sup>#4</sup> -x,-y,-z+1

### 8.3.3 Pulverdiffraktogramm

Das in Abbildung 8.3.3.1 dargestellte Pulverdiffraktogramm von  $[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_3$  zeigt eine gute Übereinstimmung in Lage und Intensität der Peaks im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm. Es ist folglich davon auszugehen, dass die Substanz röntgenographisch phasenrein dargestellt werden konnte.

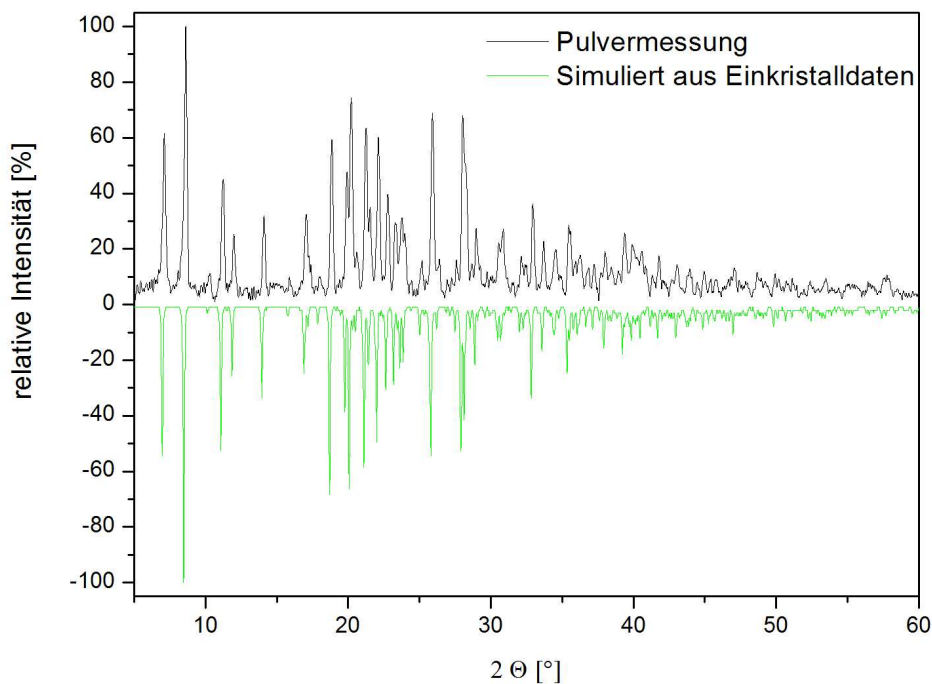


Abbildung 8.3.3.1: Gegenüberstellung des gemessenen und des aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramms von  $[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_3$  unter Verwendung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung.



### 8.3.4 Raman-Spektroskopie

In der Kristallstruktur von  $[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_3$  liegen symmetrische und lineare  $\text{I}_3^-$ -Anionen der Punktgruppe  $D_{\infty h}$  vor. Folglich weist das Raman-Spektrum eine starke Bande bei  $112\text{ cm}^{-1}$  auf, die der symmetrischen Streckschwingung des Triiodidions zuzuordnen ist. Im FIR-Spektrum ist die stärkste Bande bei  $138\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen Streckschwingung des Triiodidions zuzuordnen.

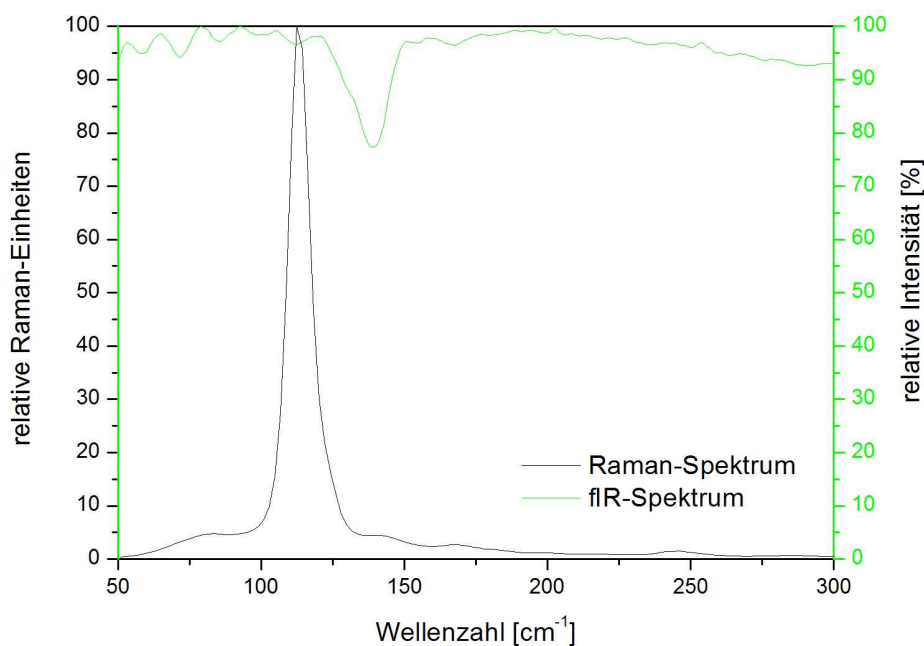


Abbildung 8.3.4.1: Raman- und FIR-Spektren von  $[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_3$ .

## 8.4 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$

### 8.4.1 *Synthese*

Zur Synthese von  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$  wurden 0,03 g (0,1 mmol)  $\text{MgI}_2$ , 0,05 g (0,2 mmol) Iod und 0,04 g (0,1 mmol) Dibenzo-24-Krone-8 in einem 1:1 Lösungsmittelgemisch aus je 20 mL Ethanol und Dichlormethan vollständig gelöst. Nach einigen Wochen wurden schwarze säulenförmige Kristalle erhalten.

### 8.4.2 *Kristallstruktur*

$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 8.4.2.1 entnommen werden.

Das  $\text{Mg}^{2+}$ -Kation ist nicht wie in den bereits vorgestellten Verbindungen durch die Kronenether-Sauerstoffatome koordiniert. Vielmehr lassen sich in der Kristallstruktur zentrosymmetrische  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kation (Mg1: 2a; 0, 1/2, 1/2) feststellen. Das Magnesiumkation ist darin oktaedrisch von sechs Wassermolekülen in Abständen von 204,1(3) bis 209,1(3) pm umgeben (Tabelle 8.4.2.2). Die entsprechenden Winkel können Tabelle 8.4.2.3 entnommen werden. Die  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kationen werden jeweils von zwei Kronenethermolekülen ringartig umgeben (Abbildung 8.4.2.1). Dabei werden schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Kronenether-Sauerstoffatomen ausgebildet. Da die Wasserstoffatome der Wassermoleküle nicht lokalisiert werden konnten, lassen sich an dieser Stelle nur Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände anführen, die bei 286,5(6) pm beginnen. Die  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kationen liegen mit den sie umgebenden Kronenethermolekülen in der bc-Ebene.

Ein strukturell ähnliches Motiv beobachtet man in der Kristallstruktur von  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2 \cdot 18\text{K6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [103]. Das  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kation weist ähnliche Bindungslängen und -winkel auf und ist ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen an den Kronenetherliganden gebunden. Allerdings führt dies zur Ausbildung eindimensionaler Ketten, in denen der Makrozyklus und der Aquakomplex alternieren.

Als Gegenionen liegen in der Kristallstruktur von  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$  symmetrische ( $d(\text{I-I}) = 291,20(7)$  und  $291,58(7)$  pm) und annähernd lineare ( $\varphi(\text{I1-I2-I3}) = 177,85(2)^\circ$ ) Triiodidionen vor. Deren intermolekulare Kontaktabstände beginnen bei  $410,2(1)$  pm, wobei die Anionen zick-zack-förmig angeordnet sind (Abbildung 8.4.2.2). In der Kristallstruktur pflanzt sich dieses Motiv entlang  $[001]$  fort (Abbildung 8.4.2.3). Zwischen benachbarten anionischen Strängen sind symmetriebedingt fehlgeordnete Ethanolmoleküle in der Kristallstruktur zu beobachten.

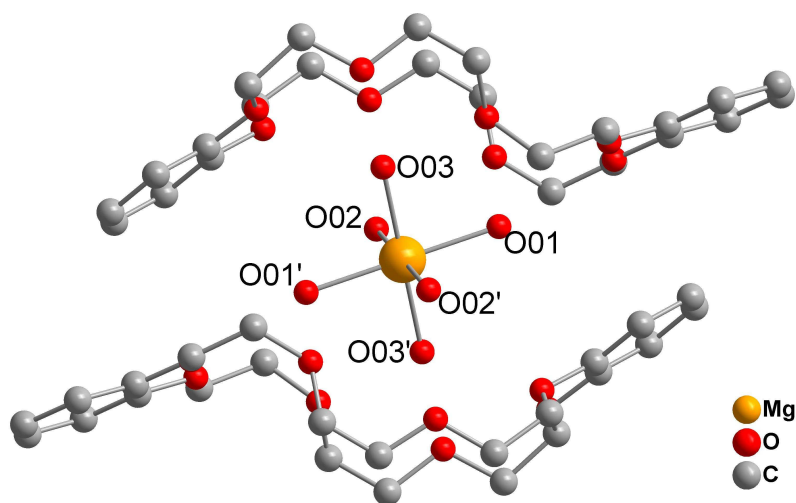


Abbildung 8.4.2.1: Zentrosymmetrisches  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kation mit den ummantelnden Kronenethermolekülen und der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

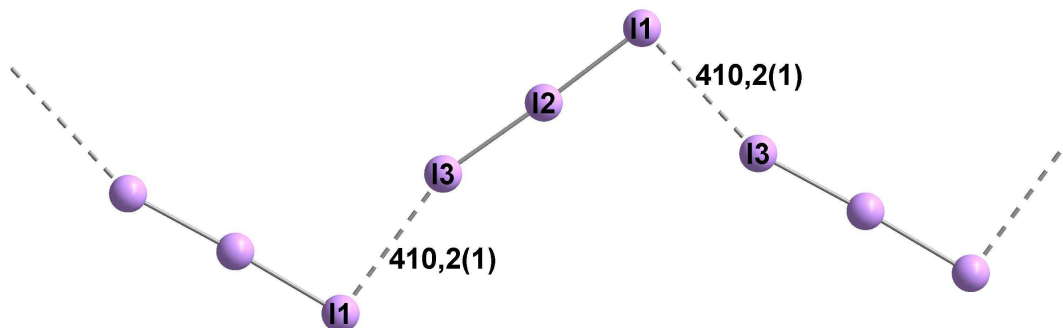


Abbildung 8.4.2.2: Triiodidionen in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome und deren kürzesten interatomaren Abständen (Abstände in pm).

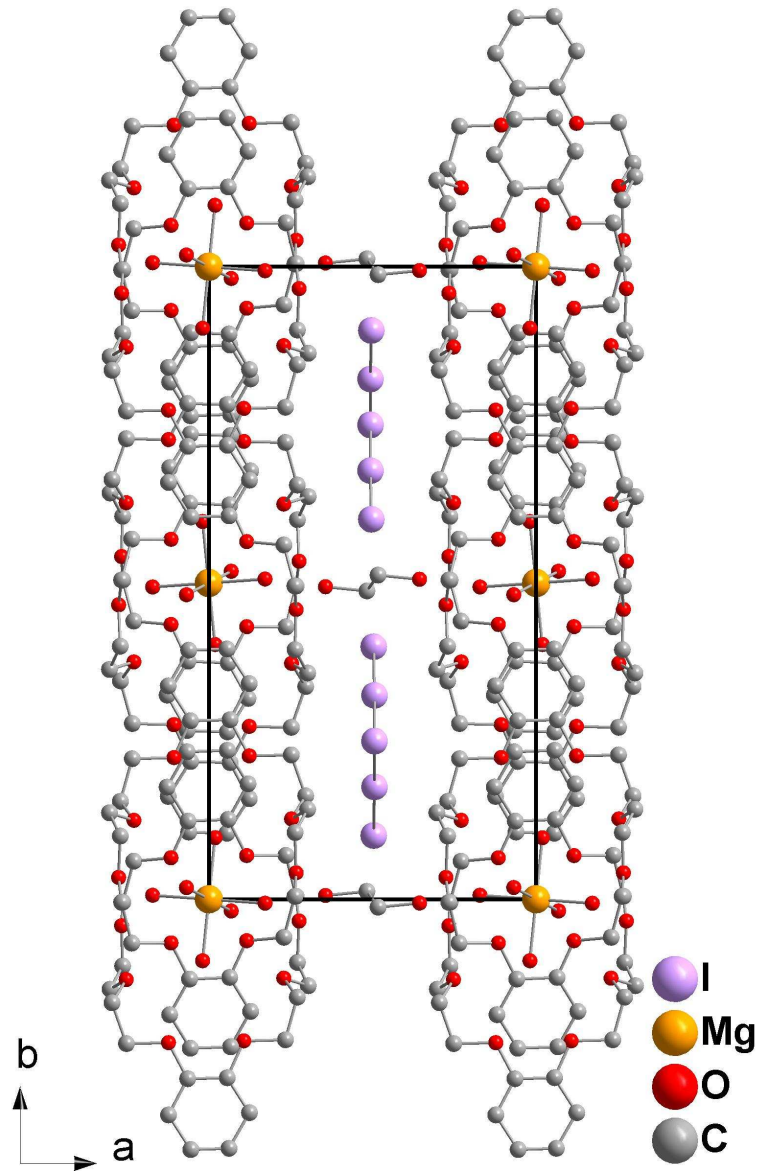


Abbildung 8.4.2.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$  projiziert entlang  $[001]$ .

Tabelle 8.4.2.1:  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{82}\text{I}_6\text{MgO}_{23}$
Molmasse [g / mol]	1836,87
Zellparameter [pm / °]	a = 1101,9(2) b = 2127,6(2) $\beta = 92,62(1)$ c = 1496,8(2)
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3505,6(8)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)
Kristallform	Säule
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße [mm]	0,2 · 0,2 · 0,5
Messtemperatur [K]	298(2)
Messgerät	IPDSII, Mo- $\text{K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ , $\varphi = 90^\circ$ , $\Delta\omega = 2^\circ$
Detektorabstand [mm]	120
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit [min]	5
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min / max}}$	0,1628 / 0,5560
Messbereich $2\theta$ [°]	3,32 – 54,41
Indexbereich $h_{\text{min / max}}$	-14 / 14
$k_{\text{min / max}}$	-27 / 27
$l_{\text{min / max}}$	-17 / 19
F(000)	1792
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2,734
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	1,740
$R_{\text{int}}$	0,0817
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	55536
Unabhängige Reflexe	7761
Beobachtete Reflexe	3899
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]
$R_1$ (beob. / alle)	0,0407 / 0,0780
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1149 / 0,1293
S (alle)	0,890
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-0,490 / 0,706
Anzahl Parameter	370
Wichtung a / b	0,0741 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 8.4.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
I(2)	I(3)	291,20(7)
I(2)	I(1)	291,58(7)
Mg(1)	O(03)	204,1(3)
Mg(1)	O(02)	206,5(4)
Mg(1)	O(01)	209,1(3)
O(2)	C(1)	141(2)

#: Symmetrieoperation: #1: -x,-y+1,-z+1

Tabelle 8.4.2.3: Ausgewählte Winkel in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
I(3)-I(2)-I(1)	177,85(2)
O(03)-Mg(1)-O(02) <sup>#1</sup>	90,6(2)
O(03)-Mg(1)-O(02)	89,4(2)
O(03)-Mg(1)-O(01) <sup>#1</sup>	93,6(2)
O(02)-Mg(1)-O(01) <sup>#1</sup>	89,3(1)
O(03)-Mg(1)-O(01)	86,4(2)
O(03) <sup>#1</sup> -Mg(1)-O(01)	93,6(2)
O(02) <sup>#1</sup> -Mg(1)-O(01)	89,3(1)
O(02)-Mg(1)-O(01)	90,7(1)

#: Symmetrieoperation: #1: -x,-y+1,-z+1

## 8.5 $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$

### 8.5.1 Synthese

Zur Synthese von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$  wurden 0,02 g (0,05 mmol) Dibenzo-24-Krone-8 mit einem Überschuss an Iodmonochlorid in Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach einigen Wochen konnten platten- bis polyederförmige schwarze Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

### 8.5.2 Kristallstruktur

$[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 8.5.2.1 entnommen werden.

In der Kristallstruktur liegen zwei kristallographisch unterscheidbare zentrosymmetrische  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]^+$ -Kationen vor (Abbildung 8.5.2.1). Durch die Umsetzung des Dibenzo-24-Krone-8-Liganden mit Iodmonochlorid wurden zum Teil die Wasserstoffatome an den Atomen Cx06 bzw. Cx05 ( $x = 1, 2$  für den entsprechenden Kronenetherliganden) durch Iodatome substituiert. Allerdings erfolgte die Substitution nicht vollständig. Dementsprechend wurde die Besetzung der entsprechenden Atomlagen frei verfeinert. Es zeigt sich, dass die Lagen I22 mit 84%, I11 mit 63%, I21 mit 76% und I12 mit 85% statistisch mit Iodatomen besetzt sind. Die Kohlenstoff-Iod-Abstände liegen in einem Bereich von 206,4(10) – 210,0(9) pm, der auch bei anderen iodsubstituierten Benzolringen zu beobachten ist. Zum Vergleich seien die Verbindungen 2,3-Diiodnaphthalin ( $d(\text{C-I}) = 208,7(7), 210,7(7)$  pm) [84] und 1,2,4-Triiodbenzol ( $d(\text{C-I}) = 208,8(7), 210,0(7), 210,2(7)$  pm) [85] genannt.

Im Zentrum der Kronenetherliganden sind  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Kationen lokalisiert. Da die Wasserstoffatome in der Fourierkarte nicht lokalisiert werden konnten, können an dieser Stelle nur O...O-Abstände angegeben werden. Diese liegen in den beiden kristallographisch unterscheidbaren Kationen bei 240(1) und 244(1) pm. Kurze O...O-Abstände ( $d(\text{O}\cdots\text{O}) = 269(1)\text{-}276,1(9)$  pm) zum Kronenethermakrozyklus deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die genannten Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände liegen in Bereichen wie sie auch für das  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]^+$ -Kation in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})][\text{AuCl}_4]$  [56] beobachtet wurden.

Der Dibenzo-24-Krone-8-Ligand liegt treppenförmig gewinkelt vor, wobei die aromatischen Ringe parallel zueinander ausgerichtet sind (Abbildung 8.5.2.2).

Als Gegenionen zu den komplexen Kationen fungieren Triinterhalogenidionen der formalen Zusammensetzung  $I_{1,74}Cl_{1,26}$ . Diese sind weitgehend linear ( $\varphi(\text{Cl}(2)\text{-I}(5)\text{-Cl/I}(01)) = 178,5(1)^\circ$ ) und weisen Abstände von 257,7(5) und 274,9(5) pm auf. Der kürzere der beiden Abstände liegt in einem Bereich, der für symmetrische  $\text{ICl}_2^-$ -Anionen charakteristisch ist [78-79]. Der längere Abstand geht mit einer Teilbesetzung der entsprechenden Lagen durch Iod- und Chloratome einher (Cl/I(01): Cl: 0,738, I: 0,262). Folglich scheinen in der Struktur sowohl  $[\text{Cl-I-Cl}]^-$ - als auch  $[\text{Cl-I-I}]^-$ -Anionen vorzuliegen. Die terminalen Atome des Interhalogenidions sind über Abstände von 311,7(4) und 330,6(4) pm an zwei Iodmoleküle gebunden (Abbildung 8.5.2.3). Dies führt zur Ausbildung eines Heptainterhalogenidanions mit Z-förmiger Gestalt, wie es auch für  $\text{I}_7^-$ -Anionen den Erwartungen entspricht. Es sei darauf hingewiesen, dass die Iod-Iod-Abstände innerhalb der Iodmoleküle sehr kurz sind (270,7(2), 266,1(2) pm), was für eine Teilbesetzung der Lagen mit Chloratomen sprechen würde. Eine Verfeinerung mit freigegebener Besetzung ließ jedoch keine signifikante Substitution erkennen.

Über Abstände von 349,3(4) pm lagern sich die Heptainterhalogenidionen zu Dimeren unter Ausbildung von zehngliedrigen Ringen zusammen. Der nicht an der Ringbildung beteiligte Schenkel des Heptainterhalogenidions bildet über einen Abstand von 390,2(2) pm einen schwachen Kontakt zum nächsten Ring aus. In der Kristallstruktur verlaufen die so ausgebildeten leicht gewellten Bänder entlang [101] (Abbildung 8.5.2.4 und 8.5.2.5).

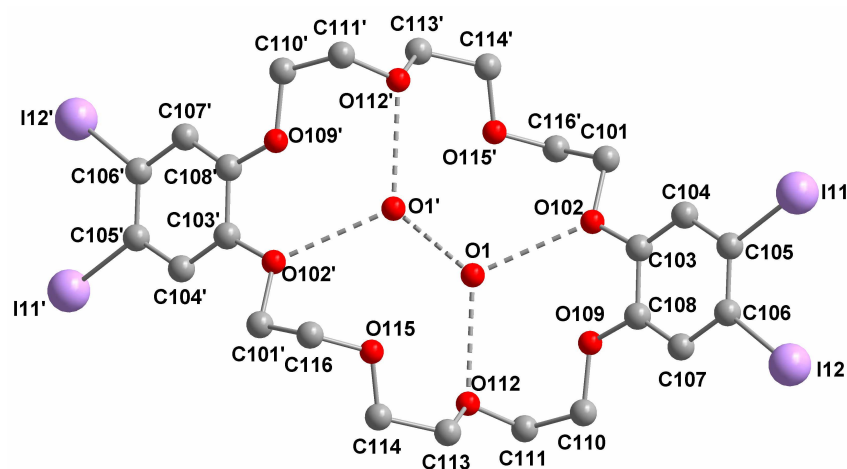


Tabelle 8.5.2.1: Bezeichnungsschema der  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]^+$ -Kationen am Beispiel  $x = 1$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).



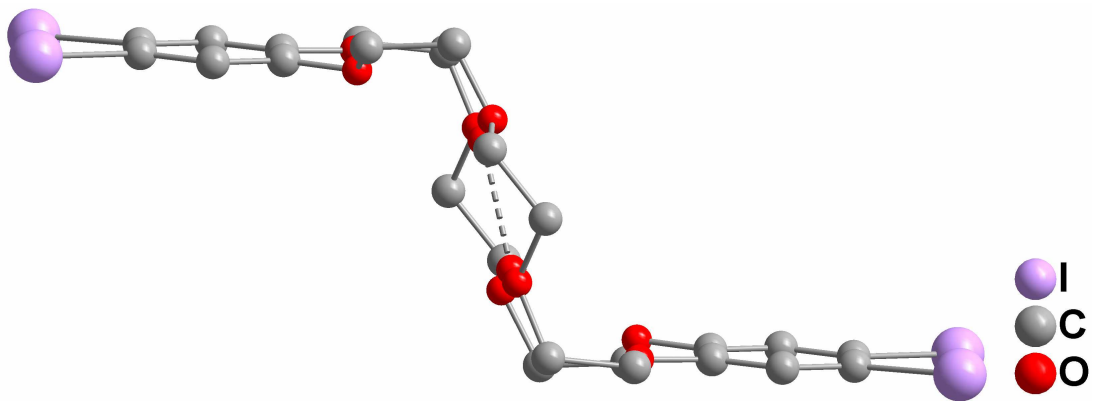


Abbildung 8.5.2.2: Treppenförmige Geometrie des  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]^+$ -Kations (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

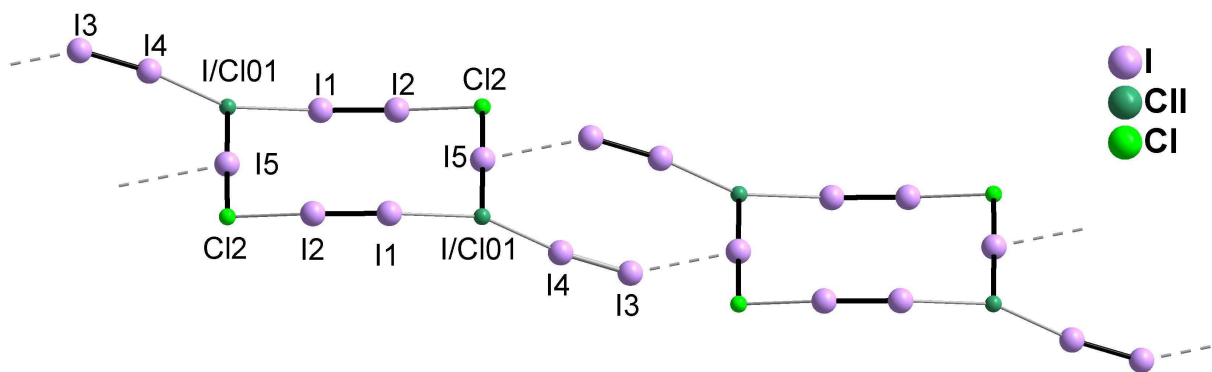


Abbildung 8.5.2.3: Anionisches Verknüpfungsmotiv in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$ .

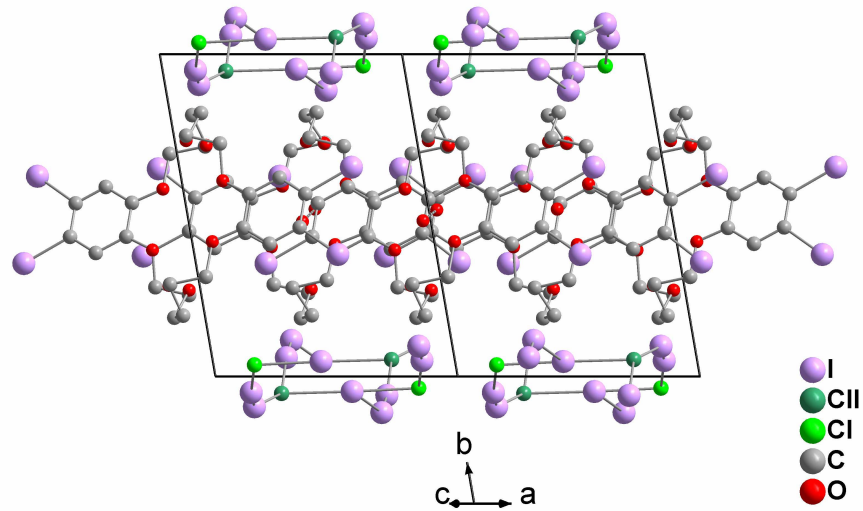


Abbildung 8.5.2.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$  projiziert entlang  $[101]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

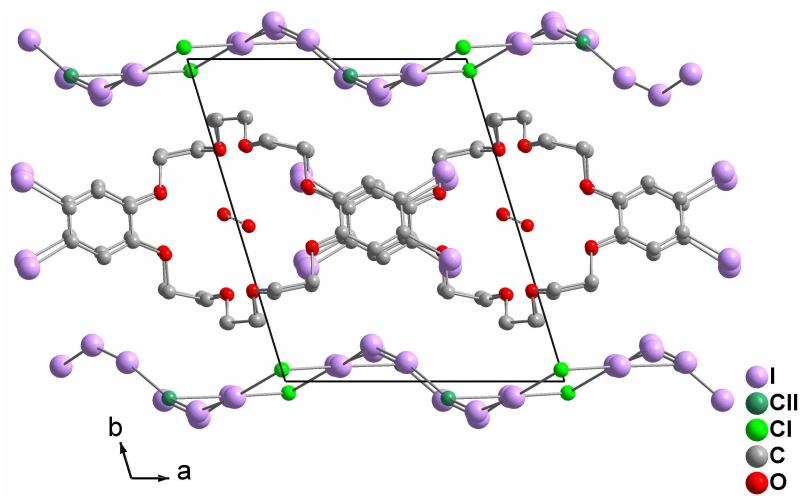


Abbildung 8.5.2.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$  projiziert entlang  $[001]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 8.5.2.1:  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{L}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$ : Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{67,85}\text{Cl}_{3,48}\text{I}_{16,68}\text{O}_{20}$
Molmasse [g / mol]	3204,93
Zellparameter [pm / °]	a = 1080,9(2) $\alpha = 96,71(2)$ b = 1312,9(2) $\beta = 96,24(2)$ c = 1601,8(2) $\gamma = 105,85(2)$
Zellvolumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	2148,0(5)
Formeleinheiten	1
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallform	Platte
Kristallfarbe	schwarz
Kristallgröße [mm]	0,05 · 0,2 · 0,4
Messtemperatur [K]	293(2)
Messgerät	IPDSI, Mo- $\text{K}_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 250^\circ$ , $\Delta\varphi = 0^\circ$
Detektorabstand [mm]	60
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	5
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,3189 / 0,4720
Messbereich $2\theta$ [°]	5,02 – 56,24
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-14 / 14
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-17 / 17
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-19 / 19
F(000)	1459
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	6,170
Dichte $D_x$ [ $\text{g} / \text{cm}^3$ ]	2,478
$R_{\text{int}}$	0,0739
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	26067
Unabhängige Reflexe	9626
Beobachtete Reflexe	3560
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]
$R_1$ (beob. / alle)	0,0543 / 0,1539
$wR_2$ (beob. / alle)	0,1187 / 0,1438
S (alle)	0,782
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [ $10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ ]	-1,011 / 2,095
Anzahl Parameter	413
Wichtung a / b	0,0664 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 8.5.2.2: Ausgewählte Abstände (/pm) und Winkel (/°) in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$ .

d(I(22)-C(206))	209(1)
d(I(11)-C(105))	206(1)
d(I(21)-C(205))	210,0(9)
d(I(12)-C(106))	209(1)
d(O(2)-O(2) <sup>#2</sup> )	240(1)
d(O(1)-O(1) <sup>#1</sup> )	244(1)
d(I(5)-Cl(2))	259,7(5)
d(I(5)-Cl(01))	274,9(5)
d(I(4)-I(3))	266,1(2)
d(I(2)-I(1))	270,7(2)
d(Cl(2)-I(2))	311,7(4)
d(Cl/I(01)-I(1))	349,3(4)
d(Cl/I(01)-I(4))	330,6(4)
d(I(5)-I(3))	390,2(2)
$\varphi(\text{Cl}(2)\text{-I}(5)\text{-Cl/I}(01))$	178,5(1)
$\varphi(\text{I}(1)\text{-I}(2)\text{-Cl}(2))$	170,4(2)
$\varphi(\text{I}(2)\text{-Cl}(2)\text{-I}(5))$	98,8(2)
$\varphi(\text{I}(5)\text{-Cl/I}(01)\text{-I}(4))$	90,79(9)
$\varphi(\text{Cl/I}(01)\text{-I}(4)\text{-I}(3))$	169,62(7)

#: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup>: 2-x, 1-y, 1-z, <sup>#2</sup>: 2-x, 1-y, 2-z

## 9. Verwandte Verbindungen

### 9.1 $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$

#### 9.1.1 *Synthese*

Zur Synthese von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  wurden 0,02 g (0,1 mmol)  $\text{PdCl}_2$ , 0,04 g (0,1 mmol) Dibenzo-24-Krone-6 und 0,05 g (0,2 mmol) Iod in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 mL Dichlormethan und Ethanol in einem Verhältnis von 1:1 gelöst. Schwarze Einkristalle konnten nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels unter dem Mikroskop isoliert und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

#### 9.1.2 *Kristallstruktur*

$[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 9.1.2.1 entnommen werden.

Bei der Sturkurlösung und –verfeinerung konnte festgestellt werden, dass der Kristall verzwillingt war. Für die beiden Komponenten konnten jeweils eine Orientierungsmatrix mit Hilfe des Programms INTEGRATE [104] erhalten werden, die dementsprechend mit dem Programm X-Area integriert werden konnten. Nur Reflexe, die einen Beitrag zur intensiveren der beiden Zwillingskomponenten beisteuerten, wurden in der anschließenden Strukturlösung und –verfeinerung berücksichtigt. Aufgrund dessen konnten nur eine Vollständigkeit der Daten von 63% erreicht werden.

In dem Salz  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  sind diskrete zentrosymmetrische Kationen der Form  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]^+$  sowie ebenfalls zentrosymmetrische  $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$  Anionen, die über Iodmoleküle zu Ketten verbrückt sind, enthalten (Abbildung 9.1.2.1). Aus Elektroneutralitätsgründen müssen die Wassermoleküle, die in den Zentren der Kronenethermoleküle lokalisiert sind, protoniert sein. Obwohl es nicht möglich war, die Wasserstoffatome zu lokalisieren, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Kationen handelt, da die O...O-Abstände von 239(2) (O12 zu seinem Symmetrieäquivalent: -x+2, -y-1, -z+1) und 243(1) (O11 zu seinem Symmetrieäquivalent: -x+1, -y-1, -z) typisch für

die starken Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Kationen sind. Die Oxoniumionen ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) sind in den Zentren der Makrozyklen lokalisiert, wobei jedes Sauerstoffatom von vier Kronenether-Sauerstoffatomen mit Abständen von 267(1) bis 307(1) umgeben ist.

Die  $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anionen sind über Iodmoleküle über einen Abstand von  $d(\text{I}\cdots\text{I}) = 332,4(2)$  pm zu unendlichen Strängen der Form  ${}^1_\infty\{[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]^{2-}\}$  verknüpft (Abbildung 9.1.2.2). Der Abstand zwischen den Iodatomen im Iodmolekül ist mit  $d(\text{I4-I4}') = 276,5(2)$  pm nur wenig länger als in festem Iod bei 110 K ist ( $d(\text{I-I}) = 271,5(6)$  pm [3]). In der Kristallstruktur verlaufen die Stränge parallel zur kristallographischen c-Achse, wobei sie durch die Kationen voneinander separiert werden (Abbildung 9.4.2.3). Die  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]^+$ -Kationen sind innerhalb der Stränge so angeordnet, dass ihre aromatischen Ringe annähernd parallel ausgerichtet sind (Abbildung 9.1.2.4). Die Abstände zwischen den Aromaten lassen sich zu etwa 340 pm bestimmen, was im Bereich des doppelten van-der-Waals-Radius für Kohlenstoff liegt (340 pm). Wahrscheinlich spielen jedoch Packungseffekte für diese Anordnung eine wesentlichere Rolle.

Die Abstände zwischen den Anionen und den Kationen belaufen sich auf  $d(\text{I}\cdots\text{H}) = 304(2)$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{C}) = 379(3)$  und  $d(\text{I}\cdots\text{O}) = 361(3)$  pm. Zwischen ihnen können somit keine signifikanten Wechselwirkungen festgestellt werden.

Bekannt ist, dass quadratisch planare  $[\text{PdI}_4]$ -Einheiten über eine gemeinsame Kante zu  $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Anionen in Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Kationen kondensieren, wie die Beispiele  $[\text{NBu}_3\text{H}]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$  [105],  $[(^n\text{Bu})_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$  [106] und  $[\text{C14-Py}]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$  bzw.  $[\text{C16-Py}]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6]$  [107] zeigen. Dass diese  $[\text{Pd}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Einheiten allerdings über Halogenmoleküle verbrückt werden, ist bislang noch nicht beobachtet worden. Ein vergleichbares Motiv tritt allerdings in  $\{[\text{P}(\text{o-tolyl})_3\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6](\text{Br}_2)\}$  [108] auf, in dessen Kristallstruktur  $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Anionen über Brommoleküle miteinander zu Ketten verknüpft sind.

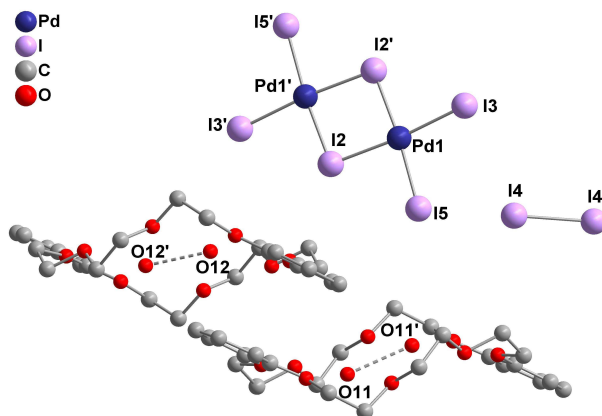


Abbildung 9.1.2.1: Erweiterte asymmetrische Einheit von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  mit der Bezeichnung ausgewählter Atome (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

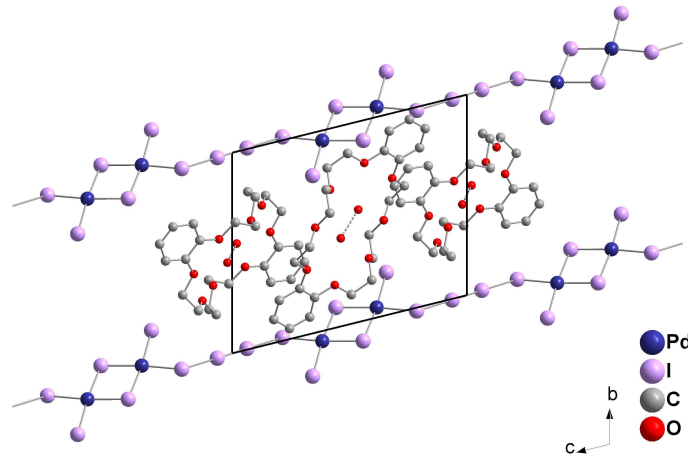


Abbildung 9.1.2.2: Erweiterte Elementarzelle entlang [100] von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

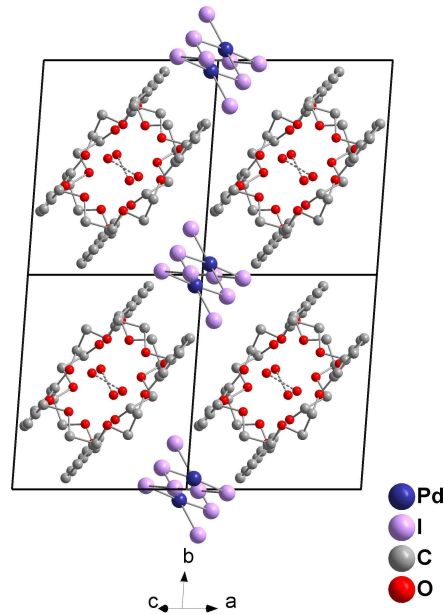


Abbildung 9.1.2.3: Blick entlang [101] von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  auf zwei erweiterte Elementarzellen (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

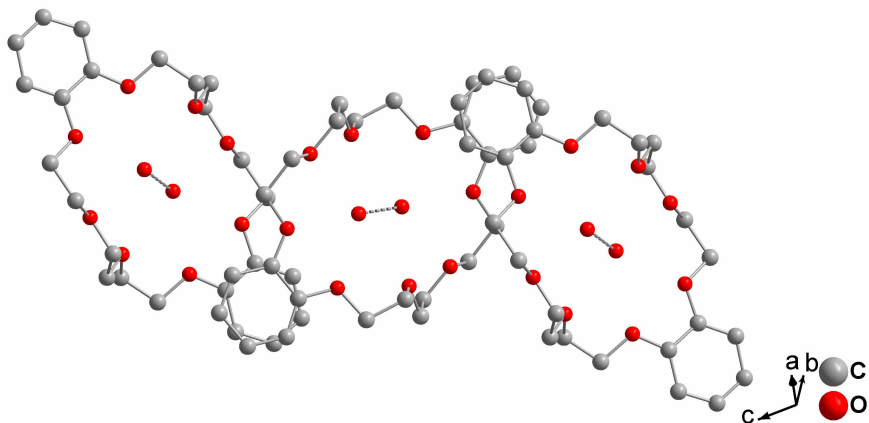


Abbildung 9.1.2.4: Ausrichtung der aromatischen Ringe in den kationischen Strängen von  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 9.1.2.1: [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(DB24K8)]<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>I<sub>6</sub>(I<sub>2</sub>)]: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>74</sub> I <sub>8</sub> O <sub>20</sub> Pd <sub>2</sub>	
Molmasse [g / mol]	2199,07	
Zellparameter [pm / °]	a = 1003,2(2)	α = 102,96(2)
	b = 1185,6(2)	β = 107,66(2)
	c = 1502,8(3)	γ = 90,84(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1653,2(6)	
Formeleinheiten	1	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Kristallform	Polyeder	
Kristallfarbe	schwarz	
Kristallgröße [mm]	0,3 · 0,3 · 0,5	
Messtemperatur [K]	170(2)	
Messgerät	IPDSII, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)	
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0°	
	0° ≤ ω ≤ 126°, φ = 90°, Δω = 2°	
Detektorabstand [mm]	120	
Anzahl der Bilder	153	
Belichtungszeit [min]	5	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T <sub>min / max</sub>	0,2463 / 0,5382	
Messbereich 2θ [°]	2,92 – 54,92	
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-12 / 12	
	k <sub>min / max</sub>	-15 / 15
	l <sub>min / max</sub>	-19 / 19
F(000)	1038	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4,343	
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	2,209	
R <sub>int</sub>	0,1181	
Strukturlösung	SIR-92	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	12447	
Unabhängige Reflexe	4736	
Beobachtete Reflexe	2713	
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0613 / 0,1088	
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,1824 / 0,2316	
S (alle)	0,953	
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-1,635 / 1,519	
Anzahl Parameter	355	
Wichtung a / b	0,1469 / 0	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.



Tabelle 9.1.2.2: Ausgewählte Abstände in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$ .

Atom(1)	Atom(2)	Abstand / pm
Pd(1)	I(2) <sup>#1</sup>	259,2(2)
Pd(1)	I(5)	259,8(2)
Pd(1)	I(2)	260,2(2)
Pd(1)	I(3)	261,6(2)
I(2)	Pd(1) <sup>#1</sup>	259,2(2)
I(4)	I(4) <sup>#2</sup>	276,6(3)
O(12)	O(12) <sup>#3</sup>	239(2)
O(11)	O(11) <sup>#4</sup>	243(1)

#: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup> -x+1,-y,-z+1    <sup>#2</sup> -x,-y,-z    <sup>#3</sup> -x+2,-y-1,-z+1    <sup>#4</sup> -x+1,-y-1,-z

Tabelle 9.1.2.3: Ausgewählte Winkel in  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$ .

Atom(1)-Atom(2)-Atom(3)	Winkel / °
I(2) <sup>#1</sup> -Pd(1)-I(5)	174,40(6)
I(2) <sup>#1</sup> -Pd(1)-I(2)	85,26(5)
I(5)-Pd(1)-I(2)	89,20(5)
I(2) <sup>#1</sup> -Pd(1)-I(3)	90,03(5)
I(5)-Pd(1)-I(3)	95,54(6)
I(2)-Pd(1)-I(3)	174,63(7)
Pd(1) <sup>#1</sup> -I(2)-Pd(1)	94,74(5)
I(5)-I(4)-I(4) <sup>#2</sup>	179,15(7)

#: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup> -x+1,-y,-z+11    <sup>#2</sup> -x,-y,-z

## 9.2 DB24K8·I<sub>2</sub>

### 9.2.1 Synthese

DB24K8·I<sub>2</sub> konnte durch Lösen von 0,02 g (0,1 mmol) YI<sub>3</sub>, 0,09 g (0,2 mmol) Dibenzo-24-Krone-8 und 0,08 g (0,3 mmol) Iod in 40 mL Ethanol und anschließendem isothermen Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden.

### 9.2.2 Kristallstruktur

DB24K8·I<sub>2</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 9.2.2.1 entnommen werden.

Bei DB24K8·I<sub>2</sub> handelt es sich um einen Co-Kristall des Dibenzo-24-Krone-8-Moleküls mit einem Iodmolekül pro Formeleinheit (Abbildung 9.2.2.1). Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem halben Iodmolekül, sowie dem halben Kronenethermakrozyklus, dessen Bezeichnungsschema in Abbildung 9.2.2.2 dargestellt ist, zusammen.

Im Vergleich zur Kristallstruktur des reinen Kronenethers lassen sich bezüglich der Gestalt des Dibenzo-24-Krone-8-Moleküls in DB24K8·I<sub>2</sub> kaum Unterschiede feststellen. Beide sind zentrosymmetrisch und die Sauerstoffatome des Makrozyklus liegen in beiden Kristallstrukturen weitgehend in einer Ebene (Abbildung 9.2.2.2 und 9.2.2.3). In Dibenzo-24-Krone-8 beträgt die größte Abweichung eines Sauerstoffatoms von dieser berechneten Ausgleichsebene 5,82(2) pm (DB24K8·I<sub>2</sub> 8,8(3) pm). Die aromatischen Ringe sind von dieser Ebene mit Winkeln von 26,7 (DB24K8) und 25,3° (DB24K8·I<sub>2</sub>) herausgedreht (Abbildung 9.2.2.3).

Zwischen den Iod- und den Kronenethermolekülen bestehen schwache Wechselwirkungen. Der Abstand eines Iodatoms zum nächsten Sauerstoffatom des Makrozyklus liegt bei  $d(I1\cdots O4) = 292,8(3)$  pm.

Der Iod-Iod-Abstand ist mit 268,39(7) pm sehr kurz und liegt deutlich unterhalb der Bindungslänge im festen Iod bei 170 K, die mit 271,5(6) pm angegeben wird [3]. Sie liegt folglich fast im Bereich der Bindungslänge, die in gasförmigem Iod (266,6 pm [2]) gemessen wird.

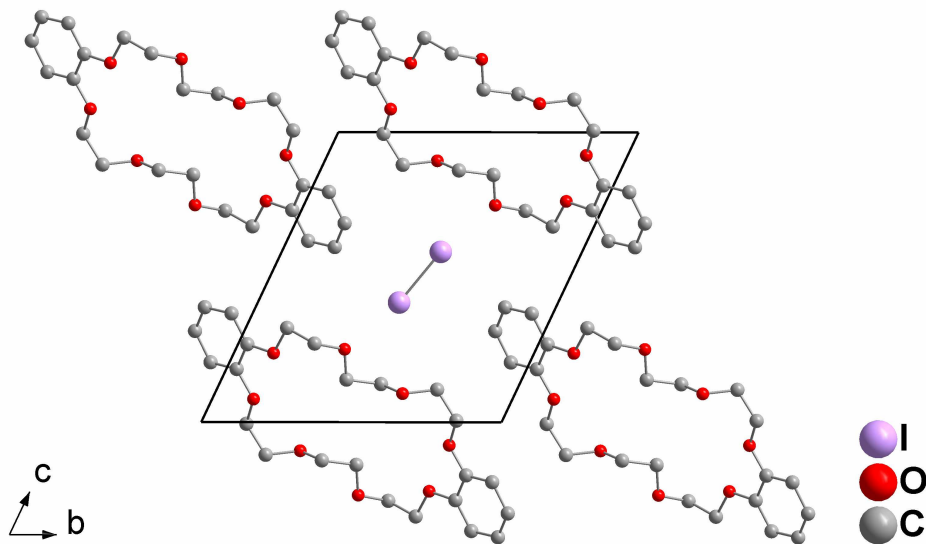


Abbildung 9.2.2.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von DB24K8·I<sub>2</sub> (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

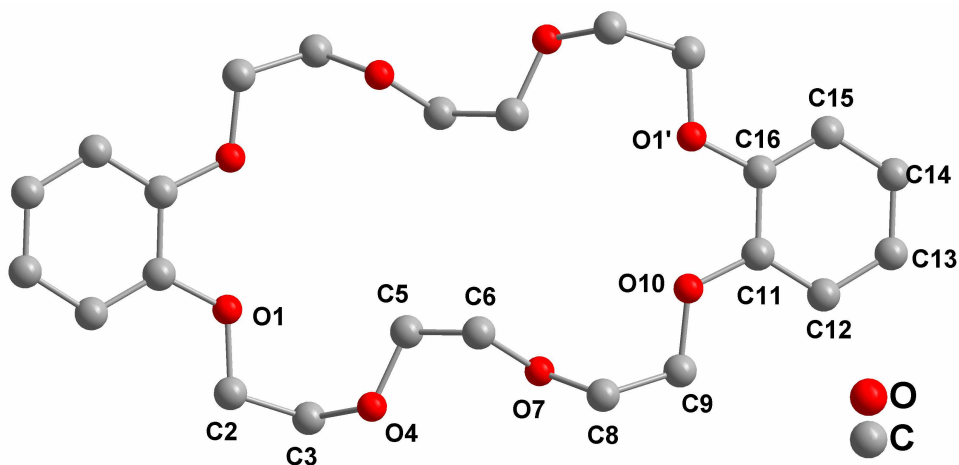


Abbildung 9.2.2.2: Bezeichnungsschema des zentrosymmetrischen Dibenzo-24-Krone-8-Moleküls (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

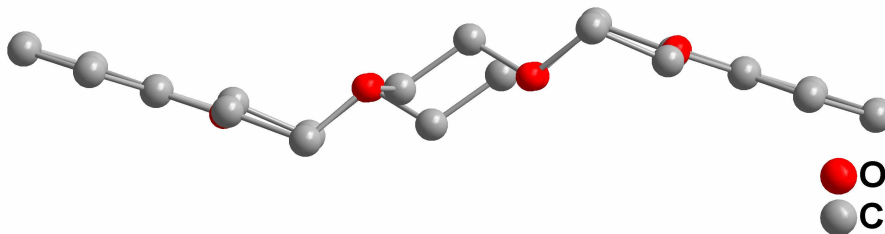


Abbildung 9.2.2.3: Dibenzo-24-Krone-8-Molekül (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Tabelle 9.2.2.1: DB24K8·I<sub>2</sub>: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> I <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
Molmasse [g / mol]	702,30	
Zellparameter [pm / °]	a = 485,0(1)	α = 64,56(2)
	b = 1203,7(3)	β = 86,82(2)
	c = 1280,4(2)	γ = 83,89(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	671,1(2)	
Formeleinheiten	1	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Kristallform	Nadel	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße [mm]	0,1 · 0,05 · 0,3	
Messtemperatur [K]	293(2)	
Messgerät	IPDSII, Mo-K <sub>α</sub> (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)	
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0° 0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 90°, Δω = 2°	
Detektorabstand [mm]	100	
Anzahl der Bilder	180	
Belichtungszeit [min]	10	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T <sub>min / max</sub>	0,5359 / 0,7874	
Messbereich 2θ [°]	3,52 – 59,32	
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-5 / 6	
k <sub>min / max</sub>	-16 / 16	
l <sub>min / max</sub>	-17 / 17	
F(000)	346	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,387	
Dichte Dx [g / cm <sup>3</sup> ]	1,738	
R <sub>int</sub>	0,0446	
Strukturlösung	SIR-92	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	13396	
Unabhängige Reflexe	3765	
Beobachtete Reflexe	1965	
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	
R <sub>1</sub> (beob. / alle)	0,0301 / 0,0804	
wR <sub>2</sub> (beob. / alle)	0,0625 / 0,0751	
S (alle)	0,835	
Δρ <sub>min/max</sub> [10 <sup>6</sup> e·pm <sup>-3</sup> ]	-0,993 / 0,641	
Anzahl Parameter	157	
Wichtung a / b	0,0377 / 0	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Tabelle 9.2.2.2: Abstände (/pm) und Winkel (°) in DB24K8·I<sub>2</sub>.

d(I(1)-I(1) <sup>#1</sup> )	268,39(7)	φ(C(5)-O(4)-C(3))	116,0(3)
d(O(1)-C(2))	142,7(4)	φ(C(16) <sup>#2</sup> -O(1)-C(2))	117,7(3)
d(C(2)-C(3) )	149,7(5)	φ(C(11)-O(10)-C(9))	118,1(3)
d(O(4)-C(3))	141,4(5)	φ(C(6)-O(7)-C(8))	114,6(3)
d(O(4)-C(5))	140,7(4)	φ(O(1) <sup>#2</sup> -C(16)-C(15))	125,0(3)
d(C(5)-C(6))	148,5(6)	φ(O(1) <sup>#2</sup> -C(16)-C(11))	115,4(3)
d(O(7)-C(6))	139,9(5)	φ(C(15)-C(16)-C(11))	119,7(3)
d(O(7)-C(8))	141,7(5)	φ(O(10)-C(11)-C(12))	124,7(3)
d(C(8)-C(9))	149,4(5)	φ(O(10)-C(11)-C(16))	115,8(3)
d(O(10)-C(9))	141,7(4)	φ(C(12)-C(11)-C(16))	119,5(3)
d(O(10)-C(11))	137,7(4)	φ(O(1)-C(2)-C(3))	108,1(3)
d(C(11)-C(12))	138,4(5)	φ(O(4)-C(3)-C(2))	114,2(3)
d(C(12)-C(13))	139,4(5)	φ(C(11)-C(12)-C(13))	119,7(4)
d(C(14)-C(13))	134,8(5)	φ(C(13)-C(14)-C(15))	120,0(3)
d(C(14)-C(15))	139,5(5)	φ(C(16)-C(15)-C(14))	120,2(4)
d(C(16)-C(15))	138,1(5)	φ(C(14)-C(13)-C(12))	121,0(3)
d(O(1)-C(16) <sup>#2</sup> )	137,4(4)	φ(O(4)-C(5)-C(6))	109,3(3)
d(C(16)-C(11))	139,7(5)	φ(O(7)-C(6)-C(5))	109,8(3)
		φ(O(7)-C(8)-C(9))	111,1(3)
		φ(O(10)-C(9)-C(8))	108,3(3)

#: Symmetrieoperation: <sup>#1</sup> -x+2,-y-1,-z+3 <sup>#2</sup> -x+1,-y-1,-z+2

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe komplexer Kronenetherkationen gelang es insgesamt 14 neue Triiodide, fünf neue Interhalogenide, vier neue Pentaiodide, zwei Heptaoidide und ein Heptainterhalogenid sowie ein Oktaiodid und drei Oktainterhalogenide darzustellen und mittels röntgenographischer und spektroskopischer Methoden zu charakterisieren. Des Weiteren konnten  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3]\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}$  und  $[\text{Lu}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{Thf})_{12}(\text{I}_3)(\text{I}_5)_3(\text{I}_8)_{1/2}(\text{I}_{12})_{1/2}$  als gemisch-anionische Verbindungen, sowie der Co-Kristall  $\text{DB24K8}\cdot\text{I}_2$  und  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$  dargestellt und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Eine Kurzzusammenfassung aller dargestellten Verbindungen findet sich in Abschnitt 10.1.

Gerade im Bereich der Polyinterhalogenide konnte gezeigt werden, dass in den Kristallstrukturen vielfach Mischlagen auftreten. Mit Hilfe der isotypen Verbindungen  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_3$  [20] und  $[\text{K}(\text{DB18K6})]\text{I}_{2,26}\text{Br}_{0,74}$  konnte anhand eines Vergleichs der Bindungslängen belegt werden, dass es sich dabei nicht um eine Unterbesetzung der Iodlagen handelt, sondern diese zum Teil mit Bromatomen besetzt sind. Dies zeigt, dass Abstandsvergleiche wesentlich bei der Interpretation des anionischen Teilverbandes sind.

Eine Zusammenstellung ausgewählter Bindungslängen in Hepta- und Oktaiodidionen und der Vergleich mit den entsprechenden Polyhalogenidionen zeigt die Bandbreite für die entsprechenden Abstände auf. Da bislang allerdings nur wenige höhere Halogenide strukturell charakterisiert und beschrieben sind, können diese Werte nur als grobe Richtwerte angesehen werden.

Die neu synthetisierten Polyiodide entsprechen den Erwartungen und weisen die bereits vielfach beschriebenen Struktur motive auf. Die Triiodidionen sind alle annähernd symmetrisch und linear und liegen isoliert in den Kristallstrukturen vor. Die teils komplexen iodreicheren Polyiodidionen lassen sich prinzipiell in die Bausteine  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{I}_2$  und  $\text{I}^-$  zerlegen. Dies ist auch in Anlehnung an *Deplano et al.* [4] durch die entsprechenden Raman- und FIR-Untersuchungen zu belegen, die nur die Schwingungen der symmetrischen bzw. asymmetrischen Triiodidionen, von mehr oder weniger gedehnten Iodmolekülen sowie von  $\text{Donor}\cdots\text{I}_2$ -Addukten zeigen. Gerade bei der Synthese der Interhalogenide bedingen die schwierige Kontrolle der Reaktionsbedingungen, die Instabilität der Edukte ( $\text{IBr}$ ,  $\text{ICl}$ ) sowie Packungseffekte z. T. Produktgemische, die kaum zu trennen und vielfach nur schwer zu

reproduzieren sind. Folglich konnten nur in einigen Fällen spektroskopische Analysemethoden zur weiteren Charakterisierung durchgeführt werden.

Die zur Stabilisierung des anionischen Teilverbandes eingesetzten komplexen Kronenetherkationen weisen nur geringe Wechselwirkungen mit den entsprechenden Anionen auf. Folglich scheinen vielfach Packungseffekte für die Ausbildung der unterschiedlichen Struktur motive verantwortlich zu sein.

Komplexe der Alkali- und Erdalkalimetallkationen sowie dem pseudo-Alkalimetallion  $\text{NH}_4^+$  weisen in den dargestellten Verbindungen mit Benzo-15-Krone-5-Liganden in der Regel Sandwichkomplexe auf. Im Gegensatz dazu bildet der Dibenzo-18-Krone-6-Ligand mit Alkali-, Erdalkali- sowie Seltenerd kationen vorwiegend 1:1-Komplexe aus. Die Seltenerd kationen zeigen mit Benzo-18-Krone-6-Makrozyklen hingegen vielfach hydroxidverbrückte Dimere der Form  $[\text{SE}_2(\text{B18K6})_2(\text{OH})_2(\text{L})_2]^{x+}$ , wobei es sich bei L um Lösungsmittelmoleküle handelt. Bedingt durch die hohe Flexibilität des Dibenzo-24-Krone-8-Moleküls zeigt dieser abhängig von der Größe des verwendeten Kations vielfältige Strukturen und Bindungsmöglichkeiten.

Gerade die Seltenerd-Kronenether-Komplexe zeigen in ihrem Aufbau eine große Variabilität. Bereits Spuren von Wasser bedingen die Ausbildung der über Hydroxidionen verbrückten Dimere. Durch die Koordination von Iodidionen an das Seltenerdion entstehen im Rahmen der Monomere unterschiedlich geladene Kationen.  $[\text{Lu}(\text{DB18K6})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Thf})_6]_4-$   $(\text{I}_3)_2(\text{I}_5)_6(\text{I}_8)(\text{I}_{12})$  zeigt, dass mit Hilfe der Seltenerd-Kronenetherkomplexe iodreiche anionische Netzwerke stabilisiert werden können.

Die Synthese neuer Polyinterhalogenidionen stellt auch für die Zukunft ein interessantes Betätigungsfeld dar. Neue anionische Netzwerke, die die Strukturchemie der Polyhalogenidionen erweitern, können abhängig von unterschiedlichen Kationen systematisch untersucht werden. Gerade im Bereich der höheren Interhalogenide ließe sich, möglicherweise durch den Einsatz anderer voluminöser Kationen, Mischlagen vermeiden und eventuell die phasenreine Synthese begünstigen. Gerade Raman- und FIR Untersuchungen an höheren Polyhalogenidionen stellen eine Hilfe bei der Interpretation des anionischen Struktur motivs dar. Bislang sind die Erkenntnisse gerade im Bereich der Polyinterhalogenidionen allerdings nur lückenhaft.

## 10.1 Zusammenstellung der neu synthetisierten Verbindungen

### 10.1.1 Triiodide

#### **[K(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

a = 987,7(1) pm

b = 1036,5(1) pm

c = 1900,5(3) pm

V = 1804,0(4) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

Z = 2

Triklin

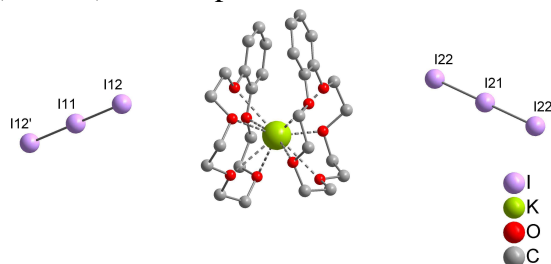
P  $\bar{1}$  (Nr. 2)

$\alpha = 85,67(1)^\circ$

$\beta = 87,57(1)^\circ$

$\gamma = 68,43(1)^\circ$

Isolierte, zentrosymmetrische Triiodidionen und [K(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexe.



#### **[Rb(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

a = 1416,3(2) pm

b = 3297,0(4) pm

c = 1600,9(2) pm

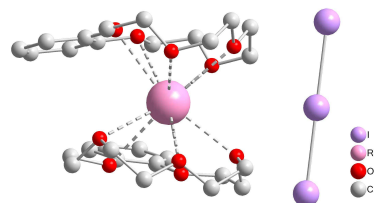
V = 7476(2) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

Z = 8

Orthorhombisch

Fdd2 (Nr. 43)

Isolierte, zentrosymmetrische Triiodidionen und zentrosymmetrische [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexe. Isotyp zu [M(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> mit M = Cs, NH<sub>4</sub>.



#### **[Cs(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

a = 1413,0(2) pm

b = 3447,6(3) pm

c = 1555,0(2) pm

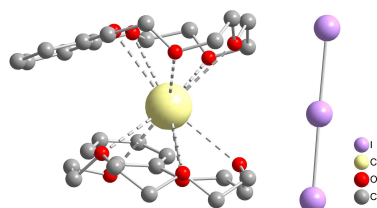
V = 7575(2) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

Z = 8

Orthorhombisch

Fdd2 (Nr. 43)

Isolierte, zentrosymmetrische Triiodidionen neben zentrosymmetrischen [Cs(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexen. Isotyp zu [M(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> mit M = Rb, NH<sub>4</sub>.

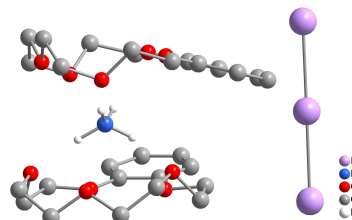




**[NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

a = 1414,2(2) pm  
 b = 3295,9(6) pm  
 c = 1593,0(2) pm  
 V = 7425(2)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 8  
 Orthorhombisch  
 Fdd2 (Nr. 43)

Isolierte, zentrosymmetrische Triiodidionen und zentrosymmetrische [NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexe. Isotyp zu [M(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub> mit M = Rb, Cs.

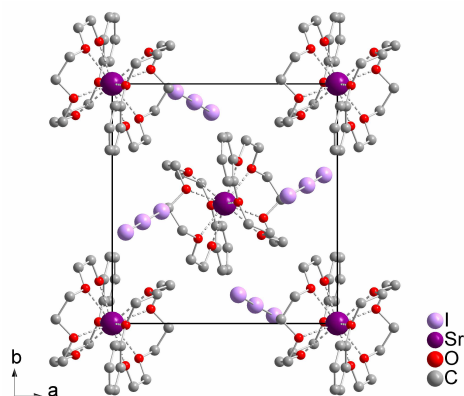


**[Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

a = 1201,3(5) pm  
 b = 1286,7(5) pm  
 c = 1308,5(5) pm  
 V = 2023(1)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

β = 90,245(5)°

Zentrosymmetrische Sandwich-Komplexe [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und isolierte Triiodidionen. Isotyp zu der entsprechenden Barium-Verbindung.

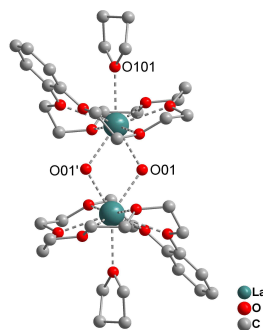


**[La<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(Thf)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Thf)<sub>4</sub>**

a = 1327,58(4) pm  
 b = 1740,52(5) pm  
 c = 1858,26(5) pm  
 V = 4159,3(2)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14)

β = 104,380(1)°

Zentrosymmetrische [La<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(Thf)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>-Kationen und schwach asymmetrische Triiodidionen.



**[Eu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**

a = 1031,96(3) pm

b = 1271,00(4) pm

c = 1438,48(4) pm

V = 1696,63(9)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

Z = 1

Triklin

P  $\bar{1}$  (Nr. 2)

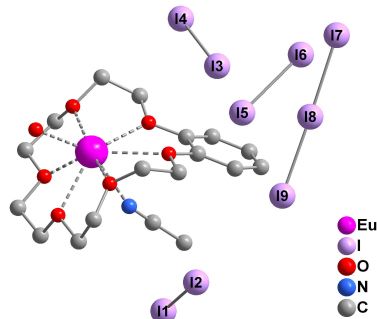
$\alpha = 111,841(1)^\circ$

$\beta = 100,928(1)^\circ$

$\gamma = 94,461(1)^\circ$

Zentrosymmetrische

[Eu<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>-Kationen und  
symmetrische, lineare Triiodidionen.



**[La<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]I<sub>3</sub>**

a = 1397,39(6) pm

b = 1539,35(6) pm

c = 2903,1(1) pm

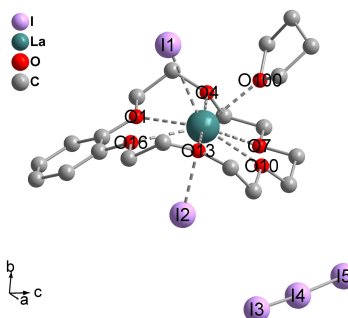
V = 6244,7(5)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

Z = 8

Orthorhombisch

Pbca (Nr. 61)

[La<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]<sup>+</sup>-Kationen liegen neben  
isolierten und weitgehend symmetrischen  
Triiodidionen vor.



**[Gd<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>](I<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>)**

a = 1233,8(1) pm

b = 1925,0(2) pm

c = 1252,3(1) pm

V = 2881,2(5)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

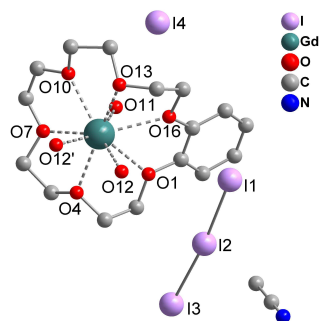
Z = 2

Monoklin

P2<sub>1</sub>/a (Nr. 14)

$\beta = 104,375(7)^\circ$

Es liegen [Gd<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>-  
Kationen neben Iodidionen sowie  
symmetrischen Triiodidionen vor.



**[LaI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DB18K6)](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Dme)<sub>2</sub>**

a = 1096,33(5) pm

b = 1336,73(8) pm

c = 1806,4(1) pm

V = 2337,5(2)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

Z = 2

Triklin

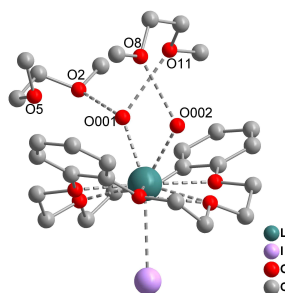
P $\bar{1}$  (Nr. 2)

$\alpha$  = 73,572(2)°

$\beta$  = 74,360(2)°

$\gamma$  = 69,671(2)°

Eines der beiden kristallographisch unterscheidbaren Triiodidionen ist merklich asymmetrisch und über Abstände von 357,4(1) pm zu Dimeren verknüpft. Als Gegenionen fungieren [LaI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DB18K6)]<sup>2+</sup>-Kationen, deren Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Dme-Molekülen assoziiert sind.



**[Na(DB24K8)]I<sub>3</sub>**

a = 971,0(5) pm

b = 1265,5(5) pm

c = 1331,5(5) pm

V = 1489(1)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

Z = 2

Triklin

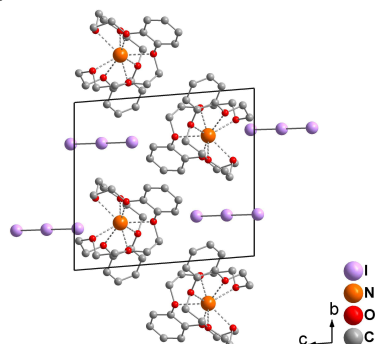
P $\bar{1}$  (Nr. 2)

$\alpha$  = 89,378(5)°

$\beta$  = 75,729(5)°

$\gamma$  = 70,331(5)°

[Na(DB24K8)]<sup>+</sup>-Kationen und symmetrische, lineare I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen.



**[K(DB24K8)]I<sub>3</sub>**

a = 1085,9(5) pm

b = 1194,6(5) pm

c = 1297,8(5) pm

V = 1506(1)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

Z = 2

Triklin

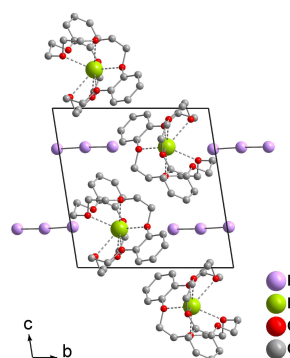
P $\bar{1}$  (Nr. 2)

$\alpha$  = 93,344(5)°

$\beta$  = 111,698(5)°

$\gamma$  = 102,965(5)°

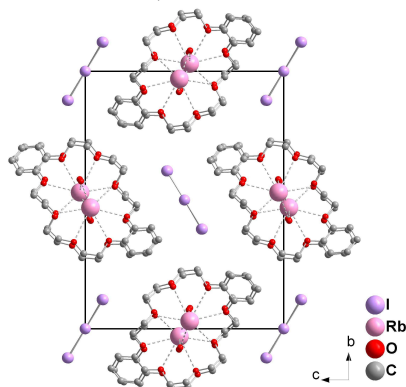
[K(DB24K8)]<sup>+</sup>-Kationen und symmetrische, lineare I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen.



**[Rb(DB24K8)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

a = 952,0(1) pm  
 b = 2086,8(3) pm      β = 91,64(2)°  
 c = 1597,7(2) pm  
 V = 3172,7(7)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 4  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14)

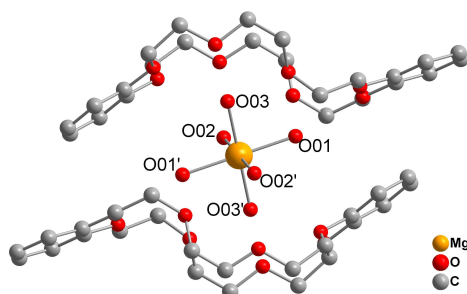
Die Struktur beinhaltet kationische Ketten der Form  ${}^1_{\infty}\{[\text{Rb}(\text{DB24K8})(\text{H}_2\text{O})_2]^+\}$  sowie zwei zentrosymmetrische, isolierte Triiodidionen.



**[Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(DB24K8)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)**

a = 1101,9(2) pm  
 b = 2127,6(2) pm      β = 92,62(1)°  
 c = 1496,8(2) pm  
 V = 3505,6(8)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14)

In der Kristallstruktur liegen zentrosymmetrische [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Kationen, die von je von zwei Dibenzo-24-Krone-8-Molekülen ummantelt werden, sowie symmetrische und lineare Triiodidionen vor.



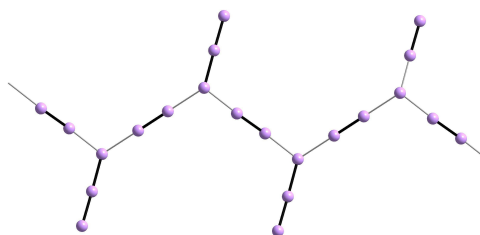
### 10.1.2 Pentaiodide

#### **[H<sub>3</sub>O(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>5</sub>**

a = 1473,3(5) pm  
 b = 1701,9(5) pm  
 c = 1576,1(5) pm  
 V = 3938(2)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 4  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

β = 94,812(5)°

Trans-Ketten der Form  $\infty [I_3 \cdot I_2]$  sowie  
 [H<sub>3</sub>O(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen. Isotyp zu  
 [M(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>5</sub> mit M = NH<sub>4</sub>, Na, K, Rb, Cs.

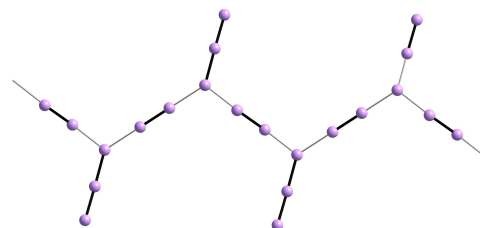


#### **[NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>5</sub>**

a = 1479,5(2) pm  
 b = 1693,5(1) pm  
 c = 1589,0(2) pm  
 V = 3962,9(7)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 4  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

β = 95,504(8)°

Trans-Ketten der Form  $\infty [I_3 \cdot I_2]$  sowie  
 [NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen. Isotyp zu  
 [M(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>5</sub> M = H<sub>3</sub>O, Na, K, Rb, Cs.

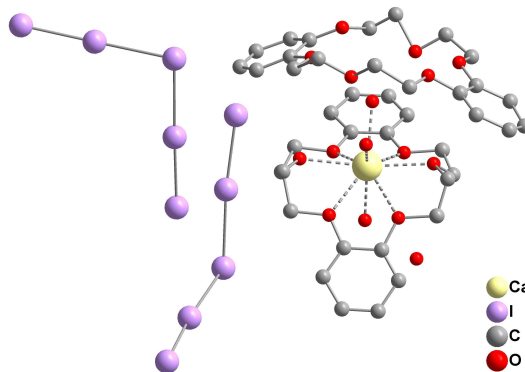


#### **[Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)**

a = 1322,1(2) pm  
 b = 1849,1(2) pm  
 c = 1344,0(2) pm  
 V = 2985,2(6)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub> (Nr. 4)

β = 114,70(1)°

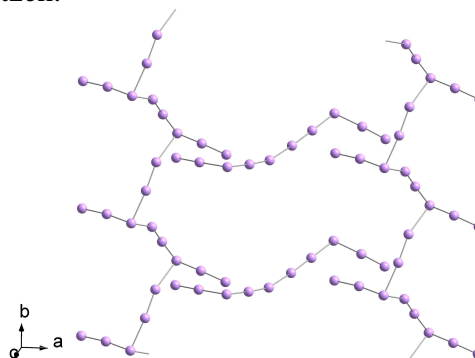
Kationische Strängen der Form  
 $\infty \{ [Ca(DB18K6)(H_2O)_3]^{2+} (DB18K6)(H_2O) \}$   
 liegen neben zwei kristallographisch  
 unterschiedlichen Pentaiodidionen der Form [I  
 ·2I<sub>2</sub>], die zu einem Netzwerk verknüpfen, vor.



**[LaI(DB18K6)(Dme)](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>**

a = 4474,3(1) pm  
 b = 1236,18(3) pm      β = 101,470(1)°  
 c = 1666,77(5) pm  
 V = 9034,8(4)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 8  
 Monoklin  
 C2/c (Nr. 15)

Zwei kristallographisch unabhängige  
 Pentaiodidionen liegen neben  
 [LaI(DB18K6)(Dme)]<sup>2+</sup>-Kationen vor. Eines der  
 kristallographisch unterscheidbaren I<sub>5</sub><sup>-</sup>-Ionen  
 bildet mit seinen symmetrieäquivalenten trans-  
 Ketten aus. Das andere Anion verknüpft zu  
 Dimeren, die die einzelnen Ketten untereinander  
 vernetzen.

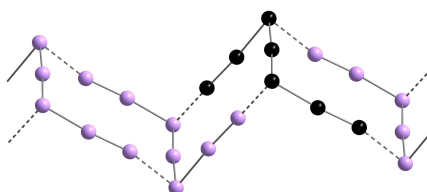


**10.1.3 Heptaiodide**

**[Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub>**

a = 973,9(5) pm      α = 115,282(5)°  
 b = 1244,0(5) pm      β = 90,181(5)°  
 c = 1293,3(5) pm      γ = 104,573(5)°  
 V = 1360(1)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 1  
 Triklin  
 P $\bar{1}$  (Nr. 2)

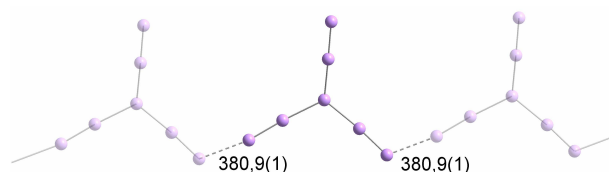
Z-förmige Heptaiodidionen, die zu  
 treppenartigen Bändern verknüpft sind, und  
 zentrosymmetrische [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-  
 Kationen. Isotyp zu der entsprechenden  
 Barium-Verbindung.



**[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub>**

a = 1330,9(2) pm      β = 109,584(9)°  
 b = 2504,4(2) pm  
 c = 1872,4(2) pm  
 V = 5880(1)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 8  
 Monoklin  
 C2/c (Nr. 15)

Kationische Stränge der Form  
<sup>1</sup><sub>∞</sub>{[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>} sowie pyramidale  
 Heptaiodidionen, die zu cis-Ketten verknüpft  
 sind.

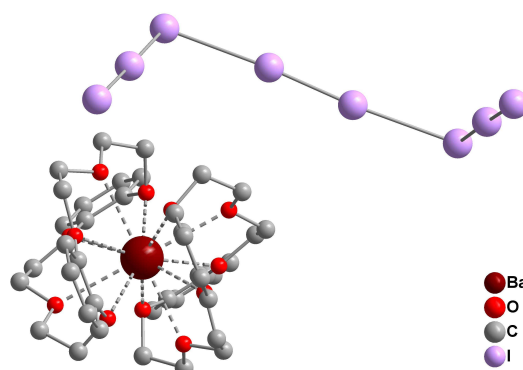


### 10.1.4 Oktaiodide

#### [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]I<sub>8</sub>

a = 1452,0(2) pm  
 b = 1924,6(2) pm  
 c = 1912,1(2) pm  
 V = 5343(1)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 4  
 orthorhombisch  
 Pbca (Nr. 61)

Aus zentrosymmetrischen [Ba(DB18K6)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Kationen und zentrosymmetrischen I<sub>8</sub><sup>2-</sup>-Ionen der Form [2I<sub>3</sub><sup>-</sup>·I<sub>2</sub>] aufgebaut.

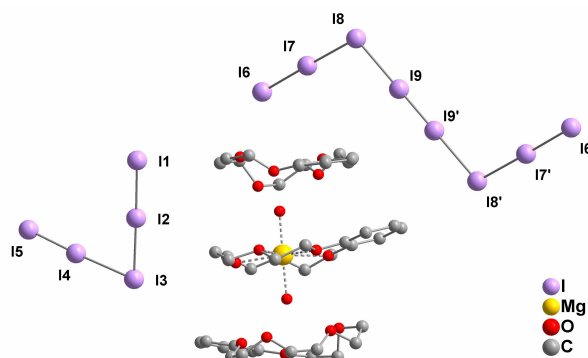


### 10.1.5 Gemischt-anionische Verbindungen

#### [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B15K5)<sub>3</sub>]I<sub>5</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>1/2</sub>

a = 1123,0(2) pm      α = 100,70(1)°  
 b = 1249,7(2) pm      β = 94,65(1)°  
 c = 2309,9(3)pm      γ = 105,94(1)°  
 V = 3032,9(7)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Triklin  
 P $\bar{1}$  (Nr. 2)

Durch [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B15K5)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Kationen getrennte isolierte Pentaiodid- neben Oktaiodidschichten. Isotyp zu Eisen(II)- und Kupfer(II)-Verbindungen.



**[Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(DB18K6)(Thf)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(I<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(I<sub>8</sub>)(I<sub>12</sub>)**

a = 2132,80(8) pm

b = 2871,52(9) pm

c = 2658,64(9) pm

V = 15011,1(9)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

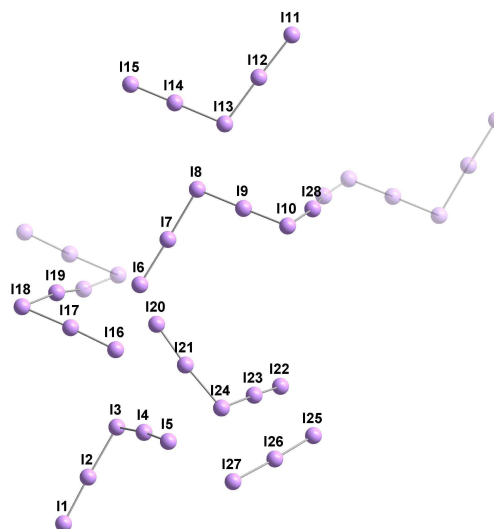
Z = 2

Monoklin

P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14)

β = 112,792(2)°

Zwei kristallographisch unterscheidbare [Lu(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(Thf)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>-Kationen sowie ein Triiodid-, drei Pentaiodid- sowie zentrosymmetrische Okta- und Dodekaiodidionen.



**10.1.6 Interhalogenide**

**[K(B15K5)<sub>2</sub>][Cl<sub>2</sub>]**

a = 1114,1(2) pm

b = 1296,3(3) pm

c = 1317,0(3) pm

V = 1711,6(6)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

Z = 2

Triklin

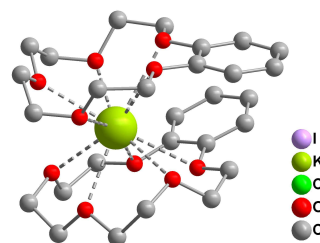
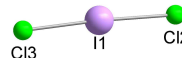
P $\bar{1}$  (Nr. 2)

α = 80,27(2)°

β = 69,33(2)°

γ = 74,86(2)°

Isolierte ICl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen und [K(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexe. Isotyp zu [Rb(B15K5)<sub>2</sub>][Cl<sub>2</sub>] und [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>I<sub>1,43</sub>Cl<sub>1,57</sub>.



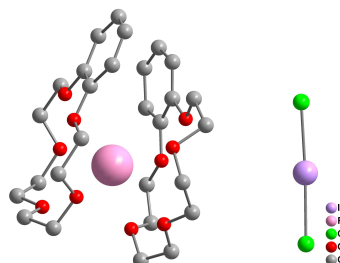


**[Rb(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub>**

a = 1108,3(4) pm  
 b = 1291,5(4) pm  
 c = 1331,5(4) pm  
 V = 1729(1)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Triklin  
 P  $\bar{1}$  (Nr. 2)

$\alpha$  = 81,22(3)°  
 $\beta$  = 70,09(3)°  
 $\gamma$  = 75,30(3)°

Isolierte ICl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen und [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexe. Isotyp zu [K(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub> und [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>1,43</sub>Cl<sub>1,57</sub>.

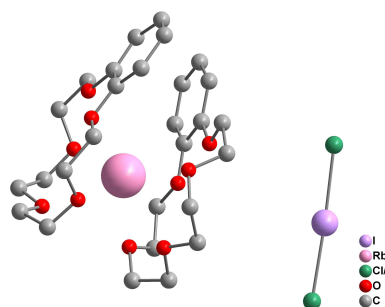


**[Rb(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>1,43</sub> Cl<sub>1,57</sub>**

a = 1118,4(2) pm  
 b = 1294,5(3) pm  
 c = 1335,4(3) pm  
 V = 1750,5(6)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Triklin  
 P  $\bar{1}$  (Nr. 2)

$\alpha$  = 80,79(2)°  
 $\beta$  = 70,27(2)°  
 $\gamma$  = 74,77(2)°

Isoliert vorliegende I<sub>1,43</sub>Cl<sub>1,57</sub><sup>-</sup>-Ionen neben [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexen. Isotyp zu [M(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub> mit M = K, Rb.

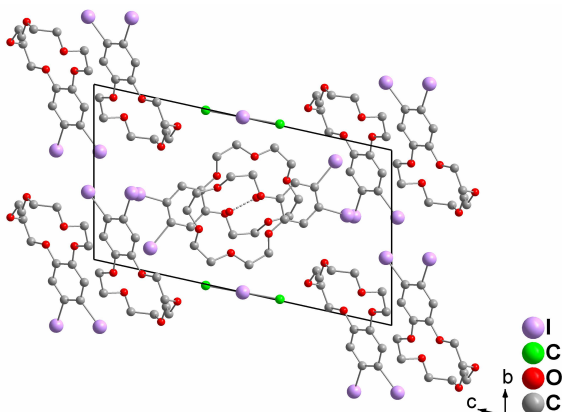


**[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>B15K5)<sub>2</sub>](ICl<sub>2</sub>)(I<sub>2</sub>B15K5)<sub>2</sub>**

a = 920,3(1) pm  
 b = 1165,5(2) pm  
 c = 1907,0(3) pm  
 V = 1887,5(5)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 1  
 Triklin  
 P  $\bar{1}$  (Nr. 2)

$\alpha$  = 77,24(2)°  
 $\beta$  = 87,36(2)°  
 $\gamma$  = 71,17(2)°

Zentrosymmetrische [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen liegen neben zentrosymmetrischen ICl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen vor.



**[K(DB18K6)]I<sub>2,26</sub>Br<sub>0,74</sub>**

a = 976,4(2) pm

b = 1687,7(2) pm

c = 1546,2(3) pm

V = 2519,6(8) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

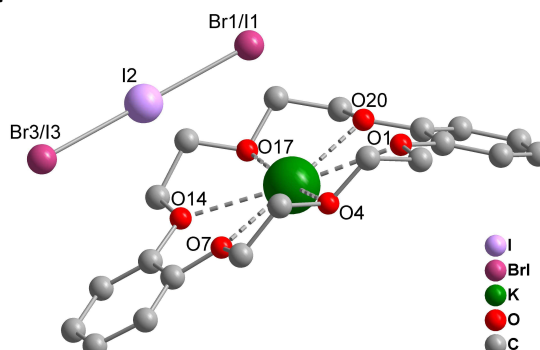
Z = 4

Monoklin

P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

β = 98,55(2)°

[K(DB18K6)]<sup>+</sup>-Kationen liegen neben I<sub>2,26</sub>Br<sub>0,74</sub><sup>-</sup>-Ionen vor. Isotyp zu [M(DB18K6)]I<sub>3</sub> mit M = K, Rb.



**[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(I<sub>4</sub>DB24K8)]<sub>2</sub>(I<sub>1,74</sub>Cl<sub>1,26</sub>)<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>)<sub>4</sub>**

a = 1080,9(2) pm

b = 1312,9(2) pm

c = 1601,8(2) pm

V = 2148,0(5) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

Z = 1

Triklin

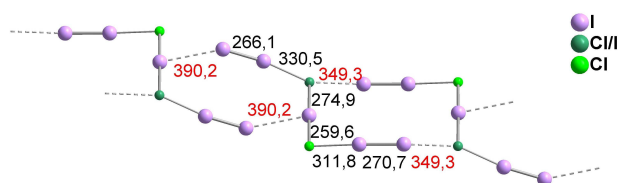
P $\bar{1}$  (Nr. 2)

α = 96,71(2)°

β = 96,24(2)°

γ = 105,85(2)°

Zentrosymmetrische [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(I<sub>4</sub>DB24K8)]<sup>+</sup>-Kationen und Heptainterhalogenidionen, die untereinander zu Bändern vernetzen.



**[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>B15K5)]<sub>2</sub>Cl(I<sub>2</sub>)<sub>4</sub>**

a = 1049,9(2) pm

b = 1149,2(2) pm

c = 1207,9(2) pm

V = 1348,5(4) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

Z = 1

Triklin

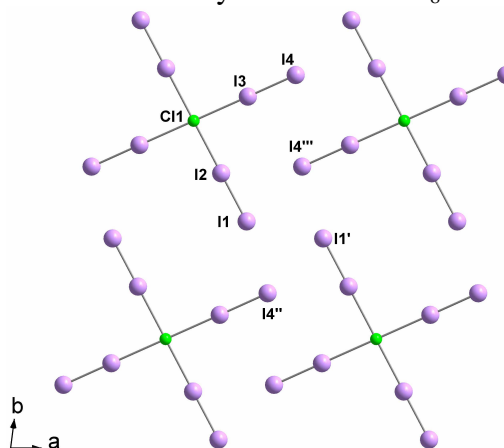
P $\bar{1}$  (Nr. 2)

α = 70,84(2)°

β = 80,96(2)°

γ = 80,19(2)°

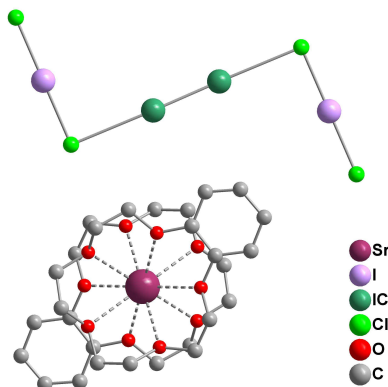
Zentrosymmetrische [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>B15K5)]<sup>+</sup>-Kationen und zentrosymmetrische ClI<sub>8</sub><sup>-</sup>-Anionen.



**[Sr(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3,77</sub>Cl<sub>4,23</sub>**

a = 992,6(1) pm  
 b = 1347,5(3) pm      β = 102,48(1)°  
 c = 1587,5(2) pm  
 V = 2073,1(5)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

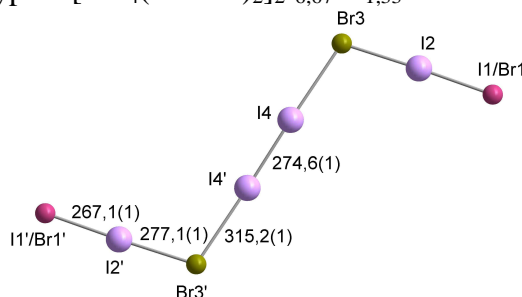
Zentrosymmetrische [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Kationen  
 und zentrosymmetrische Oktaiterhalogenidionen  
 der Zusammensetzung I<sub>3,77</sub>Cl<sub>4,23</sub><sup>2-</sup>.



**[NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>4,24</sub>Br<sub>3,76</sub>**

a = 1109,2(1) pm  
 b = 1090,61(7) pm      β = 97,317(8)°  
 c = 3003,8(3) pm  
 V = 3604,1(6)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

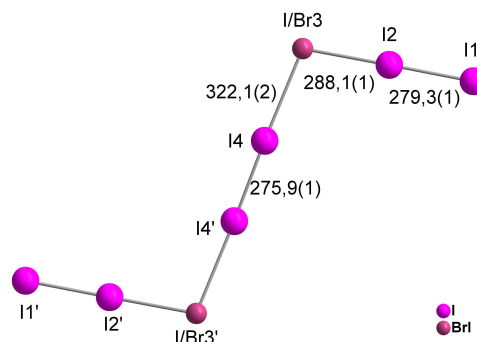
[NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen liegen neben  
 zentrosymmetrischen I<sub>4,24</sub>Br<sub>3,76</sub><sup>2-</sup>-Ionen vor.  
 Isotyp zu [NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>6,67</sub>Br<sub>1,33</sub>.



**[NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>6,67</sub>Br<sub>1,33</sub>**

a = 1124,5(2) pm  
 b = 1112,5(1) pm      β = 97,31(2)°  
 c = 3003,9(4) pm  
 V = 3727,1(8)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>  
 Z = 2  
 Monoklin  
 P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

[NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen liegen neben  
 zentrosymmetrischen I<sub>6,67</sub>Br<sub>1,33</sub><sup>2-</sup>-Ionen vor.  
 Isotyp zu [NH<sub>4</sub>(B15K5)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I<sub>4,24</sub>Br<sub>3,76</sub>.



## 10.1.6 Verwandte Verbindungen

**[H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(DB24K8)]<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>I<sub>6</sub>(I<sub>2</sub>)]**

a = 1003,2(2) pm

b = 1185,6(2) pm

c = 1502,8(3) pm

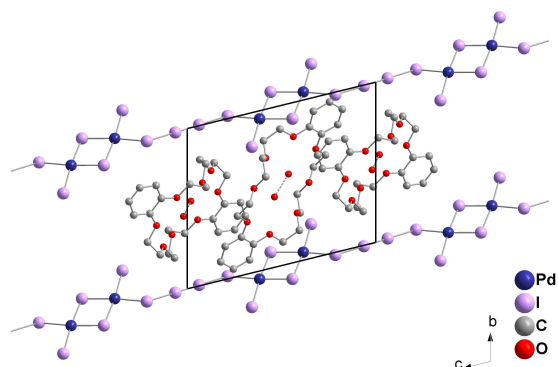
V = 1653,2(6)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

Z = 1

Triklin

P $\bar{1}$  (Nr. 2) $\alpha = 102,96(2)^\circ$  $\beta = 107,66(2)^\circ$  $\gamma = 90,84(2)^\circ$ 

In der Kristallstruktur sind zentrosymmetrische [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(DB24K8)]<sup>+</sup>-Kationen sowie ebenfalls zentrosymmetrische [Pd<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen, die über Iodmoleküle zu Ketten verbrückt sind, enthalten.

**DB24K8·I<sub>2</sub>**

a = 485,0(1) pm

b = 1203,7(3) pm

c = 1280,4(2) pm

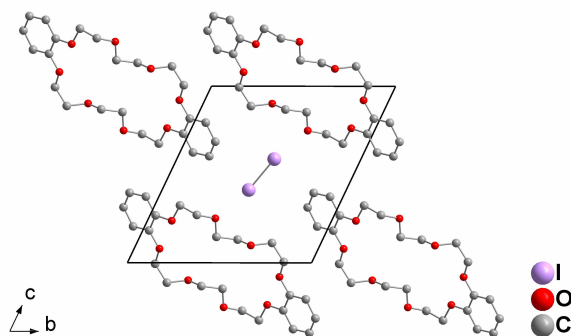
V = 671,1(2)·10<sup>6</sup>pm<sup>3</sup>

Z = 1

Triklin

P $\bar{1}$  (Nr. 2) $\alpha = 64,56(2)^\circ$  $\beta = 86,82(2)^\circ$  $\gamma = 83,89(2)^\circ$ 

Co-Kristall des Dibenzo-24-Krone-8-Moleküls mit Iodmolekülen.



---

**Literaturverzeichnis**

- [1] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2002**, *103*, 1649-1684 (und darin zitierte Literatur).
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, **2007**, *102. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin.
- [3] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 90-91.
- [4] P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 71-95.
- [5] I. Pantenburg, Über Polyiodide mit komplexen Kronenether-Kationen, **2001**, Dissertation Köln (und darin zitierte Literatur).
- [6] I. Pantenburg, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 271-280.
- [7] K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 104-114.
- [8] H. Vogt, D. Wulff-Molder, M. Meisel, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 1443-1448.
- [9] M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, L. Pala, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **2003**, 2226-2227.
- [10] A. Parlow, H. Hartl, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 45-52.
- [11] A. Parlow, H. Hartl, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1930-1933.
- [12] R. Minkwitz, M. Berkei, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 25-28.
- [13] M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, M. B. Hursthouse, S. L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, G. Verani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3921-3928.
- [14] G. B. Carpenter, S. M. Richards, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 360-364.
- [15] L. N. Swink, G. B. Carpenter, *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 429-433.
- [16] D. Worsch, K.-H. Weißbarth, A. Aigner, J. Franke, F. Vögtle, *Chem. unserer Zeit*, **1986**, 11-18.
- [17] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92(2)*, 386-391.
- [18] C. Walbaum, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1609-1617.
- [19] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 7017-7036.
- [20] A. J. Blake, R.O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 24-27.
- [21] A. J. Blake, F. A. Devillanova, R. O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parson, C. Radek, M. Schröder, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 195-205.
- [22] K.-F. Tebbe, M. Bittner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 218-224.

- [23] K. Kawabata, M. Nakano, H. Tamura, G. Matsubayashi, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2082-2088.
- [24] K. F. Tebbe, T. Gilles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1587-1593.
- [25] I. Pantenburg, F. Hohn, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 383-388.
- [26] C. D. Antoniadis, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, I. S. Butler, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 714-720.
- [27] T. L. Hendrixson, M. A. ter Horst, R. A. Jacobson, *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 2141-2144.
- [28] F. Demartin, P. Deplano, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Inorg. Chem.* **1993**, 3694-3699.
- [29] K.-F. Tebbe, R. Loukili, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 1175-1186.
- [30] S. A. E. Khalik, M. E. Essawi, I. Dombrowski, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 136-139.
- [31] M. W. Renner, K. M. Barkigia, Y. Zhang, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8528-8529.
- [32] K. F. Tebbe, T. Farida, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1685-1691.
- [33] K.-F. Tebbe, K. Nagel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1323-1328.
- [34] R. Poli, J. C. Gordon, R. K. Khanna, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3165-3167.
- [35] K.-F. Tebbe, T. Gilles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 138-148.
- [36] F. H. Herstein, M. Kapon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 677-678.
- [37] P. K. Hon, T. C. Mak, J. Trotter, *J. Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2916-2918.
- [38] E. L. Rimmer, R. D. Bailey, W. T. Pennington, T. W. Hanks, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 2557-2562.
- [39] E. E. Havinga, K. H. Boswijk, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 487-490.
- [40] R. P. Shibaeva, R. M. Lobkovskaya, E. B. Yagubskii, E. E. Kostyuchenko, *Kristallografiya (Russ.)(Crystallogr. Rep.)*, **1986**, *31*, 455.
- [41] K.-F. Tebbe, B. Freckmann, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 542-549.
- [42] R. Thomas, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 2153-2155.
- [43] X. Bu, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 1565-1566.
- [44] C. Link, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 616-618.
- [45] A. Gräfe-Kavoosian, S. Nafepour, K. Nagel, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 641-652.
- [46] T. Gröb, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* *53b*, 552-556.
- [47] K. F. Tebbe, M. El Essawi, S. A. El Khalik, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1429-1439.

- [48] K.-F. Tebbe, M. E. Essawi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1046-1050.
- [49] K.-F. Tebbe, A. Kavosian, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 438-442.
- [50] S. Menon, M. V. Rajasekharan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4983-4987.
- [51] C. Horn, M. Scudder, I. Dance, *Cryst. Eng. Comm.* **2000**, 9.
- [52] K.-F. Tebbe, T. Gilles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 138-148.
- [53] C. J. Horn, A. J. Blake, N. R. Champness, A. Garau, V. Lippolis, C. Wilson, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2003**, 312-313.
- [54] K.-F. Tebbe, T. Farida, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1440-1444.
- [55] C. Fiolka, R. Striebinger, T. Walter, C. Walbaum, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 855-861.
- [56] M. Calleja, K. Johnson, W. J. Belcher, J. W. Steed, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4978-4985.
- [57] K. Fichtel, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2508-2516.
- [58] K. Fichtel, S. Höxter, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2003-2009.
- [59] M. Mercer, M. R. Truter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2469-2473.
- [60] M. Hu, X. Wang, Y. Jiang, S. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 85-88.
- [61] C. Runschke, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1493-1495.
- [62] I. Pantenburg, I. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1637-1640.
- [63] STOE X-RED Vers. 1.07, Data Reduction for IPDS, **1996**, STOE & CIE Darmstadt.
- [64] X-Area Vers. 1.16, **2002**, STOE & CIE Darmstadt.
- [65] A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343-350.
- [66] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837-838.
- [67] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement, **1997**, Universität Göttingen.
- [68] STOE X-SHAPE Vers. 1.06f, **2000**, STOE & CIE Darmstadt.
- [69] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, **2005**, 4. überarbeitete Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart.
- [70] H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, **1990**, 4. überarbeitete Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig.
- [71] L. Smart, E. Moore, Einführung in die Festkörperchemie, **1997**, Vieweg Verlag, Braunschweig.
- [72] Diamond, Version 3.2, **2009**, Crystal Impact GbR, Bonn.

- [73] STOE WinXPow Vers. 2.22, **2007**, STOE & CIE, Darmstadt.
- [74] Origin 7.0, **2002**, OriginLab Corporation, Northhampton.
- [75] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021-1027 .
- [76] W. Dong, R. Yang, K. Yu, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1416-1418.
- [77] I. Pantenburg, I. Müller, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 654-658 (und darin zitierte Literatur).
- [78] Y.-Q. Wang, Z.-M. Wang, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 1503-1506.
- [79] J. M. Williams, T. J. Emge, M. A. Firestone, H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, L. Nunez, K. D. Carlson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *148*, 233-248.
- [80] M. C. Aragoni, M. Arca, F.A. Devillanova, M. B. Hursthouse, S. L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, H. R. Ogilvie, G. Verani, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1923-1934.
- [81] Y. Li, J. Yamauchi, N. Azuma, *J. Coord. Chem.* **1997**, *42*, 291-302.
- [82] P. C. Junk, J. W. Steed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 407-414.
- [83] K. Johnson, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1998**, 1479-1480.
- [84] I. Novak, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o440-o441.
- [85] I. Novak, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o1542-o1543.
- [86] M. I. Saleh, E. Kusriani, N. Ngah, B. M. Yamin, *Acta Crystallog.* **2006**, *E62*, o1654-o1656.
- [87] G. Crisci, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1023-1027.
- [88] C. Runschke, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 981-984.
- [89] P. Misra, R. Koner, M. Nayak, S. Mohanta, J. N. Low, G. Ferguson, C. Glidewell, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2007**, *63*, m440.
- [90] L. Natrajan, J. Pécaut, M. Mazzanti, C. LeBrun, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4756-4765.
- [91] J.-P. Zhao, B.-W. Hu, F.-C. Liu, X. Hu, Y.-F. Zeng, X.-H. Bu, *CrystEngComm*, **2007**, *9*, 902-906.
- [92] R. D. Rogers, A. N. Rollins, R. D. Etzenhouser, E. J. Voss, C. B. Bauer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3451-3462.
- [93] A. A. Trifonov, P. van de Weghe, J. Collin, A. Domingos, I. Santos, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 225-237.
- [94] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*(2), 386-391.
- [95] S. Nishihara, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2480-2482.



- [96] M. C. Aragoni, M. Arca, F.A. Devillanova, M. B. Hursthouse, S. L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, H. R. Ogilvie, G. Verani, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1923-1934.
- [97] X. Liu, G.-C. Guo, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, 63, m365.
- [98] P. C. Junk, J. W. Steed, *J. Coord. Chem.* **2007**, 60, 1017-1028.
- [99] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2002**, 896-897.
- [100] C. Wiczorrek, Strukturelle Kenntnisse neuer Polyiodide, **2000**, Dissertation Köln.
- [101] K. M. Fromm, E. D. Gueneau, J.-P. Rivera, G. Bernardinelli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 171-178.
- [102] P. Dapporto, P. Paoli, I. Matijasic, L. Tusek-Bozic, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 282, 76-81.
- [103] A. N. Chekhlov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, 33, 566-569.
- [104] X-Area 1.16, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (**2003**).
- [105] J. Evans, I. O'Neil, V. L. Kambhampati, S. Turin, A. Genge, A. J. Dent, A. J. Neisius, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2207-2212.
- [106] S. Chan, S.-M. Lee, Z. Lin, W.-T. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 510, 219-231.
- [107] F. Neve, A. Crispini, *CrystEngComm.* **2003**, 5, 265-268.
- [108] A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3084-3087.

## 12. Anhang

### 12.1 $[K(B15K5)_2]I_3$

Tabelle 12.1.1:  $[K(B15K5)_2]I_3$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I21	1	1	0	0,0699(2)
I11	0	0	1/2	0,0740(2)
I22	0,73298(4)	0,93780(4)	0,00745(2)	0,0837(2)
I12	0,09522(5)	0,23474(5)	0,50506(2)	0,0982(2)
K1	0,57597(9)	0,39995(9)	0,25357(5)	0,0545(2)
O204	0,8033(3)	0,4132(3)	0,3352(2)	0,0625(7)
O210	0,6061(3)	0,4399(3)	0,1026(2)	0,0661(8)
O104	0,4651(4)	0,4441(4)	0,3972(2)	0,0732(8)
O207	0,8538(3)	0,3116(3)	0,1939(2)	0,0675(8)
O201	0,6019(4)	0,6687(3)	0,2943(2)	0,0702(8)
O113	0,3527(3)	0,3224(4)	0,1956(2)	0,0710(8)
O213	0,5000(4)	0,6782(3)	0,1743(2)	0,0707(8)
O101	0,2700(4)	0,4886(4)	0,2919(2)	0,0764(9)
O110	0,6269(4)	0,1272(3)	0,2068(2)	0,0749(9)
O107	0,6413(4)	0,1709(4)	0,3528(2)	0,083(1)
C214	0,4104(5)	0,7749(4)	0,2176(2)	0,060(1)
C202	0,6670(5)	0,6450(5)	0,3614(2)	0,067(1)
C219	0,4656(5)	0,7676(4)	0,2846(2)	0,060(1)
C114	0,2419(5)	0,4446(5)	0,1764(2)	0,065(1)
C215	0,2749(5)	0,8723(5)	0,1997(3)	0,073(1)
C112	0,4047(6)	0,2163(6)	0,1466(3)	0,074(1)
C206	0,9611(5)	0,3375(5)	0,2323(3)	0,068(1)
C211	0,5840(6)	0,5738(5)	0,0692(3)	0,075(1)
C203	0,8160(5)	0,5387(5)	0,3529(3)	0,072(1)
C205	0,9361(5)	0,3140(5)	0,3093(3)	0,071(1)
C119	0,1946(5)	0,5366(5)	0,2305(3)	0,065(1)
C102	0,2284(5)	0,5683(6)	0,3517(3)	0,074(1)
C111	0,5085(6)	0,0933(5)	0,1856(3)	0,076(1)
C218	0,3839(6)	0,8574(5)	0,3341(3)	0,076(3)
C115	0,1755(6)	0,4795(6)	0,1119(3)	0,077(1)
C209	0,7394(5)	0,3337(5)	0,0834(3)	0,073(1)
C208	0,8672(5)	0,3398(6)	0,1194(3)	0,072(1)
C116	0,0616(7)	0,6062(7)	0,1006(3)	0,092(2)
C118	0,0819(5)	0,6609(6)	0,2182(3)	0,078(1)
C109	0,7197(7)	0,0275(6)	0,2557(4)	0,100(2)
C212	0,4569(6)	0,6781(5)	0,1037(2)	0,071(1)
C103	0,3137(6)	0,4779(7)	0,4115(3)	0,085(2)
C216	0,1944(6)	0,9609(6)	0,2496(4)	0,088(2)
C217	0,2469(6)	0,9538(5)	0,3151(4)	0,088(2)
C108	0,6599(9)	0,0377(6)	0,3291(4)	0,107(2)
C117	0,0158(7)	0,6955(7)	0,1535(4)	0,092(2)
C105	0,5596(7)	0,3328(7)	0,4414(3)	0,088(2)
C106	0,5734(7)	0,1918(7)	0,4201(3)	0,097(2)

Tabelle 12.1.2:  $[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I21	0,0845(3)	0,0557(2)	0,0623(3)	-0,0094(2)	-0,0046(2)	-0,0160(2)
I11	0,0781(3)	0,0926(3)	0,0593(3)	-0,0036(2)	-0,0021(2)	-0,0408(2)
I22	0,0894(2)	0,0862(3)	0,0766(2)	-0,0018(2)	-0,0135(2)	-0,0326(2)
I12	0,1302(3)	0,1042(3)	0,0830(3)	0,0046(2)	-0,0223(2)	-0,0693(3)
K1	0,0555(5)	0,0575(5)	0,0555(5)	-0,0042(4)	0,0027(4)	-0,0269(4)
O204	0,064(2)	0,061(2)	0,068(2)	-0,008(1)	-0,003(1)	-0,029(2)
O210	0,080(2)	0,063(2)	0,058(2)	-0,006(1)	0,009(2)	-0,029(2)
O104	0,073(2)	0,094(2)	0,060(2)	-0,005(2)	0,007(2)	-0,041(2)
O207	0,066(2)	0,078(2)	0,068(2)	-0,016(2)	0,008(2)	-0,036(2)
O201	0,075(2)	0,075(2)	0,053(2)	-0,010(2)	-0,004(2)	-0,017(2)
O113	0,072(2)	0,079(2)	0,065(2)	-0,019(2)	-0,005(2)	-0,027(2)
O213	0,078(2)	0,064(2)	0,058(2)	-0,012(2)	-0,009(2)	-0,009(2)
O101	0,074(2)	0,079(2)	0,069(2)	-0,020(2)	-0,006(2)	-0,017(2)
O110	0,075(2)	0,063(2)	0,092(2)	-0,011(2)	0,003(2)	-0,031(2)
O107	0,103(3)	0,071(2)	0,083(2)	0,008(2)	-0,011(2)	-0,043(2)
C214	0,069(3)	0,045(2)	0,067(3)	-0,004(2)	0,003(2)	-0,022(2)
C202	0,088(3)	0,065(3)	0,056(3)	-0,010(2)	-0,007(2)	-0,036(2)
C219	0,065(2)	0,048(2)	0,064(3)	-0,007(2)	0,006(2)	-0,020(2)
C114	0,059(2)	0,081(3)	0,064(3)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,037(2)
C215	0,069(3)	0,053(2)	0,094(4)	-0,002(2)	-0,003(3)	-0,019(2)
C112	0,081(3)	0,090(3)	0,063(3)	-0,020(3)	0,006(2)	-0,045(3)
C206	0,057(2)	0,066(3)	0,083(3)	-0,007(2)	0,001(2)	-0,027(2)
C211	0,102(4)	0,073(3)	0,052(3)	0,001(2)	0,004(2)	-0,038(3)
C203	0,080(3)	0,071(3)	0,075(3)	-0,005(2)	-0,017(2)	-0,038(2)
C205	0,061(3)	0,070(3)	0,079(3)	0,000(2)	-0,012(2)	-0,021(2)
C119	0,056(2)	0,072(3)	0,074(3)	0,000(2)	-0,002(2)	-0,032(2)
C102	0,066(3)	0,085(3)	0,076(3)	-0,024(3)	0,012(2)	-0,033(2)
C111	0,087(3)	0,066(3)	0,087(3)	-0,023(3)	0,012(3)	-0,043(3)
C218	0,094(4)	0,061(3)	0,073(3)	-0,012(2)	0,020(3)	-0,030(3)
C115	0,078(3)	0,109(4)	0,061(3)	0,001(3)	0,000(2)	-0,053(3)
C209	0,082(3)	0,074(3)	0,065(3)	-0,021(2)	0,018(2)	-0,031(3)
C208	0,072(3)	0,083(3)	0,067(3)	-0,023(2)	0,022(2)	-0,036(2)
C116	0,083(4)	0,114(5)	0,079(4)	0,035(4)	-0,017(3)	-0,043(4)
C118	0,065(3)	0,076(3)	0,092(4)	0,000(3)	0,006(3)	-0,029(2)
C109	0,090(4)	0,059(3)	0,144(6)	-0,017(4)	-0,018(4)	-0,015(3)
C212	0,090(3)	0,065(3)	0,056(3)	0,005(2)	-0,012(2)	-0,028(2)
C103	0,081(3)	0,122(5)	0,069(3)	-0,018(3)	0,018(3)	-0,055(3)
C216	0,070(3)	0,062(3)	0,120(5)	-0,009(3)	0,007(3)	-0,013(2)
C217	0,087(4)	0,062(3)	0,107(5)	-0,018(3)	0,035(3)	-0,019(3)
C108	0,139(6)	0,066(3)	0,120(6)	0,026(3)	-0,047(5)	-0,044(4)
C117	0,080(4)	0,086(4)	0,104(5)	0,023(4)	-0,009(3)	-0,028(3)
C105	0,093(4)	0,124(5)	0,054(3)	0,006(3)	-0,003(3)	-0,052(4)
C106	0,108(4)	0,111(5)	0,081(4)	0,032(3)	-0,012(3)	-0,056(4)

12.2 [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>Tabelle 12.2.1: [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
I1	0	1/2	0,37550(5)	0,0649(3)
Rb1	0	1/2	0,92685(6)	0,0427(3)
I2	0,02539(6)	0,41283(2)	0,37568(7)	0,1282(4)
O01	-0,1552(3)	0,5570(2)	0,8662(3)	0,0542(1)
O10	0,1554(3)	0,5570(2)	0,8887(4)	0,059(1)
O13	0,0009(3)	0,5678(2)	0,7904(3)	0,053(1)
C12	0,0929(5)	0,5703(3)	0,7547(5)	0,059(2)
O04	-0,1410(4)	0,5383(2)	1,0347(3)	0,065(2)
C11	0,1557(6)	0,5853(3)	0,8229(6)	0,069(2)
C14	-0,0713(5)	0,5533(2)	0,7409(5)	0,045(2)
C02	-0,2368(5)	0,5487(3)	0,9161(5)	0,069(3)
C05	-0,0992(8)	0,5545(3)	1,1064(6)	0,083(3)
C19	-0,1573(5)	0,5471(2)	0,7833(5)	0,047(2)
C03	-0,2153(7)	0,5622(3)	1,0020(6)	0,074(3)
O07	0,0494(4)	0,5662(2)	1,0421(4)	0,069(2)
C15	-0,0663(5)	0,5449(3)	0,6583(6)	0,064(2)
C09	0,1913(6)	0,5724(3)	0,9634(6)	0,075(3)
C16	-0,1447(7)	0,5310(3)	0,6151(6)	0,086(3)
C17	-0,2273(6)	0,5252(3)	0,6577(6)	0,084(3)
C08	0,1186(7)	0,5940(3)	1,0138(6)	0,079(3)
C06	-0,0254(7)	0,5848(4)	1,0874(6)	0,092(4)
C18	-0,2349(6)	0,5334(3)	0,7403(6)	0,068(2)

Tabelle 12.2.2: [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I1	0,0490(5)	0,0628(5)	0,0830(6)	0,000(1)	0,000(1)	-0,0074(3)
Rb1	0,0458(7)	0,0339(5)	0,0486(6)	0,000(1)	0,000(1)	-0,0035(5)
I2	0,1112(5)	0,0594(4)	0,214(1)	-0,0080(6)	-0,0628(7)	0,0050(4)
O01	0,048(3)	0,065(4)	0,050(3)	-0,001(3)	0,007(2)	-0,009(2)
O10	0,055(3)	0,055(3)	0,067(4)	0,012(3)	-0,015(3)	-0,009(2)
O13	0,035(2)	0,073(4)	0,050(3)	0,001(3)	-0,002(2)	-0,006(3)
C12	0,040(4)	0,067(6)	0,071(6)	0,016(5)	0,005(4)	-0,005(4)
O04	0,071(4)	0,072(4)	0,052(4)	-0,001(3)	0,006(3)	0,001(3)
C11	0,046(4)	0,076(7)	0,084(6)	0,017(6)	-0,003(4)	-0,019(4)
C14	0,044(4)	0,045(5)	0,047(5)	0,000(4)	-0,008(3)	0,007(3)
C02	0,048(5)	0,072(6)	0,086(8)	0,011(5)	0,018(5)	0,008(4)
C05	0,099(8)	0,095(8)	0,054(6)	-0,016(6)	0,017(5)	-0,007(6)
C19	0,043(4)	0,049(5)	0,047(5)	0,008(4)	-0,007(3)	-0,003(3)
C03	0,081(6)	0,078(7)	0,063(6)	-0,004(5)	0,028(5)	0,015(5)
O07	0,078(4)	0,062(4)	0,068(4)	-0,017(3)	0,006(3)	-0,018(3)
C15	0,049(4)	0,083(6)	0,059(5)	0,011(5)	-0,007(4)	0,010(4)
C09	0,062(6)	0,087(7)	0,074(7)	0,003(6)	-0,015(5)	-0,023(5)
C16	0,087(7)	0,127(9)	0,043(5)	0,000(6)	-0,027(5)	0,014(6)
C17	0,062(6)	0,117(8)	0,073(7)	-0,006(6)	-0,028(5)	-0,013(5)
C08	0,089(7)	0,064(6)	0,084(7)	-0,011(5)	-0,020(5)	-0,032(6)

C06	0,099(8)	0,11(1)	0,068(6)	-0,057(6)	0,007(5)	-0,007(7)
C18	0,046(5)	0,087(7)	0,072(6)	0,011(5)	-0,006(4)	-0,013(4)

### 12.3 [Cs(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>

Tabelle 12.3.1: [Cs(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I1	5/4	3/4	1,62522(4)	0,0717(3)
Cs1	5/4	3/4	2,07485(4)	0,0586(2)
I2	1,22500(6)	0,83377(2)	1,62347(6)	0,1121(3)
O01	1,4091(4)	0,6894(2)	2,1356(3)	0,067(1)
O10	1,0948(4)	0,6892(2)	2,1146(4)	0,076(1)
O13	1,2526(4)	0,6792(2)	2,2158(3)	0,065(1)
C12	1,1595(6)	0,6786(3)	2,2530(6)	0,077(3)
O04	1,3919(5)	0,7059(2)	1,9597(3)	0,081(2)
C11	1,0952(6)	0,6626(3)	2,1848(6)	0,080(2)
C14	1,3245(6)	0,6951(2)	2,2632(5)	0,060(2)
C02	1,4891(6)	0,6987(3)	2,0822(5)	0,080(3)
C05	1,3451(9)	0,6895(4)	1,8871(7)	0,109(4)
C19	1,4102(6)	0,7015(2)	2,2202(5)	0,059(2)
C03	1,4670(8)	0,6843(3)	1,9949(6)	0,090(3)
O07	1,1987(5)	0,6809(2)	1,9553(4)	0,095(2)
C15	1,3193(7)	0,7065(2)	2,3498(6)	0,078(2)
C18	1,4868(7)	0,7171(3)	2,2604(6)	0,081(2)
C09	1,0580(8)	0,6737(3)	2,0376(6)	0,099(3)
C16	1,3966(9)	0,7232(3)	2,3886(6)	0,097(3)
C17	1,4785(8)	0,7290(3)	2,3449(6)	0,102(3)
C08	1,1317(9)	0,6538(3)	1,9853(7)	0,106(4)
C06	1,2752(9)	0,6617(4)	1,9088(7)	0,121(4)

Tabelle 12.3.2: [Cs(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I1	0,0607(6)	0,0773(5)	0,0772(5)	0,000(2)	0,000(1)	-0,0072(3)
Cs1	0,0669(6)	0,0413(3)	0,0677(4)	0,000(2)	0,000(1)	-0,0019(3)
I2	0,1103(5)	0,0728(4)	0,1533(6)	-0,0045(4)	-0,0328(5)	0,0043(4)
O01	0,057(3)	0,072(3)	0,072(3)	0,002(3)	0,009(3)	-0,005(2)
O10	0,068(3)	0,075(3)	0,086(4)	0,014(3)	-0,004(3)	-0,014(3)
O13	0,055(3)	0,070(3)	0,069(3)	0,006(3)	0,010(3)	0,001(3)
C12	0,055(5)	0,091(6)	0,086(6)	0,021(5)	0,019(4)	-0,006(4)
O04	0,094(5)	0,087(4)	0,061(3)	-0,002(3)	0,010(3)	0,003(4)
C11	0,052(5)	0,087(6)	0,101(6)	0,023(5)	0,004(4)	-0,017(4)
C14	0,057(5)	0,060(4)	0,062(5)	0,010(4)	0,000(4)	0,009(4)
C02	0,063(6)	0,088(5)	0,090(8)	0,010(5)	0,015(5)	0,001(4)
C05	0,14(1)	0,124(9)	0,068(6)	-0,018(6)	0,012(6)	-0,020(8)
C19	0,066(5)	0,057(4)	0,055(4)	0,009(3)	-0,008(4)	0,001(4)
C03	0,093(7)	0,095(7)	0,084(6)	-0,001(5)	0,028(5)	0,019(6)
O07	0,099(5)	0,093(4)	0,094(5)	-0,027(4)	0,018(4)	-0,035(4)

C15	0,082(6)	0,087(5)	0,066(5)	0,010(4)	-0,002(5)	0,015(5)
C18	0,067(6)	0,092(6)	0,084(6)	0,014(5)	-0,011(5)	-0,008(5)
C09	0,083(8)	0,119(8)	0,096(7)	0,007(6)	-0,017(6)	-0,028(6)
C16	0,117(9)	0,109(7)	0,064(5)	-0,013(5)	-0,021(6)	0,018(7)
C17	0,091(8)	0,134(8)	0,081(7)	-0,010(6)	-0,029(6)	-0,005(6)
C08	0,111(9)	0,095(7)	0,111(8)	-0,019(6)	-0,007(7)	-0,048(7)
C06	0,16(1)	0,114(9)	0,093(7)	-0,056(7)	0,036(7)	-0,037(8)

12.4  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ Tabelle 12.4.1:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter  $[10^{-20} \text{ m}^2]$  mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I1	1/4	3/4	0,62475(5)	0,0653(2)
N1	1/4	3/4	0,0713(4)	0,037(1)
I2	0,22625(4)	0,83721(2)	0,62405(7)	0,1253(3)
O01	0,4047(3)	0,6926(1)	0,1346(3)	0,056(1)
O10	0,0951(3)	0,6938(3)	0,1154(4)	0,061(1)
O13	0,2489(3)	0,6826(2)	0,2123(3)	0,057(1)
C12	0,1573(4)	0,6800(2)	0,2502(5)	0,060(2)
O04	0,3891(3)	0,7114(1)	-0,0356(3)	0,061(1)
C11	0,0932(5)	0,6647(2)	0,1815(5)	0,072(2)
C14	0,3219(4)	0,6966(2)	0,2604(4)	0,047(2)
C02	0,4860(4)	0,7010(2)	0,0843(4)	0,062(2)
C05	0,3459(7)	0,6945(3)	-0,1071(5)	0,088(3)
C19	0,4081(4)	0,7022(2)	0,2177(5)	0,051(2)
C03	0,4626(5)	0,6867(2)	-0,0028(5)	0,068(2)
O07	0,1998(4)	0,6837(2)	-0,0415(3)	0,070(1)
C15	0,3174(5)	0,7055(2)	0,3448(5)	0,070(2)
C18	0,4859(5)	0,7161(3)	0,2596(6)	0,073(2)
C09	0,0593(6)	0,6787(3)	0,0384(5)	0,075(2)
C16	0,3964(6)	0,7192(3)	0,3858(6)	0,084(2)
C17	0,4788(6)	0,7247(3)	0,3445(5)	0,085(3)
C08	0,1294(6)	0,6563(2)	-0,0114(6)	0,082(3)
C06	0,2723(7)	0,6638(3)	-0,0874(6)	0,092(3)
H1	0,277(5)	0,766(2)	0,120(3)	0,10(3)
H2	0,204(3)	0,762(2)	0,029(3)	0,06(2)

Tabelle 12.4.2:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_3$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $[10^{-20} \text{ m}^2]$  mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I1	0,0524(3)	0,0609(3)	0,0826(4)	0,000(1)	0,000(1)	-0,0066(3)
N1	0,049(4)	0,036(4)	0,027(4)	0,000(1)	0,000(1)	0,003(3)
I2	0,1119(5)	0,0591(3)	0,2049(8)	-0,0045(6)	-0,0608(6)	0,0040(3)
O01	0,050(2)	0,071(3)	0,047(3)	0,000(3)	0,003(2)	-0,008(2)
O10	0,059(2)	0,058(3)	0,066(4)	0,010(3)	-0,010(3)	-0,012(2)
O13	0,041(2)	0,074(3)	0,056(3)	0,006(2)	-0,002(2)	-0,006(2)
C12	0,045(3)	0,073(5)	0,060(5)	0,020(4)	0,005(3)	-0,009(3)
O04	0,071(3)	0,060(3)	0,052(3)	-0,008(2)	0,013(3)	0,006(2)

C11	0,065(4)	0,066(5)	0,086(6)	0,026(4)	-0,008(4)	-0,019(4)
C14	0,046(3)	0,051(4)	0,043(4)	0,007(3)	-0,006(3)	0,001(3)
C02	0,042(3)	0,074(5)	0,069(5)	0,012(4)	0,011(3)	0,004(3)
C05	0,104(6)	0,113(7)	0,047(5)	-0,023(5)	0,011(5)	-0,011(5)
C19	0,054(4)	0,049(4)	0,050(4)	0,012(4)	-0,009(3)	0,002(3)
C03	0,075(5)	0,068(5)	0,063(5)	-0,007(4)	0,028(4)	0,015(4)
O07	0,081(3)	0,062(3)	0,068(4)	-0,022(3)	0,001(3)	-0,015(3)
C15	0,062(4)	0,080(5)	0,067(6)	0,013(4)	-0,004(4)	0,008(4)
C18	0,049(4)	0,087(6)	0,083(6)	0,019(5)	-0,016(4)	-0,010(4)
C09	0,076(5)	0,084(6)	0,064(5)	-0,004(5)	-0,016(4)	-0,027(4)
C16	0,085(5)	0,116(7)	0,051(5)	-0,007(5)	-0,024(5)	0,003(5)
C17	0,069(5)	0,118(7)	0,068(6)	0,002(5)	-0,023(4)	-0,014(4)
C08	0,095(6)	0,063(5)	0,087(6)	-0,014(5)	-0,016(5)	-0,035(5)
C06	0,109(6)	0,094(7)	0,071(5)	-0,044(5)	0,000(5)	-0,001(5)

### 12.5 [K(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub>

Tabelle 12.5.1: [K(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
II	0,07484(5)	0,20645(4)	1,30076(4)	0,0768(2)
K1	0,3686(1)	0,2367(1)	0,7437(1)	0,0549(3)
Cl3	-0,0381(2)	0,0569(2)	1,3018(2)	0,1075(8)
Cl2	0,1873(2)	0,3610(2)	1,2889(2)	0,0944(6)
O110	0,1687(4)	0,3493(3)	0,9182(3)	0,064(1)
O113	0,4155(4)	0,2866(3)	0,9423(4)	0,066(1)
O101	0,5489(4)	0,1090(3)	0,8706(3)	0,067(1)
O213	0,2779(4)	0,4570(3)	0,6528(4)	0,068(1)
O104	0,4312(5)	0,0049(3)	0,7793(4)	0,073(1)
O204	0,6221(4)	0,1857(3)	0,5950(3)	0,073(1)
O210	0,1502(4)	0,2992(3)	0,6580(4)	0,073(1)
O207	0,3943(5)	0,1564(3)	0,5516(4)	0,078(1)
O201	0,5223(4)	0,4002(3)	0,6181(4)	0,071(1)
O107	0,1753(4)	0,1327(3)	0,8843(3)	0,072(1)
C119	0,6225(6)	0,1802(5)	0,8689(5)	0,061(2)
C114	0,5481(6)	0,2768(5)	0,9094(5)	0,058(2)
C214	0,3262(6)	0,5193(4)	0,6965(5)	0,059(2)
C219	0,4626(6)	0,4886(5)	0,6763(5)	0,062(2)
C112	0,3309(6)	0,3870(5)	0,9779(5)	0,063(2)
C212	0,1394(7)	0,4817(5)	0,6698(6)	0,072(2)
C111	0,1928(6)	0,3713(5)	1,0112(5)	0,067(2)
C108	0,0837(7)	0,1850(6)	0,9750(6)	0,078(2)
C215	0,2539(7)	0,6054(5)	0,7563(5)	0,071(2)
C208	0,2933(9)	0,1985(6)	0,5044(7)	0,095(3)
C202	0,6578(7)	0,3564(5)	0,5997(6)	0,079(2)
C103	0,5136(8)	-0,0528(5)	0,8407(6)	0,083(2)
C115	0,6105(7)	0,3547(5)	0,9123(6)	0,073(2)
C105	0,3101(8)	-0,0275(5)	0,8063(6)	0,089(2)
C106	0,2070(8)	0,0198(6)	0,9059(7)	0,096(3)
C102	0,6165(7)	0,0081(5)	0,8261(6)	0,079(2)

C118	0,7569(7)	0,1612(6)	0,8321(6)	0,076(2)
C218	0,5236(7)	0,5468(5)	0,7126(6)	0,073(2)
C216	0,3166(8)	0,6614(5)	0,7954(6)	0,079(2)
C211	0,1150(7)	0,4051(5)	0,6101(6)	0,077(2)
C109	0,0579(7)	0,3043(6)	0,9449(6)	0,079(2)
C116	0,7463(8)	0,3372(7)	0,8734(7)	0,098(2)
C205	0,6224(8)	0,1070(6)	0,5301(6)	0,089(2)
C217	0,4498(9)	0,6341(5)	0,7731(6)	0,085(2)
C203	0,6961(7)	0,2633(6)	0,5337(6)	0,089(2)
C209	0,1637(9)	0,2181(6)	0,5909(8)	0,092(2)
C206	0,5219(9)	0,1445(6)	0,4733(6)	0,095(2)
C117	0,8189(8)	0,2398(7)	0,8333(7)	0,100(3)

Tabelle 12.5.2:  $[\text{K}(\text{B15K5})_2]\text{ICl}_2$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
II	0,0649(3)	0,0823(3)	0,0689(3)	-0,0097(2)	-0,0136(2)	-0,0014(2)
K1	0,0629(8)	0,0532(7)	0,0465(7)	-0,0031(6)	-0,0139(7)	-0,0154(6)
Cl3	0,068(1)	0,086(1)	0,151(2)	-0,060(1)	0,022(1)	-0,035(1)
Cl2	0,092(2)	0,118(2)	0,086(1)	-0,005(1)	-0,041(1)	-0,029(1)
O110	0,061(3)	0,076(3)	0,058(3)	-0,012(2)	-0,016(2)	-0,023(2)
O113	0,061(3)	0,054(2)	0,085(3)	-0,025(2)	-0,019(2)	-0,010(2)
O101	0,075(3)	0,047(2)	0,076(3)	-0,017(2)	-0,022(2)	-0,004(2)
O213	0,070(3)	0,057(2)	0,081(3)	-0,014(2)	-0,030(2)	-0,006(2)
O104	0,091(3)	0,061(3)	0,067(3)	-0,004(2)	-0,025(3)	-0,022(2)
O204	0,079(3)	0,060(3)	0,065(3)	-0,007(2)	-0,003(2)	-0,015(2)
O210	0,088(3)	0,065(3)	0,075(3)	-0,006(2)	-0,039(3)	-0,015(2)
O207	0,103(4)	0,076(3)	0,055(3)	-0,009(2)	-0,030(3)	-0,014(3)
O201	0,063(3)	0,060(3)	0,086(3)	-0,016(2)	-0,018(2)	-0,009(2)
O107	0,086(3)	0,069(3)	0,060(3)	-0,007(2)	-0,010(2)	-0,032(2)
C119	0,067(4)	0,059(4)	0,063(4)	0,000(3)	-0,030(3)	-0,016(3)
C114	0,053(4)	0,060(4)	0,062(4)	-0,010(3)	-0,021(3)	-0,010(3)
C214	0,077(5)	0,042(3)	0,060(4)	0,000(3)	-0,029(3)	-0,012(3)
C219	0,064(4)	0,055(4)	0,062(4)	0,000(3)	-0,016(3)	-0,014(3)
C112	0,067(4)	0,061(4)	0,062(4)	-0,022(3)	-0,018(3)	-0,012(3)
C212	0,072(5)	0,061(4)	0,085(5)	-0,010(3)	-0,036(4)	0,000(3)
C111	0,070(4)	0,077(4)	0,053(4)	-0,023(3)	-0,012(3)	-0,018(3)
C108	0,077(5)	0,091(5)	0,063(4)	-0,011(4)	-0,003(4)	-0,041(4)
C215	0,081(5)	0,055(4)	0,074(5)	-0,008(3)	-0,023(4)	-0,011(3)
C208	0,144(8)	0,077(5)	0,086(6)	-0,022(4)	-0,076(6)	0,003(5)
C202	0,069(5)	0,079(5)	0,072(5)	-0,003(4)	-0,001(4)	-0,024(4)
C103	0,119(6)	0,043(3)	0,086(5)	-0,003(3)	-0,041(5)	-0,005(4)
C115	0,068(5)	0,072(4)	0,090(5)	-0,025(4)	-0,031(4)	-0,015(4)
C105	0,120(7)	0,063(4)	0,089(6)	-0,015(4)	-0,025(5)	-0,037(4)
C106	0,109(6)	0,074(5)	0,098(6)	-0,002(4)	-0,002(5)	-0,056(5)
C102	0,095(5)	0,057(4)	0,081(5)	-0,014(3)	-0,038(4)	0,004(4)
C118	0,064(5)	0,078(5)	0,088(5)	-0,011(4)	-0,036(4)	-0,001(4)
C218	0,078(5)	0,064(4)	0,085(5)	0,009(4)	-0,031(4)	-0,033(4)
C216	0,103(6)	0,049(4)	0,081(5)	-0,015(3)	-0,019(5)	-0,018(4)
C211	0,088(5)	0,064(4)	0,093(5)	-0,004(4)	-0,051(4)	-0,010(4)



C109	0,062(4)	0,093(5)	0,087(5)	-0,023(4)	-0,017(4)	-0,026(4)
C116	0,081(6)	0,106(6)	0,128(7)	-0,029(5)	-0,046(5)	-0,029(5)
C205	0,094(6)	0,071(5)	0,078(5)	-0,019(4)	-0,001(5)	-0,008(4)
C217	0,109(7)	0,056(4)	0,101(6)	-0,007(4)	-0,038(5)	-0,034(4)
C203	0,074(5)	0,078(5)	0,088(5)	-0,020(4)	0,013(4)	-0,016(4)
C209	0,112(7)	0,068(5)	0,125(7)	-0,017(5)	-0,069(6)	-0,018(4)
C206	0,137(8)	0,079(5)	0,060(5)	-0,013(4)	-0,021(5)	-0,024(5)
C117	0,069(5)	0,122(7)	0,123(7)	-0,017(6)	-0,047(5)	-0,019(5)

## 12.6 [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub>

Tabelle 12.6.1: [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
II	0,0745(2)	0,2095(2)	1,2967(2)	0,0602(7)
Rb1	0,3719(2)	0,2357(2)	0,7423(2)	0,0354(6)
Cl3	-0,0400(7)	0,0601(6)	1,2959(7)	0,101(3)
Cl2	0,1844(7)	0,3640(6)	1,2880(6)	0,079(2)
O110	0,170(1)	0,349(1)	0,923(1)	0,050(4)
O113	0,416(1)	0,285(1)	0,951(1)	0,044(4)
O101	0,554(1)	0,104(1)	0,872(1)	0,049(4)
O213	0,280(1)	0,458(1)	0,644(1)	0,052(4)
O104	0,427(2)	-0,003(1)	0,786(1)	0,061(5)
O204	0,630(1)	0,185(1)	0,585(1)	0,060(5)
O210	0,152(1)	0,296(1)	0,649(1)	0,059(4)
O207	0,401(2)	0,157(1)	0,540(1)	0,072(5)
O201	0,525(2)	0,405(1)	0,610(1)	0,058(5)
O107	0,171(1)	0,126(1)	0,890(1)	0,059(5)
C119	0,622(2)	0,183(2)	0,870(2)	0,050(6)
C114	0,553(2)	0,281(2)	0,909(2)	0,045(6)
C214	0,329(3)	0,518(1)	0,691(2)	0,059(8)
C219	0,470(2)	0,488(2)	0,670(2)	0,045(6)
C112	0,332(2)	0,386(1)	0,980(2)	0,039(6)
C212	0,137(2)	0,476(2)	0,669(2)	0,073(9)
C111	0,195(2)	0,373(2)	1,017(2)	0,073(9)
C108	0,085(2)	0,185(2)	0,974(2)	0,059(7)
C215	0,258(2)	0,601(2)	0,758(2)	0,050(6)
C208	0,298(3)	0,199(2)	0,494(2)	0,080(8)
C202	0,659(2)	0,359(2)	0,593(2)	0,069(8)
C103	0,522(3)	-0,056(2)	0,838(2)	0,065(8)
C115	0,613(3)	0,357(2)	0,911(2)	0,066(8)
C105	0,304(3)	-0,036(2)	0,815(2)	0,08(1)
C106	0,210(2)	0,016(2)	0,906(2)	0,09(1)
C102	0,624(2)	0,005(2)	0,825(2)	0,058(8)
C118	0,754(3)	0,163(2)	0,825(2)	0,057(7)
C218	0,532(2)	0,546(2)	0,710(2)	0,052(6)
C216	0,317(3)	0,657(2)	0,795(2)	0,065(8)
C211	0,118(3)	0,400(2)	0,602(2)	0,09(1)
C109	0,055(2)	0,301(2)	0,952(2)	0,071(9)
C116	0,752(3)	0,334(2)	0,868(2)	0,10(1)

C205	0,630(3)	0,103(2)	0,521(2)	0,081(9)
C217	0,453(3)	0,630(2)	0,773(2)	0,067(8)
C203	0,701(2)	0,264(2)	0,530(2)	0,072(9)
C209	0,166(3)	0,215(2)	0,580(2)	0,068(8)
C206	0,525(3)	0,142(2)	0,465(2)	0,10(1)
C117	0,822(2)	0,246(2)	0,822(2)	0,070(8)

Tabelle 12.6.2: [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]ICl<sub>2</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
II	0,039(1)	0,073(1)	0,057(1)	-0,009(1)	-0,008(1)	0,001(1)
Rb1	0,041(1)	0,039(1)	0,029(1)	-0,002(1)	-0,012(1)	-0,012(1)
Cl3	0,063(5)	0,076(5)	0,144(8)	-0,053(6)	0,017(5)	-0,024(4)
Cl2	0,076(5)	0,103(5)	0,071(5)	-0,006(5)	-0,038(4)	-0,025(4)
O110	0,037(9)	0,06(1)	0,04(1)	-0,017(9)	0,005(7)	-0,013(8)
O113	0,037(8)	0,046(9)	0,06(1)	-0,017(8)	-0,023(7)	-0,005(7)
O101	0,045(9)	0,042(9)	0,05(1)	0,002(8)	-0,003(7)	-0,002(7)
O213	0,06(1)	0,038(8)	0,07(1)	-0,020(8)	-0,027(8)	-0,005(8)
O104	0,08(1)	0,026(8)	0,07(1)	-0,006(9)	-0,01(1)	-0,025(9)
O204	0,05(1)	0,044(9)	0,06(1)	-0,01(1)	0,007(9)	-0,013(8)
O210	0,06(1)	0,06(1)	0,08(1)	0,01(1)	-0,043(9)	-0,023(9)
O207	0,12(1)	0,07(1)	0,04(1)	-0,018(9)	-0,05(1)	-0,01(1)
O201	0,06(1)	0,043(9)	0,07(1)	0,009(9)	-0,006(9)	-0,015(8)
O107	0,05(1)	0,09(1)	0,05(1)	-0,03(1)	0,001(8)	-0,041(9)
C119	0,07(2)	0,08(2)	0,02(1)	0,02(1)	-0,03(1)	-0,03(1)
C114	0,06(2)	0,03(1)	0,02(1)	-0,02(1)	-0,02(1)	0,03(1)
C214	0,11(2)	0,01(1)	0,05(2)	0,00(1)	-0,03(2)	-0,01(1)
C219	0,02(1)	0,03(1)	0,08(2)	0,00(1)	-0,02(1)	0,02(1)
C112	0,05(1)	0,02(1)	0,04(1)	0,00(1)	-0,02(1)	0,00(1)
C212	0,05(2)	0,07(2)	0,07(2)	-0,00(2)	-0,02(1)	0,04(1)
C111	0,08(2)	0,10(2)	0,04(2)	-0,06(2)	0,00(1)	-0,02(2)
C108	0,06(2)	0,09(2)	0,03(2)	0,03(2)	-0,01(1)	-0,04(2)
C215	0,05(1)	0,04(1)	0,07(2)	0,00(1)	-0,03(1)	-0,01(1)
C208	0,14(2)	0,08(2)	0,05(2)	-0,01(1)	-0,08(1)	-0,01(2)
C202	0,05(2)	0,05(1)	0,08(2)	0,01(2)	0,02(1)	-0,03(1)
C103	0,10(2)	0,03(1)	0,05(2)	-0,00(1)	-0,02(2)	0,03(2)
C115	0,10(2)	0,06(2)	0,08(2)	-0,02(2)	-0,06(2)	-0,03(2)
C105	0,06(2)	0,08(2)	0,08(2)	-0,01(2)	-0,01(2)	-0,01(2)
C106	0,08(2)	0,04(2)	0,13(3)	-0,01(2)	-0,03(2)	-0,02(2)
C102	0,05(2)	0,03(1)	0,09(2)	-0,02(1)	-0,02(1)	0,03(1)
C118	0,07(2)	0,08(2)	0,05(1)	0,02(1)	-0,06(1)	-0,02(1)
C218	0,05(2)	0,05(1)	0,07(2)	0,01(1)	-0,05(1)	-0,03(1)
C216	0,10(2)	0,03(1)	0,07(2)	-0,01(1)	-0,03(2)	0,01(2)
C211	0,09(2)	0,06(2)	0,07(2)	0,002(2)	-0,03(2)	0,04(2)
C109	0,01(1)	0,09(2)	0,09(2)	-0,01(2)	0,01(1)	-0,01(1)
C116	0,06(2)	0,12(3)	0,13(3)	-0,04(2)	-0,04(2)	-0,04(2)
C205	0,08(2)	0,06(2)	0,08(2)	-0,01(2)	0,01(2)	-0,01(2)
C217	0,11(2)	0,04(1)	0,09(2)	-0,02(1)	-0,08(2)	-0,01(2)
C203	0,04(2)	0,10(2)	0,05(2)	0,01(2)	0,01(1)	-0,00(2)
C209	0,10(2)	0,07(2)	0,08(2)	-0,01(2)	-0,07(2)	-0,05(2)

C206	0,16(3)	0,06(2)	0,03(2)	-0,02(2)	0,02(2)	-0,02(2)
C117	0,05(2)	0,11(2)	0,07(2)	-0,01(2)	-0,02(1)	-0,04(2)

12.7 [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>1,43</sub>Cl<sub>1,57</sub>Tabelle 12.7.1: [Rb(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>1,43</sub>Cl<sub>1,57</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
II	0,0796(1)	0,21097(8)	1,29814(7)	0,0836(4)
Rb1	0,3696(1)	0,23741(9)	0,74333(8)	0,0591(4)
Cl1	-0,0369(3)	0,0552(2)	1,3010(3)	0,080(1)
Cl2	0,1912(4)	0,3692(4)	1,2834(3)	0,093(1)
O110	0,1650(8)	0,3482(7)	0,9215(6)	0,068(2)
O113	0,4115(9)	0,2835(6)	0,9502(7)	0,068(2)
O101	0,5459(9)	0,1064(6)	0,8759(7)	0,074(2)
O213	0,2791(9)	0,4589(7)	0,6433(7)	0,074(2)
O104	0,430(1)	0,0001(7)	0,7841(7)	0,080(3)
O204	0,624(1)	0,1864(7)	0,5896(7)	0,084(3)
O210	0,153(1)	0,2990(7)	0,6479(8)	0,085(3)
O207	0,397(1)	0,1555(7)	0,5449(7)	0,089(3)
O201	0,5238(9)	0,4027(7)	0,6081(7)	0,073(2)
O107	0,1706(9)	0,1304(7)	0,8891(7)	0,080(3)
C119	0,617(1)	0,179(1)	0,873(1)	0,067(3)
C114	0,542(1)	0,276(1)	0,9130(9)	0,062(3)
C214	0,328(1)	0,5186(9)	0,690(1)	0,064(3)
C219	0,463(1)	0,491(1)	0,669(1)	0,069(3)
C112	0,331(1)	0,386(1)	0,978(1)	0,070(3)
C212	0,141(1)	0,481(1)	0,664(1)	0,077(4)
C111	0,190(1)	0,372(1)	1,011(1)	0,078(4)
C108	0,082(2)	0,183(1)	0,978(1)	0,092(4)
C215	0,254(1)	0,6021(9)	0,752(1)	0,072(3)
C208	0,295(2)	0,201(1)	0,497(2)	0,112(6)
C202	0,658(2)	0,358(1)	0,595(1)	0,084(4)
C103	0,515(2)	-0,056(1)	0,844(1)	0,086(4)
C115	0,604(2)	0,358(1)	0,911(1)	0,088(4)
C105	0,307(2)	-0,034(1)	0,813(1)	0,100(5)
C106	0,209(2)	0,017(1)	0,911(1)	0,120(7)
C102	0,614(2)	0,004(1)	0,827(1)	0,088(4)
C118	0,750(2)	0,163(1)	0,833(1)	0,084(4)
C218	0,520(2)	0,547(1)	0,711(1)	0,081(4)
C216	0,317(2)	0,659(1)	0,793(1)	0,082(4)
C211	0,115(2)	0,408(1)	0,604(1)	0,089(4)
C109	0,057(2)	0,305(1)	0,947(1)	0,091(4)
C116	0,736(2)	0,339(2)	0,873(2)	0,119(7)
C205	0,622(2)	0,109(1)	0,526(1)	0,106(6)
C217	0,447(2)	0,631(1)	0,773(1)	0,085(4)
C203	0,696(2)	0,263(1)	0,533(1)	0,100(5)
C209	0,172(2)	0,220(1)	0,578(2)	0,107(6)
C206	0,521(2)	0,145(1)	0,467(1)	0,109(6)
C117	0,813(2)	0,242(2)	0,831(2)	0,107(5)

Tabelle 12.7.2: [Rb(B15K5)<sub>2</sub>I]<sub>1,43</sub>Cl<sub>1,57</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
II	0,0739(7)	0,0902(7)	0,0722(6)	-0,0075(5)	-0,0149(5)	-0,0038(5)
Rb1	0,0731(8)	0,0558(7)	0,0449(6)	0,0013(5)	-0,0150(6)	-0,0165(6)
Cl1	0,042(2)	0,060(2)	0,120(3)	-0,052(2)	0,028(2)	-0,025(2)
Cl2	0,090(3)	0,123(3)	0,079(2)	-0,002(2)	-0,038(2)	-0,032(2)
O110	0,071(6)	0,073(5)	0,062(5)	-0,004(4)	-0,018(4)	-0,026(5)
O113	0,071(6)	0,057(5)	0,074(5)	-0,017(4)	-0,017(5)	-0,009(4)
O101	0,088(7)	0,059(5)	0,073(5)	-0,009(4)	-0,032(5)	-0,006(5)
O213	0,081(7)	0,063(5)	0,080(6)	-0,006(4)	-0,033(5)	-0,007(5)
O104	0,105(7)	0,063(5)	0,069(5)	-0,006(4)	-0,023(5)	-0,020(5)
O204	0,101(7)	0,061(5)	0,069(5)	-0,003(4)	0,001(5)	-0,019(5)
O210	0,111(8)	0,068(6)	0,098(7)	0,006(5)	-0,060(6)	-0,028(5)
O207	0,132(9)	0,075(6)	0,063(6)	-0,003(5)	-0,039(7)	-0,017(6)
O201	0,078(7)	0,055(5)	0,079(6)	-0,003(4)	-0,015(5)	-0,014(5)
O107	0,098(7)	0,068(6)	0,068(5)	-0,008(4)	-0,006(5)	-0,035(5)
C119	0,083(10)	0,058(8)	0,068(8)	-0,009(6)	-0,039(7)	-0,006(7)
C114	0,072(9)	0,057(7)	0,061(7)	-0,005(6)	-0,023(7)	-0,018(7)
C214	0,089(10)	0,045(6)	0,064(7)	0,001(6)	-0,037(7)	-0,010(7)
C219	0,066(9)	0,070(8)	0,068(8)	0,005(7)	-0,017(7)	-0,018(7)
C112	0,071(9)	0,065(8)	0,074(8)	-0,018(6)	-0,015(7)	-0,017(7)
C212	0,09(1)	0,062(8)	0,090(9)	-0,001(7)	-0,042(8)	-0,019(7)
C111	0,09(1)	0,083(9)	0,057(7)	-0,011(7)	-0,011(7)	-0,025(8)
C108	0,09(1)	0,07(1)	0,08(1)	-0,017(8)	-0,001(9)	-0,029(9)
C215	0,080(9)	0,046(7)	0,088(9)	-0,008(6)	-0,019(8)	-0,015(7)
C208	0,19(2)	0,08(1)	0,09(1)	-0,012(9)	-0,09(2)	-0,01(1)
C202	0,09(1)	0,072(9)	0,080(9)	0,000(7)	-0,004(8)	-0,033(9)
C103	0,13(1)	0,042(7)	0,10(1)	0,004(7)	-0,05(1)	-0,024(8)
C115	0,08(1)	0,09(1)	0,10(1)	-0,028(9)	-0,032(9)	-0,005(9)
C105	0,12(1)	0,08(1)	0,11(1)	-0,019(9)	-0,02(1)	-0,04(1)
C106	0,15(2)	0,11(1)	0,10(1)	0,00(1)	-0,00(1)	-0,09(1)
C102	0,11(1)	0,050(7)	0,10(1)	-0,023(7)	-0,05(1)	0,010(8)
C118	0,07(1)	0,072(9)	0,10(1)	-0,008(8)	-0,034(9)	0,006(8)
C218	0,08(1)	0,08(1)	0,079(9)	0,024(8)	-0,028(8)	-0,035(9)
C216	0,10(1)	0,048(7)	0,09(1)	-0,014(7)	-0,015(9)	-0,003(8)
C211	0,09(1)	0,072(9)	0,11(1)	0,001(8)	-0,05(1)	0,000(8)
C109	0,08(1)	0,12(1)	0,08(1)	-0,020(9)	-0,024(8)	-0,03(1)
C116	0,14(2)	0,14(2)	0,13(2)	0,00(1)	-0,08(1)	-0,07(2)
C205	0,12(2)	0,053(8)	0,10(1)	-0,029(8)	0,01(1)	0,000(9)
C217	0,11(1)	0,061(9)	0,09(1)	-0,003(8)	-0,04(1)	-0,030(9)
C203	0,08(1)	0,09(1)	0,10(1)	-0,018(9)	0,011(9)	-0,005(9)
C209	0,15(2)	0,07(1)	0,13(2)	-0,02(1)	-0,07(1)	-0,02(1)
C206	0,15(2)	0,08(1)	0,07(1)	-0,016(8)	-0,01(1)	-0,01(1)
C117	0,08(1)	0,11(1)	0,15(2)	-0,02(1)	-0,04(1)	-0,02(1)

12.8  $[H_3O(B15K5)_2]I_5$ Tabelle 12.8.1:  $[H_3O(B15K5)_2]I_5$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I2	-0,27964(4)	0,31796(3)	0,28498(4)	0,0813(2)
I5	-0,06909(5)	0,48679(3)	0,05255(4)	0,0978(2)
I4	-0,42081(5)	0,49013(3)	0,05252(4)	0,1016(2)
I3	-0,23453(5)	0,45984(4)	0,18268(5)	0,1185(3)
I1	-0,32457(6)	0,18488(4)	0,37708(5)	0,1355(3)
O104	0,1006(4)	0,5120(3)	0,2841(3)	0,081(2)
O1	0,2210(3)	0,4126(2)	0,3654(3)	0,065(1)
O207	0,4095(4)	0,3897(4)	0,3391(5)	0,106(2)
O210	0,2851(5)	0,4406(3)	0,2082(4)	0,091(2)
O213	0,1802(4)	0,3044(3)	0,2004(3)	0,080(2)
O201	0,1991(5)	0,2132(3)	0,3290(4)	0,088(2)
O101	0,0397(4)	0,4372(3)	0,4236(3)	0,072(2)
O107	0,2593(6)	0,5785(4)	0,3719(5)	0,112(2)
O113	0,1597(4)	0,4191(3)	0,5460(3)	0,080(2)
O204	0,3293(5)	0,2829(4)	0,4520(4)	0,107(2)
O110	0,3246(4)	0,4762(4)	0,5029(5)	0,103(2)
C108	0,301(1)	0,6082(7)	0,447(1)	0,162(6)
C214	0,1031(7)	0,2659(5)	0,2190(6)	0,069(2)
C102	-0,0195(6)	0,4465(5)	0,3487(5)	0,082(3)
C106	0,1864(9)	0,6255(5)	0,3366(7)	0,118(4)
C103	0,0097(6)	0,5211(5)	0,3104(5)	0,088(3)
C212	0,1705(6)	0,3627(5)	0,1366(5)	0,080(2)
C219	0,1149(8)	0,2156(5)	0,2877(6)	0,075(3)
C105	0,1405(7)	0,5842(5)	0,2600(6)	0,111(4)
C116	0,023(1)	0,2429(7)	0,5737(9)	0,122(5)
C211	0,2612(7)	0,3979(5)	0,1315(5)	0,091(3)
C112	0,2403(7)	0,4062(5)	0,6004(6)	0,093(3)
C119	0,0291(7)	0,3716(5)	0,4710(6)	0,070(2)
C202	0,2099(7)	0,1925(5)	0,4162(6)	0,094(3)
C114	0,0946(7)	0,3610(5)	0,5371(6)	0,069(2)
C115	0,0912(7)	0,2972(6)	0,5897(6)	0,091(3)
C117	-0,0419(9)	0,2515(7)	0,5089(9)	0,112(4)
C215	0,0197(9)	0,2709(5)	0,1744(6)	0,088(3)
C118	-0,0396(7)	0,3171(6)	0,4565(6)	0,087(3)
C218	0,0431(9)	0,1748(6)	0,3132(6)	0,094(3)
C111	0,3003(7)	0,4742(6)	0,5873(7)	0,113(3)
C203	0,3080(8)	0,2037(5)	0,4472(6)	0,106(3)
C217	-0,039(1)	0,1793(6)	0,2690(9)	0,120(4)
C216	-0,0535(7)	0,2275(7)	0,1991(8)	0,106(3)
C205	0,4226(8)	0,3010(6)	0,4491(8)	0,128(4)
C209	0,3757(8)	0,4683(6)	0,2185(7)	0,122(4)
C208	0,4369(8)	0,4126(7)	0,2556(8)	0,129(4)
C206	0,4517(7)	0,3209(7)	0,3677(7)	0,126(4)
C109	0,3672(8)	0,5462(9)	0,4798(8)	0,148(5)

Tabelle 12.8.2:  $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I2	0,0816(5)	0,0830(4)	0,0792(4)	-0,0158(3)	0,0056(3)	0,0002(3)
I5	0,1202(6)	0,0776(4)	0,0925(5)	-0,0039(3)	-0,0100(4)	0,0154(4)
I4	0,1232(6)	0,0842(4)	0,1047(5)	-0,0067(4)	0,0525(4)	-0,0057(4)
I3	0,1126(6)	0,1352(6)	0,1080(6)	0,0242(4)	0,0115(5)	-0,0223(5)
I1	0,1909(9)	0,0867(4)	0,1321(7)	0,0151(4)	0,0331(6)	0,0081(5)
O104	0,102(5)	0,077(4)	0,066(4)	0,017(3)	0,026(3)	0,018(3)
O1	0,060(4)	0,066(3)	0,070(4)	-0,003(2)	0,006(3)	-0,004(2)
O207	0,104(6)	0,113(5)	0,102(6)	0,010(4)	0,021(4)	0,002(4)
O210	0,076(5)	0,105(4)	0,095(5)	-0,001(4)	0,027(4)	-0,013(4)
O213	0,090(5)	0,077(4)	0,073(4)	0,023(3)	0,008(3)	0,002(3)
O201	0,103(6)	0,102(4)	0,058(4)	0,019(3)	0,015(4)	0,017(4)
O101	0,072(4)	0,080(4)	0,061(4)	0,012(3)	-0,003(3)	-0,001(3)
O107	0,123(7)	0,090(5)	0,128(7)	-0,030(5)	0,041(5)	-0,012(4)
O113	0,084(5)	0,077(4)	0,075(4)	0,005(3)	-0,013(4)	0,011(3)
O204	0,092(6)	0,092(5)	0,135(6)	0,015(4)	0,006(5)	0,009(4)
O110	0,096(5)	0,114(5)	0,099(6)	-0,027(4)	0,012(4)	-0,009(4)
C108	0,24(2)	0,11(1)	0,15(1)	-0,05(1)	0,06(1)	-0,08(1)
C214	0,076(9)	0,069(6)	0,062(7)	0,002(5)	0,010(6)	0,001(5)
C102	0,081(7)	0,098(6)	0,064(6)	0,018(5)	-0,004(5)	0,005(5)
C106	0,17(1)	0,077(7)	0,12(1)	-0,014(7)	0,082(9)	-0,026(8)
C103	0,085(8)	0,104(7)	0,074(6)	0,021(5)	0,010(5)	0,043(6)
C212	0,092(8)	0,080(6)	0,067(6)	0,015(5)	-0,005(5)	-0,003(6)
C219	0,069(8)	0,086(7)	0,072(8)	-0,013(5)	0,016(7)	-0,008(6)
C105	0,17(1)	0,080(7)	0,098(9)	0,042(6)	0,068(8)	0,031(7)
C116	0,17(2)	0,078(8)	0,13(1)	0,013(8)	0,07(1)	-0,002(9)
C211	0,115(9)	0,104(7)	0,056(7)	0,003(5)	0,016(6)	0,002(6)
C112	0,098(8)	0,106(7)	0,070(7)	-0,007(5)	-0,016(6)	0,018(6)
C119	0,077(7)	0,080(6)	0,055(6)	0,009(5)	0,016(5)	0,003(6)
C202	0,13(1)	0,070(6)	0,083(8)	0,012(5)	0,033(7)	0,001(6)
C114	0,087(8)	0,059(5)	0,063(7)	0,004(5)	0,015(6)	0,003(5)
C115	0,12(1)	0,085(7)	0,068(7)	0,008(6)	0,009(6)	0,023(6)
C117	0,12(1)	0,088(8)	0,14(1)	-0,010(8)	0,061(9)	-0,023(7)
C215	0,087(9)	0,104(7)	0,071(7)	-0,011(5)	0,002(7)	-0,002(7)
C118	0,087(8)	0,091(7)	0,086(7)	-0,008(6)	0,028(6)	-0,008(6)
C218	0,089(9)	0,111(8)	0,084(8)	-0,009(6)	0,019(8)	0,006(8)
C111	0,13(1)	0,134(9)	0,073(8)	-0,035(7)	-0,008(7)	-0,002(8)
C203	0,15(1)	0,076(7)	0,094(8)	0,008(5)	-0,008(7)	0,026(7)
C217	0,14(1)	0,092(8)	0,14(1)	-0,014(8)	0,06(1)	-0,039(9)
C216	0,063(8)	0,126(9)	0,13(1)	-0,035(8)	0,009(7)	-0,011(7)
C205	0,076(9)	0,16(1)	0,14(1)	0,035(8)	-0,009(8)	0,017(8)
C209	0,11(1)	0,123(9)	0,14(1)	0,032(7)	0,045(8)	-0,005(8)
C208	0,11(1)	0,16(1)	0,12(1)	0,015(8)	0,046(8)	-0,001(8)
C206	0,11(1)	0,16(1)	0,11(1)	0,009(9)	0,020(8)	0,004(9)
C109	0,13(1)	0,18(1)	0,13(1)	-0,06(1)	0,022(9)	-0,09(1)

12.9  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$ Tabelle 12.9.1:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I2	-0,27048(3)	0,31892(3)	0,28512(3)	0,0804(2)
I5	-0,06734(4)	0,48987(3)	0,05400(3)	0,1070(2)
I4	-0,41996(4)	0,49040(3)	0,05181(4)	0,1151(2)
I3	-0,23268(5)	0,45968(5)	0,18005(4)	0,1164(3)
I1	-0,30930(6)	0,18660(4)	0,38001(5)	0,1413(3)
O104	0,0948(3)	0,5134(3)	0,2838(3)	0,087(1)
N1	0,2290(3)	0,4047(2)	0,3664(2)	0,058(1)
O207	0,4184(3)	0,3807(3)	0,3363(3)	0,092(1)
O210	0,2938(3)	0,4430(3)	0,2041(3)	0,082(1)
O213	0,1817(3)	0,3105(2)	0,2036(2)	0,072(1)
O201	0,2016(3)	0,2226(3)	0,3344(2)	0,079(1)
O101	0,0460(2)	0,4379(3)	0,4242(2)	0,073(1)
O107	0,2605(5)	0,5755(3)	0,3738(4)	0,119(2)
O113	0,1701(3)	0,4202(3)	0,5437(2)	0,077(1)
O204	0,3326(3)	0,2778(3)	0,4550(3)	0,089(1)
O110	0,3390(4)	0,4771(4)	0,5091(4)	0,109(2)
C108	0,3077(10)	0,6053(7)	0,4491(8)	0,166(5)
C214	0,1049(4)	0,2702(3)	0,2207(3)	0,065(1)
C102	-0,0193(4)	0,4521(4)	0,3531(4)	0,083(2)
C106	0,1875(8)	0,6233(5)	0,3387(8)	0,141(4)
C103	0,0099(5)	0,5258(5)	0,3154(4)	0,091(2)
C212	0,1735(5)	0,3664(4)	0,1369(4)	0,082(2)
C219	0,1153(4)	0,2214(3)	0,2916(4)	0,069(1)
C105	0,1401(7)	0,5838(6)	0,2638(6)	0,124(3)
C116	0,0364(9)	0,2446(5)	0,5794(7)	0,124(3)
C211	0,2670(5)	0,3971(5)	0,1299(4)	0,094(2)
C112	0,2510(5)	0,4096(5)	0,6009(4)	0,103(2)
C119	0,0362(4)	0,3720(4)	0,4729(3)	0,067(1)
C202	0,2143(5)	0,1844(4)	0,4148(4)	0,085(2)
C114	0,1059(4)	0,3625(4)	0,5382(3)	0,072(2)
C115	0,1047(6)	0,2982(5)	0,5912(4)	0,093(2)
C117	-0,0307(7)	0,2524(5)	0,5172(7)	0,120(3)
C215	0,0222(4)	0,2762(5)	0,1734(4)	0,087(2)
C118	-0,0326(5)	0,3173(5)	0,4616(5)	0,091(2)
C218	0,0428(5)	0,1773(4)	0,3144(5)	0,089(2)
C111	0,3090(6)	0,4779(6)	0,5909(5)	0,119(3)
C203	0,3115(6)	0,1963(4)	0,4457(4)	0,098(2)
C217	-0,0399(6)	0,1824(6)	0,2654(6)	0,107(2)
C216	-0,0499(5)	0,2310(6)	0,1988(6)	0,112(3)
C205	0,4274(5)	0,2960(6)	0,4546(5)	0,106(2)
C209	0,3859(5)	0,4632(5)	0,2152(5)	0,105(2)
C208	0,4430(5)	0,3975(6)	0,2537(5)	0,110(3)
C206	0,4559(5)	0,3095(5)	0,3691(5)	0,101(2)
C109	0,3759(8)	0,5493(9)	0,4836(8)	0,166(6)

Tabelle 12.9.2:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_5$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I2	0,0737(2)	0,0849(3)	0,0821(3)	-0,0192(2)	0,0045(2)	0,0040(2)
I5	0,1309(4)	0,0793(3)	0,1038(4)	-0,0101(3)	-0,0252(3)	0,0160(3)
I4	0,1463(5)	0,0881(3)	0,1237(4)	-0,0085(3)	0,0792(4)	-0,0130(3)
I3	0,1139(5)	0,1302(6)	0,1061(5)	0,0265(4)	0,0163(3)	-0,0186(4)
I1	0,1789(7)	0,0918(4)	0,1576(6)	0,0223(4)	0,0385(5)	0,0203(4)
O104	0,109(3)	0,078(3)	0,078(3)	0,020(2)	0,035(2)	0,032(2)
N1	0,061(2)	0,058(2)	0,058(2)	-0,003(2)	0,013(2)	0,004(2)
O207	0,072(3)	0,118(4)	0,088(3)	-0,008(3)	0,020(2)	0,007(3)
O210	0,085(3)	0,091(3)	0,075(3)	0,000(2)	0,029(2)	-0,009(2)
O213	0,075(2)	0,076(3)	0,063(2)	0,010(2)	-0,001(2)	-0,005(2)
O201	0,085(3)	0,084(3)	0,068(2)	0,023(2)	0,005(2)	-0,005(2)
O101	0,066(2)	0,087(3)	0,065(2)	0,016(2)	0,003(2)	0,007(2)
O107	0,147(5)	0,070(3)	0,150(5)	-0,023(3)	0,060(4)	-0,021(3)
O113	0,082(3)	0,082(3)	0,065(2)	0,004(2)	-0,003(2)	0,014(2)
O204	0,098(3)	0,087(3)	0,081(3)	0,003(2)	0,002(2)	0,018(3)
O110	0,091(3)	0,128(5)	0,109(4)	-0,050(3)	0,005(3)	-0,013(3)
C108	0,20(1)	0,107(8)	0,20(1)	-0,060(8)	0,09(1)	-0,080(9)
C214	0,070(3)	0,064(3)	0,060(3)	-0,007(3)	0,007(2)	-0,005(3)
C102	0,072(4)	0,110(5)	0,065(3)	0,002(3)	-0,001(3)	0,026(4)
C106	0,18(1)	0,057(5)	0,20(1)	0,008(6)	0,102(9)	-0,009(6)
C103	0,094(5)	0,109(5)	0,073(4)	0,022(4)	0,018(3)	0,046(4)
C212	0,095(4)	0,092(5)	0,059(3)	0,013(3)	0,002(3)	-0,005(4)
C219	0,071(3)	0,063(3)	0,074(3)	-0,005(3)	0,013(3)	-0,001(3)
C105	0,155(8)	0,096(6)	0,132(7)	0,046(6)	0,074(6)	0,044(6)
C116	0,17(1)	0,078(5)	0,134(8)	0,026(5)	0,079(7)	0,013(6)
C211	0,109(5)	0,113(6)	0,062(4)	0,007(4)	0,023(3)	-0,003(4)
C112	0,112(6)	0,126(7)	0,066(4)	-0,014(4)	-0,014(4)	0,038(5)
C119	0,074(3)	0,071(4)	0,060(3)	0,007(3)	0,026(3)	0,006(3)
C202	0,123(5)	0,068(4)	0,066(3)	0,012(3)	0,019(3)	0,003(4)
C114	0,094(4)	0,068(4)	0,056(3)	0,008(3)	0,023(3)	0,014(3)
C115	0,128(6)	0,083(5)	0,074(4)	0,022(3)	0,036(4)	0,031(4)
C117	0,136(8)	0,091(6)	0,145(8)	-0,004(6)	0,079(6)	-0,027(5)
C215	0,072(4)	0,107(5)	0,078(4)	-0,020(4)	-0,006(3)	0,001(4)
C118	0,081(4)	0,106(5)	0,090(4)	-0,012(4)	0,033(3)	-0,008(4)
C218	0,094(5)	0,077(4)	0,100(5)	-0,012(4)	0,031(4)	-0,010(4)
C111	0,107(6)	0,140(8)	0,104(6)	-0,066(6)	-0,014(5)	0,010(6)
C203	0,127(6)	0,088(5)	0,077(4)	0,018(4)	-0,004(4)	0,030(4)
C217	0,089(5)	0,112(6)	0,123(6)	-0,023(5)	0,028(5)	-0,029(5)
C216	0,071(4)	0,137(8)	0,126(7)	-0,040(6)	0,001(4)	-0,007(5)
C205	0,074(4)	0,140(7)	0,101(5)	-0,001(5)	-0,012(4)	0,014(4)
C209	0,098(5)	0,118(6)	0,102(5)	0,016(5)	0,033(4)	-0,024(5)
C208	0,071(4)	0,167(8)	0,098(5)	-0,005(5)	0,035(4)	-0,004(5)
C206	0,072(4)	0,128(7)	0,101(5)	-0,024(5)	-0,003(4)	0,016(4)
C109	0,122(8)	0,20(1)	0,18(1)	-0,10(1)	0,032(8)	-0,073(9)



12.10  $[Mg(H_2O)_2(B15K5)_3]I_5(I_8)_{1/2}$ Tabelle 12.10.1:  $[Mg(H_2O)_2(B15K5)_3]I_5(I_8)_{1/2}$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I4	1,50236(8)	0,17334(7)	0,02962(3)	0,0588(2)
I7	1,06436(9)	0,77658(7)	0,45882(3)	0,0633(3)
I9	0,59667(8)	0,59647(7)	0,49936(3)	0,0546(2)
I2	1,15570(8)	0,23605(9)	0,05728(3)	0,0686(3)
I8	0,83444(9)	0,83163(8)	0,49866(4)	0,0644(3)
I3	1,23328(10)	0,02372(9)	0,06114(4)	0,0770(3)
I1	1,08599(9)	0,4372(1)	0,05236(4)	0,0784(3)
I6	1,2815(1)	0,72258(9)	0,42361(5)	0,0893(4)
I5	1,7190(1)	0,3048(1)	0,00354(5)	0,1473(7)
Mg1	0,7663(3)	0,0179(3)	0,2453(1)	0,0381(8)
O204	0,9490(7)	0,0443(6)	0,2978(3)	0,045(2)
O213	0,5666(7)	-0,0039(6)	0,2540(3)	0,050(2)
O110	0,6758(8)	-0,2746(6)	0,3198(3)	0,051(2)
O201	0,7324(7)	0,0063(6)	0,3366(3)	0,042(2)
C308	1,099(1)	0,433(1)	0,2886(5)	0,049(3)
O307	1,0595(7)	0,3301(6)	0,3099(3)	0,046(2)
O113	0,8427(8)	-0,3366(7)	0,2481(4)	0,060(2)
O1	0,8090(8)	0,1885(6)	0,2656(3)	0,058(2)
O2	0,7288(7)	-0,1535(6)	0,2285(3)	0,044(2)
O210	0,6716(7)	0,0193(6)	0,1602(3)	0,046(2)
O301	0,6767(7)	0,3557(7)	0,3332(3)	0,052(2)
C212	0,4867(12)	-0,000(1)	0,2034(5)	0,058(3)
O313	0,6713(8)	0,312(1)	0,2167(4)	0,084(3)
O304	0,8930(7)	0,3396(6)	0,3932(3)	0,046(2)
O207	0,9020(7)	0,0167(6)	0,1830(3)	0,046(2)
C108	0,458(1)	-0,372(1)	0,2789(6)	0,073(4)
O101	0,815(1)	-0,300(1)	0,1424(4)	0,141(6)
C316	0,341(1)	0,277(1)	0,2232(5)	0,053(3)
O107	0,4700(8)	-0,3223(9)	0,2296(4)	0,072(3)
C114	0,950(1)	-0,300(1)	0,2247(6)	0,056(3)
C109	0,550(1)	-0,293(1)	0,3301(5)	0,058(3)
C309	1,048(1)	0,416(1)	0,2270(5)	0,055(3)
C319	0,562(1)	0,3269(9)	0,3002(4)	0,037(2)
C214	0,529(1)	0,017(1)	0,3095(5)	0,050(3)
C314	0,564(1)	0,313(1)	0,2388(4)	0,045(3)
C318	0,448(1)	0,314(1)	0,3226(5)	0,047(3)
C111	0,723(1)	-0,370(1)	0,3251(6)	0,061(3)
C311	0,8485(9)	0,394(1)	0,1738(4)	0,042(3)
C306	1,098(1)	0,343(1)	0,3717(4)	0,051(3)
C208	0,871(1)	0,051(1)	0,1292(5)	0,056(3)
C317	0,340(1)	0,288(1)	0,2829(5)	0,050(3)
C305	1,021(1)	0,400(1)	0,4113(5)	0,049(3)
C218	0,605(1)	0,044(1)	0,4141(5)	0,058(3)
O104	0,5671(9)	-0,3251(9)	0,1161(4)	0,076(3)
C205	1,041(1)	0,020(1)	0,2634(5)	0,053(3)
C206	1,030(1)	0,064(1)	0,2095(5)	0,057(3)

C312	0,715(1)	0,379(1)	0,1801(5)	0,067(4)
C116	1,172(1)	-0,245(1)	0,2233(7)	0,069(4)
C112	0,849(1)	-0,346(1)	0,3097(6)	0,063(3)
C211	0,542(1)	-0,041(1)	0,1493(5)	0,060(3)
C203	0,935(1)	-0,007(1)	0,3487(5)	0,058(3)
C119	0,933(1)	-0,286(1)	0,1669(5)	0,064(4)
C219	0,625(1)	0,0247(9)	0,3558(5)	0,049(3)
C303	0,816(1)	0,399(1)	0,4212(5)	0,053(3)
C315	0,452(1)	0,289(1)	0,2007(5)	0,047(3)
C209	0,734(1)	-0,005(1)	0,1095(5)	0,056(3)
C103	0,632(1)	-0,377(1)	0,0770(5)	0,051(3)
C302	0,683(1)	0,343(1)	0,3932(4)	0,046(3)
C202	0,841(1)	0,030(1)	0,3809(5)	0,055(3)
C115	1,071(1)	-0,281(1)	0,2535(7)	0,064(4)
C215	0,419(1)	0,031(1)	0,3208(6)	0,064(3)
O310	0,9174(9)	0,413(1)	0,2293(4)	0,093(4)
C118	1,038(2)	-0,249(1)	0,1391(6)	0,072(4)
C117	1,156(1)	-0,229(1)	0,1676(7)	0,070(4)
C102	0,762(2)	-0,360(2)	0,0969(7)	0,121(8)
C217	0,488(2)	0,059(1)	0,4259(8)	0,083(5)
C216	0,399(2)	0,051(1)	0,3812(8)	0,090(5)
C106	0,416(2)	-0,402(2)	0,1747(8)	0,123(7)
C105	0,465(2)	-0,400(2)	0,132(1)	0,24(2)

Tabelle 12.10.2:  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B15K5})_3\text{I}_5(\text{I}_8)_{1/2}]$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $[10^{-20} \text{ m}^2]$  mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I4	0,0659(6)	0,0571(5)	0,0443(4)	0,0028(3)	0,0022(4)	0,0103(4)
I7	0,0755(6)	0,0568(5)	0,0442(4)	0,0071(3)	0,0066(4)	0,0007(4)
I9	0,0636(6)	0,0629(5)	0,0433(4)	0,0099(3)	0,0144(3)	0,0274(4)
I2	0,0453(5)	0,1060(8)	0,0492(4)	0,0256(4)	0,0101(3)	0,0070(5)
I8	0,0688(6)	0,0614(6)	0,0586(5)	0,0174(4)	0,0026(4)	0,0109(5)
I3	0,0699(7)	0,0843(7)	0,0627(5)	0,0117(5)	0,0147(4)	0,0012(5)
I1	0,0531(6)	0,1163(9)	0,0705(5)	0,0331(6)	0,0220(4)	0,0203(6)
I6	0,0840(8)	0,0793(7)	0,0830(6)	-0,0093(5)	0,0345(6)	0,0003(6)
I5	0,133(1)	0,138(1)	0,0906(8)	-0,0454(8)	0,0682(8)	-0,0598(9)
Mg1	0,040(2)	0,033(2)	0,042(2)	0,008(1)	0,001(2)	0,013(2)
O204	0,039(4)	0,052(5)	0,044(4)	0,009(3)	-0,003(3)	0,021(4)
O213	0,051(5)	0,045(5)	0,051(4)	0,001(3)	-0,001(4)	0,015(4)
O110	0,055(5)	0,044(5)	0,056(4)	0,011(4)	0,012(4)	0,018(4)
O201	0,044(5)	0,048(5)	0,040(3)	0,009(3)	0,006(3)	0,022(4)
C308	0,050(7)	0,042(7)	0,053(6)	0,007(5)	-0,001(5)	0,017(6)
O307	0,043(4)	0,051(5)	0,042(4)	0,010(3)	0,004(3)	0,013(4)
O113	0,056(6)	0,047(5)	0,067(5)	0,000(4)	0,001(4)	0,010(4)
O1	0,068(6)	0,032(5)	0,068(5)	0,005(4)	-0,015(4)	0,016(4)
O2	0,057(5)	0,033(4)	0,045(4)	0,008(3)	0,007(3)	0,016(4)
O210	0,042(5)	0,044(5)	0,043(4)	0,011(3)	-0,002(3)	-0,002(4)
O301	0,034(4)	0,080(6)	0,047(4)	0,025(4)	0,005(3)	0,015(4)
C212	0,047(8)	0,061(8)	0,061(7)	0,018(6)	-0,009(6)	0,011(6)
O313	0,058(6)	0,17(1)	0,077(6)	0,079(7)	0,045(5)	0,071(7)

Anhang

O304	0,041(5)	0,050(5)	0,044(4)	0,007(3)	0,006(3)	0,013(4)
O207	0,041(5)	0,046(5)	0,050(4)	0,013(3)	0,009(3)	0,010(4)
C108	0,059(9)	0,08(1)	0,09(1)	0,031(8)	0,023(8)	0,010(8)
O101	0,068(7)	0,28(2)	0,056(6)	-0,072(8)	-0,027(5)	0,11(1)
C316	0,037(7)	0,061(8)	0,057(7)	0,009(6)	-0,009(5)	0,012(6)
O107	0,046(5)	0,089(7)	0,067(5)	0,018(5)	0,002(4)	-0,002(5)
C114	0,034(7)	0,038(7)	0,091(9)	0,000(6)	-0,003(6)	0,016(5)
C109	0,059(9)	0,065(9)	0,061(7)	0,022(6)	0,030(6)	0,027(7)
C309	0,027(6)	0,078(9)	0,059(7)	0,024(6)	0,008(5)	0,006(6)
C319	0,033(6)	0,039(6)	0,042(5)	0,012(4)	0,006(4)	0,016(5)
C214	0,057(8)	0,041(7)	0,051(6)	0,004(5)	0,015(6)	0,017(6)
C314	0,037(7)	0,063(8)	0,046(5)	0,021(5)	0,014(5)	0,028(6)
C318	0,040(7)	0,051(7)	0,048(6)	0,005(5)	0,013(5)	0,012(5)
C111	0,078(10)	0,047(8)	0,067(7)	0,014(6)	0,016(7)	0,030(7)
C311	0,035(6)	0,053(7)	0,040(5)	0,022(5)	0,001(4)	0,011(5)
C306	0,038(7)	0,072(8)	0,037(5)	0,010(5)	-0,005(5)	0,011(6)
C208	0,058(8)	0,061(8)	0,053(6)	0,026(6)	0,009(6)	0,013(7)
C317	0,040(7)	0,059(8)	0,052(6)	0,008(5)	0,008(5)	0,018(6)
C305	0,042(7)	0,061(8)	0,043(5)	0,012(5)	0,004(5)	0,017(6)
C218	0,08(1)	0,047(8)	0,053(6)	0,015(6)	0,021(6)	0,022(7)
O104	0,069(7)	0,090(7)	0,065(5)	0,005(5)	0,007(5)	0,024(6)
C205	0,041(7)	0,052(7)	0,070(7)	0,000(6)	0,004(6)	0,029(6)
C206	0,035(7)	0,055(8)	0,071(8)	0,000(6)	0,014(6)	0,005(6)
C312	0,041(7)	0,102(11)	0,057(7)	0,040(7)	0,004(6)	0,004(7)
C116	0,032(7)	0,053(8)	0,12(1)	0,023(8)	-0,007(7)	0,011(6)
C112	0,052(8)	0,048(8)	0,082(9)	0,002(6)	-0,005(7)	0,018(6)
C211	0,047(8)	0,062(8)	0,056(7)	0,015(6)	-0,014(6)	-0,004(6)
C203	0,065(9)	0,052(8)	0,053(6)	0,014(6)	-0,013(6)	0,017(7)
C119	0,039(7)	0,096(11)	0,054(7)	-0,016(7)	-0,009(6)	0,040(7)
C219	0,059(8)	0,031(6)	0,048(6)	0,003(5)	0,014(5)	0,003(5)
C303	0,053(8)	0,054(8)	0,045(6)	-0,009(5)	0,002(5)	0,017(6)
C315	0,045(7)	0,060(8)	0,044(6)	0,009(5)	0,013(5)	0,029(6)
C209	0,055(8)	0,062(8)	0,041(6)	0,005(5)	-0,002(5)	0,009(6)
C103	0,062(8)	0,043(7)	0,046(6)	0,005(5)	0,004(5)	0,018(6)
C302	0,057(8)	0,050(7)	0,038(5)	0,010(5)	0,015(5)	0,025(6)
C202	0,060(8)	0,063(8)	0,041(6)	0,008(5)	-0,009(5)	0,024(7)
C115	0,054(9)	0,037(7)	0,10(1)	0,021(7)	-0,008(7)	0,010(6)
C215	0,051(8)	0,066(9)	0,084(9)	0,015(7)	0,024(7)	0,026(7)
O310	0,048(6)	0,15(1)	0,081(6)	0,067(7)	0,004(5)	0,008(6)
C118	0,08(1)	0,09(1)	0,053(7)	-0,003(7)	-0,001(7)	0,057(9)
C117	0,055(9)	0,08(1)	0,09(1)	0,012(8)	0,008(7)	0,033(8)
C102	0,06(1)	0,20(2)	0,07(1)	-0,07(1)	-0,020(8)	0,06(1)
C217	0,09(1)	0,06(1)	0,09(1)	0,013(8)	0,05(1)	0,005(9)
C216	0,09(1)	0,08(1)	0,11(1)	0,01(1)	0,05(1)	0,03(1)
C106	0,09(2)	0,13(2)	0,10(1)	0,02(1)	-0,01(1)	-0,03(1)
C105	0,15(2)	0,26(3)	0,14(2)	-0,14(2)	0,09(2)	-0,14(2)

12.11 [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Tabelle 12.11.1: [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
I2	1,13518(5)	0,42408(4)	1,15064(4)	0,0506(2)
I3	1,05971(6)	0,38042(5)	1,35816(5)	0,0757(2)
I1	1,21912(7)	0,46748(4)	0,94966(5)	0,0820(2)
Sr1	1,0000	0,0000	1,0000	0,0349(3)
O10	1,1629(5)	0,1317(4)	1,0776(4)	0,052(2)
O4	1,1188(5)	-0,1460(4)	0,9031(4)	0,064(2)
O7	1,1714(4)	0,0601(4)	0,8803(4)	0,054(2)
O13	1,0602(4)	-0,0068(4)	1,1973(3)	0,051(1)
O1	1,0583(5)	-0,1762(3)	1,0971(4)	0,048(1)
C19	1,0374(6)	-0,1842(5)	1,1998(6)	0,040(2)
C2	1,0947(9)	-0,2637(6)	1,0413(7)	0,074(3)
C3	1,150(1)	-0,2336(7)	0,9523(8)	0,092(4)
C14	1,0380(6)	-0,0936(5)	1,2541(6)	0,041(2)
C9	1,2562(8)	0,1596(7)	1,0116(7)	0,066(3)
C12	1,1048(7)	0,0853(5)	1,2453(6)	0,048(2)
C11	1,1984(7)	0,1221(6)	1,1812(6)	0,054(2)
C8	1,2194(8)	0,1583(6)	0,9073(7)	0,064(3)
C6	1,2505(7)	-0,0175(7)	0,8513(7)	0,065(3)
C5	1,1885(8)	-0,1121(6)	0,8224(7)	0,070(3)
C18	1,0111(7)	-0,2778(6)	1,2495(6)	0,048(2)
C15	1,0124(7)	-0,0933(6)	1,3557(6)	0,056(2)
C16	0,9875(8)	-0,1844(7)	1,4055(7)	0,064(3)
C17	0,9890(7)	-0,2757(7)	1,3526(8)	0,063(3)

Tabelle 12.11.2: [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I2	0,0578(4)	0,0404(3)	0,0535(3)	-0,0060(2)	-0,0036(3)	-0,0024(3)
I3	0,0831(5)	0,0782(4)	0,0659(4)	0,0070(3)	0,0195(4)	-0,0055(4)
I1	0,1280(7)	0,0605(4)	0,0576(4)	0,0063(3)	0,0162(4)	0,0092(4)
Sr1	0,0393(7)	0,0292(5)	0,0362(6)	0,0010(4)	-0,0024(5)	0,0017(5)
O10	0,058(4)	0,048(3)	0,049(4)	0,003(3)	-0,013(3)	-0,011(3)
O4	0,074(5)	0,047(3)	0,072(4)	0,015(3)	0,026(4)	0,022(3)
O7	0,045(4)	0,046(3)	0,072(4)	-0,007(3)	0,014(3)	-0,006(3)
O13	0,074(4)	0,042(3)	0,037(3)	0,003(2)	-0,004(3)	-0,012(3)
O1	0,070(4)	0,037(3)	0,037(3)	-0,003(2)	0,001(3)	0,009(3)
C19	0,035(5)	0,038(4)	0,048(5)	0,000(4)	-0,008(4)	0,005(4)
C2	0,108(9)	0,035(5)	0,078(7)	-0,005(5)	0,022(6)	0,023(5)
C3	0,14(1)	0,064(6)	0,074(7)	0,006(6)	0,043(7)	0,023(6)
C14	0,036(5)	0,039(5)	0,047(5)	0,006(4)	-0,002(4)	-0,009(4)
C9	0,059(7)	0,075(6)	0,064(7)	0,020(5)	-0,020(6)	-0,018(5)
C12	0,060(6)	0,042(4)	0,041(5)	-0,007(4)	-0,004(4)	-0,009(4)
C11	0,064(7)	0,037(4)	0,062(6)	0,003(4)	-0,017(5)	-0,009(4)
C8	0,053(7)	0,056(6)	0,084(7)	0,008(5)	0,007(6)	-0,012(5)
C6	0,058(7)	0,073(6)	0,064(6)	-0,006(5)	0,010(5)	0,000(5)

C5	0,079(7)	0,060(5)	0,071(6)	-0,004(5)	0,032(6)	0,005(5)
C18	0,051(6)	0,041(5)	0,052(6)	0,010(4)	-0,002(5)	-0,004(4)
C15	0,053(6)	0,062(6)	0,054(6)	0,005(5)	0,007(5)	-0,008(4)
C16	0,065(7)	0,080(7)	0,045(6)	0,018(5)	0,006(5)	0,000(5)
C17	0,049(6)	0,062(6)	0,078(7)	0,037(5)	0,000(5)	0,002(5)

12.12 [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Tabelle 12.12.1: [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
I4	0,06360(5)	0,93702(4)	0,61768(3)	0,0320(1)
I1	0,31295(6)	0,99599(5)	0,91958(4)	0,0379(1)
I2	0,28123(5)	1,06505(4)	1,14910(4)	0,0351(1)
I5	0,37321(5)	0,98085(5)	0,63798(4)	0,0401(1)
I6	0,32028(5)	0,67877(5)	0,56696(4)	0,0394(1)
I7	0,26454(6)	0,42769(5)	0,48645(4)	0,0440(2)
I3	-0,24753(5)	0,88248(5)	0,58425(4)	0,0380(1)
Sr1	0	1/2	1	0,0236(2)
C14	0,3053(7)	0,4263(7)	0,8641(6)	0,032(2)
O4	0,1366(6)	0,7115(5)	1,1849(4)	0,038(1)
O13	0,1921(6)	0,3725(4)	0,9050(5)	0,037(1)
C16	0,477(1)	0,430(1)	0,7315(7)	0,053(2)
C3	0,2874(9)	0,7589(8)	1,1969(7)	0,048(2)
O1	0,2733(5)	0,6090(4)	1,0058(4)	0,035(1)
C5	0,079(1)	0,7225(9)	1,2921(7)	0,058(3)
C18	0,4491(8)	0,6188(9)	0,8722(7)	0,046(2)
C19	0,3464(7)	0,5552(7)	0,9142(6)	0,030(1)
C2	0,3288(8)	0,7399(7)	1,0799(7)	0,043(2)
C17	0,5146(9)	0,555(1)	0,7802(7)	0,049(2)
C15	0,374(1)	0,3628(9)	0,7720(7)	0,047(2)
C12	0,207(1)	0,2719(7)	0,9274(7)	0,042(2)
O10	0,0035(7)	0,2994(6)	1,0337(5)	0,048(1)
O7	-0,0272(6)	0,5109(6)	1,2115(4)	0,046(1)
C11	0,069(1)	0,2103(8)	0,946(1)	0,058(2)
C9	0,034(1)	0,316(1)	1,1453(9)	0,059(3)
C8	-0,055(1)	0,392(1)	1,217(1)	0,071(3)
C6	0,062(1)	0,610(1)	1,3078(8)	0,066(3)

Tabelle 12.12.2: [Sr(B15K5)<sub>2</sub>](I<sub>7</sub>)<sub>2</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I4	0,0365(3)	0,0305(2)	0,0236(2)	0,0075(2)	0,0044(2)	0,0081(2)
I1	0,0398(3)	0,0368(2)	0,0366(2)	0,0149(2)	0,0034(2)	0,0123(2)
I2	0,0344(3)	0,0307(2)	0,0399(2)	0,0151(2)	0,0073(2)	0,0091(2)
I5	0,0305(2)	0,0391(3)	0,0437(3)	0,0141(2)	0,0006(2)	0,0058(2)
I6	0,0364(3)	0,0455(3)	0,0335(2)	0,0153(2)	0,0057(2)	0,0109(2)
I7	0,0445(3)	0,0448(3)	0,0385(3)	0,0173(2)	0,0081(2)	0,0077(2)
I3	0,0315(2)	0,0427(3)	0,0355(2)	0,0151(2)	0,0060(2)	0,0073(2)

Sr1	0,0201(4)	0,0249(4)	0,0226(4)	0,0087(3)	0,0029(3)	0,0045(3)
C14	0,026(3)	0,033(3)	0,029(3)	0,006(3)	0,002(2)	0,009(3)
O4	0,040(3)	0,033(3)	0,026(2)	0,002(2)	0,002(2)	0,006(2)
O13	0,031(3)	0,026(2)	0,057(3)	0,018(2)	0,006(2)	0,013(2)
C16	0,044(5)	0,085(7)	0,033(4)	0,019(4)	0,013(3)	0,036(5)
C3	0,034(4)	0,036(4)	0,044(4)	-0,007(3)	-0,012(3)	0,004(3)
O1	0,026(2)	0,022(2)	0,041(3)	0,001(2)	0,012(2)	0,004(2)
C5	0,068(6)	0,052(5)	0,033(4)	0,001(4)	0,011(4)	0,014(5)
C18	0,030(4)	0,053(5)	0,053(5)	0,025(4)	0,008(3)	0,008(4)
C19	0,024(3)	0,034(3)	0,030(3)	0,011(3)	0,006(2)	0,011(3)
C2	0,030(4)	0,022(3)	0,060(5)	0,005(3)	0,008(3)	0,001(3)
C17	0,038(4)	0,081(6)	0,039(4)	0,035(4)	0,014(3)	0,020(4)
C15	0,047(5)	0,049(5)	0,039(4)	0,006(3)	0,009(3)	0,026(4)
C12	0,054(5)	0,031(4)	0,055(4)	0,023(3)	0,012(4)	0,030(4)
O10	0,046(3)	0,053(3)	0,053(3)	0,033(3)	0,007(3)	0,010(3)
O7	0,045(3)	0,060(4)	0,029(2)	0,021(2)	0,001(2)	0,006(3)
C11	0,060(6)	0,042(5)	0,089(7)	0,032(5)	0,028(5)	0,040(5)
C9	0,069(6)	0,057(5)	0,062(6)	0,039(5)	0,002(5)	0,014(5)
C8	0,070(7)	0,113(9)	0,076(7)	0,077(7)	0,030(6)	0,039(7)
C6	0,052(5)	0,096(8)	0,033(4)	0,023(5)	0,000(4)	0,001(5)

### 12.13 [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3,77</sub>Cl<sub>4,23</sub>

Tabelle 12.13.1: [Sr(B15K5)<sub>2</sub>]I<sub>3,77</sub>Cl<sub>4,23</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
Sr1	½	0	0	0,0608(3)
I2	1,42858(9)	0,33794(5)	0,21417(4)	0,0969(3)
Cl4	1,1364(1)	0,48392(7)	0,02386(6)	0,1310(6)
I4	1,1364(1)	0,48392(7)	0,02386(6)	0,1310(6)
Cl1	1,3873(3)	0,2227(2)	0,3320(2)	0,1056(9)
Cl3	1,4699(5)	0,4577(2)	0,0964(2)	0,155(2)
O1	0,6432(7)	0,1727(4)	0,0253(4)	0,084(2)
O13	0,6730(7)	0,0509(5)	0,1539(3)	0,081(2)
O10	0,5781(9)	0,0259(6)	-0,1509(4)	0,113(3)
O4	0,6125(9)	-0,1692(5)	0,0728(5)	0,109(2)
O7	0,7635(7)	-0,0439(6)	-0,0069(5)	0,105(2)
C9	0,711(2)	-0,019(1)	-0,1582(9)	0,147(6)
C6	0,816(2)	-0,140(1)	0,024(1)	0,139(5)
C12	0,631(2)	0,040(1)	0,2347(6)	0,126(5)
C8	0,809(1)	-0,004(1)	-0,080(1)	0,141(6)
C11	0,475(2)	0,028(1)	-0,2284(7)	0,141(6)
C19	0,767(1)	0,1787(7)	0,0849(7)	0,078(3)
C16	1,011(1)	0,177(1)	0,210(1)	0,119(5)
C3	0,453(2)	0,2605(8)	-0,0516(8)	0,119(4)
C14	0,781(1)	0,1155(7)	0,1551(6)	0,077(3)
C5	0,756(2)	-0,174(1)	0,091(1)	0,159(6)
C17	0,992(1)	0,238(1)	0,141(1)	0,110(4)
C15	0,903(1)	0,1137(9)	0,2156(7)	0,096(3)
C2	0,597(1)	0,2556(8)	-0,0277(8)	0,107(4)

C18 0,877(1) 0,2426(8) 0,0792(8) 0,098(3)

Tabelle 12.13.2:  $[\text{Sr}(\text{B15K5})_2]\text{I}_{3,77}\text{Cl}_{4,23}$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sr1	0,0675(8)	0,0546(7)	0,0605(6)	-0,0023(5)	0,0140(5)	-0,0001(6)
I2	0,1286(7)	0,0839(5)	0,0776(4)	-0,0098(3)	0,0207(4)	-0,0068(5)
Cl4	0,212(1)	0,0761(6)	0,1075(7)	0,0037(4)	0,0409(7)	-0,0011(6)
I4	0,212(1)	0,0761(6)	0,1075(7)	0,0037(4)	0,0409(7)	-0,0011(6)
Cl1	0,119(2)	0,115(2)	0,084(2)	0,003(1)	0,025(2)	-0,015(2)
Cl3	0,291(5)	0,088(2)	0,095(2)	-0,003(2)	0,062(3)	-0,033(3)
O1	0,100(5)	0,058(4)	0,086(4)	0,012(3)	0,004(4)	-0,012(4)
O13	0,097(5)	0,080(4)	0,064(3)	-0,005(3)	0,015(3)	-0,012(4)
O10	0,121(7)	0,139(7)	0,087(5)	0,007(4)	0,040(5)	-0,019(5)
O4	0,093(6)	0,072(5)	0,144(6)	0,007(4)	-0,013(5)	0,009(5)
O7	0,080(5)	0,113(6)	0,130(6)	-0,019(5)	0,038(5)	0,001(5)
C9	0,11(1)	0,22(2)	0,13(1)	-0,02(1)	0,07(1)	-0,03(1)
C6	0,09(1)	0,12(1)	0,21(2)	0,01(1)	0,03(1)	0,039(9)
C12	0,15(1)	0,17(1)	0,063(6)	0,002(7)	0,016(7)	-0,06(1)
C8	0,11(1)	0,20(2)	0,14(1)	-0,06(1)	0,06(1)	-0,05(1)
C11	0,15(1)	0,20(2)	0,070(7)	0,023(8)	0,009(7)	-0,06(1)
C19	0,077(7)	0,064(6)	0,097(7)	-0,012(5)	0,027(6)	-0,015(6)
C16	0,08(1)	0,14(1)	0,12(1)	-0,062(9)	-0,009(8)	-0,006(9)
C3	0,13(1)	0,071(8)	0,125(9)	0,017(6)	-0,030(8)	0,002(8)
C14	0,094(8)	0,067(6)	0,068(5)	-0,014(5)	0,016(6)	-0,003(6)
C5	0,09(1)	0,13(1)	0,24(2)	0,05(1)	0,00(1)	0,01(1)
C17	0,065(9)	0,12(1)	0,14(1)	-0,056(9)	0,017(8)	-0,023(8)
C15	0,083(9)	0,103(8)	0,092(7)	-0,026(6)	-0,005(6)	-0,004(7)
C2	0,12(1)	0,069(7)	0,14(1)	0,028(6)	0,025(8)	0,011(7)
C18	0,12(1)	0,071(7)	0,117(8)	-0,019(6)	0,049(8)	-0,023(7)

#### 12.14 $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$

Tabelle 12.14.1:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I2	0,79970(3)	0,42710(4)	-0,18816(2)	0,0510(2)
Br1	0,77354(6)	0,58562(8)	-0,25648(2)	0,0654(3)
I1	0,77354(6)	0,58562(8)	-0,25648(2)	0,0654(3)
I4	0,94331(5)	0,42981(4)	-0,03442(2)	0,0692(2)
Br3	0,83510(8)	0,26599(8)	-0,11636(4)	0,0882(3)
O210	0,9586(3)	0,1871(3)	0,1569(1)	0,0417(9)
O101	0,4957(3)	-0,0519(4)	0,1045(1)	0,0422(9)
O204	0,5727(3)	0,1165(4)	0,2102(1)	0,0418(8)
O104	0,6997(3)	-0,1582(4)	0,1552(1)	0,0425(9)
O201	0,5859(3)	0,3425(4)	0,1697(1)	0,0409(8)
O113	0,5353(4)	0,1040(4)	0,0450(1)	0,0431(9)
O110	0,7733(3)	0,1621(4)	0,0437(1)	0,0445(9)
O207	0,8343(4)	0,0770(4)	0,2247(1)	0,0460(9)

O107	0,8471(4)	-0,0651(4)	0,0900(1)	0,0474(9)
N1	0,7100(4)	0,1066(4)	0,1344(1)	0,0355(9)
O213	0,7891(3)	0,3774(4)	0,1412(1)	0,0404(8)
C214	0,6915(5)	0,4282(5)	0,1149(2)	0,035(1)
C105	0,8058(5)	-0,2159(6)	0,1430(2)	0,049(1)
C114	0,4269(5)	0,1186(5)	0,0618(2)	0,039(1)
C206	0,7623(6)	0,0932(6)	0,2605(2)	0,046(1)
C219	0,5789(5)	0,4093(5)	0,1315(2)	0,036(1)
C106	0,8253(6)	-0,1928(6)	0,0954(2)	0,052(2)
C118	0,2994(5)	0,0400(6)	0,1144(2)	0,045(1)
C205	0,6367(6)	0,0473(6)	0,2456(2)	0,047(1)
C216	0,5880(6)	0,5380(5)	0,0526(2)	0,047(1)
C119	0,4055(5)	0,0336(5)	0,0948(2)	0,039(1)
C209	1,0165(5)	0,1169(6)	0,1936(2)	0,050(1)
C203	0,5122(6)	0,2217(6)	0,2249(2)	0,049(1)
C115	0,3408(6)	0,2082(6)	0,0482(2)	0,050(1)
C218	0,4738(5)	0,4583(5)	0,1080(2)	0,042(1)
C202	0,4751(5)	0,3019(6)	0,1847(2)	0,045(1)
C111	0,6925(6)	0,1531(7)	0,0035(2)	0,051(2)
C112	0,5685(6)	0,1906(6)	0,0129(2)	0,048(1)
C215	0,6957(5)	0,4909(5)	0,0754(2)	0,042(1)
C117	0,2132(5)	0,1293(6)	0,1007(2)	0,051(2)
C116	0,2337(6)	0,2119(6)	0,0677(2)	0,055(2)
C217	0,4801(6)	0,5231(6)	0,0683(2)	0,047(1)
C211	0,9911(5)	0,3129(5)	0,1582(2)	0,047(1)
C208	0,9544(5)	0,1270(6)	0,2347(2)	0,052(2)
C108	0,8784(7)	-0,0373(7)	0,0473(2)	0,058(2)
C103	0,5898(5)	-0,2239(5)	0,1408(2)	0,045(1)
C102	0,4837(5)	-0,1381(5)	0,1400(2)	0,042(1)
C212	0,9059(5)	0,3819(5)	0,1252(2)	0,042(1)
C109	0,8868(6)	0,1010(7)	0,0425(2)	0,054(2)

Tabelle 12.14.2:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{4,24}\text{Br}_{3,76}$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $[10^{-20} \text{ m}^2]$  mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I2	0,0331(2)	0,0493(2)	0,0713(3)	-0,0174(2)	0,0094(2)	-0,0057(2)
Br1	0,0548(4)	0,0854(6)	0,0566(4)	-0,0091(3)	0,0099(3)	-0,0117(3)
I1	0,0548(4)	0,0854(6)	0,0566(4)	-0,0091(3)	0,0099(3)	-0,0117(3)
I4	0,0687(3)	0,0547(3)	0,0913(4)	0,0073(2)	0,0370(3)	0,0004(2)
Br3	0,0600(5)	0,0652(5)	0,1310(8)	0,0217(5)	-0,0201(5)	-0,0198(4)
O210	0,033(2)	0,038(2)	0,053(2)	-0,004(2)	0,001(2)	-0,002(2)
O101	0,036(2)	0,043(2)	0,048(2)	0,013(2)	0,007(2)	0,001(2)
O204	0,042(2)	0,043(2)	0,041(2)	0,005(2)	0,008(2)	0,001(2)
O104	0,035(2)	0,042(2)	0,050(2)	-0,006(2)	0,005(2)	-0,001(2)
O201	0,035(2)	0,051(2)	0,037(2)	0,003(2)	0,007(2)	-0,004(2)
O113	0,042(2)	0,047(2)	0,041(2)	0,009(2)	0,005(2)	-0,004(2)
O110	0,042(2)	0,053(2)	0,041(2)	-0,005(2)	0,011(2)	-0,006(2)
O207	0,038(2)	0,053(2)	0,046(2)	0,002(2)	0,001(2)	-0,004(2)
O107	0,045(2)	0,048(2)	0,051(2)	-0,007(2)	0,013(2)	0,001(2)
N1	0,031(2)	0,039(2)	0,037(2)	-0,004(2)	0,005(2)	-0,002(2)



O213	0,030(2)	0,047(2)	0,044(2)	0,005(2)	0,008(2)	0,003(2)
C214	0,034(2)	0,032(2)	0,039(3)	-0,002(2)	0,004(2)	-0,002(2)
C105	0,040(3)	0,048(3)	0,059(4)	-0,002(3)	0,004(3)	0,011(3)
C114	0,035(3)	0,043(3)	0,038(3)	0,000(2)	-0,001(2)	-0,006(2)
C206	0,057(3)	0,047(3)	0,033(3)	0,005(2)	0,005(2)	0,001(3)
C219	0,036(3)	0,031(3)	0,040(3)	0,001(2)	0,003(2)	-0,003(2)
C106	0,049(3)	0,045(3)	0,065(4)	-0,009(3)	0,013(3)	0,005(3)
C118	0,036(3)	0,044(3)	0,053(3)	0,001(3)	0,003(2)	0,002(2)
C205	0,054(3)	0,046(3)	0,043(3)	0,007(2)	0,013(3)	-0,002(3)
C216	0,062(4)	0,038(3)	0,040(3)	0,004(2)	0,000(3)	-0,003(3)
C119	0,036(3)	0,035(3)	0,045(3)	-0,001(2)	0,000(2)	-0,001(2)
C209	0,035(3)	0,048(3)	0,065(4)	0,007(3)	-0,002(3)	0,006(3)
C203	0,051(3)	0,050(3)	0,050(3)	0,008(3)	0,022(3)	0,004(3)
C115	0,045(3)	0,044(3)	0,058(4)	0,003(3)	-0,003(3)	-0,004(3)
C218	0,038(3)	0,040(3)	0,048(3)	-0,001(2)	0,003(2)	0,002(2)
C202	0,037(3)	0,048(3)	0,051(3)	0,000(3)	0,015(2)	0,000(2)
C111	0,062(4)	0,061(4)	0,031(3)	-0,004(3)	0,011(3)	-0,013(3)
C112	0,054(3)	0,047(3)	0,041(3)	0,006(2)	0,000(3)	-0,013(3)
C215	0,048(3)	0,038(3)	0,039(3)	-0,001(2)	0,009(2)	-0,002(2)
C117	0,038(3)	0,046(3)	0,070(4)	-0,007(3)	0,008(3)	0,007(3)
C116	0,041(3)	0,047(3)	0,074(4)	-0,002(3)	-0,005(3)	0,005(3)
C217	0,048(3)	0,041(3)	0,049(3)	0,002(3)	-0,008(3)	0,007(3)
C211	0,034(3)	0,042(3)	0,064(4)	-0,006(3)	0,005(2)	-0,008(2)
C208	0,045(3)	0,055(4)	0,053(3)	0,001(3)	-0,006(3)	-0,005(3)
C108	0,058(4)	0,061(4)	0,060(4)	-0,012(3)	0,025(3)	0,007(3)
C103	0,038(3)	0,037(3)	0,057(3)	0,001(3)	0,002(2)	-0,005(2)
C102	0,036(3)	0,043(3)	0,048(3)	0,009(2)	0,007(2)	-0,005(2)
C212	0,037(3)	0,042(3)	0,051(3)	-0,002(2)	0,013(2)	-0,003(2)
C109	0,045(3)	0,065(4)	0,057(4)	-0,005(3)	0,023(3)	-0,006(3)

### 12.15 $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$

Tabelle 12.15.1:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I2	0,80042(5)	0,43097(8)	-0,18917(2)	0,0780(2)
I1	0,77018(6)	0,59631(8)	-0,25968(3)	0,1003(3)
I4	0,94572(6)	0,42765(8)	-0,03396(3)	0,0986(3)
Br3	0,83993(9)	0,2595(1)	-0,11692(4)	0,1290(7)
I3	0,83993(9)	0,2595(1)	-0,11692(4)	0,1290(7)
O210	0,9559(5)	0,1910(6)	0,1541(2)	0,064(2)
O101	0,4942(4)	-0,0430(6)	0,1022(2)	0,060(2)
O204	0,5824(5)	0,1190(6)	0,2116(2)	0,065(2)
O104	0,6934(5)	-0,1509(6)	0,1525(2)	0,064(2)
O201	0,5907(4)	0,3397(5)	0,1699(2)	0,062(2)
O113	0,5384(5)	0,1099(6)	0,0447(2)	0,072(2)
O110	0,7743(6)	0,1580(6)	0,0427(2)	0,071(2)
O207	0,8372(5)	0,0800(6)	0,2231(2)	0,070(2)
O107	0,8426(5)	-0,0633(7)	0,0881(2)	0,077(2)
N1	0,7100(5)	0,1093(6)	0,1335(2)	0,046(2)

O213	0,7872(5)	0,3761(5)	0,1398(2)	0,061(2)
C214	0,6890(7)	0,4268(9)	0,1146(3)	0,050(2)
C105	0,7944(9)	-0,210(1)	0,1402(4)	0,088(4)
C114	0,4292(8)	0,1264(9)	0,0612(3)	0,055(3)
C206	0,7711(8)	0,095(1)	0,2598(3)	0,082(3)
C219	0,5813(7)	0,4074(8)	0,1316(3)	0,049(2)
C106	0,8192(9)	-0,183(1)	0,0935(4)	0,094(4)
C118	0,3003(8)	0,050(1)	0,1106(3)	0,073(3)
C205	0,6472(9)	0,052(1)	0,2464(3)	0,083(3)
C216	0,589(1)	0,5365(9)	0,0548(4)	0,080(3)
C119	0,4060(7)	0,0417(8)	0,0925(3)	0,051(2)
C209	1,0135(7)	0,123(1)	0,1907(4)	0,077(3)
C203	0,5257(9)	0,224(1)	0,2261(3)	0,079(3)
C115	0,3494(9)	0,212(1)	0,0477(4)	0,074(3)
C218	0,4795(8)	0,4545(9)	0,1113(3)	0,065(3)
C202	0,4851(7)	0,2985(9)	0,1866(3)	0,068(3)
C111	0,693(1)	0,154(1)	0,0033(3)	0,082(4)
C112	0,5722(8)	0,1914(9)	0,0132(3)	0,068(3)
C215	0,6936(9)	0,4897(9)	0,0761(4)	0,067(3)
C117	0,2206(9)	0,138(1)	0,0970(4)	0,090(4)
C116	0,243(1)	0,217(1)	0,0647(4)	0,093(4)
C217	0,483(1)	0,5203(9)	0,0724(4)	0,079(3)
C211	0,9879(7)	0,315(1)	0,1561(3)	0,067(3)
C208	0,9518(8)	0,129(1)	0,2314(3)	0,084(3)
C108	0,871(1)	-0,037(1)	0,0450(4)	0,102(4)
C103	0,5851(9)	-0,2118(9)	0,1377(3)	0,073(3)
C102	0,4821(8)	-0,1281(9)	0,1371(3)	0,070(3)
C212	0,9001(7)	0,3804(8)	0,1226(3)	0,066(3)
C109	0,8827(8)	0,094(1)	0,0403(3)	0,097(4)

Tabelle 12.15.2:  $[\text{NH}_4(\text{B15K5})_2]_2\text{I}_{6,67}\text{Br}_{1,33}$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $[10^{-20} \text{ m}^2]$  mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I2	0,0551(3)	0,0788(6)	0,1023(6)	-0,0300(5)	0,0191(3)	-0,0114(4)
I1	0,0848(5)	0,1317(9)	0,0879(6)	-0,0123(6)	0,0243(4)	-0,0129(5)
I4	0,0978(5)	0,0825(6)	0,1256(7)	0,0178(6)	0,0530(5)	-0,0001(5)
Br3	0,1062(9)	0,111(1)	0,160(1)	0,0300(1)	-0,0209(7)	-0,0388(7)
I3	0,1062(9)	0,111(1)	0,160(1)	0,0300(1)	-0,0209(7)	-0,0388(7)
O210	0,044(3)	0,068(5)	0,078(5)	0,000(4)	0,001(3)	-0,003(3)
O101	0,051(3)	0,064(5)	0,066(4)	0,009(4)	0,019(3)	-0,001(3)
O204	0,076(4)	0,065(5)	0,056(4)	0,004(4)	0,022(4)	0,002(4)
O104	0,057(4)	0,061(5)	0,075(5)	-0,005(4)	0,013(3)	0,002(3)
O201	0,049(4)	0,073(5)	0,066(5)	0,007(4)	0,019(3)	-0,002(3)
O113	0,065(4)	0,084(6)	0,070(5)	0,029(4)	0,013(3)	-0,006(3)
O110	0,068(4)	0,091(6)	0,058(5)	-0,005(4)	0,025(4)	-0,014(4)
O207	0,057(4)	0,084(5)	0,066(4)	-0,001(4)	-0,003(3)	-0,003(4)
O107	0,086(4)	0,069(6)	0,081(5)	-0,002(5)	0,036(4)	0,005(4)
N1	0,047(4)	0,047(5)	0,045(4)	-0,003(4)	0,012(3)	-0,001(3)
O213	0,051(4)	0,073(5)	0,060(4)	0,007(4)	0,016(3)	-0,001(3)
C214	0,059(5)	0,042(6)	0,051(6)	0,005(6)	0,006(5)	-0,001(5)

C105	0,078(8)	0,077(9)	0,11(1)	0,002(8)	0,024(7)	0,018(6)
C114	0,039(5)	0,069(8)	0,055(7)	0,003(6)	-0,005(5)	-0,004(5)
C206	0,092(7)	0,11(1)	0,045(6)	0,017(7)	0,017(6)	0,014(7)
C219	0,050(5)	0,046(7)	0,052(6)	0,007(6)	0,007(5)	0,005(5)
C106	0,084(8)	0,10(1)	0,11(1)	0,005(9)	0,045(7)	0,031(7)
C118	0,062(6)	0,09(1)	0,073(7)	0,004(7)	0,020(6)	-0,015(6)
C205	0,103(8)	0,075(9)	0,076(8)	0,014(7)	0,030(7)	-0,015(7)
C216	0,106(8)	0,062(9)	0,068(8)	0,015(6)	-0,004(7)	-0,008(7)
C119	0,052(5)	0,058(8)	0,042(6)	0,008(5)	0,004(4)	-0,004(5)
C209	0,049(6)	0,091(9)	0,089(9)	0,007(7)	-0,001(6)	0,004(5)
C203	0,092(7)	0,083(9)	0,071(8)	0,002(7)	0,049(6)	0,008(6)
C115	0,066(7)	0,071(9)	0,083(8)	0,013(7)	0,002(6)	-0,007(6)
C218	0,063(6)	0,059(8)	0,075(8)	0,002(6)	0,011(6)	0,007(5)
C202	0,057(6)	0,073(8)	0,080(8)	0,005(6)	0,033(6)	0,007(5)
C111	0,110(9)	0,10(1)	0,042(7)	-0,002(6)	0,024(7)	-0,040(7)
C112	0,078(7)	0,073(8)	0,052(7)	0,018(6)	0,003(5)	-0,010(6)
C215	0,079(7)	0,055(7)	0,068(8)	0,007(6)	0,017(6)	0,000(6)
C117	0,056(7)	0,10(1)	0,12(1)	-0,027(8)	0,013(7)	0,010(7)
C116	0,083(9)	0,07(1)	0,12(1)	0,026(8)	-0,013(7)	0,026(7)
C217	0,075(8)	0,067(9)	0,085(9)	0,000(7)	-0,026(7)	0,018(6)
C211	0,042(5)	0,073(9)	0,087(8)	-0,008(7)	0,009(5)	-0,007(5)
C208	0,078(7)	0,11(1)	0,060(8)	0,018(6)	-0,017(6)	0,015(6)
C108	0,110(9)	0,12(1)	0,088(9)	-0,001(9)	0,052(7)	0,024(8)
C103	0,091(8)	0,052(8)	0,076(8)	0,001(6)	0,009(6)	-0,009(6)
C102	0,063(6)	0,080(8)	0,070(7)	0,011(6)	0,020(5)	-0,015(6)
C212	0,067(6)	0,055(7)	0,080(7)	-0,002(6)	0,026(6)	-0,005(5)
C109	0,070(7)	0,14(1)	0,087(8)	-0,004(9)	0,049(6)	-0,012(8)

12.16 [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub>Tabelle 12.16.1: [H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(B15K5)]I<sub>7</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
O04	0,0065(3)	0,3056(2)	0,4415(2)	0,063(1)
O07	0,1164(3)	0,4001(2)	0,4436(2)	0,060(1)
O10	0,3024(3)	0,3694(2)	0,4219(3)	0,065(1)
O01	0,0709(3)	0,2441(2)	0,3444(2)	0,061(1)
O13	0,2381(3)	0,2840(2)	0,3233(3)	0,064(1)
C03	-0,0667(4)	0,2700(3)	0,3899(4)	0,065(2)
C05	-0,0385(5)	0,3565(3)	0,4470(4)	0,067(2)
C06	0,0490(5)	0,3928(3)	0,4886(4)	0,070(2)
C08	0,2150(5)	0,4257(3)	0,4836(4)	0,068(2)
C17	0,1910(6)	0,1211(3)	0,3011(4)	0,079(2)
C18	0,1194(5)	0,1533(3)	0,3201(4)	0,065(2)
C09	0,2829(5)	0,4239(3)	0,4334(4)	0,067(2)
C14	0,2266(4)	0,2301(2)	0,3151(3)	0,056(1)
C15	0,2969(5)	0,1972(3)	0,2963(4)	0,072(2)
C16	0,2782(6)	0,1428(3)	0,2880(5)	0,080(2)
C02	-0,0061(4)	0,2233(3)	0,3757(4)	0,062(2)
C11	0,3421(5)	0,3625(3)	0,3605(5)	0,076(2)

C12	0,3463(5)	0,3041(3)	0,3451(4)	0,071(2)
C19	0,1365(4)	0,2083(2)	0,3274(3)	0,055(1)
I03	0,37192(5)	0,21319(3)	0,10912(4)	0,1059(2)
I02	0,35677(3)	0,32264(2)	0,12957(3)	0,0826(2)
I01	0,34109(5)	0,44383(2)	0,16363(4)	0,0997(2)
I05	0,00633(4)	0,02140(2)	0,12005(3)	0,0818(2)
I04	0,12888(5)	0,09078(3)	0,06998(4)	0,1039(2)
I07	0,61218(4)	-0,00149(2)	0,15408(3)	0,0850(2)
I06	0,42106(5)	0,04943(3)	0,13279(4)	0,0961(2)
O2	0,2812(3)	0,2039(2)	0,5078(2)	0,065(1)
O1	0,0813(3)	0,3622(2)	0,3034(2)	0,070(1)

Tabelle 12.16.2:  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{B15K5})]\text{I}_7$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O04	0,051(2)	0,064(3)	0,074(3)	-0,003(2)	0,023(2)	0,001(2)
O07	0,056(2)	0,068(3)	0,057(2)	-0,007(2)	0,019(2)	-0,008(2)
O10	0,059(2)	0,063(3)	0,073(3)	0,005(2)	0,021(2)	-0,004(2)
O01	0,049(2)	0,056(2)	0,081(3)	0,003(2)	0,027(2)	-0,002(2)
O13	0,049(2)	0,069(3)	0,080(3)	-0,004(2)	0,029(2)	-0,006(2)
C03	0,041(3)	0,073(4)	0,085(4)	-0,003(4)	0,025(3)	-0,005(3)
C05	0,056(3)	0,076(4)	0,080(4)	0,005(4)	0,036(3)	0,010(3)
C06	0,073(4)	0,069(4)	0,075(4)	0,000(4)	0,035(3)	0,009(3)
C08	0,066(4)	0,061(4)	0,068(4)	-0,007(3)	0,011(3)	-0,009(3)
C17	0,093(5)	0,058(4)	0,075(5)	-0,010(4)	0,015(4)	0,011(4)
C18	0,060(3)	0,060(4)	0,066(4)	0,003(3)	0,010(3)	-0,003(3)
C09	0,066(4)	0,053(4)	0,079(4)	0,006(3)	0,018(3)	-0,011(3)
C14	0,056(3)	0,055(3)	0,056(3)	-0,003(3)	0,018(3)	-0,002(3)
C15	0,068(4)	0,080(5)	0,076(4)	-0,008(4)	0,033(3)	0,007(3)
C16	0,085(5)	0,074(5)	0,084(5)	-0,007(4)	0,032(4)	0,016(4)
C02	0,048(3)	0,068(4)	0,074(4)	0,004(3)	0,023(3)	-0,013(3)
C11	0,053(3)	0,082(5)	0,100(5)	0,004(4)	0,036(3)	-0,014(3)
C12	0,050(3)	0,081(5)	0,093(5)	-0,009(4)	0,038(3)	-0,013(3)
C19	0,050(3)	0,056(3)	0,055(3)	-0,005(3)	0,014(2)	0,000(3)
I03	0,1017(4)	0,1121(5)	0,1176(5)	-0,0196(4)	0,0549(4)	-0,0093(3)
I02	0,0519(2)	0,1179(4)	0,0821(3)	-0,0012(3)	0,0278(2)	-0,0083(2)
I01	0,0914(4)	0,0915(4)	0,1255(5)	-0,0094(4)	0,0487(3)	-0,0054(3)
I05	0,0849(3)	0,0836(3)	0,0747(3)	-0,0047(3)	0,0237(2)	0,0258(3)
I04	0,0985(4)	0,1060(5)	0,1200(5)	-0,0074(4)	0,0535(3)	0,0063(3)
I07	0,0992(4)	0,0691(3)	0,0878(4)	-0,0046(3)	0,0326(3)	-0,0168(3)
I06	0,1022(4)	0,0950(4)	0,1015(4)	0,0013(3)	0,0479(3)	-0,0035(3)
O2	0,059(2)	0,067(3)	0,060(3)	0,005(2)	0,009(2)	0,003(2)
O1	0,064(2)	0,074(3)	0,062(3)	0,003(2)	0,009(2)	0,003(2)

12.17  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2](I_2B15K5)_2(ICI_2)$ Tabelle 12.17.1:  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2](I_2B15K5)_2(ICI_2)$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I22	0,01416(4)	0,86499(3)	0,18907(2)	0,0539(1)
I21	0,00834(4)	0,57129(3)	0,14986(2)	0,0553(1)
I1	0	0	½	0,0652(2)
I12	0,73724(5)	0,62240(3)	0,98050(2)	0,0686(1)
I11	0,47662(6)	0,57431(3)	1,12652(2)	0,0782(1)
Cl1	0,1071(4)	0,0074(2)	0,3755(1)	0,150(1)
O1	0,0996(4)	0,4426(3)	0,5455(2)	0,0561(9)
O101	0,6680(4)	1,0515(3)	1,0653(2)	0,0547(9)
O104	0,8861(5)	1,1498(3)	1,1011(2)	0,073(1)
O207	0,3595(4)	0,3058(4)	0,6475(2)	0,068(1)
C102	0,7867(6)	1,0700(5)	1,0185(3)	0,056(1)
C208	0,2977(8)	0,2061(6)	0,6629(3)	0,082(2)
C103	0,8206(7)	1,1800(4)	1,0323(3)	0,065(2)
O110	0,4506(5)	1,1347(4)	1,2803(2)	0,071(1)
O107	0,7432(6)	1,2714(3)	1,2256(3)	0,097(2)
C206	0,2986(8)	0,3978(6)	0,6870(3)	0,077(2)
C106	0,8932(8)	1,2373(5)	1,2027(4)	0,081(2)
C105	0,9095(9)	1,2515(5)	1,1242(4)	0,084(2)
C205	0,3403(8)	0,5079(6)	0,6550(3)	0,076(2)
C108	0,674(1)	1,1792(6)	1,2429(5)	0,116(3)
C109	0,528(1)	1,2167(7)	1,2518(6)	0,153(5)
O213	0,2888(4)	0,3677(2)	0,4131(2)	0,0468(8)
O201	0,2926(4)	0,5729(2)	0,4399(2)	0,0458(8)
C216	0,1046(5)	0,5821(3)	0,2449(2)	0,036(1)
O210	0,2678(4)	0,2096(3)	0,5398(2)	0,062(1)
O204	0,2652(4)	0,5653(3)	0,5854(2)	0,063(1)
C215	0,1658(5)	0,4705(3)	0,2958(2)	0,037(1)
C212	0,2522(7)	0,2574(4)	0,4129(2)	0,054(1)
C218	0,1698(5)	0,6917(3)	0,3245(2)	0,038(1)
C217	0,1073(5)	0,6914(3)	0,2590(2)	0,038(1)
C114	0,5265(6)	0,9290(4)	1,1263(3)	0,050(1)
C117	0,6428(6)	0,7499(4)	1,0455(2)	0,044(1)
C115	0,4838(6)	0,8243(4)	1,1393(3)	0,050(1)
C219	0,2288(5)	0,5829(3)	0,3748(2)	0,036(1)
C118	0,6878(6)	0,8569(4)	1,0323(2)	0,047(1)
C119	0,6322(6)	0,9445(4)	1,0728(2)	0,046(1)
O113	0,4741(5)	1,0237(3)	1,1613(2)	0,069(1)
C214	0,2265(5)	0,4695(3)	0,3598(2)	0,037(1)
C202	0,2643(7)	0,6836(4)	0,4661(3)	0,061(2)
C116	0,5435(6)	0,7324(4)	1,0992(3)	0,048(1)
C111	0,3262(7)	1,1397(5)	1,2383(3)	0,067(2)
C203	0,3352(7)	0,6450(5)	0,5405(3)	0,068(2)
C112	0,3572(7)	1,0233(5)	1,2109(3)	0,064(2)
C211	0,3308(7)	0,1654(4)	0,4792(3)	0,060(2)
C209	0,3429(8)	0,1346(5)	0,6069(3)	0,081(2)

Tabelle 12.17.2:  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_2\text{B15K5})_2](\text{I}_2\text{B15K5})_2(\text{ICl}_2)$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I22	0,0653(3)	0,0395(2)	0,0489(2)	0,0021(1)	-0,0053(2)	-0,0128(2)
I21	0,0682(3)	0,0599(2)	0,0402(2)	-0,0156(1)	-0,0072(2)	-0,0196(2)
I1	0,0869(4)	0,0377(2)	0,0725(3)	-0,0162(2)	0,0104(3)	-0,0202(2)
I12	0,0851(3)	0,0620(2)	0,0599(2)	-0,0304(2)	0,0077(2)	-0,0147(2)
I11	0,0915(4)	0,0641(2)	0,0891(3)	-0,0214(2)	0,0106(2)	-0,0369(2)
Cl1	0,289(4)	0,073(1)	0,091(1)	-0,028(1)	0,077(2)	-0,066(2)
O1	0,044(2)	0,072(2)	0,045(2)	-0,014(2)	-0,004(2)	-0,009(2)
O101	0,049(3)	0,053(2)	0,065(2)	-0,020(2)	0,011(2)	-0,018(2)
O104	0,097(3)	0,038(2)	0,080(3)	0,002(2)	-0,019(2)	-0,025(2)
O207	0,055(3)	0,090(3)	0,051(2)	-0,018(2)	0,002(2)	-0,011(2)
C102	0,055(4)	0,064(3)	0,045(3)	-0,003(2)	0,007(3)	-0,019(3)
C208	0,072(5)	0,105(5)	0,050(4)	0,012(3)	-0,008(3)	-0,020(4)
C103	0,079(5)	0,046(3)	0,061(4)	0,008(2)	0,007(3)	-0,020(3)
O110	0,074(3)	0,090(3)	0,072(3)	-0,037(2)	0,014(2)	-0,044(2)
O107	0,079(4)	0,055(2)	0,160(5)	-0,023(2)	0,031(3)	-0,028(2)
C206	0,060(5)	0,122(5)	0,041(3)	-0,023(3)	-0,003(3)	-0,016(4)
C106	0,070(5)	0,063(3)	0,122(6)	-0,031(4)	0,017(4)	-0,035(3)
C105	0,106(6)	0,064(3)	0,099(5)	-0,009(3)	0,009(4)	-0,055(4)
C205	0,067(5)	0,107(5)	0,051(3)	-0,038(3)	-0,018(3)	-0,008(4)
C108	0,085(7)	0,055(4)	0,201(9)	-0,017(4)	0,060(6)	-0,026(4)
C109	0,077(7)	0,074(5)	0,31(2)	-0,030(6)	0,049(7)	-0,037(4)
O213	0,066(2)	0,027(1)	0,042(2)	-0,004(1)	-0,015(2)	-0,008(1)
O201	0,057(2)	0,035(1)	0,043(2)	-0,016(1)	-0,013(2)	-0,005(1)
C216	0,041(3)	0,039(2)	0,027(2)	-0,010(2)	0,001(2)	-0,011(2)
O210	0,066(3)	0,054(2)	0,049(2)	0,004(2)	-0,009(2)	-0,005(2)
O204	0,058(3)	0,079(2)	0,049(2)	-0,024(2)	-0,015(2)	-0,007(2)
C215	0,043(3)	0,029(2)	0,038(2)	-0,011(2)	0,002(2)	-0,008(2)
C212	0,086(4)	0,029(2)	0,048(3)	-0,008(2)	0,000(3)	-0,019(2)
C218	0,046(3)	0,028(2)	0,042(2)	-0,013(2)	0,000(2)	-0,009(2)
C217	0,038(3)	0,034(2)	0,037(2)	-0,004(2)	0,003(2)	-0,009(2)
C114	0,043(4)	0,059(3)	0,048(3)	-0,023(2)	0,001(2)	-0,010(2)
C117	0,041(3)	0,048(2)	0,040(3)	-0,016(2)	-0,001(2)	-0,006(2)
C115	0,047(4)	0,058(3)	0,050(3)	-0,019(2)	0,007(2)	-0,017(2)
C219	0,038(3)	0,035(2)	0,035(2)	-0,011(2)	-0,002(2)	-0,007(2)
C118	0,044(3)	0,058(3)	0,034(2)	-0,010(2)	0,001(2)	-0,010(2)
C119	0,040(3)	0,046(2)	0,046(3)	-0,011(2)	-0,004(2)	-0,006(2)
O113	0,075(3)	0,073(2)	0,079(3)	-0,046(2)	0,036(2)	-0,036(2)
C214	0,038(3)	0,033(2)	0,037(2)	-0,010(2)	-0,001(2)	-0,005(2)
C202	0,080(4)	0,044(2)	0,063(3)	-0,030(2)	-0,019(3)	-0,009(2)
C116	0,049(4)	0,047(2)	0,047(3)	-0,009(2)	-0,011(2)	-0,013(2)
C111	0,060(5)	0,075(4)	0,069(4)	-0,032(3)	0,016(3)	-0,016(3)
C203	0,077(5)	0,061(3)	0,066(4)	-0,035(3)	-0,024(3)	-0,007(3)
C112	0,051(4)	0,079(3)	0,073(4)	-0,037(3)	0,016(3)	-0,024(3)
C211	0,074(4)	0,034(2)	0,062(3)	-0,005(2)	0,001(3)	-0,008(2)
C209	0,098(6)	0,071(4)	0,053(4)	0,017(3)	-0,019(3)	-0,018(3)

12.18  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]Cl(I_2)_4$ Tabelle 12.18.1:  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]Cl(I_2)_4$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
I3	0,75748(7)	0,88917(8)	1,00196(8)	0,0587(2)
I2	0,16282(8)	0,75959(9)	0,99802(9)	0,0729(3)
I4	0,54336(8)	0,7902(1)	0,9985(1)	0,0870(3)
I1	0,31290(9)	0,5390(1)	1,0188(1)	0,0984(4)
I02	0,4931(1)	0,0845(1)	0,6527(1)	0,1132(4)
I01	0,5804(1)	0,2524(1)	0,3377(1)	0,1240(5)
Cl1	0	1	1	0,077(2)
O1	0,1978(7)	0,5170(7)	0,6549(7)	0,060(2)
O7	-0,0884(9)	0,8418(9)	0,557(1)	0,089(3)
O13	0,2544(7)	0,6328(8)	0,4396(7)	0,062(2)
O4	-0,0439(8)	0,6094(8)	0,7328(9)	0,075(3)
O01	-0,0351(7)	0,6014(7)	0,5143(8)	0,068(2)
O10	0,046(1)	0,8020(9)	0,3513(9)	0,086(3)
C14	0,316(1)	0,514(1)	0,476(1)	0,052(3)
C19	0,2852(9)	0,449(1)	0,595(1)	0,050(3)
C6	-0,182(1)	0,795(2)	0,654(2)	0,099(6)
C12	0,255(1)	0,693(2)	0,316(1)	0,083(5)
C8	-0,139(2)	0,892(2)	0,450(2)	0,125(8)
C18	0,340(1)	0,329(1)	0,642(1)	0,057(3)
C16	0,455(1)	0,333(2)	0,454(1)	0,067(4)
C2	0,141(1)	0,455(1)	0,771(1)	0,075(4)
C15	0,398(1)	0,454(1)	0,408(1)	0,062(3)
C9	-0,040(2)	0,917(2)	0,358(2)	0,119(7)
C5	-0,117(2)	0,721(1)	0,752(2)	0,103(5)
C3	0,051(1)	0,554(1)	0,808(1)	0,078(4)
C17	0,427(1)	0,271(1)	0,570(1)	0,063(4)
C11	0,170(2)	0,822(2)	0,306(1)	0,103(5)

Tabelle 12.18.2:  $[H_5O_2(I_2B15K5)_2]Cl(I_2)_4$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I3	0,0601(5)	0,0487(6)	0,0612(6)	-0,0109(4)	-0,0026(4)	-0,0064(3)
I2	0,0646(5)	0,0668(7)	0,0920(8)	-0,0256(5)	-0,0253(5)	-0,0039(4)
I4	0,0654(6)	0,0890(8)	0,1093(9)	-0,0315(7)	-0,0077(5)	-0,0173(5)
I1	0,0665(6)	0,0870(9)	0,130(1)	-0,0276(7)	-0,0120(6)	0,0122(5)
I02	0,1013(8)	0,0728(9)	0,160(1)	-0,0377(8)	-0,0226(8)	0,0132(6)
I01	0,1171(8)	0,124(1)	0,147(1)	-0,081(1)	0,0376(8)	-0,0275(7)
Cl1	0,066(3)	0,059(3)	0,106(4)	-0,021(3)	-0,022(3)	-0,005(2)
O1	0,072(5)	0,049(6)	0,051(6)	-0,011(5)	-0,010(4)	0,008(4)
O7	0,087(7)	0,071(8)	0,116(9)	-0,030(7)	-0,026(7)	-0,007(5)
O13	0,082(5)	0,059(7)	0,039(5)	-0,007(5)	-0,005(4)	-0,008(4)
O4	0,074(5)	0,057(7)	0,090(7)	-0,035(6)	0,007(5)	0,008(4)
O01	0,069(5)	0,054(6)	0,087(7)	-0,020(5)	-0,030(5)	-0,008(4)
O10	0,113(8)	0,052(7)	0,083(8)	-0,012(6)	-0,025(6)	0,008(6)
C14	0,055(7)	0,06(1)	0,050(9)	-0,022(8)	-0,006(6)	-0,013(6)

C19	0,039(6)	0,061(9)	0,049(8)	-0,017(7)	-0,004(6)	-0,004(6)
C6	0,07(1)	0,06(1)	0,17(2)	-0,06(1)	-0,01(1)	0,006(8)
C12	0,085(9)	0,09(1)	0,06(1)	-0,004(9)	-0,021(8)	-0,019(9)
C8	0,16(2)	0,07(2)	0,15(2)	-0,04(1)	-0,10(2)	0,04(1)
C18	0,049(7)	0,054(9)	0,055(9)	0,005(7)	-0,018(6)	-0,006(6)
C16	0,055(7)	0,08(1)	0,07(1)	-0,033(9)	0,001(7)	-0,015(7)
C2	0,10(1)	0,08(1)	0,029(8)	0,002(7)	0,001(7)	-0,002(8)
C15	0,079(8)	0,05(1)	0,055(9)	-0,020(8)	0,010(7)	-0,024(7)
C9	0,20(2)	0,05(1)	0,10(2)	-0,01(1)	-0,07(2)	0,02(1)
C5	0,13(1)	0,06(1)	0,11(1)	-0,03(1)	0,03(1)	0,01(1)
C3	0,10(1)	0,07(1)	0,055(9)	-0,028(8)	0,006(8)	0,005(8)
C17	0,045(7)	0,07(1)	0,08(1)	-0,034(9)	-0,004(7)	0,006(6)
C11	0,16(2)	0,08(2)	0,05(1)	0,001(9)	-0,02(1)	-0,02(1)

### 12.19 $[La_2(OH)_2(B18K6)_2(Thf)_2](I_3)_4(Thf)_4$

Tabelle 12.19.1:  $[La_2(OH)_2(B18K6)_2(Thf)_2](I_3)_4(Thf)_4$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
La1	0,10304(2)	0,47255(2)	0,09379(1)	0,01263(5)
I1	-0,10893(2)	0,36227(2)	0,40119(2)	0,02573(7)
I2	0,04967(2)	0,25859(1)	0,36718(1)	0,01973(6)
I3	0,20353(2)	0,16068(2)	0,32826(2)	0,02843(7)
I4	0,48764(2)	0,18199(2)	0,26279(2)	0,02719(7)
I5	0,55989(2)	0,32766(1)	0,21882(1)	0,02157(6)
I6	0,61429(2)	0,48008(2)	0,16775(2)	0,02628(7)
O1	0,0158(2)	0,5088(1)	0,2043(1)	0,0182(6)
O4	-0,0419(2)	0,3837(1)	0,1151(2)	0,0236(6)
O01	0,0398(2)	0,4427(1)	-0,0357(1)	0,0164(5)
O7	0,1380(2)	0,3278(1)	0,1057(2)	0,0224(6)
O10	0,2778(2)	0,4241(1)	0,0706(1)	0,0166(5)
O13	0,2153(2)	0,5700(1)	0,0456(1)	0,0179(6)
O16	0,1514(2)	0,6002(1)	0,1707(1)	0,0176(5)
O101	0,2348(2)	0,4451(1)	0,2216(1)	0,0171(5)
O201	0,6208(2)	0,2472(2)	0,4878(2)	0,0278(7)
O301	0,1876(3)	0,1158(2)	0,0742(2)	0,0436(9)
C2	-0,0655(3)	0,4602(2)	0,2193(2)	0,0214(8)
C3	-0,1168(3)	0,4220(2)	0,1467(2)	0,0245(9)
C5	-0,0201(3)	0,3059(2)	0,1390(3)	0,030(1)
C6	0,0567(3)	0,2729(2)	0,1014(2)	0,029(1)
C8	0,2408(3)	0,2986(2)	0,1093(2)	0,0221(9)
C9	0,2869(3)	0,3434(2)	0,0564(2)	0,0236(9)
C11	0,3256(3)	0,4706(2)	0,0239(2)	0,0216(8)
C12	0,3227(3)	0,5524(2)	0,0474(2)	0,0213(8)
C14	0,1976(3)	0,6491(2)	0,0648(2)	0,0208(8)
C15	0,2162(3)	0,6575(2)	0,1473(2)	0,0206(8)
C17	0,1428(3)	0,6042(2)	0,2435(2)	0,0189(8)
C18	0,2036(3)	0,6514(2)	0,2971(2)	0,0252(9)
C19	0,1885(3)	0,6502(2)	0,3691(2)	0,031(1)
C20	0,1133(4)	0,6038(2)	0,3857(2)	0,032(1)



C21	0,0534(3)	0,5563(2)	0,3323(2)	0,0266(9)
C22	0,0687(3)	0,5560(2)	0,2612(2)	0,0199(8)
C102	0,2187(3)	0,3936(2)	0,2794(2)	0,0219(8)
C103	0,3248(3)	0,3802(2)	0,3303(2)	0,0246(9)
C104	0,3786(3)	0,4566(2)	0,3255(2)	0,031(1)
C202	0,5228(3)	0,2238(2)	0,5009(2)	0,030(1)
C203	0,4750(3)	0,2970(2)	0,5241(2)	0,030(1)
C204	0,5400(3)	0,3621(2)	0,5037(2)	0,0253(9)
C205	0,6023(3)	0,3224(2)	0,4565(2)	0,0270(9)
C302	0,1811(4)	0,0698(2)	0,0117(2)	0,038(1)
C303	0,2810(3)	0,0262(3)	0,0227(2)	0,034(1)
C304	0,3251(3)	0,0282(2)	0,1072(2)	0,031(1)
C305	0,2448(3)	0,0701(3)	0,1359(2)	0,033(1)

Tabelle 12.19.2:  $[\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{Thf})_2](\text{I}_3)_4(\text{Thf})_4$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
La1	0,0120(1)	0,0121(1)	0,0143(1)	0,00075(8)	0,00419(8)	0,00038(8)
I1	0,0308(2)	0,0205(1)	0,0305(2)	-0,0029(1)	0,0161(1)	0,0003(1)
I2	0,0237(1)	0,0180(1)	0,0188(1)	-0,0009(1)	0,0077(1)	-0,0035(1)
I3	0,0290(2)	0,0279(2)	0,0303(2)	-0,0039(1)	0,0109(1)	0,0038(1)
I4	0,0199(1)	0,0248(1)	0,0342(2)	0,0013(1)	0,0015(1)	-0,0010(1)
I5	0,0175(1)	0,0252(1)	0,0215(1)	-0,0033(1)	0,0039(1)	0,0016(1)
I6	0,0237(1)	0,0275(1)	0,0298(2)	0,0018(1)	0,0105(1)	-0,0015(1)
O1	0,015(1)	0,025(1)	0,015(1)	0,000(2)	0,007(1)	-0,002(1)
O4	0,024(2)	0,016(1)	0,035(2)	0,001(1)	0,016(1)	0,000(2)
O01	0,014(1)	0,021(1)	0,010(1)	0,004(1)	-0,006(1)	-0,006(1)
O7	0,016(1)	0,015(1)	0,037(2)	0,004(1)	0,008(1)	0,001(1)
O10	0,020(1)	0,014(1)	0,018(1)	0,002(1)	0,009(1)	0,000(1)
O13	0,018(1)	0,014(1)	0,023(1)	0,001(1)	0,008(1)	0,0001(1)
O16	0,018(1)	0,016(1)	0,018(1)	0,000(1)	0,003(1)	-0,001(1)
O101	0,015(2)	0,018(1)	0,017(1)	0,005(1)	0,003(1)	-0,002(1)
O201	0,026(2)	0,025(2)	0,036(2)	0,003(1)	0,015(1)	0,007(1)
O301	0,048(2)	0,026(2)	0,051(2)	-0,006(2)	0,001(2)	0,015(2)
C2	0,017(2)	0,026(2)	0,025(2)	0,005(2)	0,010(2)	0,000(1)
C3	0,019(2)	0,026(2)	0,032(2)	0,002(2)	0,013(2)	-0,001(2)
C5	0,030(2)	0,014(2)	0,048(3)	0,007(2)	0,016(2)	-0,001(2)
C6	0,025(2)	0,017(2)	0,046(3)	-0,003(2)	0,011(2)	-0,006(2)
C8	0,020(2)	0,017(2)	0,030(2)	-0,001(2)	0,005(2)	0,007(2)
C9	0,022(2)	0,023(2)	0,026(2)	-0,005(2)	0,006(2)	0,002(2)
C11	0,021(2)	0,026(2)	0,021(2)	0,001(2)	0,012(2)	0,004(2)
C12	0,015(2)	0,026(2)	0,026(2)	-0,002(2)	0,009(2)	-0,002(2)
C14	0,021(2)	0,016(2)	0,026(2)	0,006(2)	0,007(2)	0,002(2)
C15	0,018(2)	0,013(2)	0,030(2)	0,000(1)	0,004(2)	-0,002(2)
C17	0,022(2)	0,016(2)	0,015(2)	-0,003(2)	-0,002(2)	0,008(2)
C18	0,022(2)	0,021(2)	0,028(2)	-0,005(2)	-0,002(2)	0,008(2)
C19	0,035(3)	0,031(2)	0,020(2)	-0,007(2)	-0,005(2)	0,016(2)
C20	0,043(3)	0,037(3)	0,014(2)	-0,001(2)	0,004(2)	0,025(2)
C21	0,028(2)	0,033(2)	0,019(2)	0,001(2)	0,006(2)	0,007(2)
C22	0,016(2)	0,025(2)	0,016(2)	0,001(2)	0,000(2)	0,009(2)
C102	0,024(2)	0,021(2)	0,024(2)	0,005(2)	0,011(2)	-0,001(2)

C103	0,026(2)	0,026(2)	0,020(2)	0,006(2)	0,002(2)	0,007(2)
C104	0,028(2)	0,034(2)	0,026(2)	0,000(2)	-0,004(2)	-0,007(2)
C105	0,014(2)	0,019(2)	0,024(2)	0,000(1)	0,005(2)	-0,001(2)
C202	0,034(3)	0,027(2)	0,036(3)	0,002(2)	0,019(2)	0,001(2)
C203	0,030(2)	0,032(2)	0,031(2)	0,011(2)	0,015(2)	0,012(2)
C204	0,023(2)	0,026(2)	0,025(2)	0,000(1)	0,002(2)	0,007(2)
C205	0,023(2)	0,030(2)	0,030(2)	0,003(2)	0,010(2)	-0,002(2)
C302	0,051(3)	0,027(2)	0,026(2)	0,005(2)	-0,007(2)	0,013(2)
C303	0,039(3)	0,035(3)	0,028(2)	-0,002(2)	0,011(2)	-0,008(2)
C304	0,023(2)	0,030(2)	0,037(3)	-0,005(2)	0,001(2)	0,003(2)
C305	0,034(3)	0,038(3)	0,026(2)	-0,012(2)	0,008(2)	-0,014(2)

### 12.20 $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$

Tabelle 12.20.1:  $[\text{Eu}_2(\text{OH})_2(\text{B18K6})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{I}_3)_4$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
Eu1	0,04050(4)	0,06455(3)	0,14587(3)	0,0188(1)
I1	0	1/2	1/2	0,1119(9)
I2	0,0627(1)	0,61968(9)	0,3713(1)	0,1139(6)
I3	0,47496(6)	0,23861(6)	0,03822(5)	0,0377(2)
I4	1/2	0	0	0,0318(2)
I5	0,72198(6)	0,01938(6)	0,51240(5)	0,0353(2)
I6	1	0	1/2	0,0272(2)
I7	0,8084(2)	0,5004(1)	0,0223(1)	0,0414(3)
I8	0,6153(1)	0,5854(1)	0,15163(9)	0,0318(2)
I9	0,4167(1)	0,6701(1)	0,2676(1)	0,0398(3)
O1	0,2414(5)	0,2458(5)	0,2033(4)	0,022(1)
O01	-0,1203(5)	-0,0369(5)	-0,0021(4)	0,019(1)
O4	-0,0151(6)	0,2429(5)	0,1344(5)	0,030(1)
O7	-0,1665(6)	0,1330(5)	0,2039(4)	0,028(1)
O10	-0,0825(6)	-0,0566(6)	0,2159(4)	0,027(1)
O13	0,1077(6)	-0,1293(5)	0,1221(4)	0,024(1)
O16	0,2941(5)	0,0593(5)	0,2199(4)	0,020(1)
N01	0,1054(7)	0,1797(6)	0,3418(5)	0,026(1)
C02	0,1678(8)	0,2284(8)	0,4238(6)	0,026(2)
C2	0,2056(9)	0,3493(8)	0,1938(7)	0,029(2)
C03	0,2504(9)	0,2925(9)	0,5272(7)	0,036(2)
C3	0,0804(9)	0,3103(8)	0,1096(7)	0,029(2)
C5	-0,129(1)	0,2942(9)	0,1633(7)	0,036(2)
C6	-0,170(1)	0,2532(9)	0,2389(7)	0,036(2)
C8	-0,2140(9)	0,0867(9)	0,2724(7)	0,035(2)
C9	-0,2156(8)	-0,0375(9)	0,2300(7)	0,034(2)
C11	-0,0721(9)	-0,1767(8)	0,1855(7)	0,031(2)
C12	0,0697(9)	-0,1878(8)	0,1829(7)	0,030(2)
C14	0,2428(8)	-0,1359(7)	0,1115(6)	0,024(2)
C15	0,3387(8)	-0,0487(7)	0,2061(6)	0,023(2)
C17	0,3820(7)	0,1572(7)	0,2873(6)	0,021(2)
C18	0,4901(8)	0,1592(8)	0,3627(6)	0,027(2)
C19	0,5725(8)	0,2621(8)	0,4256(7)	0,031(2)

C20	0,5478(9)	0,3624(8)	0,4143(7)	0,033(2)
C21	0,4374(9)	0,3624(8)	0,3401(7)	0,030(2)
C22	0,3545(8)	0,2594(7)	0,2774(6)	0,024(2)

Tabelle 12.20.2: [Eu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Eu1	0,0136(2)	0,0265(2)	0,0131(2)	0,0044(1)	0,0028(1)	0,0027(1)
I1	0,0529(8)	0,0511(7)	0,123(1)	-0,0550(8)	-0,0532(8)	0,0315(6)
I2	0,0409(5)	0,0607(6)	0,148(1)	-0,0427(7)	-0,0190(6)	0,0182(4)
I3	0,0258(3)	0,0517(4)	0,0356(3)	0,0171(3)	0,0069(2)	0,0073(3)
I4	0,0155(4)	0,0578(5)	0,0255(4)	0,0222(4)	0,0036(3)	-0,0001(3)
I5	0,0362(3)	0,0501(4)	0,0291(3)	0,0229(3)	0,0109(2)	0,0156(3)
I6	0,0327(4)	0,0329(4)	0,0201(3)	0,0145(3)	0,0059(3)	0,0086(3)
I7	0,0556(8)	0,0301(6)	0,0475(7)	0,0212(6)	0,0189(6)	0,0111(6)
I8	0,0340(6)	0,0265(5)	0,0349(6)	0,0168(5)	0,0002(5)	0,0009(4)
I9	0,0334(7)	0,0439(7)	0,0462(7)	0,0239(6)	0,0048(5)	0,0103(5)
O1	0,018(3)	0,022(3)	0,022(3)	0,007(2)	0,002(2)	0,002(2)
O01	0,010(2)	0,030(3)	0,015(2)	0,006(2)	0,004(2)	0,000(2)
O4	0,021(3)	0,026(3)	0,037(3)	0,008(3)	0,004(2)	0,006(2)
O7	0,020(3)	0,038(3)	0,020(3)	0,005(2)	0,005(2)	0,007(2)
O10	0,019(3)	0,040(4)	0,021(3)	0,011(3)	0,007(2)	-0,002(2)
O13	0,018(3)	0,032(3)	0,024(3)	0,012(2)	0,007(2)	0,000(2)
O16	0,011(2)	0,027(3)	0,019(2)	0,005(2)	0,003(2)	0,002(2)
N01	0,020(3)	0,034(4)	0,021(3)	0,007(3)	0,007(3)	0,008(3)
C02	0,021(4)	0,031(4)	0,025(4)	0,008(3)	0,006(3)	0,007(3)
C2	0,023(4)	0,030(4)	0,029(4)	0,010(3)	0,001(3)	0,007(3)
C03	0,024(5)	0,048(6)	0,021(4)	0,002(4)	-0,002(3)	0,008(4)
C3	0,025(4)	0,030(4)	0,031(4)	0,013(4)	0,000(3)	0,005(3)
C5	0,028(5)	0,034(5)	0,033(5)	0,000(4)	0,003(4)	0,014(4)
C6	0,033(5)	0,042(5)	0,024(4)	0,001(4)	0,006(4)	0,014(4)
C8	0,020(4)	0,059(6)	0,021(4)	0,007(4)	0,012(3)	0,007(4)
C9	0,016(4)	0,061(6)	0,024(4)	0,015(4)	0,011(3)	0,002(4)
C11	0,026(4)	0,039(5)	0,027(4)	0,016(4)	0,005(3)	-0,004(4)
C12	0,033(5)	0,035(5)	0,026(4)	0,017(4)	0,007(3)	0,002(4)
C14	0,014(4)	0,029(4)	0,026(4)	0,007(3)	0,007(3)	0,001(3)
C15	0,017(4)	0,027(4)	0,024(4)	0,011(3)	0,002(3)	0,006(3)
C17	0,014(3)	0,026(4)	0,015(3)	0,002(3)	0,002(3)	0,000(3)
C18	0,017(4)	0,041(5)	0,021(4)	0,007(3)	0,005(3)	0,005(3)
C19	0,015(4)	0,042(5)	0,024(4)	0,002(4)	-0,001(3)	0,004(3)
C20	0,020(4)	0,034(5)	0,030(4)	-0,001(4)	0,001(3)	-0,001(3)
C21	0,025(4)	0,024(4)	0,030(4)	0,005(3)	-0,003(3)	-0,002(3)
C22	0,016(4)	0,032(4)	0,018(3)	0,006(3)	0,001(3)	0,004(3)

12.21 [LaI<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]I<sub>3</sub>Tabelle 12.21.1: [LaI<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]I<sub>3</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I2	0,55235(3)	0,53774(3)	0,30003(2)	0,0228(1)
I4	0,57568(3)	0,35253(3)	0,45165(2)	0,0246(1)
La1	0,46367(2)	0,71572(2)	0,33572(1)	0,01429(8)
I1	0,30290(3)	0,86384(3)	0,31720(2)	0,0246(1)
I5	0,75885(3)	0,44059(3)	0,46782(2)	0,0281(1)
I3	0,38861(4)	0,27571(4)	0,44151(2)	0,0475(2)
O16	0,3393(3)	0,6521(3)	0,2725(1)	0,0188(9)
O10	0,4822(3)	0,6275(3)	0,4112(1)	0,0199(9)
O13	0,3244(3)	0,6258(3)	0,3629(1)	0,0218(1)
O100	0,4652(3)	0,8189(3)	0,4032(1)	0,0220(9)
O7	0,6332(3)	0,7113(3)	0,3731(1)	0,0211(9)
O1	0,4814(3)	0,7468(3)	0,2452(1)	0,0199(9)
O4	0,5906(3)	0,8255(3)	0,3093(2)	0,0191(9)
C17	0,3670(4)	0,6403(4)	0,2269(2)	0,018(1)
C15	0,2628(4)	0,5965(4)	0,2884(2)	0,023(1)
C22	0,4432(4)	0,6924(4)	0,2121(2)	0,018(1)
C6	0,7060(4)	0,7718(4)	0,3608(2)	0,023(1)
C14	0,2372(4)	0,6242(4)	0,3359(2)	0,021(1)
C2	0,5507(4)	0,8093(4)	0,2287(2)	0,021(1)
C3	0,5665(5)	0,8719(4)	0,2675(2)	0,024(1)
C12	0,3199(5)	0,5836(4)	0,4072(2)	0,024(1)
C8	0,6382(5)	0,6862(4)	0,4208(2)	0,025(1)
C11	0,4181(5)	0,5541(4)	0,4176(2)	0,028(2)
C9	0,5777(4)	0,6072(4)	0,4271(2)	0,024(1)
C5	0,6898(5)	0,7964(4)	0,3117(2)	0,027(2)
C18	0,3247(4)	0,5831(4)	0,1967(2)	0,023(1)
C21	0,4746(5)	0,6870(4)	0,1675(2)	0,026(1)
C104	0,4971(5)	0,9094(4)	0,4012(2)	0,027(2)
C19	0,3573(5)	0,5780(4)	0,1514(2)	0,030(2)
C20	0,4303(5)	0,6292(5)	0,1374(2)	0,030(2)
C103	0,4494(6)	0,9553(5)	0,4405(3)	0,033(2)
C101	0,3986(6)	0,8105(5)	0,4420(3)	0,040(2)
C102	0,4250(7)	0,8835(5)	0,4736(3)	0,054(2)

Tabelle 12.21.2: [LaI<sub>2</sub>(B18K6)(Thf)]I<sub>3</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I2	0,0238(2)	0,0185(2)	0,0260(2)	-0,0063(2)	0,0017(2)	0,0007(2)
I4	0,0271(2)	0,0258(2)	0,0209(2)	0,0018(2)	0,0010(2)	0,0020(2)
La1	0,01621(16)	0,0132(2)	0,0135(2)	0,0002(1)	-0,0003(1)	-0,0002(1)
I1	0,0247(2)	0,0185(2)	0,0306(2)	0	-0,0075(2)	0,0044(2)
I5	0,0251(2)	0,0339(2)	0,0251(2)	-0,0014(2)	0,0027(2)	-0,0013(2)
I3	0,0310(3)	0,0734(4)	0,0381(3)	-0,0155(3)	0,0035(2)	-0,0139(3)
O16	0,018(2)	0,022(2)	0,016(2)	-0,002(2)	0,002(2)	-0,007(2)
O10	0,023(2)	0,015(2)	0,021(2)	0,004(2)	0,001(2)	0

O13	0,021(2)	0,028(2)	0,016(2)	0,009(2)	-0,001(2)	-0,003(2)
O100	0,026(2)	0,020(2)	0,019(2)	-0,003(2)	-0,001(2)	0,004(2)
O7	0,024(2)	0,023(2)	0,016(2)	0,003(2)	-0,001(2)	0,00(1)
O1	0,027(2)	0,017(2)	0,016(2)	0,00(1)	0,0001(2)	-0,006(2)
O4	0,020(2)	0,016(2)	0,022(2)	0,003(2)	-0,002(2)	0,001(2)
C17	0,018(3)	0,022(3)	0,014(3)	0,002(3)	-0,001(2)	0,005(2)
C15	0,020(3)	0,023(3)	0,026(4)	0,001(3)	-0,003(3)	-0,011(3)
C22	0,021(3)	0,017(3)	0,015(3)	-0,003(2)	-0,005(2)	0,004(2)
C6	0,015(3)	0,023(3)	0,032(4)	0,003(3)	0,002(3)	-0,004(2)
C14	0,018(3)	0,028(3)	0,019(3)	0,004(3)	0,003(3)	-0,007(3)
C2	0,024(3)	0,021(3)	0,018(3)	0,005(3)	0,004(3)	-0,008(3)
C3	0,026(3)	0,017(3)	0,030(4)	0,007(3)	-0,001(3)	-0,003(3)
C12	0,027(4)	0,029(3)	0,018(3)	0,011(3)	0,001(3)	-0,003(3)
C8	0,022(3)	0,023(3)	0,030(4)	0,004(3)	-0,005(3)	0,000(3)
C11	0,037(4)	0,017(3)	0,030(4)	0,011(3)	0,001(3)	-0,002(3)
C9	0,025(3)	0,026(3)	0,021(3)	0,010(3)	-0,008(3)	0,008(3)
C5	0,028(4)	0,019(3)	0,035(4)	-0,001(3)	-0,001(3)	0,003(3)
C18	0,019(3)	0,014(3)	0,035(4)	-0,006(3)	-0,005(3)	0,000(2)
C21	0,024(3)	0,034(4)	0,019(3)	0,005(3)	0,003(3)	0,004(3)
C104	0,029(4)	0,023(3)	0,028(4)	-0,009(3)	-0,007(3)	-0,007(3)
C19	0,034(4)	0,026(3)	0,030(4)	-0,016(3)	-0,010(3)	0,012(3)
C20	0,032(4)	0,039(4)	0,019(3)	-0,003(3)	0,004(3)	0,006(3)
C103	0,051(5)	0,024(4)	0,041(5)	-0,008(3)	0,009(4)	0,002(3)
C101	0,050(5)	0,040(4)	0,029(4)	-0,004(4)	0,012(4)	0,008(4)
C102	0,084(7)	0,040(5)	0,038(5)	-0,013(4)	0,014(5)	0,018(5)

### 12.22 [Gd<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>](I)<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>

Tabelle 12.22.1: [Gd<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(B18K6)<sub>2</sub>](I)<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I1	0,64885(6)	0,04415(3)	0,92277(5)	0,0453(2)
I2	0,64732(5)	-0,10724(3)	0,90236(5)	0,0403(2)
I3	0,63857(7)	-0,25655(4)	0,85810(7)	0,0580(2)
I4	0,99849(4)	0,15113(3)	0,51976(6)	0,0437(2)
Gd1	0,65038(3)	0,00207(2)	0,48982(3)	0,0223(1)
O1	0,5330(4)	-0,0055(2)	0,6057(4)	0,023(1)
O2	0,8468(4)	-0,0013(3)	0,4896(5)	0,034(1)
C1	0,8602(6)	-0,0439(4)	0,7293(7)	0,028(2)
C2	0,9471(7)	-0,0821(4)	0,7946(7)	0,036(2)
C3	1,0339(7)	-0,0476(5)	0,8631(8)	0,042(2)
C4	1,0364(8)	0,0235(5)	0,8705(8)	0,043(2)
C5	0,9509(7)	0,0631(5)	0,8070(8)	0,038(2)
C6	0,8614(7)	0,0292(4)	0,7356(7)	0,030(2)
O7	0,7707(4)	0,0620(3)	0,6683(5)	0,027(1)
C8	0,7565(7)	0,1350(4)	0,6871(7)	0,032(2)
C9	0,6422(6)	0,1522(4)	0,6239(7)	0,031(2)
O10	0,6238(4)	0,1296(3)	0,5107(5)	0,027(1)
C11	0,6657(7)	0,1784(4)	0,4442(7)	0,032(2)
C12	0,6410(7)	0,1489(4)	0,3287(7)	0,032(2)

Anhang

O13	0,6818(5)	0,0789(3)	0,3392(5)	0,032(1)
C14	0,699(2)	0,0509(5)	0,240(1)	0,089(5)
C15	0,699(1)	-0,0192(6)	0,232(1)	0,070(4)
O16	0,6703(5)	-0,0563(3)	0,3157(5)	0,037(1)
C17	0,6338(7)	-0,1263(4)	0,2904(7)	0,035(2)
C18	0,6622(7)	-0,1662(4)	0,3958(7)	0,035(2)
O19	0,6242(4)	-0,1265(3)	0,4771(4)	0,027(1)
C20	0,6456(6)	-0,1602(4)	0,5826(7)	0,028(2)
C21	0,7592(6)	-0,1456(4)	0,6510(7)	0,032(2)
O22	0,7678(4)	-0,0710(2)	0,6573(5)	0,029(1)
C111	0,943(1)	-0,2437(8)	1,053(1)	0,090(5)
C112	0,869(1)	-0,2370(6)	1,125(1)	0,066(3)
N113	0,812(1)	-0,2323(5)	1,1804(9)	0,075(3)

Tabelle 12.22.2:  $[\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B18K6})_2](\text{I})_2(\text{I}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I1	0,0512(4)	0,0474(3)	0,0375(3)	0,0040(2)	0,0113(3)	0,0056(3)
I2	0,0356(3)	0,0496(3)	0,0362(3)	-0,0044(2)	0,0100(3)	-0,0062(3)
I3	0,0677(5)	0,0458(3)	0,0671(5)	-0,0072(3)	0,0289(4)	-0,0160(3)
I4	0,0288(3)	0,0282(3)	0,0797(5)	0,0034(3)	0,0243(3)	0,0004(2)
Gd1	0,020(2)	0,0209(2)	0,0292(2)	-0,0010(1)	0,0082(2)	-0,0004(1)
O1	0,016(2)	0,027(2)	0,028(3)	-0,004(2)	0,010(2)	-0,001(2)
O2	0,023(3)	0,031(3)	0,053(4)	-0,002(3)	0,016(3)	-0,002(2)
C1	0,021(4)	0,033(4)	0,030(4)	0,007(3)	0,006(3)	0,003(3)
C2	0,029(4)	0,037(4)	0,040(5)	0,004(4)	0,005(4)	0,000(4)
C3	0,031(5)	0,059(5)	0,035(5)	0,014(4)	0,009(4)	0,018(4)
C4	0,029(4)	0,063(6)	0,033(5)	-0,007(4)	0,002(4)	-0,001(4)
C5	0,025(4)	0,038(4)	0,048(5)	-0,007(4)	0,006(4)	0,001(3)
C6	0,027(4)	0,033(4)	0,030(4)	-0,005(3)	0,008(3)	-0,001(3)
O7	0,020(3)	0,026(2)	0,033(3)	-0,002(2)	0,002(2)	0,002(2)
C8	0,035(4)	0,028(3)	0,034(5)	-0,008(3)	0,010(4)	-0,001(3)
C9	0,022(4)	0,029(3)	0,040(5)	-0,006(3)	0,005(4)	0,001(3)
O10	0,022(3)	0,026(2)	0,035(3)	-0,001(2)	0,010(2)	0,000(2)
C11	0,030(4)	0,028(4)	0,042(5)	0,006(3)	0,017(4)	0,000(3)
C12	0,031(4)	0,032(4)	0,034(5)	0,006(3)	0,013(4)	0,002(3)
O13	0,038(3)	0,026(3)	0,039(3)	0,001(2)	0,021(3)	0,004(2)
C14	0,20(2)	0,039(5)	0,065(8)	0,002(5)	0,10(1)	0,003(7)
C15	0,12(1)	0,051(6)	0,058(8)	-0,010(5)	0,059(8)	-0,020(7)
O16	0,044(3)	0,027(3)	0,044(4)	-0,006(2)	0,022(3)	-0,006(3)
C17	0,034(4)	0,034(4)	0,040(5)	-0,007(3)	0,016(4)	-0,003(3)
C18	0,033(4)	0,030(4)	0,043(5)	-0,012(3)	0,014(4)	0,001(3)
O19	0,025(3)	0,027(2)	0,031(3)	-0,001(2)	0,009(2)	-0,001(2)
C20	0,020(4)	0,026(3)	0,037(5)	0,001(3)	0,005(3)	0,001(3)
C21	0,026(4)	0,027(3)	0,046(5)	0,008(3)	0,014(4)	0,000(3)
O22	0,024(3)	0,024(2)	0,035(3)	0,002(2)	0,002(2)	-0,001(2)
C111	0,08(1)	0,08(1)	0,12(1)	-0,001(9)	0,04(1)	-0,002(8)
C112	0,085(9)	0,043(6)	0,074(9)	0,002(5)	0,027(8)	-0,006(6)
N113	0,13(1)	0,061(6)	0,058(7)	0,007(5)	0,043(7)	0,011(6)

12.23 [K(DB18K6)]I<sub>2,26</sub>Br<sub>0,74</sub>Tabelle 12.23.1: [K(DB18K6)]I<sub>2,26</sub>Br<sub>0,74</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
I2	0,08792(4)	0,20519(2)	0,84489(3)	0,0988(2)
I3	0,20125(6)	0,18594(3)	0,68369(4)	0,1087(3)
Br3	0,20125(6)	0,18594(3)	0,68369(4)	0,1087(3)
I1	-0,01961(6)	0,23218(3)	1,00276(3)	0,1287(3)
Br1	-0,01961(6)	0,23218(3)	1,00276(3)	0,1287(3)
K1	0,4526(1)	0,06687(6)	0,80849(7)	0,0716(3)
O17	0,2843(3)	-0,0571(2)	0,7497(2)	0,0640(9)
O20	0,4796(3)	0,0050(2)	0,6465(2)	0,0589(8)
O1	0,6199(3)	0,1302(2)	0,6969(2)	0,0638(9)
O7	0,4249(4)	0,1321(2)	0,9660(2)	0,072(1)
O14	0,2729(3)	0,0111(2)	0,9137(2)	0,0664(9)
O4	0,5852(4)	0,2063(2)	0,8547(3)	0,080(1)
C18	0,2652(5)	-0,0575(3)	0,6571(3)	0,067(1)
C11	0,2293(7)	0,0146(5)	1,1455(5)	0,100(2)
C26	0,6846(5)	0,0782(3)	0,6483(3)	0,061(1)
C22	0,6637(6)	-0,0469(3)	0,5738(3)	0,072(2)
C5	0,5073(7)	0,2491(3)	0,9066(4)	0,096(2)
C21	0,6078(5)	0,0102(3)	0,6210(3)	0,058(1)
C13	0,2818(6)	0,0301(3)	1,0011(4)	0,066(2)
C12	0,2153(6)	-0,0119(4)	1,0587(4)	0,083(2)
C8	0,3639(6)	0,0948(4)	1,0289(4)	0,067(2)
C10	0,3091(8)	0,0769(5)	1,1728(4)	0,097(2)
C3	0,6071(6)	0,2480(3)	0,7780(4)	0,086(2)
C25	0,8156(6)	0,0877(4)	0,6272(3)	0,078(2)
C15	0,1819(5)	-0,0513(3)	0,8796(3)	0,078(2)
C6	0,4922(6)	0,2060(4)	0,9880(4)	0,093(2)
C9	0,3795(6)	0,1176(4)	1,1153(4)	0,083(2)
C23	0,7972(7)	-0,0358(4)	0,5534(3)	0,087(2)
C24	0,8702(6)	0,0302(5)	0,5802(4)	0,094(2)
C2	0,6969(5)	0,2004(3)	0,7277(4)	0,084(2)
C19	0,4008(6)	-0,0657(3)	0,6248(3)	0,067(1)
C16	0,1577(5)	-0,0460(3)	0,7825(3)	0,075(2)

Tabelle 12.23.2: [K(DB18K6)]I<sub>2,26</sub>Br<sub>0,74</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I2	0,0756(3)	0,0627(2)	0,1442(4)	0,0070(2)	-0,0291(2)	-0,0023(2)
I3	0,0995(5)	0,0959(5)	0,1228(5)	0,0102(3)	-0,0095(3)	0,0157(3)
Br3	0,0995(5)	0,0959(5)	0,1228(5)	0,0102(3)	-0,0095(3)	0,0157(3)
I1	0,1479(5)	0,1009(4)	0,1303(5)	0,0194(3)	-0,0018(3)	-0,0257(3)
Br1	0,1479(5)	0,1009(4)	0,1303(5)	0,0194(3)	-0,0018(3)	-0,0257(3)
K1	0,0796(8)	0,0688(8)	0,0716(8)	-0,0181(6)	0,0285(6)	-0,0186(6)
O17	0,068(2)	0,066(2)	0,058(2)	-0,002(2)	0,010(2)	-0,007(2)
O20	0,061(2)	0,057(2)	0,060(2)	-0,007(2)	0,014(2)	-0,004(2)
O1	0,053(2)	0,070(2)	0,070(2)	-0,005(2)	0,015(2)	-0,009(2)

O7	0,085(3)	0,070(2)	0,060(2)	-0,014(2)	0,010(2)	-0,008(2)
O14	0,074(2)	0,072(2)	0,055(2)	0,000(1)	0,017(2)	-0,007(2)
O4	0,084(2)	0,072(2)	0,087(3)	-0,013(2)	0,023(2)	-0,011(2)
C18	0,071(4)	0,072(4)	0,057(4)	-0,010(3)	0,008(3)	-0,021(3)
C11	0,100(5)	0,134(7)	0,070(6)	0,033(5)	0,027(4)	0,037(5)
C26	0,053(3)	0,081(4)	0,050(3)	0,008(3)	0,014(3)	0,006(3)
C22	0,079(4)	0,083(4)	0,057(4)	0,003(3)	0,024(3)	0,012(3)
C5	0,105(5)	0,069(4)	0,119(5)	-0,020(4)	0,028(4)	-0,018(4)
C21	0,058(3)	0,073(4)	0,043(3)	0,010(3)	0,011(3)	0,013(3)
C13	0,075(4)	0,072(4)	0,053(4)	0,013(3)	0,013(3)	0,021(3)
C12	0,084(4)	0,096(5)	0,067(4)	0,015(4)	0,008(4)	0,017(4)
C8	0,073(4)	0,072(4)	0,054(4)	0,005(3)	0,008(3)	0,020(3)
C10	0,117(6)	0,125(6)	0,048(4)	0,002(4)	0,007(4)	0,060(5)
C3	0,095(5)	0,071(4)	0,095(5)	-0,009(4)	0,028(4)	-0,024(4)
C25	0,057(4)	0,113(5)	0,066(4)	0,008(4)	0,016(3)	-0,003(4)
C15	0,078(4)	0,079(4)	0,080(4)	0,006(3)	0,027(3)	-0,020(3)
C6	0,102(4)	0,095(5)	0,080(4)	-0,029(4)	0,010(4)	-0,011(4)
C9	0,096(4)	0,092(4)	0,057(4)	-0,002(4)	0,002(4)	0,029(4)
C23	0,100(5)	0,108(5)	0,059(4)	0,006(4)	0,030(4)	0,043(4)
C24	0,062(4)	0,147(7)	0,075(5)	0,019(4)	0,017(3)	0,022(5)
C2	0,070(4)	0,083(4)	0,100(4)	-0,008(4)	0,018(3)	-0,029(4)
C19	0,086(4)	0,058(3)	0,055(3)	-0,010(3)	0,008(3)	-0,008(3)
C16	0,070(4)	0,094(4)	0,062(4)	-0,004(3)	0,015(3)	-0,019(3)

### 12.24 [Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)

Tabelle 12.24.1: [Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DB18K6)(H<sub>2</sub>O): Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
Ca1	0,0653(2)	0,3871(1)	0,0989(2)	0,0476(6)
I2	0,9813(1)	0,25595(6)	0,44079(8)	0,0703(3)
I9	0,5424(1)	0,52771(7)	0,9417(1)	0,0914(4)
I4	0,6725(1)	0,3887(1)	0,4165(1)	0,1162(6)
I10	0,5955(1)	0,54835(7)	1,1604(1)	0,0928(4)
I5	0,6109(2)	0,5303(1)	0,4386(1)	0,1423(8)
I1	1,2120(1)	0,2681(1)	0,51179(9)	0,1209(6)
I7	0,5089(1)	0,3482(1)	0,6332(1)	0,1509(9)
I6	0,5338(2)	0,2093(2)	0,5577(2)	0,170(1)
I3	0,7350(1)	0,2312(1)	0,3863(2)	0,1489(8)
I8	0,4576(2)	0,4985(2)	0,6864(2)	0,181(1)
C121	0,370(1)	0,2492(8)	0,060(1)	0,055(3)
C222	-0,090(1)	0,4934(8)	0,340(1)	0,060(4)
C212	-0,052(2)	0,4095(7)	-0,291(1)	0,064(4)
C126	0,315(1)	0,2467(9)	-0,060(1)	0,067(4)
C115	0,026(2)	0,1106(8)	0,225(1)	0,072(5)
C209	0,177(2)	0,4429(9)	-0,192(1)	0,068(4)
C123	0,502(1)	0,3301(9)	0,052(2)	0,077(5)
C208	0,114(1)	0,4350(7)	-0,129(1)	0,058(4)
C213	0,003(1)	0,4204(7)	-0,179(1)	0,058(4)
C122	0,461(1)	0,2918(8)	0,112(1)	0,064(4)



## Anhang

---

C203	0,325(1)	0,3935(8)	0,312(1)	0,059(4)
C105	-0,088(4)	0,172(2)	-0,247(2)	0,15(2)
C116	0,145(2)	0,0900(8)	0,251(1)	0,069(4)
C112	-0,196(2)	0,1375(9)	0,140(3)	0,112(8)
C226	0,094(1)	0,4752(7)	0,355(1)	0,054(3)
C218	-0,174(1)	0,3281(7)	0,097(1)	0,056(3)
C219	-0,164(1)	0,3869(9)	0,172(1)	0,072(4)
C216	-0,205(1)	0,3902(9)	-0,071(1)	0,067(4)
C118	0,312(1)	0,1340(7)	0,256(1)	0,065(4)
C109	-0,305(2)	0,169(1)	-0,075(3)	0,18(2)
C119	0,369(1)	0,1973(8)	0,223(1)	0,063(4)
C210	0,119(2)	0,4328(9)	-0,309(1)	0,091(7)
C221	-0,021(1)	0,4620(8)	0,303(1)	0,061(4)
C124	0,457(2)	0,329(1)	-0,058(2)	0,077(5)
C206	0,279(1)	0,4531(8)	0,035(1)	0,054(3)
C211	0,009(2)	0,4184(9)	-0,356(1)	0,080(5)
C202	0,276(1)	0,4482(8)	0,363(1)	0,061(4)
C215	-0,165(1)	0,3884(7)	-0,159(1)	0,060(4)
C224	0,063(2)	0,555(1)	0,477(1)	0,082(5)
C106	-0,175(2)	0,173(1)	-0,204(2)	0,15(2)
C111	-0,307(2)	0,155(2)	0,096(3)	0,16(1)
C125	0,364(2)	0,2904(9)	-0,114(1)	0,073(5)
C205	0,311(1)	0,466(1)	0,159(1)	0,071(4)
C225	0,139(2)	0,5219(7)	0,440(1)	0,065(4)
C223	-0,047(2)	0,5435(9)	0,426(1)	0,073(5)
C113	-0,139(2)	0,1347(8)	0,080(2)	0,074(5)
C110	-0,359(2)	0,174(1)	-0,004(4)	0,16(1)
C108	-0,191(2)	0,153(1)	-0,033(2)	0,095(7)
C102	0,149(2)	0,222(1)	-0,218(1)	0,18(1)
C103	0,054(3)	0,184(2)	-0,251(2)	0,21(2)
O220	-0,0517(8)	0,4115(5)	0,2195(8)	0,057(2)
O214	-0,0523(8)	0,4131(5)	-0,1098(7)	0,053(2)
O204	0,2738(7)	0,4011(5)	0,1936(6)	0,051(2)
O207	0,1599(8)	0,4450(5)	-0,0158(7)	0,052(2)
O217	-0,1304(7)	0,3459(5)	0,0188(7)	0,055(2)
O120	0,3149(8)	0,2067(5)	0,1068(7)	0,056(2)
O101	0,226(1)	0,2032(8)	-0,1027(8)	0,094(4)
O201	0,1581(8)	0,4379(5)	0,3134(8)	0,057(2)
O117	0,1996(8)	0,1516(5)	0,2255(8)	0,059(2)
O114	-0,0302(9)	0,1163(5)	0,1126(9)	0,070(3)
O107	-0,132(2)	0,1469(8)	-0,091(1)	0,117(5)
O104	-0,010(2)	0,221(1)	-0,201(1)	0,125(6)
O3	0,0934(8)	0,2824(5)	0,0066(7)	0,059(2)
O2	0,1010(8)	0,2870(5)	0,2190(7)	0,057(2)
O1	0,0259(9)	0,5125(5)	0,0899(8)	0,063(3)
O4	-0,162(1)	0,5798(8)	0,004(2)	0,141(7)

---

Tabelle 12.24.2: [Ca(DB18K6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DB18K6)(H<sub>2</sub>O): Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Ca1	0,056(2)	0,040(1)	0,046(1)	0,001(1)	0,021(1)	0,001(1)
I2	0,0948(8)	0,0600(6)	0,0596(5)	0,0035(5)	0,0359(5)	-0,0008(6)
I9	0,0894(9)	0,0739(8)	0,126(1)	0,0106(7)	0,0594(8)	-0,0021(7)
I4	0,0684(7)	0,211(2)	0,0622(6)	0,0096(9)	0,0200(5)	-0,0318(9)
I10	0,0815(8)	0,0835(9)	0,1116(9)	0,0113(7)	0,0386(7)	0,0091(6)
I5	0,147(1)	0,198(2)	0,0926(9)	-0,069(1)	0,060(1)	-0,079(1)
I1	0,0869(9)	0,211(2)	0,0612(6)	0,0237(9)	0,0279(6)	-0,034(1)
I7	0,0843(9)	0,278(3)	0,0644(7)	0,034(1)	0,0055(6)	-0,070(1)
I6	0,091(1)	0,277(3)	0,109(1)	0,048(2)	0,0103(9)	-0,006(2)
I3	0,0769(9)	0,186(2)	0,173(2)	0,078(2)	0,042(1)	0,027(1)
I8	0,178(2)	0,245(3)	0,103(1)	-0,048(1)	0,041(1)	-0,133(2)
C121	0,052(8)	0,044(8)	0,068(8)	0,004(7)	0,023(7)	0,016(7)
C222	0,07(1)	0,044(8)	0,075(9)	0,005(7)	0,042(8)	0,007(7)
C212	0,09(1)	0,044(8)	0,047(7)	-0,001(6)	0,020(8)	0,008(7)
C126	0,09(1)	0,057(9)	0,077(9)	-0,001(8)	0,051(9)	0,017(9)
C115	0,12(2)	0,046(8)	0,08(1)	-0,014(8)	0,08(1)	-0,021(9)
C209	0,08(1)	0,08(1)	0,044(7)	0,003(7)	0,026(7)	0,012(9)
C123	0,06(1)	0,049(9)	0,12(2)	0,00(1)	0,04(1)	0,010(8)
C208	0,07(1)	0,047(8)	0,041(7)	-0,003(6)	0,003(7)	0,013(7)
C213	0,09(1)	0,037(7)	0,041(7)	0,012(6)	0,027(8)	0,007(7)
C122	0,063(9)	0,050(8)	0,09(1)	0,003(8)	0,041(8)	0,004(8)
C203	0,08(1)	0,052(8)	0,050(7)	-0,003(7)	0,033(7)	-0,002(8)
C105	0,28(5)	0,08(2)	0,06(1)	0,02(1)	0,03(2)	0,10(2)
C116	0,09(1)	0,045(9)	0,08(1)	0,014(7)	0,041(9)	-0,002(8)
C112	0,10(1)	0,04(1)	0,22(2)	-0,03(1)	0,09(2)	-0,003(9)
C226	0,09(1)	0,039(7)	0,052(7)	-0,002(6)	0,043(8)	-0,005(7)
C218	0,061(9)	0,034(7)	0,078(9)	0,007(7)	0,033(8)	0,001(6)
C219	0,058(9)	0,07(1)	0,09(1)	-0,006(9)	0,034(8)	-0,015(8)
C216	0,041(7)	0,055(9)	0,10(1)	0,027(9)	0,027(7)	0,017(7)
C118	0,08(1)	0,040(8)	0,08(1)	0,009(7)	0,043(9)	0,005(8)
C109	0,10(2)	0,07(1)	0,25(3)	-0,07(2)	-0,05(2)	0,03(1)
C119	0,09(1)	0,054(9)	0,047(7)	0,012(6)	0,029(7)	0,003(8)
C210	0,17(2)	0,06(1)	0,059(9)	0,034(8)	0,07(1)	0,06(1)
C221	0,09(1)	0,044(8)	0,067(9)	-0,003(7)	0,045(9)	0,005(8)
C124	0,08(1)	0,07(1)	0,10(1)	0,02(1)	0,06(1)	0,00(1)
C206	0,045(8)	0,054(8)	0,062(8)	0,015(7)	0,022(6)	0,007(6)
C211	0,10(1)	0,07(1)	0,056(9)	0,006(8)	0,02(1)	0,02(1)
C202	0,08(1)	0,045(8)	0,059(8)	0,001(7)	0,029(7)	0,001(7)
C215	0,053(8)	0,032(7)	0,073(9)	-0,003(7)	0,006(7)	-0,007(6)
C224	0,11(2)	0,09(1)	0,059(9)	-0,012(8)	0,05(1)	0,03(1)
C106	0,16(3)	0,06(1)	0,10(2)	-0,01(1)	-0,08(2)	0,03(2)
C111	0,09(2)	0,11(2)	0,28(3)	-0,09(2)	0,08(2)	-0,02(1)
C125	0,09(1)	0,07(1)	0,09(1)	-0,003(9)	0,06(1)	-0,012(9)
C205	0,058(9)	0,10(1)	0,053(8)	0,020(8)	0,017(7)	-0,003(9)
C225	0,11(1)	0,038(7)	0,049(7)	0,004(6)	0,035(8)	-0,001(8)
C223	0,10(1)	0,06(1)	0,09(1)	0,014(9)	0,06(1)	0,042(9)
C113	0,08(1)	0,032(8)	0,10(1)	-0,030(8)	0,02(1)	-0,005(8)
C110	0,06(2)	0,06(1)	0,29(3)	-0,04(2)	0,00(1)	0,01(1)

C108	0,09(1)	0,05(1)	0,13(2)	-0,04(1)	0,02(1)	0,01(1)
C102	0,29(3)	0,23(3)	0,09(1)	-0,10(2)	0,13(2)	-0,21(2)
C103	0,34(4)	0,23(3)	0,11(2)	-0,07(2)	0,14(2)	-0,14(3)
O220	0,067(6)	0,044(5)	0,064(5)	-0,009(4)	0,030(5)	-0,005(4)
O214	0,052(5)	0,050(5)	0,054(5)	-0,003(4)	0,018(4)	0,001(4)
O204	0,057(5)	0,057(6)	0,039(4)	0,004(4)	0,020(4)	0,002(4)
O207	0,051(6)	0,050(5)	0,054(5)	0,002(4)	0,020(4)	0,005(4)
O217	0,051(5)	0,040(5)	0,066(5)	0,009(4)	0,017(4)	-0,007(4)
O120	0,070(6)	0,046(5)	0,062(5)	0,000(4)	0,036(5)	-0,001(5)
O101	0,106(9)	0,12(1)	0,059(6)	-0,017(7)	0,036(6)	-0,043(9)
O201	0,056(6)	0,053(6)	0,062(5)	0,000(5)	0,025(5)	0,006(5)
O117	0,059(6)	0,060(6)	0,063(5)	0,002(5)	0,030(5)	-0,003(5)
O114	0,079(8)	0,050(6)	0,078(7)	-0,013(5)	0,031(6)	0,008(5)
O107	0,14(1)	0,09(1)	0,079(8)	0,002(7)	-0,007(9)	0,039(9)
O104	0,15(1)	0,14(1)	0,048(7)	-0,013(8)	0,010(8)	0,07(1)
O3	0,082(7)	0,035(5)	0,059(5)	-0,001(4)	0,030(5)	0,016(4)
O2	0,064(6)	0,049(5)	0,066(5)	0,009(4)	0,037(5)	0,008(4)
O1	0,080(7)	0,048(5)	0,066(6)	0,005(4)	0,034(5)	0,004(5)
O4	0,12(1)	0,09(1)	0,15(1)	-0,043(9)	-0,01(1)	0,040(9)

12.25 [Ba(DB18K6)]I<sub>8</sub>Tabelle 12.25.1: [Ba(DB18K6)]I<sub>8</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
Ba1	1/2	0,08024(3)	1/4	0,0465(1)
O1	0,5890(3)	-0,0379(2)	0,1871(2)	0,060(1)
O4	0,5655(3)	0,0842(2)	0,1079(2)	0,061(1)
O17	0,3021(3)	0,0749(3)	0,2052(2)	0,069(1)
O20	0,4118(3)	-0,0333(3)	0,1502(2)	0,063(1)
O7	0,4462(3)	0,1923(2)	0,1459(2)	0,063(1)
O14	0,3729(3)	0,1926(3)	0,2742(2)	0,068(1)
C26	0,5442(5)	-0,1000(4)	0,1683(3)	0,059(2)
C2	0,6542(5)	-0,0152(4)	0,1362(4)	0,077(2)
C9	0,4352(5)	0,3195(5)	0,1398(5)	0,082(2)
C15	0,2785(6)	0,1700(4)	0,2787(4)	0,085(3)
C3	0,6066(5)	0,0236(4)	0,0787(4)	0,073(2)
C5	0,5118(5)	0,1216(4)	0,0577(3)	0,072(2)
C19	0,3118(5)	-0,0323(5)	0,1438(4)	0,081(2)
C23	0,4556(8)	-0,2213(5)	0,1386(4)	0,097(3)
C12	0,3589(5)	0,3172(5)	0,2721(4)	0,084(2)
C24	0,5466(8)	-0,2232(5)	0,1548(5)	0,098(3)
C21	0,4513(5)	-0,0977(4)	0,1517(3)	0,059(2)
C22	0,4054(6)	-0,1595(5)	0,1366(4)	0,084(2)
C18	0,2804(5)	0,0402(5)	0,1410(4)	0,079(2)
C8	0,4219(4)	0,2561(4)	0,1735(4)	0,063(2)
C13	0,3825(4)	0,2555(4)	0,2398(4)	0,066(2)
C6	0,4967(5)	0,1935(4)	0,0809(3)	0,073(2)
C16	0,2488(5)	0,1362(4)	0,2132(5)	0,081(2)
C25	0,5898(6)	-0,1628(4)	0,1698(4)	0,080(2)

C11	0,3721(6)	0,3789(5)	0,2388(7)	0,102(3)
C10	0,4088(7)	0,3800(5)	0,1733(7)	0,105(3)
I2	0,22154(5)	0,19777(5)	0,48149(3)	0,1387(4)
I3	0,13080(5)	0,05837(6)	0,47830(4)	0,1552(4)
I1	0,30317(7)	0,33405(5)	0,48639(4)	0,1575(4)
I4	0,03396(4)	0,06546(3)	0,31781(4)	0,0979(2)

Tabelle 12.25.2: [Ba(DB18K6)]I<sub>8</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Ba1	0,0463(3)	0,0532(3)	0,0401(2)	0,00(1)	0,0030(3)	0,00(1)
O1	0,052(3)	0,065(3)	0,062(3)	-0,012(2)	0,002(2)	-0,001(2)
O4	0,072(3)	0,060(3)	0,050(2)	-0,009(2)	0,006(2)	-0,002(2)
O17	0,060(3)	0,073(3)	0,073(3)	0,008(3)	-0,004(2)	0,009(3)
O20	0,050(3)	0,072(4)	0,067(3)	0,007(3)	-0,005(2)	-0,010(2)
O7	0,066(3)	0,064(3)	0,059(3)	0,007(3)	0,006(2)	0,002(3)
O14	0,070(3)	0,077(4)	0,056(3)	0,006(3)	-0,005(2)	0,022(3)
C26	0,067(5)	0,062(5)	0,047(4)	-0,007(4)	0,009(4)	0,002(4)
C2	0,055(5)	0,080(6)	0,096(6)	-0,029(5)	0,018(4)	-0,005(4)
C9	0,060(5)	0,078(6)	0,107(6)	0,021(6)	-0,016(4)	-0,001(4)
C15	0,076(6)	0,090(7)	0,088(6)	0,018(5)	0,023(5)	0,022(5)
C3	0,077(5)	0,078(5)	0,064(5)	-0,022(4)	0,023(4)	-0,007(4)
C5	0,081(5)	0,086(5)	0,048(4)	-0,004(4)	0,002(4)	-0,007(5)
C19	0,058(5)	0,098(7)	0,086(5)	0,005(5)	-0,016(4)	-0,023(5)
C23	0,129(9)	0,080(7)	0,080(6)	-0,018(5)	0,012(6)	-0,033(7)
C12	0,089(6)	0,086(7)	0,076(5)	-0,018(5)	-0,029(4)	0,028(5)
C24	0,104(7)	0,059(6)	0,131(8)	-0,005(6)	0,014(7)	-0,003(6)
C21	0,065(5)	0,064(5)	0,048(4)	0,004(4)	0,002(3)	-0,009(4)
C22	0,089(6)	0,088(7)	0,074(5)	0,001(5)	-0,004(5)	-0,028(6)
C18	0,063(5)	0,098(7)	0,076(5)	0,007(5)	-0,015(4)	0,004(5)
C8	0,054(4)	0,066(5)	0,069(5)	0,007(4)	-0,019(4)	-0,003(4)
C13	0,062(4)	0,075(5)	0,062(5)	-0,003(4)	-0,021(4)	0,016(4)
C6	0,071(4)	0,088(5)	0,058(4)	0,023(4)	0,003(4)	-0,001(5)
C16	0,049(5)	0,091(6)	0,102(6)	0,014(5)	-0,001(4)	0,020(4)
C25	0,076(5)	0,055(5)	0,109(7)	-0,015(5)	0,012(5)	0,011(4)
C11	0,092(7)	0,078(7)	0,137(9)	-0,016(8)	-0,060(7)	0,014(5)
C10	0,093(7)	0,066(7)	0,156(10)	0,016(8)	-0,052(7)	0,003(5)
I2	0,1179(5)	0,239(1)	0,0595(3)	-0,0033(5)	0,0027(3)	0,0982(6)
I3	0,1138(5)	0,247(1)	0,1049(5)	-0,0406(6)	-0,0232(4)	0,0437(6)
I1	0,2079(9)	0,1854(9)	0,0792(4)	-0,0048(5)	0,0160(5)	0,1038(7)
I4	0,0934(4)	0,0729(4)	0,1273(5)	-0,0075(4)	0,0227(4)	-0,0080(3)

### 12.26 [LaI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DB18K6)](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Dme)<sub>2</sub>

Tabelle 12.26.1: [LaI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DB18K6)](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Dme)<sub>2</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
La01	0,56279(4)	0,26547(3)	0,25762(2)	0,0198(1)
I7	0,31328(5)	0,21063(4)	0,24037(3)	0,0254(1)

## Anhang

---

I5	0,48014(6)	0,76762(4)	0,24652(3)	0,0357(1)
I2	0,97581(5)	0,74026(4)	0,25406(3)	0,0312(1)
I4	0,49215(7)	0,90494(5)	0,09211(3)	0,0436(2)
I3	0,97420(6)	0,65666(5)	0,42226(3)	0,0457(2)
I1	0,97248(6)	0,81818(5)	0,08812(3)	0,0461(2)
I6	0,45815(7)	0,60899(4)	0,40157(3)	0,0460(2)
O04	0,6742(5)	0,1028(4)	0,1850(3)	0,023(1)
O020	0,4838(5)	0,2231(4)	0,4104(3)	0,022(1)
O01	0,6207(4)	0,0634(4)	0,3434(3)	0,021(1)
O014	0,4608(5)	0,4597(4)	0,1684(3)	0,026(1)
O017	0,3614(4)	0,4071(4)	0,3221(3)	0,021(1)
O002	0,6210(5)	0,4063(5)	0,2937(4)	0,042(2)
O07	0,6306(5)	0,3078(4)	0,1046(3)	0,032(1)
O001	0,7986(6)	0,2105(6)	0,2652(6)	0,079(3)
C02	0,6979(7)	-0,0260(5)	0,3042(4)	0,024(2)
C026	0,6378(7)	0,0491(6)	0,4201(4)	0,024(2)
C018	0,2885(7)	0,3710(6)	0,3978(4)	0,026(2)
C013	0,5451(7)	0,4949(6)	0,1003(5)	0,029(2)
C021	0,5608(7)	0,1347(5)	0,4569(4)	0,021(2)
C019	0,3871(7)	0,3060(6)	0,4505(4)	0,025(2)
C06	0,7073(8)	0,2210(6)	0,0617(4)	0,034(2)
C05	0,6617(8)	0,1246(6)	0,1042(4)	0,027(2)
C010	0,7215(8)	0,5447(7)	-0,0352(5)	0,040(2)
C022	0,5660(7)	0,1300(6)	0,5330(4)	0,026(2)
C016	0,2779(7)	0,4891(6)	0,2719(4)	0,026(2)
C023	0,6478(8)	0,0369(6)	0,5732(4)	0,028(2)
C024	0,7242(7)	-0,0472(6)	0,5368(4)	0,030(2)
C08	0,6382(8)	0,4120(6)	0,0652(5)	0,031(2)
C012	0,5425(8)	0,6031(6)	0,0684(5)	0,033(2)
C03	0,6539(7)	-0,0011(6)	0,2284(4)	0,024(2)
C09	0,7274(9)	0,4353(7)	-0,0009(5)	0,039(2)
C025	0,7190(7)	-0,0419(6)	0,4597(4)	0,027(2)
C015	0,3607(7)	0,5442(6)	0,2050(5)	0,028(2)
C011	0,6309(8)	0,6268(7)	-0,0004(5)	0,038(2)
O2	1,0134(6)	0,0168(6)	0,2656(4)	0,052(2)
O5	0,9987(6)	0,1730(6)	0,1186(4)	0,056(2)
O8	0,8434(7)	0,4586(6)	0,2339(5)	0,071(2)
O11	0,8895(7)	0,2785(7)	0,3606(5)	0,069(2)
C3	1,1188(9)	0,0067(8)	0,1989(6)	0,056(3)
C1	1,064(1)	-0,028(1)	0,3357(7)	0,070(3)
C4	1,062(1)	0,0561(9)	0,1282(7)	0,066(3)
C10	0,907(1)	0,376(1)	0,3572(9)	0,085(4)
C9	0,941(1)	0,4339(9)	0,279(1)	0,089(5)
C7	0,856(1)	0,531(1)	0,1622(7)	0,079(4)
C12	0,862(1)	0,218(1)	0,4410(7)	0,086(4)
C6	1,082(2)	0,240(1)	0,0924(8)	0,100(5)

---

Tabelle 12.26.2: [LaI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DB18K6)](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Dme)<sub>2</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
La01	0,0209(2)	0,0128(2)	0,0241(2)	-0,0064(2)	-0,0037(2)	-0,0014(2)
I7	0,0224(2)	0,0216(2)	0,0325(3)	-0,0049(2)	-0,0072(2)	-0,0059(2)
I5	0,0485(3)	0,0253(3)	0,0380(3)	-0,0074(2)	-0,0096(2)	-0,0147(2)
I2	0,0282(3)	0,0186(2)	0,0339(3)	-0,0065(2)	0,0021(2)	0,0035(2)
I4	0,0641(4)	0,0318(3)	0,0381(3)	-0,0028(2)	-0,0091(3)	-0,0222(3)
I3	0,0391(3)	0,0394(3)	0,0306(3)	-0,0033(2)	0,0034(2)	0,0117(3)
I1	0,0530(4)	0,0374(3)	0,0301(3)	-0,0100(2)	0,0036(3)	0,0021(3)
I6	0,0836(5)	0,0243(3)	0,0329(3)	-0,0091(2)	-0,0101(3)	-0,0175(3)
O04	0,027(3)	0,012(2)	0,027(3)	-0,004(2)	-0,004(2)	-0,004(2)
O020	0,025(3)	0,012(2)	0,023(3)	-0,008(2)	-0,005(2)	0,007(2)
O01	0,022(3)	0,013(2)	0,024(3)	-0,008(2)	-0,002(2)	0,001(2)
O014	0,022(3)	0,014(2)	0,035(3)	-0,007(2)	0,005(2)	-0,004(2)
O017	0,018(2)	0,017(2)	0,021(3)	-0,004(2)	0,000(2)	0,001(2)
O002	0,021(3)	0,035(3)	0,076(4)	-0,031(3)	-0,005(3)	-0,003(2)
O07	0,037(3)	0,018(3)	0,033(3)	-0,009(2)	0,008(2)	-0,006(2)
O001	0,034(4)	0,056(5)	0,170(8)	-0,076(5)	-0,019(4)	0,002(3)
C02	0,024(4)	0,009(3)	0,029(4)	-0,004(3)	0,001(3)	0,001(3)
C026	0,023(4)	0,019(4)	0,026(4)	-0,002(3)	-0,004(3)	-0,004(3)
C018	0,026(4)	0,018(4)	0,025(4)	-0,004(3)	0,001(3)	0,000(3)
C013	0,020(4)	0,027(4)	0,036(4)	-0,004(3)	0,006(3)	-0,013(3)
C021	0,024(4)	0,014(3)	0,025(4)	-0,004(3)	-0,007(3)	-0,003(3)
C019	0,026(4)	0,017(4)	0,026(4)	-0,009(3)	0,002(3)	0,000(3)
C06	0,046(5)	0,018(4)	0,026(4)	-0,011(3)	0,010(4)	-0,004(4)
C05	0,036(4)	0,020(4)	0,024(4)	-0,008(3)	-0,002(3)	-0,005(3)
C010	0,038(5)	0,038(5)	0,037(5)	0,000(4)	0,010(4)	-0,022(4)
C022	0,023(4)	0,027(4)	0,029(4)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,008(3)
C016	0,023(4)	0,014(4)	0,031(4)	-0,002(3)	-0,005(3)	0,005(3)
C023	0,040(5)	0,024(4)	0,023(4)	0,001(3)	-0,009(3)	-0,015(4)
C024	0,027(4)	0,024(4)	0,034(4)	0,000(3)	-0,010(3)	-0,005(3)
C08	0,038(5)	0,017(4)	0,033(4)	-0,006(3)	0,005(4)	-0,010(3)
C012	0,032(4)	0,020(4)	0,038(5)	-0,006(3)	0,002(4)	-0,005(3)
C03	0,024(4)	0,015(4)	0,035(4)	-0,008(3)	0,001(3)	-0,009(3)
C09	0,038(5)	0,031(5)	0,040(5)	-0,005(4)	0,005(4)	-0,011(4)
C025	0,023(4)	0,020(4)	0,032(4)	-0,004(3)	-0,002(3)	-0,004(3)
C015	0,023(4)	0,018(4)	0,036(4)	-0,004(3)	-0,001(3)	-0,001(3)
C011	0,043(5)	0,026(4)	0,041(5)	0,001(4)	-0,002(4)	-0,015(4)
O2	0,028(3)	0,060(4)	0,066(5)	-0,022(4)	0,005(3)	-0,013(3)
O5	0,040(4)	0,060(5)	0,063(4)	-0,026(4)	-0,018(3)	0,009(3)
O8	0,060(5)	0,065(5)	0,102(6)	-0,009(5)	-0,021(5)	-0,038(4)
O11	0,062(5)	0,082(6)	0,080(6)	-0,018(5)	-0,019(4)	-0,034(4)
C3	0,038(6)	0,049(6)	0,078(8)	-0,029(6)	-0,003(5)	-0,003(5)
C1	0,054(7)	0,079(9)	0,085(9)	-0,026(7)	-0,007(6)	-0,028(6)
C4	0,055(7)	0,068(8)	0,078(8)	-0,044(6)	-0,023(6)	0,010(6)
C10	0,10(1)	0,043(7)	0,12(1)	-0,038(8)	-0,047(9)	-0,003(7)
C9	0,051(7)	0,033(6)	0,19(2)	0,001(8)	-0,054(9)	-0,016(5)
C7	0,055(7)	0,11(1)	0,083(9)	-0,020(8)	-0,003(6)	-0,040(7)
C12	0,076(9)	0,12(1)	0,076(9)	-0,029(8)	0,011(7)	-0,051(9)
C6	0,14(1)	0,10(1)	0,10(1)	-0,007(9)	-0,06(1)	-0,07(1)

12.27 [LaI(DB18K6)(Dme)](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Tabelle 12.27.1: [LaI(DB18K6)(Dme)](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
La1	0,111729(8)	0,37579(3)	0,13295(2)	0,01409(7)
I7	0,16318(1)	0,13964(3)	0,81746(3)	0,02221(9)
I11	0,09533(1)	0,44307(4)	0,29901(3)	0,0285(1)
I6	0,10440(1)	0,16169(4)	0,71581(3)	0,0317(1)
I9	0,24243(1)	-0,06608(5)	0,83862(3)	0,0368(1)
I8	0,22326(1)	0,13602(5)	0,93605(4)	0,0402(1)
I2	0,03826(1)	0,88941(4)	0,00965(4)	0,0454(2)
I4	0,13377(2)	0,91260(5)	-0,02411(4)	0,0472(2)
I5	0,19010(2)	0,88139(6)	0,07896(5)	0,0558(2)
I1	0,01192(2)	0,84624(6)	0,14741(5)	0,0556(2)
I3	0,06804(2)	0,94609(6)	-0,13253(4)	0,0656(2)
O14	0,0598(1)	0,2739(4)	0,1128(3)	0,0186(9)
O1	0,1601(1)	0,4865(4)	0,1999(3)	0,0199(9)
O4	0,1149(1)	0,5655(4)	0,0880(3)	0,0215(9)
O20	0,1563(1)	0,2847(4)	0,2336(3)	0,022(1)
O31	0,1546(1)	0,3452(4)	0,0530(3)	0,023(1)
O7	0,0604(1)	0,4782(3)	0,0824(3)	0,0170(8)
O28	0,0942(1)	0,3349(4)	-0,0226(3)	0,0211(9)
O17	0,1126(1)	0,1747(4)	0,1418(3)	0,025(1)
C32	0,1872(2)	0,3533(8)	0,0803(5)	0,037(2)
C27	0,0643(2)	0,3069(6)	-0,0686(4)	0,026(1)
I10	0,25299(2)	-0,23655(8)	0,74264(6)	0,0771(3)
C5	0,0894(2)	0,6147(5)	0,0330(4)	0,022(1)
C9	0,0100(2)	0,5053(6)	0,1157(4)	0,025(1)
C13	0,0336(1)	0,3304(5)	0,1212(4)	0,018(1)
C8	0,0340(1)	0,4406(5)	0,1059(4)	0,018(1)
C6	0,0618(2)	0,5944(5)	0,0680(4)	0,021(1)
C3	0,1442(2)	0,6158(6)	0,0947(5)	0,029(2)
C30	0,1461(2)	0,3590(6)	-0,0344(4)	0,025(1)
C12	0,0087(2)	0,2823(6)	0,1437(4)	0,024(1)
C11	-0,0160(2)	0,3484(6)	0,1512(4)	0,027(2)
C16	0,0875(2)	0,1143(5)	0,0971(5)	0,026(2)
C18	0,1416(2)	0,1210(5)	0,1642(5)	0,026(1)
C15	0,0594(2)	0,1576(5)	0,1205(5)	0,025(1)
C10	-0,0152(2)	0,4560(6)	0,1382(4)	0,026(1)
C21	0,1745(2)	0,3458(6)	0,2946(4)	0,024(1)
C2	0,1612(2)	0,6006(6)	0,1818(5)	0,030(2)
C26	0,1768(2)	0,4542(6)	0,2765(4)	0,023(1)
C19	0,1569(2)	0,1685(6)	0,2446(5)	0,029(2)
C25	0,1949(2)	0,5216(7)	0,3314(5)	0,033(2)
C24	0,2105(2)	0,4800(8)	0,4052(5)	0,040(2)
C23	0,2073(2)	0,3740(8)	0,4241(5)	0,043(2)
C29	0,1175(2)	0,2978(6)	-0,0650(4)	0,028(2)
C22	0,1889(2)	0,3049(7)	0,3692(4)	0,031(2)

Tabelle 12.27.2: [LaI(DB18K6)(Dme)](I<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
La1	0,0145(2)	0,0127(2)	0,0147(2)	-0,0012(1)	0,0019(1)	0,0005(1)
I7	0,0264(2)	0,0174(2)	0,0231(2)	-0,0003(2)	0,0056(2)	0,0007(2)
I11	0,0218(2)	0,0452(3)	0,0196(2)	-0,0092(2)	0,0073(2)	-0,0027(2)
I6	0,0288(2)	0,0296(2)	0,0326(2)	-0,0083(2)	-0,0036(2)	0,0019(2)
I9	0,0247(2)	0,0417(3)	0,0407(3)	-0,0063(2)	-0,0012(2)	-0,0077(2)
I8	0,0368(3)	0,0363(3)	0,0398(3)	0,0002(2)	-0,0111(2)	0,0031(2)
I2	0,0460(3)	0,0214(2)	0,0547(4)	-0,0129(2)	-0,0240(3)	0,0065(2)
I4	0,0868(5)	0,0261(3)	0,0387(3)	0,0010(2)	0,0368(3)	-0,0025(3)
I5	0,0614(4)	0,0474(4)	0,0670(4)	-0,0121(3)	0,0332(4)	-0,0191(3)
I1	0,0362(3)	0,0445(4)	0,0808(5)	-0,0007(3)	-0,0008(3)	-0,0010(3)
I3	0,1021(6)	0,0530(4)	0,0374(3)	-0,0017(3)	0,0030(4)	0,0173(4)
O14	0,017(2)	0,015(2)	0,024(2)	-0,001(2)	0,004(2)	-0,001(2)
O1	0,018(2)	0,019(2)	0,022(2)	-0,004(2)	0,001(2)	-0,001(2)
O4	0,020(2)	0,019(2)	0,025(2)	0,005(2)	0,003(2)	0,000(2)
O20	0,021(2)	0,021(2)	0,023(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,003(2)
O31	0,018(2)	0,033(3)	0,018(2)	-0,004(2)	0,001(2)	0,003(2)
O7	0,015(2)	0,014(2)	0,022(2)	0,002(2)	0,003(2)	0,002(2)
O28	0,018(2)	0,027(2)	0,017(2)	-0,005(2)	0,003(2)	0,002(2)
O17	0,020(2)	0,015(2)	0,035(3)	-0,002(2)	-0,005(2)	0,001(2)
C32	0,017(3)	0,060(6)	0,034(4)	-0,009(4)	0,005(3)	0,004(3)
C27	0,022(3)	0,033(4)	0,022(3)	-0,005(3)	-0,002(3)	0,006(3)
I10	0,0262(3)	0,0975(6)	0,1082(6)	-0,0695(5)	0,0152(4)	-0,0177(3)
C5	0,023(3)	0,019(3)	0,022(3)	0,005(2)	0,003(3)	-0,002(2)
C9	0,021(3)	0,024(3)	0,029(3)	0,002(3)	0,003(3)	0,003(3)
C13	0,016(3)	0,019(3)	0,017(3)	-0,005(2)	0,000(2)	0,000(2)
C8	0,017(3)	0,020(3)	0,016(3)	0,001(2)	0,003(2)	-0,001(2)
C6	0,025(3)	0,011(3)	0,025(3)	-0,002(2)	0,003(3)	0,002(2)
C3	0,023(3)	0,019(3)	0,047(4)	0,002(3)	0,008(3)	-0,007(3)
C30	0,026(3)	0,034(4)	0,017(3)	-0,005(3)	0,009(3)	-0,001(3)
C12	0,023(3)	0,024(3)	0,023(3)	-0,003(3)	0,001(3)	-0,004(3)
C11	0,015(3)	0,039(4)	0,028(3)	0,003(3)	0,007(3)	-0,006(3)
C16	0,029(4)	0,012(3)	0,033(4)	-0,006(3)	-0,002(3)	-0,003(2)
C18	0,024(3)	0,016(3)	0,037(4)	0,001(3)	0,004(3)	0,004(3)
C15	0,021(3)	0,013(3)	0,038(4)	0,004(3)	0,000(3)	-0,005(2)
C10	0,017(3)	0,035(4)	0,024(3)	0,001(3)	0,002(3)	0,002(3)
C21	0,015(3)	0,034(4)	0,022(3)	-0,007(3)	0,003(2)	0,006(3)
C2	0,021(3)	0,017(3)	0,046(4)	-0,005(3)	-0,004(3)	-0,003(3)
C26	0,016(3)	0,030(4)	0,023(3)	-0,010(3)	0,005(3)	-0,004(3)
C19	0,024(3)	0,023(3)	0,038(4)	0,002(3)	-0,003(3)	0,004(3)
C25	0,030(4)	0,034(4)	0,035(4)	-0,016(3)	0,002(3)	-0,003(3)
C24	0,027(4)	0,055(6)	0,033(4)	-0,020(4)	-0,006(3)	-0,005(4)
C23	0,029(4)	0,064(6)	0,030(4)	-0,006(4)	-0,012(3)	0,007(4)
C29	0,033(4)	0,033(4)	0,018(3)	-0,007(3)	0,008(3)	0,001(3)
C22	0,030(4)	0,038(4)	0,022(3)	0,000(3)	-0,002(3)	0,010(3)



12.28 [Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(DB18K6)(Thf)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)(I<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>1/2</sub>(I<sub>12</sub>)<sub>1/2</sub>Tabelle 12.28.1: [Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(DB18K6)(Thf)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)(I<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>1/2</sub>(I<sub>12</sub>)<sub>1/2</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen:

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
Lu1	0,00716(6)	0,41748(4)	0,24419(5)	0,0193(3)
Lu2	0,49401(6)	0,68397(4)	0,24899(5)	0,0188(3)
I17	0,3177(1)	0,47911(7)	0,29224(9)	0,0301(5)
I12	0,1933(1)	0,00212(8)	0,5926(1)	0,0385(5)
I7	0,3319(1)	0,26411(8)	0,41598(9)	0,0366(5)
I18	0,2972(1)	0,55762(8)	0,35898(9)	0,0375(5)
I9	0,3002(1)	0,10400(8)	0,40206(9)	0,0392(5)
I16	0,3384(1)	0,40767(7)	0,2262(1)	0,0391(5)
I24	0,7833(1)	0,31810(8)	0,3380(1)	0,0385(5)
I26	0,7720(1)	0,23651(8)	0,1814(1)	0,0401(5)
I8	0,2963(2)	0,18209(8)	0,4748(1)	0,0489(6)
I4	0,7277(1)	0,46207(8)	0,3054(1)	0,0452(6)
I23	0,9086(1)	0,27557(8)	0,4292(1)	0,0440(6)
I3	0,8178(1)	0,5281(1)	0,4010(1)	0,0508(7)
I11	0,1864(1)	-0,07798(8)	0,6529(1)	0,0476(6)
I6	0,3496(1)	0,33820(8)	0,3537(1)	0,0433(6)
I14	0,1879(1)	0,1686(1)	0,5984(1)	0,0578(8)
I13	0,2049(2)	0,0869(1)	0,5279(1)	0,0546(7)
I2	0,8219(1)	0,6029(1)	0,3196(1)	0,0555(8)
I10	0,3047(2)	0,02947(9)	0,3347(1)	0,0516(7)
I19	0,4384(1)	0,5143(1)	0,4626(1)	0,0493(6)
I5	0,6561(2)	0,4067(1)	0,2170(1)	0,0588(8)
I21	0,7550(1)	0,36295(9)	0,4365(1)	0,0512(7)
I27	0,6870(1)	0,3077(1)	0,1047(1)	0,0507(7)
I15	0,1776(1)	0,2421(1)	0,6638(1)	0,0642(8)
I28	0,4455(1)	0,00248(9)	0,4517(1)	0,0506(7)
I22	1,0280(2)	0,2456(1)	0,5128(2)	0,073(1)
I1	0,8266(2)	0,6684(1)	0,2427(1)	0,0660(9)
I20	0,7240(2)	0,3944(1)	0,5226(2)	0,076(1)
I25	0,8547(2)	0,1705(1)	0,2604(2)	0,076(1)
C123	0,142(2)	0,258(1)	0,366(1)	0,033(7)
C102	-0,089(2)	0,332(1)	0,270(1)	0,033(7)
C119	0,155(2)	0,358(1)	0,256(1)	0,030(7)
C224	0,546(2)	0,518(1)	0,373(1)	0,034(8)
C124	0,079(2)	0,254(1)	0,373(2)	0,05(1)
C219	0,617(2)	0,612(1)	0,245(1)	0,034(8)
O6	-0,046(1)	0,2808(9)	0,161(1)	0,044(6)
O51	0,462(1)	0,8188(9)	0,170(1)	0,050(7)
O31	0,449(1)	0,5437(9)	0,181(1)	0,047(6)
O36	0,488(2)	0,642(1)	0,093(1)	0,064(8)
C55	0,450(2)	0,838(1)	0,115(1)	0,027(7)
C7	-0,095(2)	0,267(1)	0,107(1)	0,036(8)
C40	0,444(2)	0,619(1)	0,040(2)	0,042(9)
C33	0,470(2)	0,466(1)	0,160(2)	0,043(9)
C39	0,473(2)	0,626(1)	-0,002(1)	0,041(8)
C10	-0,004(2)	0,245(1)	0,191(2)	0,05(1)

## Anhang

C9	-0,015(2)	0,205(1)	0,149(1)	0,037(8)
C38	0,501(2)	0,680(1)	0,018(2)	0,045(9)
C34	0,401(2)	0,486(1)	0,118(2)	0,043(9)
C53	0,446(2)	0,902(1)	0,171(2)	0,040(8)
C35	0,386(2)	0,525(1)	0,151(2)	0,05(1)
C122	0,150(2)	0,291(1)	0,331(2)	0,041(9)
C37	0,521(2)	0,685(1)	0,081(2)	0,05(1)
C212	0,611(2)	0,814(1)	0,345(2)	0,040(8)
C8	-0,087(2)	0,211(1)	0,112(2)	0,05(1)
C32	0,501(2)	0,510(2)	0,187(2)	0,06(1)
C52	0,444(2)	0,856(1)	0,198(2)	0,045(9)
C54	0,467(2)	0,891(2)	0,126(2)	0,06(1)
O11	-0,002(1)	0,3880(8)	0,3970(9)	0,035(5)
O21	-0,024(1)	0,5571(8)	0,169(1)	0,041(6)
O16	-0,167(2)	0,455(1)	0,107(1)	0,063(8)
O26	0,675(2)	0,692(1)	0,391(1)	0,058(7)
O1	-0,042(2)	0,407(1)	0,071(1)	0,065(8)
C12	-0,055(2)	0,414(1)	0,406(2)	0,039(8)
C14	0,027(2)	0,389(1)	0,492(2)	0,040(8)
C25	-0,028(2)	0,574(1)	0,118(1)	0,034(8)
C28	0,764(2)	0,701(1)	0,477(2)	0,05(1)
C24	-0,039(2)	0,625(1)	0,116(2)	0,047(9)
C15	0,050(2)	0,372(1)	0,448(2)	0,039(8)
C17	-0,192(2)	0,491(2)	0,066(2)	0,06(1)
C29	0,785(2)	0,668(1)	0,445(1)	0,034(8)
C27	0,699(2)	0,726(1)	0,433(2)	0,042(9)
C18	-0,256(2)	0,478(1)	0,031(2)	0,044(9)
C3	-0,004(2)	0,437(2)	0,004(2)	0,05(1)
C218	0,638(2)	0,654(2)	0,229(2)	0,06(1)
C203	0,349(2)	0,648(2)	0,262(2)	0,06(1)
C23	-0,078(2)	0,631(2)	0,153(2)	0,06(1)
C2	0,003(3)	0,445(2)	0,066(2)	0,07(1)
C19	-0,255(2)	0,428(2)	0,030(2)	0,05(1)
C5	-0,068(3)	0,380(2)	0,024(2)	0,08(2)
C13	-0,023(2)	0,434(2)	0,467(2)	0,06(1)
C4	-0,024(3)	0,387(2)	-0,009(2)	0,07(1)
C30	0,718(2)	0,649(1)	0,401(2)	0,046(9)
C22	-0,051(2)	0,592(2)	0,195(2)	0,06(1)
C20	-0,212(3)	0,415(2)	0,095(3)	0,11(2)
O41	0,347(2)	0,700(1)	0,086(1)	0,062(8)
O46	0,182(2)	0,444(1)	0,396(1)	0,062(8)
C50	0,236(3)	0,412(2)	0,403(2)	0,07(1)
C45	0,317(3)	0,736(2)	0,044(2)	0,08(1)
C47	0,191(2)	0,476(2)	0,440(2)	0,06(1)
C49	0,280(3)	0,419(2)	0,458(3)	0,10(2)
C48	0,264(3)	0,460(2)	0,486(3)	0,11(2)
C441	0,240(3)	0,719(2)	0,019(3)	0,10(2)
O023	0,545(1)	0,6854(7)	0,3411(8)	0,026(5)
O013	0,065(1)	0,4164(7)	0,3363(8)	0,028(5)
O201	0,458(1)	0,6142(7)	0,2804(8)	0,025(5)
O204	0,378(1)	0,6811(7)	0,2369(8)	0,023(4)

## Anhang

---

O022	0,446(1)	0,7293(7)	0,1738(8)	0,028(5)
O012	-0,044(1)	0,4677(7)	0,1744(8)	0,025(4)
O117	0,102(1)	0,4286(7)	0,2221(8)	0,028(5)
O011	-0,026(1)	0,3736(6)	0,1669(8)	0,021(4)
O104	-0,112(1)	0,4062(7)	0,2242(8)	0,028(5)
O114	0,063(1)	0,4960(7)	0,2681(8)	0,029(5)
O021	0,456(1)	0,6332(7)	0,1770(9)	0,030(5)
O207	0,4475(9)	0,7548(6)	0,2791(7)	0,017(4)
O101	-0,021(1)	0,3418(7)	0,2724(8)	0,024(4)
O107	-0,044(1)	0,4729(7)	0,2872(8)	0,026(5)
O217	0,583(1)	0,6876(8)	0,2146(9)	0,033(5)
O120	0,091(1)	0,3522(8)	0,2629(9)	0,034(5)
O214	0,564(1)	0,7538(7)	0,2727(8)	0,025(4)
O220	0,577(1)	0,6201(7)	0,2774(8)	0,024(4)
C115	0,119(1)	0,5073(9)	0,256(1)	0,020(6)
C125	0,022(2)	0,281(1)	0,344(1)	0,025(7)
C118	0,136(2)	0,393(1)	0,207(1)	0,028(7)
C116	0,116(1)	0,4766(9)	0,208(1)	0,015(5)
C206	0,381(2)	0,756(1)	0,278(1)	0,029(7)
C213	0,556(1)	0,7860(9)	0,313(1)	0,018(6)
C113	0,055(1)	0,5200(9)	0,310(1)	0,018(6)
C112	0,097(2)	0,558(1)	0,337(1)	0,035(8)
C205	0,341(2)	0,725(1)	0,229(1)	0,029(7)
C111	0,078(2)	0,582(1)	0,376(1)	0,025(6)
C202	0,386(2)	0,603(1)	0,264(1)	0,038(8)
C126	0,029(2)	0,312(1)	0,307(1)	0,022(6)
C105	-0,151(2)	0,434(1)	0,247(1)	0,027(7)
C211	0,595(2)	0,845(1)	0,379(1)	0,032(7)
C209	0,482(2)	0,816(1)	0,354(1)	0,027(7)
C210	0,532(2)	0,845(1)	0,384(1)	0,030(7)
C106	-0,115(2)	0,483(1)	0,258(1)	0,030(7)
C109	-0,021(2)	0,532(1)	0,356(1)	0,028(7)
C121	0,094(2)	0,319(1)	0,303(1)	0,027(7)
C110	0,018(2)	0,571(1)	0,383(1)	0,026(7)
C226	0,505(2)	0,578(1)	0,310(1)	0,027(7)
C216	0,606(2)	0,734(1)	0,207(1)	0,035(8)
C223	0,613(2)	0,520(1)	0,373(1)	0,032(7)
C222	0,622(2)	0,554(1)	0,341(1)	0,024(6)
C221	0,569(2)	0,583(1)	0,308(1)	0,024(6)
C215	0,624(2)	0,761(1)	0,262(1)	0,034(8)
C225	0,496(2)	0,547(1)	0,346(1)	0,031(7)
C103	-0,136(2)	0,358(1)	0,221(2)	0,042(9)
C108	-0,004(2)	0,510(1)	0,317(1)	0,023(6)
C208	0,496(1)	0,7855(9)	0,315(1)	0,014(5)
O56	0,479(2)	0,676(1)	0,402(1)	0,062(8)
C59	0,494(2)	0,648(1)	0,494(2)	0,05(1)
C58	0,462(3)	0,700(2)	0,484(2)	0,07(1)
C57	0,452(4)	0,704(3)	0,423(4)	0,15(3)
C60	0,516(4)	0,641(3)	0,451(3)	0,13(2)
C421	0,298(3)	0,665(2)	0,090(2)	0,09(2)
C431	0,235(3)	0,692(2)	0,067(3)	0,10(2)

---

Tabelle 12.28.2: [Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(DB18K6)(Thf)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)(I<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>1/2</sub>(I<sub>12</sub>)<sub>1/2</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Lu1	0,0175(6)	0,0205(6)	0,0201(6)	-0,0014(5)	0,0074(5)	-0,0008(5)
Lu2	0,0177(6)	0,0163(6)	0,0214(6)	0,0015(5)	0,0065(5)	-0,0016(5)
I17	0,029(1)	0,06(1)	0,036(1)	0,0005(9)	0,012(1)	-0,0054(8)
I12	0,032(1)	0,045(1)	0,040(1)	-0,007(1)	0,016(1)	-0,001(1)
I7	0,042(1)	0,033(1)	0,036(1)	0,0025(9)	0,016(1)	0,011(1)
I18	0,033(1)	0,043(1)	0,038(1)	-0,014(1)	0,015(1)	-0,007(1)
I9	0,040(1)	0,038(1)	0,034(1)	0,010(1)	0,009(1)	-0,000(1)
I16	0,054(2)	0,023(1)	0,043(1)	-0,0013(9)	0,022(1)	-0,001(1)
I24	0,033(1)	0,043(1)	0,039(1)	-0,010(1)	0,011(1)	-0,012(1)
I26	0,034(1)	0,044(1)	0,045(1)	-0,002(1)	0,019(1)	-0,011(1)
I8	0,072(2)	0,033(1)	0,044(1)	0,014(1)	0,026(1)	0,012(1)
I4	0,047(2)	0,039(1)	0,060(2)	0,003(1)	0,032(1)	0,008(1)
I23	0,044(1)	0,037(1)	0,055(2)	-0,002(1)	0,024(1)	-0,009(1)
I3	0,034(1)	0,060(2)	0,057(2)	-0,019(1)	0,016(1)	0,005(1)
I11	0,047(2)	0,029(1)	0,069(2)	0,002(1)	0,025(1)	0,007(1)
I6	0,047(1)	0,029(1)	0,065(2)	0,007(1)	0,033(1)	0,009(1)
I14	0,032(1)	0,068(2)	0,068(2)	0,042(2)	0,013(1)	0,003(1)
I13	0,055(2)	0,054(2)	0,054(2)	0,011(1)	0,021(1)	-0,007(1)
I2	0,027(1)	0,065(2)	0,068(2)	-0,037(2)	0,011(1)	0,003(1)
I10	0,062(2)	0,054(2)	0,038(1)	-0,010(1)	0,018(1)	-0,017(1)
I19	0,042(2)	0,065(2)	0,045(2)	0,006(1)	0,021(1)	-0,004(1)
I5	0,051(2)	0,046(2)	0,069(2)	0,005(1)	0,011(2)	-0,014(1)
I21	0,041(2)	0,051(2)	0,063(1)	-0,012(1)	0,022(1)	-0,009(1)
I27	0,045(2)	0,062(2)	0,039(1)	0,008(1)	0,009(1)	-0,014(1)
I15	0,042(2)	0,076(2)	0,072(2)	0,034(2)	0,020(2)	0,004(1)
I28	0,045(2)	0,044(1)	0,063(2)	-0,001(1)	0,021(1)	-0,000(1)
I22	0,056(2)	0,066(2)	0,089(2)	0,034(2)	0,020(2)	0,002(2)
I1	0,044(3)	0,097(2)	0,058(2)	-0,028(2)	0,020(1)	-0,014(2)
I20	0,060(2)	0,092(2)	0,084(2)	-0,041(2)	0,036(2)	-0,015(2)
I25	0,048(2)	0,074(2)	0,100(3)	0,039(2)	0,021(2)	0,006(2)

12.29 [Na(DB24K8)]I<sub>3</sub>Tabelle 12.29.1: [Na(DB24K8)]I<sub>3</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
I2	0,00741(3)	-0,25563(2)	0,84724(2)	0,04135(9)
I1	-0,25229(4)	-0,24616(3)	1,01949(3)	0,0498(1)
I3	0,26844(4)	-0,26372(3)	0,67920(3)	0,0571(1)
Na1	-0,1950(2)	0,2610(1)	0,7442(1)	0,0378(4)
O7	-0,4395(4)	0,4052(3)	0,7440(2)	0,0488(8)
O20	-0,1074(3)	0,1794(2)	0,8979(2)	0,0370(6)
O26	-0,0380(3)	0,2525(2)	0,5598(2)	0,0397(7)
O23	0,0372(3)	0,0915(2)	0,6995(2)	0,0410(7)
O10	-0,3447(4)	0,1880(3)	0,6472(2)	0,0469(7)
O4	-0,2801(4)	0,4196(2)	0,8819(2)	0,0445(7)
O1	-0,0389(4)	0,3844(2)	0,7111(2)	0,0447(7)

Anhang

O17	-0,3321(3)	0,1336(3)	0,8382(2)	0,0413(7)
C11	-0,3915(5)	0,0999(4)	0,6835(3)	0,0395(9)
C16	-0,3794(5)	0,0673(4)	0,7828(3)	0,0385(9)
C21	0,0229(5)	0,0782(4)	0,8782(3)	0,041(1)
C18	-0,3056(5)	0,0965(4)	0,9363(3)	0,042(1)
C19	-0,2351(5)	0,1727(4)	0,9734(3)	0,040(1)
C28	0,1598(6)	0,3022(4)	0,4396(4)	0,053(1)
C32	0,0549(5)	0,3862(4)	0,6157(4)	0,042(1)
C27	0,0611(5)	0,3105(4)	0,5368(3)	0,0403(9)
C13	-0,4742(5)	-0,0550(4)	0,6589(4)	0,052(1)
C12	-0,4388(5)	0,0388(4)	0,6220(3)	0,047(1)
C24	0,1273(5)	0,0748(4)	0,5953(3)	0,044(1)
C5	-0,3942(6)	0,5172(4)	0,8627(4)	0,050(1)
C22	0,1228(5)	0,0818(4)	0,7745(3)	0,043(1)
C2	-0,0565(6)	0,4651(4)	0,7923(4)	0,051(1)
C15	-0,4134(5)	-0,0263(4)	0,8182(3)	0,044(1)
C25	0,0253(5)	0,1331(4)	0,5288(3)	0,045(1)
C14	-0,4599(5)	-0,0878(4)	0,7560(4)	0,048(1)
C6	-0,5107(6)	0,4793(4)	0,8363(4)	0,054(1)
C3	-0,1459(6)	0,4375(4)	0,8919(4)	0,050(1)
C8	-0,5435(6)	0,3663(5)	0,7098(4)	0,058(1)
C30	0,2390(6)	0,4464(5)	0,4968(5)	0,063(2)
C31	0,1403(6)	0,4563(4)	0,5940(4)	0,052(1)
C9	-0,4548(6)	0,2838(4)	0,6184(4)	0,056(1)
C29	0,2508(6)	0,3693(5)	0,4209(5)	0,061(2)

Tabelle 12.29.2: [Na(DB24K8)]I<sub>3</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I2	0,0474(2)	0,0354(2)	0,0444(2)	0,0010(1)	-0,0145(1)	-0,0162(1)
I1	0,0456(2)	0,0456(2)	0,0560(2)	0,0041(1)	-0,0080(2)	-0,0166(2)
I3	0,0641(2)	0,0530(2)	0,0497(2)	0,0054(1)	-0,0026(2)	-0,0231(2)
Na1	0,0367(9)	0,0387(9)	0,0358(8)	0,0022(6)	-0,008(7)	-0,0107(7)
O7	0,039(2)	0,058(2)	0,042(2)	0,003(1)	-0,011(1)	-0,007(2)
O20	0,037(2)	0,034(2)	0,038(2)	0,004(1)	-0,010(1)	-0,008(1)
O26	0,037(2)	0,039(2)	0,040(2)	-0,000(1)	-0,009(1)	-0,010(1)
O23	0,035(2)	0,045(2)	0,039(2)	0,001(1)	-0,009(1)	-0,008(1)
O10	0,045(2)	0,057(2)	0,045(2)	0,016(1)	-0,017(2)	-0,021(2)
O4	0,047(2)	0,037(2)	0,043(2)	0,005(1)	-0,013(2)	-0,005(1)
O1	0,049(2)	0,042(2)	0,045(2)	-0,002(1)	-0,009(2)	-0,020(2)
O17	0,046(2)	0,052(2)	0,034(2)	0,011(1)	-0,016(1)	-0,022(2)
C11	0,031(2)	0,051(3)	0,034(2)	0,004(2)	-0,005(2)	-0,013(2)
C16	0,028(2)	0,045(2)	0,040(2)	0,002(2)	-0,009(2)	-0,010(2)
C21	0,037(2)	0,037(2)	0,045(2)	0,003(2)	-0,012(2)	-0,008(2)
C18	0,037(2)	0,056(3)	0,035(2)	0,012(2)	-0,011(2)	-0,018(2)
C19	0,040(2)	0,047(2)	0,030(2)	0,004(2)	-0,009(2)	-0,010(2)
C28	0,048(3)	0,056(3)	0,049(3)	0,016(2)	-0,011(2)	-0,010(2)
C32	0,031(2)	0,039(2)	0,054(3)	0,010(2)	-0,013(2)	-0,009(2)
C27	0,034(2)	0,039(2)	0,040(2)	0,007(2)	-0,009(2)	-0,004(2)
C13	0,040(3)	0,060(3)	0,055(3)	-0,008(2)	-0,012(2)	-0,016(2)

C12	0,037(2)	0,066(3)	0,034(2)	-0,001(2)	-0,008(2)	-0,016(2)
C24	0,040(3)	0,038(2)	0,044(2)	-0,003(2)	-0,003(2)	-0,008(2)
C5	0,055(3)	0,039(2)	0,041(2)	0,005(2)	-0,008(2)	0,002(2)
C22	0,032(2)	0,040(2)	0,052(3)	0,002(2)	-0,014(2)	-0,004(2)
C2	0,058(3)	0,039(2)	0,064(3)	-0,003(2)	-0,025(3)	-0,019(2)
C15	0,038(2)	0,052(3)	0,042(2)	0,007(2)	-0,011(2)	-0,015(2)
C25	0,048(3)	0,049(3)	0,036(2)	-0,006(2)	-0,006(2)	-0,017(2)
C14	0,038(3)	0,053(3)	0,055(3)	0,005(2)	-0,013(2)	-0,016(2)
C6	0,043(3)	0,056(3)	0,043(2)	0,007(2)	-0,004(2)	0,002(2)
C3	0,066(3)	0,037(2)	0,050(3)	-0,002(2)	-0,025(2)	-0,014(2)
C8	0,045(3)	0,073(3)	0,055(3)	0,016(3)	-0,022(2)	-0,013(3)
C30	0,042(3)	0,056(3)	0,093(4)	0,035(3)	-0,021(3)	-0,018(3)
C31	0,044(3)	0,047(3)	0,073(3)	0,019(2)	-0,025(3)	-0,018(2)
C9	0,064(3)	0,065(3)	0,046(3)	0,019(2)	-0,028(3)	-0,023(3)
C29	0,041(3)	0,067(3)	0,064(3)	0,036(3)	-0,007(3)	-0,012(3)

12.30 [K(DB24K8)]I<sub>3</sub>Tabelle 12.30.1: [K(DB24K8)]I<sub>3</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
I2	0,52689(3)	0,17098(3)	0,75556(3)	0,03149(9)
I1	0,76618(4)	0,34656(3)	0,75855(3)	0,0417(1)
I3	0,28966(4)	-0,01100(3)	0,74411(3)	0,0405(1)
K1	0,2867(1)	0,30691(9)	0,24246(8)	0,0288(2)
O1	0,4443(3)	0,3014(3)	0,1110(3)	0,0299(7)
O4	0,2031(3)	0,1243(3)	0,0690(3)	0,0283(7)
O23	0,5474(3)	0,3447(3)	0,4251(3)	0,0296(7)
O26	0,5043(3)	0,4884(3)	0,2570(3)	0,0274(7)
O10	0,0641(4)	0,3394(3)	0,2901(3)	0,0450(9)
O17	0,1520(3)	0,1598(3)	0,3647(3)	0,0333(8)
O20	0,3760(3)	0,1186(3)	0,3273(2)	0,0288(7)
C27	0,5843(4)	0,4900(4)	0,1968(4)	0,0253(9)
C30	0,7231(5)	0,4920(5)	0,0534(4)	0,034(1)
C25	0,5731(5)	0,5344(4)	0,3758(4)	0,032(1)
C5	0,1069(6)	0,1463(5)	-0,0319(4)	0,043(1)
O7	0,0317(4)	0,2662(4)	0,0694(4)	0,071(2)
C32	0,5464(5)	0,3939(4)	0,1128(4)	0,027(1)
C28	0,6945(5)	0,5826(4)	0,2103(4)	0,032(1)
C22	0,6006(5)	0,2462(4)	0,4215(4)	0,036(1)
C29	0,7660(5)	0,5826(4)	0,1402(4)	0,036(1)
C6	-0,0134(6)	0,1651(5)	-0,0109(5)	0,044(1)
C31	0,6134(5)	0,3980(4)	0,0387(4)	0,032(1)
C11	0,0422(5)	0,3034(4)	0,3823(4)	0,032(1)
C3	0,3221(5)	0,1002(4)	0,0601(4)	0,032(1)
C21	0,5000(5)	0,1399(4)	0,4264(4)	0,035(1)
C19	0,2678(5)	0,0268(4)	0,3281(5)	0,036(1)
C2	0,4111(5)	0,1991(4)	0,0305(4)	0,033(1)
C16	0,0916(5)	0,2101(4)	0,4243(4)	0,030(1)
C15	0,0789(5)	0,1741(4)	0,5214(4)	0,0345(1)

Anhang

C13	-0,0320(5)	0,3255(5)	0,5338(5)	0,040(1)
C18	0,2027(5)	0,0626(4)	0,4053(4)	0,033(1)
C24	0,6467(5)	0,4527(4)	0,4371(4)	0,037(1)
C14	0,0168(5)	0,2338(5)	0,5744(4)	0,038(1)
C8	-0,0735(9)	0,284(1)	0,103(1)	0,22(1)
C12	-0,0191(5)	0,3595(5)	0,4376(5)	0,039(1)
C9	-0,0527(9)	0,334(1)	0,1928(7)	0,124(5)

Tabelle 12.30.2: [K(DB24K8)]I<sub>3</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I2	0,0390(2)	0,0331(2)	0,0257(2)	0,0026(1)	0,0149(1)	0,0127(1)
I1	0,0403(2)	0,0426(2)	0,0422(2)	0,0058(2)	0,0181(2)	0,0081(2)
I3	0,0456(2)	0,0410(2)	0,0360(2)	0,0036(2)	0,0210(2)	0,0058(2)
K1	0,0236(5)	0,0340(5)	0,0267(5)	0,0033(4)	0,0091(4)	0,0055(4)
O1	0,030(2)	0,027(2)	0,030(2)	-0,004(1)	0,014(1)	0,000(1)
O4	0,026(2)	0,032(2)	0,023(2)	0,005(1)	0,007(1)	0,005(1)
O23	0,025(2)	0,030(2)	0,031(2)	0,002(1)	0,009(1)	0,007(1)
O26	0,025(2)	0,029(2)	0,027(2)	0,000(1)	0,009(1)	0,006(1)
O10	0,041(2)	0,052(2)	0,063(2)	0,031(2)	0,033(2)	0,025(2)
O17	0,040(2)	0,032(2)	0,041(2)	0,013(2)	0,024(2)	0,019(2)
O20	0,030(2)	0,032(2)	0,023(2)	0,004(1)	0,009(1)	0,008(1)
C27	0,024(2)	0,022(2)	0,028(2)	0,004(2)	0,007(3)	0,009(2)
C30	0,029(3)	0,047(3)	0,033(2)	0,015(2)	0,015(2)	0,016(2)
C25	0,036(3)	0,030(2)	0,028(2)	-0,003(2)	0,011(2)	0,007(2)
C5	0,052(3)	0,045(3)	0,027(3)	0,010(2)	0,009(2)	0,016(3)
O7	0,049(3)	0,064(3)	0,065(3)	-0,032(2)	-0,020(2)	0,034(2)
C32	0,021(2)	0,031(2)	0,030(2)	0,007(2)	0,010(2)	0,007(2)
C28	0,033(3)	0,027(2)	0,031(2)	0,004(2)	0,008(2)	0,007(2)
C22	0,029(3)	0,036(3)	0,040(3)	0,001(2)	0,010(2)	0,011(2)
C29	0,029(3)	0,036(3)	0,039(3)	0,011(2)	0,010(2)	0,006(2)
C6	0,036(3)	0,039(3)	0,041(3)	-0,003(2)	-0,002(2)	0,010(2)
C31	0,032(3)	0,037(3)	0,031(2)	0,004(2)	0,013(2)	0,013(2)
C11	0,026(2)	0,029(2)	0,041(3)	0,003(2)	0,016(2)	0,004(2)
C3	0,037(3)	0,029(2)	0,027(2)	0,002(2)	0,013(2)	0,008(2)
C21	0,034(3)	0,036(3)	0,029(2)	0,004(2)	0,005(2)	0,012(2)
C19	0,037(3)	0,027(2)	0,045(3)	0,000(2)	0,019(2)	0,008(2)
C2	0,042(3)	0,026(2)	0,032(2)	-0,002(2)	0,019(2)	0,007(2)
C16	0,023(2)	0,029(2)	0,035(2)	0,001(2)	0,013(2)	0,004(2)
C15	0,031(3)	0,031(3)	0,040(3)	0,003(2)	0,016(2)	0,002(2)
C13	0,028(3)	0,036(3)	0,051(3)	-0,012(2)	0,016(2)	0,003(2)
C18	0,042(3)	0,024(2)	0,043(3)	0,011(2)	0,024(2)	0,011(2)
C24	0,027(3)	0,040(3)	0,034(3)	-0,006(2)	0,007(2)	0,001(2)
C14	0,027(3)	0,048(3)	0,033(3)	-0,006(2)	0,014(2)	-0,005(2)
C8	0,070(6)	0,34(2)	0,16(1)	-0,17(1)	-0,070(7)	0,14(1)
C12	0,030(3)	0,036(3)	0,049(3)	0,000(2)	0,015(2)	0,006(2)
C9	0,067(6)	0,28(2)	0,090(6)	0,124(8)	0,051(5)	0,113(8)

12.31 [Rb(DB24K8)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>Tabelle 12.31.1: [Rb(DB24K8)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
I004	1/2	0	1	0,0487(2)
I001	0	0	1	0,0504(2)
I003	0,39496(6)	-0,11321(2)	1,08550(3)	0,0680(2)
I002	0,09551(7)	0,11283(3)	0,91047(3)	0,0728(2)
Rb01	0,24132(7)	-0,02986(3)	0,52606(4)	0,0511(2)
O004	0,3747(5)	0,0639(2)	0,6530(3)	0,045(1)
O020	0,1249(5)	-0,0518(2)	0,3509(3)	0,049(1)
O001	0,2991(5)	-0,0650(2)	0,7099(3)	0,047(1)
O017	0,1976(5)	0,0790(2)	0,2966(3)	0,051(1)
O010	0,2908(5)	0,1723(2)	0,3884(3)	0,050(1)
O023	0,1783(5)	-0,1635(2)	0,4424(3)	0,048(1)
O026	0,2031(5)	-0,1585(2)	0,6192(3)	0,055(1)
O007	0,3200(5)	0,1770(2)	0,5662(3)	0,054(1)
C027	0,1665(8)	-0,1593(3)	0,7014(4)	0,043(2)
C011	0,3397(8)	0,1706(3)	0,3083(5)	0,046(2)
C018	0,1309(7)	0,0309(4)	0,2440(4)	0,051(2)
C005	0,3450(9)	0,1220(3)	0,6947(4)	0,054(2)
C016	0,2865(8)	0,1206(3)	0,2588(4)	0,046(2)
C002	0,3739(8)	-0,0187(3)	0,7591(4)	0,049(2)
C032	0,2205(8)	-0,1093(3)	0,7500(4)	0,043(2)
C003	0,4590(7)	0,0217(3)	0,7025(4)	0,050(2)
C022	0,2446(8)	-0,1510(3)	0,3650(4)	0,051(2)
C029	0,0540(9)	-0,2013(4)	0,8208(5)	0,070(2)
C024	0,258(1)	-0,2077(3)	0,4917(5)	0,056(2)
C014	0,424(1)	0,1593(4)	0,1467(6)	0,079(3)
C006	0,2517(9)	0,1623(4)	0,6412(5)	0,056(2)
C021	0,1506(8)	-0,1109(3)	0,3104(4)	0,050(2)
C019	0,0440(8)	-0,0096(3)	0,2979(4)	0,052(2)
C009	0,3171(9)	0,2292(3)	0,4349(5)	0,054(2)
C030	0,1087(9)	-0,1536(4)	0,8696(5)	0,069(2)
C028	0,0828(8)	-0,2055(3)	0,7364(5)	0,062(2)
C025	0,1888(9)	-0,2160(3)	0,5735(5)	0,058(2)
C012	0,4346(9)	0,2121(3)	0,2763(5)	0,064(2)
C013	0,478(1)	0,2062(4)	0,1948(7)	0,083(3)
C015	0,3274(9)	0,1162(4)	0,1752(5)	0,062(2)
C031	0,1915(8)	-0,1070(3)	0,8341(4)	0,054(2)
C008	0,250(1)	0,2237(3)	0,5171(5)	0,055(2)
O01	0,4645(6)	0,0731(3)	0,4785(4)	0,065(2)
O02	0,0637(6)	0,0805(2)	0,4721(3)	0,065(1)
H3	0,466(7)	0,099(3)	0,446(4)	0,04(2)
H4	0,457(8)	0,085(4)	0,539(5)	0,10(3)
H1	0,106(9)	0,102(4)	0,426(4)	0,13(4)
H2	0,069(12)	0,118(3)	0,506(5)	0,16(4)



Tabelle 12.31.2: [Rb(DB24K8)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>I<sub>3</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I004	0,0591(6)	0,0490(4)	0,0378(3)	-0,0073(3)	-0,0017(3)	-0,0010(3)
I001	0,0575(6)	0,0500(4)	0,0441(4)	-0,0133(3)	0,0063(3)	-0,0048(3)
I003	0,0877(5)	0,0618(3)	0,0545(4)	-0,0007(3)	0,0061(3)	-0,0138(3)
I002	0,0921(5)	0,0660(4)	0,0610(4)	-0,0073(3)	0,0175(3)	-0,0213(3)
Rb01	0,0545(5)	0,0541(3)	0,0447(3)	-0,0030(3)	-0,0010(3)	0,0030(3)
O004	0,065(4)	0,039(2)	0,032(3)	-0,006(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
O020	0,068(4)	0,044(3)	0,035(3)	-0,008(2)	-0,001(2)	0,001(2)
O001	0,069(4)	0,042(2)	0,028(2)	-0,001(2)	0,004(2)	-0,004(2)
O017	0,063(4)	0,052(3)	0,038(3)	-0,007(2)	0,003(2)	-0,011(3)
O010	0,069(4)	0,039(3)	0,042(3)	0,002(2)	-0,001(2)	-0,008(2)
O023	0,058(4)	0,043(3)	0,044(3)	0,001(2)	-0,003(2)	0,012(2)
O026	0,086(4)	0,031(2)	0,046(3)	-0,001(2)	-0,006(3)	-0,011(2)
O007	0,063(4)	0,050(3)	0,047(3)	0,000(2)	0,007(3)	0,017(2)
C027	0,052(5)	0,041(4)	0,036(4)	0,009(3)	0,001(4)	0,010(3)
C011	0,051(5)	0,036(4)	0,050(5)	0,018(3)	0,002(4)	0,008(3)
C018	0,050(5)	0,064(4)	0,039(4)	0,000(4)	0,000(3)	0,010(4)
C005	0,078(6)	0,042(4)	0,043(4)	-0,011(3)	0,014(4)	-0,005(4)
C016	0,043(5)	0,044(4)	0,050(5)	0,018(4)	0,008(4)	0,012(3)
C002	0,067(6)	0,043(4)	0,036(3)	-0,004(3)	-0,013(3)	0,016(3)
C032	0,051(5)	0,038(4)	0,040(4)	0,008(3)	0,002(3)	0,017(3)
C003	0,050(6)	0,050(4)	0,051(4)	0,001(3)	0,006(4)	-0,004(4)
C022	0,063(6)	0,050(4)	0,042(4)	-0,008(3)	0,013(4)	0,000(4)
C029	0,075(7)	0,060(5)	0,074(6)	0,018(5)	0,021(5)	-0,004(4)
C024	0,064(6)	0,046(4)	0,059(5)	-0,018(4)	-0,010(4)	0,012(4)
C014	0,084(8)	0,069(6)	0,086(7)	0,041(5)	0,045(5)	0,032(5)
C006	0,053(6)	0,060(5)	0,055(5)	0,001(4)	0,009(4)	0,006(4)
C021	0,060(6)	0,055(4)	0,035(4)	-0,002(3)	0,006(4)	-0,005(4)
C019	0,053(6)	0,052(4)	0,050(4)	0,002(4)	-0,011(4)	0,007(4)
C009	0,069(6)	0,034(4)	0,058(5)	0,005(3)	-0,007(4)	0,003(3)
C030	0,092(7)	0,063(5)	0,052(5)	0,019(4)	0,025(5)	0,025(5)
C028	0,071(7)	0,050(5)	0,065(5)	0,012(4)	-0,003(4)	-0,006(4)
C025	0,072(6)	0,041(4)	0,057(5)	0,008(4)	-0,021(4)	0,003(4)
C012	0,070(7)	0,058(5)	0,063(6)	0,021(4)	0,007(5)	-0,002(4)
C013	0,076(7)	0,050(5)	0,124(9)	0,040(5)	0,029(6)	-0,005(4)
C015	0,070(7)	0,051(4)	0,065(5)	0,005(4)	0,009(5)	0,017(4)
C031	0,076(6)	0,041(4)	0,047(4)	0,013(3)	0,017(4)	0,019(4)
C008	0,067(6)	0,037(4)	0,059(5)	-0,006(4)	-0,012(4)	0,010(4)
O01	0,090(5)	0,057(3)	0,049(4)	0,006(3)	0,010(3)	0,020(3)
O02	0,066(4)	0,052(3)	0,075(4)	-0,002(3)	-0,003(3)	-0,001(3)

12.32 [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(DB24K8)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)Tabelle 12.32.1: [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(DB24K8)<sub>2</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(EtOH): Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	U <sub>eq</sub>
I2	0,50609(3)	0,177593(16)	0,66575(2)	0,0973(2)
I3	0,50602(4)	0,25018(2)	0,83067(3)	0,1203(2)

Anhang

I1	0,50364(5)	0,10073(2)	0,50439(3)	0,1340(2)
Mg1	0	½	1/2	0,0644(4)
O26	0,8933(3)	0,2761(2)	0,5220(2)	0,0913(8)
C27	0,9438(5)	0,2178(2)	0,5118(3)	0,091(1)
O23	0,7711(3)	0,3752(2)	0,6164(2)	0,101(1)
O01	0,0190(3)	0,4027(1)	0,4865(3)	0,109(1)
O02	0,1717(3)	0,5063(2)	0,5606(3)	0,104(1)
O1	1,1233(3)	0,2733(2)	0,5085(2)	0,0994(9)
O03	-0,0684(4)	0,4815(2)	0,6216(3)	0,124(1)
O4	1,2526(3)	0,3730(2)	0,5859(3)	0,113(1)
O17	0,8844(3)	0,5691(2)	0,7625(3)	0,111(1)
O10	1,1156(4)	0,5656(2)	0,7462(3)	0,123(1)
C16	0,9408(5)	0,6262(2)	0,7471(3)	0,097(1)
O20	0,7243(4)	0,4655(2)	0,7434(3)	0,117(1)
C32	1,0648(6)	0,2162(2)	0,5048(3)	0,095(1)
C30	1,055(1)	0,1043(3)	0,4900(5)	0,144(3)
C11	1,0638(5)	0,6236(2)	0,7391(3)	0,096(1)
O7	1,2666(5)	0,4581(2)	0,7283(3)	0,123(1)
C25	0,7660(5)	0,2778(3)	0,5311(4)	0,115(2)
C19	0,7334(7)	0,5048(3)	0,8185(5)	0,131(2)
C12	1,1276(7)	0,6773(3)	0,7222(4)	0,120(2)
C28	0,8759(8)	0,1626(3)	0,5083(4)	0,123(2)
C14	0,943(1)	0,7355(3)	0,7220(5)	0,147(3)
C15	0,8803(7)	0,6825(3)	0,7392(4)	0,124(2)
C24	0,7298(5)	0,3452(3)	0,5350(4)	0,113(2)
C5	1,3018(8)	0,3577(3)	0,6688(5)	0,139(2)
C3	1,2959(6)	0,3364(3)	0,5130(5)	0,129(2)
C18	0,7644(6)	0,5694(3)	0,7905(4)	0,117(2)
C22	0,6964(7)	0,3633(3)	0,6877(5)	0,140(2)
C8	1,2629(8)	0,4954(3)	0,8035(5)	0,139(2)
C29	0,938(1)	0,1062(3)	0,4986(5)	0,148(3)
C2	1,2518(6)	0,2718(4)	0,5120(5)	0,131(2)
C31	1,1233(8)	0,1590(3)	0,4940(4)	0,130(2)
C9	1,2293(7)	0,5602(3)	0,7842(5)	0,140(2)
C21	0,7294(8)	0,4000(3)	0,7644(5)	0,142(3)
C6	1,2634(9)	0,3945(3)	0,7406(5)	0,157(3)
C13	1,067(1)	0,7332(3)	0,7139(5)	0,146(3)
O2	0,3563(8)	0,4940(5)	0,4346(7)	0,152(4)
C1	0,483(1)	0,4875(8)	0,448(1)	0,262(9)

Tabelle 12.32.2:  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{DB24K8})_2](\text{I}_3)_2(\text{EtOH})$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $[10^{-20} \text{ m}^2]$  mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I2	0,0767(2)	0,0973(2)	0,1183(3)	0,0316(2)	0,0069(2)	-0,0004(2)
I3	0,1082(3)	0,1445(4)	0,1088(3)	0,0151(2)	0,0117(2)	0,0004(2)
I1	0,1407(4)	0,1383(4)	0,1234(3)	-0,0041(3)	0,0117(3)	-0,0040(3)
Mg1	0,064(1)	0,059(1)	0,071(1)	0,0041(8)	0,0061(8)	0,0020(8)
O26	0,084(2)	0,084(2)	0,107(2)	-0,002(2)	0,007(2)	-0,005(2)
C27	0,118(4)	0,073(3)	0,081(3)	-0,006(2)	0,004(3)	-0,003(3)
O23	0,092(2)	0,086(2)	0,128(3)	0,002(2)	0,034(2)	-0,006(2)

O01	0,128(3)	0,066(2)	0,132(3)	0,002(2)	0,005(2)	0,006(2)
O02	0,084(2)	0,096(2)	0,129(3)	0,003(2)	-0,015(2)	0,002(2)
O1	0,081(2)	0,102(2)	0,115(2)	0,001(2)	0,010(2)	0,008(2)
O03	0,152(4)	0,124(3)	0,100(2)	-0,015(2)	0,051(2)	-0,032(2)
O4	0,101(2)	0,096(2)	0,142(3)	0,014(2)	-0,005(2)	0,013(2)
O17	0,108(3)	0,087(2)	0,142(3)	-0,018(2)	0,033(2)	0,003(2)
O10	0,105(3)	0,091(2)	0,168(4)	-0,018(2)	-0,029(3)	-0,002(2)
C16	0,116(4)	0,083(3)	0,092(3)	-0,016(2)	0,009(3)	0,003(3)
O20	0,142(3)	0,102(3)	0,109(3)	-0,003(2)	0,033(2)	-0,005(2)
C32	0,123(4)	0,079(3)	0,083(3)	-0,003(2)	0,006(3)	0,009(3)
C30	0,232(10)	0,080(4)	0,120(5)	-0,007(3)	0,018(6)	0,029(6)
C11	0,113(4)	0,084(3)	0,089(3)	-0,012(2)	-0,010(3)	-0,005(3)
O7	0,152(4)	0,096(3)	0,121(3)	-0,001(2)	-0,003(3)	0,011(2)
C25	0,086(3)	0,111(4)	0,148(5)	-0,015(4)	0,007(3)	-0,020(3)
C19	0,155(6)	0,127(5)	0,115(4)	-0,020(4)	0,053(4)	-0,017(4)
C12	0,146(5)	0,093(4)	0,119(4)	-0,003(3)	-0,015(4)	-0,026(4)
C28	0,179(7)	0,086(4)	0,105(4)	-0,005(3)	0,004(4)	-0,029(4)
C14	0,224(9)	0,082(4)	0,134(5)	0,002(4)	0,001(6)	0,029(5)
C15	0,162(6)	0,081(4)	0,129(5)	-0,009(3)	0,024(4)	0,019(4)
C24	0,086(3)	0,113(4)	0,139(5)	-0,001(4)	0,000(3)	0,004(3)
C5	0,181(7)	0,095(4)	0,140(5)	0,005(4)	-0,017(5)	0,040(4)
C3	0,101(4)	0,129(5)	0,160(6)	-0,017(4)	0,043(4)	-0,005(3)
C18	0,122(4)	0,110(4)	0,123(4)	-0,023(3)	0,045(4)	0,004(3)
C22	0,164(6)	0,110(5)	0,152(6)	0,004(4)	0,064(5)	-0,032(4)
C8	0,169(7)	0,129(5)	0,116(5)	-0,005(4)	-0,026(5)	0,026(5)
C29	0,26(1)	0,068(4)	0,120(5)	-0,012(3)	0,016(6)	-0,014(6)
C2	0,096(4)	0,139(6)	0,160(6)	-0,017(4)	0,014(4)	0,014(4)
C31	0,168(6)	0,111(5)	0,110(4)	-0,008(3)	0,000(4)	0,038(4)
C9	0,132(6)	0,131(5)	0,154(6)	-0,044(5)	-0,029(5)	0,017(4)
C21	0,201(8)	0,106(5)	0,123(5)	0,010(4)	0,037(5)	-0,040(5)
C6	0,233(9)	0,092(5)	0,148(6)	0,022(4)	0,023(6)	0,027(5)
C13	0,224(9)	0,093(5)	0,118(5)	0,013(4)	-0,007(6)	-0,030(6)
O2	0,095(6)	0,213(1)	0,150(7)	0,053(7)	0,031(5)	0,036(6)
C1	0,130(8)	0,30(2)	0,35(2)	0,16(2)	-0,05(1)	-0,018(8)

### 12.33 $[H_5O_2(I_4DB24K8)]_2(I_{1,74}Cl_{1,26})_2(I_2)_4$

Tabelle 12.33.1:  $[H_5O_2(I_4DB24K8)]_2(I_{1,74}Cl_{1,26})_2(I_2)_4$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I22	0,27676(9)	0,62141(7)	0,86894(7)	0,0680(4)
I11	0,2013(1)	0,37359(9)	0,41377(8)	0,0661(6)
I21	0,20405(9)	0,35055(7)	0,91459(6)	0,0586(4)
I12	0,2839(1)	0,64456(8)	0,37185(7)	0,0795(5)
I5	0,7870(1)	0,95342(6)	0,23338(6)	0,1092(5)
I4	0,5452(1)	0,94132(6)	0,85137(6)	0,0969(4)
I3	0,6521(1)	0,88805(7)	0,99116(7)	0,1020(4)
I2	0,1988(1)	0,04956(8)	0,33481(8)	0,1256(5)
I1	0,3495(1)	0,09409(8)	0,48849(9)	0,1371(5)
Cl01	0,5651(3)	0,9475(2)	0,3043(2)	0,163(2)

I01	0,5651(3)	0,9475(2)	0,3043(2)	0,163(2)
Cl2	0,9994(5)	0,9640(3)	0,1687(3)	0,123(2)
C208	0,6348(1)	0,5388(6)	0,8558(6)	0,047(2)
O102	0,7042(7)	0,4022(4)	0,3815(5)	0,058(2)
O202	0,7094(6)	0,3925(4)	0,8791(5)	0,057(2)
O209	0,7573(6)	0,5815(4)	0,8406(4)	0,053(2)
O109	0,7588(7)	0,5907(5)	0,3468(5)	0,055(2)
O215	0,8881(7)	0,2680(4)	0,9351(5)	0,062(2)
C108	0,634(1)	0,5527(7)	0,3600(6)	0,045(2)
O2	0,9632(7)	0,5167(5)	0,9310(6)	0,079(2)
O112	1,0185(7)	0,7242(5)	0,4031(5)	0,064(2)
O1	0,9611(8)	0,5193(6)	0,4307(7)	0,098(3)
C201	0,680(1)	0,2769(7)	0,8643(7)	0,054(3)
O212	1,0178(7)	0,7174(5)	0,8910(5)	0,063(2)
O115	1,1172(8)	0,7287(5)	0,5748(6)	0,079(2)
C213	1,040(1)	0,8111(8)	0,9496(9)	0,088(4)
C104	0,481(1)	0,3986(8)	0,3935(7)	0,058(3)
C203	0,606(1)	0,4338(7)	0,8749(6)	0,045(2)
C106	0,416(1)	0,5550(8)	0,3729(6)	0,051(3)
C207	0,536(1)	0,5881(7)	0,8538(6)	0,053(3)
C216	0,807(1)	0,2527(8)	0,8576(8)	0,068(3)
C110	0,801(1)	0,7008(7)	0,3298(7)	0,056(3)
C101	0,670(1)	0,2854(7)	0,3640(7)	0,061(3)
C206	0,415(1)	0,5372(7)	0,8688(6)	0,048(2)
C111	0,944(1)	0,7250(8)	0,3255(8)	0,064(3)
C210	0,7937(9)	0,6908(6)	0,8246(7)	0,053(3)
C107	0,542(1)	0,6043(7)	0,3571(6)	0,051(3)
C204	0,485(1)	0,3833(7)	0,8914(6)	0,049(3)
C103	0,604(1)	0,4459(7)	0,3780(6)	0,045(2)
C105	0,385(1)	0,4505(8)	0,3902(7)	0,056(3)
C113	1,028(1)	0,8100(9)	0,4694(9)	0,092(4)
C205	0,3879(9)	0,4335(7)	0,8887(6)	0,050(3)
C211	0,936(1)	0,7141(8)	0,8146(8)	0,069(3)
C214	1,146(1)	0,8175(7)	1,0180(8)	0,076(4)
C116	1,207(1)	0,7406(8)	0,6496(8)	0,072(3)
C114	1,141(2)	0,8192(8)	0,5360(9)	0,093(5)

Tabelle 12.33.2:  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{I}_4\text{DB24K8})]_2(\text{I}_{1,74}\text{Cl}_{1,26})_2(\text{I}_2)_4$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $[10^{-20} \text{ m}^2]$  mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
I22	0,0476(7)	0,0757(6)	0,0878(8)	0,0185(5)	0,0110(5)	0,0265(4)
I11	0,0430(8)	0,0845(9)	0,062(1)	0,0036(6)	0,0101(6)	0,0065(6)
I21	0,0393(6)	0,0639(6)	0,0661(8)	0,0069(4)	0,0095(5)	0,0046(4)
I12	0,0592(8)	0,1081(8)	0,0845(9)	0,0168(5)	0,0117(5)	0,0453(6)
I5	0,191(1)	0,0579(4)	0,0735(7)	0,0001(4)	-0,0344(6)	0,0516(6)
I4	0,1044(8)	0,0768(5)	0,0815(7)	0,0014(4)	-0,0024(5)	-0,0095(5)
I3	0,1131(9)	0,0798(5)	0,1097(8)	0,0333(5)	0,0119(6)	0,0159(5)
I2	0,178(1)	0,0905(6)	0,127(1)	0,0397(6)	0,0619(9)	0,0447(7)
I1	0,133(1)	0,0921(7)	0,171(1)	0,0107(7)	0,0153(9)	0,0136(7)
Cl01	0,173(4)	0,116(2)	0,145(3)	0,029(2)	-0,067(2)	-0,015(2)

I01	0,173(4)	0,116(2)	0,145(3)	0,029(2)	-0,067(2)	-0,015(2)
Cl2	0,192(5)	0,107(3)	0,097(3)	0,013(2)	0,010(3)	0,092(3)
C208	0,039(6)	0,042(5)	0,054(7)	0,004(4)	-0,005(5)	0,009(4)
O102	0,044(5)	0,042(3)	0,087(6)	0,008(3)	0,002(4)	0,014(3)
O202	0,038(4)	0,035(3)	0,093(6)	0,014(3)	0,005(4)	0,003(3)
O209	0,038(4)	0,052(3)	0,071(5)	0,017(3)	0,012(4)	0,010(3)
O109	0,043(5)	0,050(3)	0,079(5)	0,021(3)	0,011(4)	0,020(3)
O215	0,051(5)	0,039(3)	0,091(6)	0,013(3)	-0,001(4)	0,008(3)
C108	0,036(6)	0,055(5)	0,040(6)	0,006(4)	-0,004(5)	0,010(5)
O2	0,053(5)	0,061(4)	0,120(7)	0,028(4)	-0,001(5)	0,010(4)
O112	0,062(5)	0,045(4)	0,087(6)	0,022(3)	-0,001(4)	0,019(3)
O1	0,063(6)	0,063(4)	0,168(10)	0,040(5)	-0,005(6)	0,017(4)
C201	0,045(7)	0,047(5)	0,066(8)	0,005(4)	-0,003(5)	0,013(5)
O212	0,046(5)	0,046(4)	0,090(6)	0,019(3)	-0,006(4)	0,006(3)
O115	0,082(6)	0,050(4)	0,096(7)	0,020(4)	-0,009(5)	0,011(4)
C213	0,08(1)	0,051(6)	0,13(1)	0,017(7)	-0,007(9)	0,025(6)
C104	0,041(7)	0,061(6)	0,064(8)	0,001(5)	-0,001(6)	0,008(5)
C203	0,033(6)	0,052(5)	0,049(7)	0,014(4)	0,006(5)	0,010(4)
C106	0,034(6)	0,076(7)	0,042(7)	0,003(5)	-0,004(5)	0,019(5)
C207	0,057(8)	0,051(5)	0,048(7)	0,006(4)	-0,001(5)	0,015(5)
C216	0,09(1)	0,049(6)	0,069(9)	0,006(5)	0,002(7)	0,025(6)
C110	0,056(8)	0,047(5)	0,071(8)	0,028(5)	0,004(6)	0,016(5)
C101	0,066(8)	0,041(5)	0,068(8)	0,002(4)	0,004(6)	0,009(5)
C206	0,040(7)	0,055(5)	0,051(7)	0,009(4)	0,002(5)	0,018(5)
C111	0,055(8)	0,064(6)	0,078(9)	0,038(5)	0,009(6)	0,018(5)
C210	0,040(7)	0,044(5)	0,075(8)	0,028(5)	0,002(5)	0,006(4)
C107	0,035(6)	0,057(5)	0,060(7)	0,004(5)	-0,001(5)	0,015(5)
C204	0,039(6)	0,040(5)	0,069(8)	0,016(4)	0,009(5)	0,010(4)
C103	0,036(6)	0,055(5)	0,038(6)	0,008(4)	-0,003(4)	0,005(5)
C105	0,038(7)	0,064(6)	0,055(7)	-0,002(5)	-0,001(5)	0,002(5)
C113	0,09(1)	0,054(7)	0,14(1)	0,022(7)	0,007(9)	0,029(7)
C205	0,025(6)	0,050(5)	0,065(7)	0,006(4)	0,000(5)	0,000(4)
C211	0,053(8)	0,060(6)	0,10(1)	0,043(6)	0,025(7)	0,009(5)
C214	0,078(9)	0,044(5)	0,10(1)	0,015(5)	-0,013(7)	0,012(5)
C116	0,095(10)	0,054(6)	0,076(9)	0,007(5)	0,011(8)	0,037(6)
C114	0,10(1)	0,047(6)	0,12(1)	0,012(6)	-0,014(9)	0,016(6)

### 12.34 $[H_5O_2(DB24K8)]_2[Pd_2I_6(I_2)]$

Tabelle 12.34.1:  $[H_5O_2(DB24K8)]_2[Pd_2I_6(I_2)]$ : Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
Pd1	0,4214(1)	0,05036(9)	0,38427(9)	0,0369(3)
I2	0,5922(1)	-0,10045(9)	0,44191(8)	0,0421(3)
I3	0,2577(1)	0,2136(1)	0,34297(9)	0,0461(3)
I4	0,1312(2)	-0,0059(1)	0,0632(1)	0,0574(4)
I5	0,4486(1)	-0,0169(1)	0,21433(9)	0,0509(4)
C1	0,812(2)	-0,240(1)	0,288(1)	0,038(3)
C2	0,754(2)	-0,206(2)	0,202(1)	0,044(4)
C3	0,812(3)	-0,118(2)	0,178(2)	0,059(6)

C4	0,942(2)	-0,053(2)	0,245(2)	0,054(6)
C5	0,997(3)	-0,085(2)	0,331(2)	0,054(6)
C6	0,938(2)	-0,177(1)	0,352(1)	0,032(3)
C7	0,620(2)	-0,377(1)	0,267(1)	0,048(4)
C8	0,566(2)	-0,434(1)	0,330(2)	0,051(5)
C10	0,616(2)	-0,579(2)	0,416(2)	0,058(5)
C11	0,663(2)	-0,699(1)	0,401(1)	0,037(3)
C12	1,114(2)	-0,146(2)	0,508(1)	0,036(3)
C13	1,136(2)	-0,193(1)	0,595(1)	0,035(3)
C41	1,101(2)	-0,307(2)	0,165(2)	0,050(5)
C42	0,990(2)	-0,396(1)	0,137(1)	0,040(4)
C43	0,996(2)	-0,473(1)	0,198(1)	0,039(3)
C44	1,100(2)	-0,457(2)	0,283(2)	0,048(4)
C51	0,897(2)	-0,647(2)	0,210(2)	0,056(5)
C52	0,785(2)	-0,746(2)	0,143(2)	0,049(4)
C54	0,884(2)	-0,351(1)	-0,014(1)	0,038(4)
C61	1,209(2)	-0,366(2)	0,308(1)	0,049(4)
C62	1,206(2)	-0,296(2)	0,251(2)	0,057(5)
C63	0,758(2)	-0,395(1)	-0,100(1)	0,042(4)
C64	0,532(2)	-0,787(1)	0,067(1)	0,047(4)
C65	0,406(2)	-0,752(1)	0,098(2)	0,052(5)
O1	0,757(1)	-0,325(1)	0,3182(9)	0,043(3)
O2	0,992(1)	-0,214(1)	0,437(1)	0,049(3)
O3	0,661(1)	-0,524(1)	0,3542(9)	0,045(3)
O4	0,809(1)	-0,6955(9)	0,4171(9)	0,046(3)
O6	0,884(1)	-0,557(1)	0,1626(9)	0,042(3)
O7	0,878(1)	-0,415(1)	0,0553(8)	0,041(3)
O8	0,645(1)	-0,701(1)	0,1263(9)	0,044(3)
O9	0,628(1)	-0,3617(9)	-0,0807(9)	0,042(3)
O11	0,611(1)	-0,542(1)	0,0195(9)	0,046(3)
O12	0,921(2)	-0,439(1)	0,463(1)	0,072(5)

Tabelle 12.35.2:  $[\text{H}_5\text{O}_2(\text{DB24K8})]_2[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]$ : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter  $[10^{-20} \text{ m}^2]$  mit Standardabweichungen.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pd1	0,0340(6)	0,0314(6)	0,0439(7)	0,0102(5)	0,0093(5)	0,0012(4)
I2	0,0447(8)	0,0352(5)	0,0437(6)	0,0082(4)	0,0106(5)	0,0081(4)
I3	0,0384(6)	0,0449(6)	0,0564(7)	0,0191(5)	0,0116(5)	0,0098(4)
I4	0,0703(9)	0,0504(7)	0,0515(7)	0,0095(5)	0,0221(7)	-0,0146(6)
I5	0,0615(8)	0,0483(6)	0,0492(7)	0,0188(5)	0,0210(6)	0,0121(5)
C1	0,042(9)	0,049(8)	0,027(7)	0,002(6)	0,019(7)	0,012(7)
C2	0,05(1)	0,06(1)	0,034(9)	0,015(8)	0,020(8)	0,022(8)
C3	0,09(2)	0,05(1)	0,05(1)	0,024(9)	0,02(1)	0,02(1)
C4	0,07(1)	0,07(1)	0,07(1)	0,053(11)	0,05(1)	0,02(1)
C5	0,07(2)	0,05(1)	0,05(1)	0,009(8)	0,02(1)	0,01(1)
C6	0,035(8)	0,029(7)	0,034(8)	0,002(6)	0,018(6)	0,009(6)
C7	0,04(1)	0,022(7)	0,06(1)	-0,002(7)	-0,001(8)	-0,001(6)
C8	0,043(9)	0,023(7)	0,08(1)	0,001(7)	0,011(9)	-0,002(6)
C10	0,04(1)	0,05(1)	0,06(1)	-0,006(9)	0,002(9)	-0,005(8)
C11	0,026(7)	0,047(8)	0,042(9)	0,011(7)	0,014(7)	-0,002(6)
C12	0,034(8)	0,043(8)	0,033(8)	0,003(7)	0,018(7)	0,002(6)

C13	0,046(9)	0,027(7)	0,035(8)	0,009(6)	0,016(7)	0,000(6)
C41	0,04(1)	0,053(10)	0,06(1)	0,025(9)	0,012(9)	0,001(8)
C42	0,038(9)	0,035(8)	0,04(1)	0,019(7)	0,002(7)	-0,008(7)
C43	0,025(7)	0,044(8)	0,06(1)	0,021(7)	0,017(7)	-0,001(6)
C44	0,027(8)	0,06(1)	0,06(1)	0,015(9)	0,015(8)	0,011(8)
C51	0,033(9)	0,07(1)	0,07(1)	0,03(1)	0,001(9)	-0,009(8)
C52	0,05(1)	0,048(9)	0,07(1)	0,035(9)	0,03(1)	0,009(8)
C54	0,039(9)	0,036(8)	0,04(1)	0,017(7)	0,016(8)	0,001(6)
C61	0,038(9)	0,06(1)	0,035(9)	-0,003(8)	0,001(8)	0,005(8)
C62	0,06(1)	0,037(9)	0,07(1)	0,008(8)	0,01(1)	0,001(8)
C63	0,042(9)	0,044(8)	0,043(9)	0,017(7)	0,015(8)	-0,006(7)
C64	0,05(1)	0,036(8)	0,05(1)	0,012(7)	0,003(8)	-0,013(7)
C65	0,037(9)	0,038(8)	0,07(1)	0,032(8)	-0,006(9)	-0,010(7)
O1	0,030(6)	0,054(7)	0,049(7)	0,025(6)	0,005(5)	0,006(5)
O2	0,045(7)	0,034(6)	0,061(8)	0,011(5)	0,009(6)	0,000(5)
O3	0,054(7)	0,044(6)	0,044(7)	0,013(5)	0,023(6)	0,009(5)
O4	0,036(6)	0,034(5)	0,057(7)	0,004(5)	0,005(6)	-0,005(5)
O6	0,033(6)	0,051(7)	0,046(7)	0,025(5)	0,011(5)	-0,001(5)
O7	0,041(7)	0,040(6)	0,036(6)	0,014(5)	0,000(5)	-0,009(5)
O8	0,031(6)	0,053(7)	0,045(7)	0,013(5)	0,007(5)	0,003(5)
O9	0,039(6)	0,041(6)	0,048(7)	0,023(5)	0,008(5)	0,002(5)
O11	0,045(7)	0,040(6)	0,059(8)	0,021(5)	0,019(6)	-0,003(5)
O12	0,053(8)	0,049(7)	0,09(1)	0,027(7)	-0,023(8)	-0,009(6)

12.35 DB24K8·I<sub>2</sub>Tabelle 12.35.1: DB24K8·I<sub>2</sub>: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	x (a)	y (b)	z (c)	Ueq
I1	0,95821(7)	-0,52957(3)	1,41265(2)	0,0679(1)
O4	0,8827(6)	-0,6376(2)	1,2515(2)	0,0655(7)
O1	0,7483(5)	-0,8678(2)	1,2380(2)	0,0528(6)
O10	0,5675(5)	-0,1379(2)	0,9206(2)	0,0555(6)
O7	0,7943(6)	-0,3747(2)	1,0986(2)	0,0733(8)
C16	0,3984(7)	-0,0309(3)	0,7313(3)	0,0456(7)
C11	0,5698(7)	-0,0343(3)	0,8169(3)	0,0451(7)
C2	0,9112(8)	-0,8624(3)	1,3249(3)	0,0558(9)
C3	1,0563(8)	-0,7466(4)	1,2711(4)	0,063(1)
C12	0,7276(8)	0,0632(3)	0,7937(3)	0,0558(9)
C14	0,5410(8)	0,1690(3)	0,6038(3)	0,063(1)
C15	0,3846(8)	0,0705(3)	0,6252(3)	0,0576(9)
C13	0,7102(9)	0,1643(3)	0,6858(3)	0,064(1)
C5	0,7368(9)	-0,5836(3)	1,1469(3)	0,063(1)
C6	0,5985(9)	-0,4615(4)	1,1316(4)	0,070(1)
C8	0,705(1)	-0,2659(3)	1,1126(3)	0,074(1)
C9	0,7610(9)	-0,1530(3)	1,0057(3)	0,062(1)

Tabelle 12.35.2: DB24K8·I<sub>2</sub>: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] mit Standardabweichungen.

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
II	0,0930(2)	0,0632(2)	0,0472(1)	-0,0203(1)	-0,0085(1)	-0,0164(1)
O4	0,086(2)	0,062(2)	0,056(1)	-0,035(1)	-0,022(1)	0,013(1)
O1	0,057(2)	0,053(1)	0,050(1)	-0,020(1)	-0,007(1)	-0,013(1)
O10	0,067(2)	0,050(1)	0,046(1)	-0,015(1)	-0,007(1)	-0,013(1)
O7	0,090(2)	0,048(1)	0,078(2)	-0,026(1)	0,013(2)	-0,007(1)
C16	0,042(2)	0,044(2)	0,050(2)	-0,021(1)	0,003(2)	-0,002(2)
C11	0,049(2)	0,041(2)	0,046(2)	-0,020(1)	0,003(1)	-0,002(2)
C2	0,053(2)	0,063(2)	0,056(2)	-0,030(2)	-0,008(2)	-0,001(2)
C3	0,060(2)	0,069(2)	0,073(2)	-0,040(2)	-0,014(2)	-0,003(2)
C12	0,061(2)	0,051(2)	0,058(2)	-0,025(2)	0,003(2)	-0,012(2)
C14	0,067(3)	0,047(2)	0,058(2)	-0,008(2)	0,007(2)	-0,003(2)
C15	0,052(2)	0,060(2)	0,051(2)	-0,016(2)	-0,004(2)	0,002(2)
C13	0,066(3)	0,049(2)	0,073(2)	-0,023(2)	0,013(2)	-0,014(2)
C5	0,074(3)	0,061(2)	0,058(2)	-0,026(2)	-0,012(2)	-0,016(2)
C6	0,065(3)	0,075(3)	0,066(2)	-0,027(2)	-0,021(2)	0,000(2)
C8	0,109(4)	0,057(2)	0,051(2)	-0,022(2)	-0,007(2)	0,004(2)
C9	0,084(3)	0,051(2)	0,054(2)	-0,026(2)	-0,017(2)	0,000(2)





## **Danksagung**

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Gerd Meyer für die interessante Aufgabenstellung sowie hervorragende wissenschaftliche und persönliche Betreuung während der Anfertigung dieser Arbeit herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Axel Klein danke ich für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens. Bei Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý bedanke ich mich für die Übernahme des Disputationsvorsitzes.

Ferner danke ich:

Ingrid Müller und Dr. Ingo Pantenburg für die Einkristallmessungen und natürlich für diverse wissenschaftliche aber auch persönliche Gespräche und ihr jederzeit offenes Ohr. Ingo im Speziellen für viele Dinge, die sich hier nicht alle aufzählen lassen.

Peter Kliesen und Horst Schumacher für die spektroskopischen und röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen.

Prof. Dr. Glen B. Deacon und Prof. Dr. Peter Junk für die Möglichkeit, meine Forschungen auch in ihrem Arbeitskreis durchführen zu können. Außerdem ihrem ganzen Arbeitskreis, der mich großartig aufgenommen hat. Insbesondere Jacinta Bakker, Daisy Pathmarajan, Samar Beaini und Winnie Lee.

Dem ganzen Arbeitskreis Meyer für eine immer gute Arbeitsatmosphäre, die die Zeit der Doktorarbeit gerade zu verfliegen ließ.

Caro, Katja, Kathrin, Pascal und Thomas gilt dabei ein ganz besonderer Dank für viele kurzweilige Gespräche und ihre Freundschaft sowie unzählige Mensagänge.

Dr. Volker von der Gönna, Christoph Fiolka und Dr. Irena Stein für viele Gespräche und Hilfestellungen.

## **Erklärung**

„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, Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.“

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

### Publikationen

- [1] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Acta Cryst.* **2008**, E64, m747.
- [2] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43, 1183-1186.
- [3] I. Pantenburg, C. Walbaum, G. Meyer, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2009**, 29, 31.

### Tagungsbeiträge

- [1] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer  
Isolated Octaiodide Anions In [Ba(dibenzo-18-crown-6)<sub>2</sub>]<sub>8</sub>  
Conference of the Inorganic Chemistry Division, Hobart, Australia 4.2 - 8.2.2007
- [2] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer  
Crystal structure of [Ba(dibenzo-18-crown-6)<sub>2</sub>]<sub>8</sub>  
10th Academic Days Timisoara, Timisoara, Romania 24.5 - 25.5.2007
- [3] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer  
[Gd(OH)(H<sub>2</sub>O)(B18K6)]I(I<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>CN, A New Cationic In-Cavity Complex With Iodide  
And Triiodide As Anions  
XX. Tage der Seltenen Erden, Bonn, Germany 29.11 - 1.12.2007
- [4] I. Pantenburg, C. Walbaum, G. Meyer  
Separated layers of pentaiodide and octaiodide anions in the crystal structure of  
[Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(b15c5)<sub>3</sub>]<sub>5</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>1/2</sub>  
17. Jahrestagung der DGK, Hannover, Germany 9.3 - 12.3.2009
- [5] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, G. B. Deacon, Four different polyiodide anions  
in the crystal structure of [Lu(db18c6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(thf)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(I<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(I<sub>8</sub>)(I<sub>12</sub>)  
7<sup>th</sup> International Conference on f Elements, Köln, Germany 23.08 - 27.08.2009

# Curriculum Vitae

**Christine Walbaum**

## **Persönliche Daten**

---

Geburtsdatum 24.11.1982  
Geburtsort Neuss  
Staatsangehörigkeit deutsch

## **Ausbildungsdaten**

---

1989 – 1993 Alfred-Delp-Schule (Neuss)  
1993 – 2002 Nelly-Sachs-Gymnasium (Neuss) mit dem Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife

2002 - 2007 Studium an der Universität zu Köln mit dem Abschluss Erstes Staatsexamen Lehramt für die Sekundarstufe II/I in den Fächern Biologie und Chemie  
1. Staatsexamensarbeit in Chemie mit dem Thema: *Komplexe, einwertige Dibenzo-18-Krone-6-Kationen mit Triiodid als Anionen*

ab Juli 2007 Promotion in Anorganischer Chemie an der Universität zu Köln, Arbeitskreis Prof. Dr. Gerd Meyer

Oktober 2008 bis März 2009 Forschungsaufenthalt in Australien, Monash University, Clayton Victoria, Arbeitskreis Peter Junk/ Glen Deacon.

## **Berufliche Aktivitäten an der Universität zu Köln**

---

Juli 2006 bis Juni 2007 Studentische Hilfskraft  
seit Juli 2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin

Neuss, den 24.09.2009

Christine Walbaum