

Strukturelle Kenntnisse neuer Polyiodide

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Carsten Wieczorrek

aus Köln

Copy team GmbH, Köln

2000

Berichtersteller:

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

Tag der mündlichen Prüfung:

10.01. 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
März 1998 bis Oktober 1999 unter der Leitung von

Prof. Dr. K. – F. Tebbe

am Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K.-F. Tebbe, bin ich für die stete
Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.

Meinen lieben Eltern und meiner Frau Yvonne gewidmet, die mich immer unterstützt haben.

1.	Einleitung	1
1.1.	Polyiodide	1
1.2.	Bindungslängen in Polyiodiden	5
1.3.	Strukturelle Kenntnisse der behandelten Polyiodide	6
1.3.1.	Triiodide	6
1.3.2.	Pentaiodide	7
1.3.3.	Heptaiodide	8
1.3.4.	Enneaiodide	9
1.3.5.	Decaiodide	9
1.3.6.	Dodecaiodide	10
1.4.	Strukturelle Kenntnisse der verwendeten Kationen	14
1.4.1.	Brucinum – Kation	14
1.4.2.	[(12-Krone-4)-cadmium] - Kation	14
1.4.3.	[(12-Krone-4)-thallium] - Kation	15
1.4.4.	[(Benzo-18-Krone-6)-thallium] - Kation und [(Dibenzo-18-Krone-6)-thallium] - Kation	15
1.4.5.	2,2'-Bipyridin - Verbindungen	16
1.4.6.	Kryptofix[222]-Gold(I)	16
1.5.	Abkürzungen und Synonyme	17
1.6.	Farben von Polyiodiden	18
2.	Untersuchungsmethoden	20
2.1.	Röntgen - Pulveraufnahmen	20
2.2.	Unorientierte Laue – Aufnahmen	21
2.3.	Metrik – Bestimmung	22

2.4.	Bestimmung der Besetzungszahl	22
2.5.	Strukturbestimmung	23
2.5.1.	Intensitäten und Standardabweichungen	25
2.5.2.	Datenreduktion	26
2.5.3.	Absorptionskorrekturen	27
2.5.4.	Lösung des Phasenproblems	29
2.5.5.	Verfeinerung	29
2.6.	Datenbanken	31
2.7.	Auswertung der Strukturdaten	31
3.	Quantitative Analysen	32
3.1.	Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff	32
3.2.	Iodid – Bestimmung	32
3.3.	Metall – Bestimmung	32
3.4.	Kristallisation	33
3.5.	Massenspektroskopie	33
4.	Beschreibung der Strukturen	34
4.1.	[Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid	34
4.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	34
4.1.2.	Sammlung der Beugungsdaten	35
4.1.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	36
4.1.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	40

4.2.	[Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid	46
4.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	46
4.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten	47
4.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	48
4.2.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	57
4.3.	[N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diamonoethan)-kupfer]-hexaiodid	62
4.3.1.	Darstellung und Eigenschaften	62
4.3.2.	Sammlung der Beugungsdaten	64
4.3.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	64
4.3.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	71
4.4.	Brucinium-triiodid	77
4.4.1.	Darstellung und Eigenschaften	77
4.4.2.	Sammlung der Beugungsdaten	78
4.4.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	79
4.4.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	86
4.5.	Bis-Brucinium-dodecaiodid	89
4.5.1.	Darstellung und Eigenschaften	89
4.5.2.	Sammlung der Beugungsdaten	91
4.5.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	91
4.5.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	94
4.6.	Bis-[(Dibenzo-18-Krone-6)-thallium]-dodecaiodid	102
4.6.1.	Darstellung und Eigenschaften	102
4.6.2.	Sammlung der Beugungsdaten	103
4.6.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	104
4.6.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	114

5.	Nebenprodukte	119
5.1.	Kryptofix[222]-tetraiodaurat-triiodid	119
5.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	119
5.1.2.	Sammlung der Beugungsdaten	119
5.1.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	119
5.1.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	121
5.2.	[(12-Krone-4)-thallium(I)]-[tetraiodothallat(III)]	125
5.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	125
5.2.2.	Sammlung der Beugungsdaten	126
5.2.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	127
5.2.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	134
5.3.	[(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-[tetraiodothallat(III)]	139
5.3.1.	Darstellung und Eigenschaften	139
5.3.2.	Sammlung der Beugungsdaten	141
5.3.3.	Strukturlösung und Verfeinerung	141
5.3.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	151
5.4.	Bildung von Iodometallaten	154
6.	Zusammenfassung und Ausblick	156
7.	Literatur	158
8.	Anhang	165
8.1.	Abstände in Triiodiden	165
8.2.	Computerprogramme	167
8.3.	Strukturtabellen der Verbindung Bis-(Brucinium)- dodecaiodid	168
8.4.	Danksagung	193

1. Einleitung

1.1. Polyiodide

Polyiodid-Anionen können durch Anlagerung von molekularem Iod an Iodid-Ionen dargestellt und neben voluminösen, niedrig geladenen Kationen in kristalline Festkörper eingebaut werden (Tebbe, 1977) ¹. Die beobachteten Iod-Iod-Bindungsabstände decken den Bereich zwischen kovalenten Bindungen von 272 pm bis zu van-der-Waals-Abständen von über 430 pm nahezu lückenlos ab. Die Verteilung über diesen Bereich ist dabei aber nicht gleichmäßig. Der kürzeste Iod-Iod-Abstand in kristallinem Iod beträgt 271,5 pm (van Bolhuis, 1967) ². Entsprechend treten Häufungen bei Abständen um 280 pm für gestreckte Iodmoleküle, 292 pm bei symmetrischen Triiodiden (Biskup, 1993) ³, sowie bei 330 pm und 350 pm (Gilles, 1997) ⁴ auf. Diese Abstände entsprechen Bindungen von Iodmolekülen zu Tri- und Pentaiodiden. Der längere Abstand verknüpft einfache Polyiodide zu polymeren Einheiten.

Zwischen 315 pm und 380 pm findet man vernetzende Abstände der Polyiodid-Ionen untereinander (Gilles, 1997) ⁴. Der kurze Iod-Iod-Abstand von 266 pm, der in gasförmigem Iod gefunden wird (Karle, 1955) ⁵, wird im Festkörper nicht erreicht.

Die Bindungen in unsymmetrischen Triiodiden wurden früher durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen erklärt (van Arkel, 1928) ⁶. Symmetrische Triiodide lassen sich durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen aber nur unzureichend erklären. Um auch die Bindungen symmetrischer Triiodide beschreiben zu können, wurden Modelle entwickelt, die von sp^3d - oder sp^3d^2 -Hybridorbitalen ausgehen (Kimball, 1940) ⁷. Heute werden die Bindungen in Polyiodid-Ionen am besten durch reine p-Bindungen über 4-Elektronen-3-Zentren-Bindungen beschrieben (Pimentel, 1951) ⁸; Landrum, 1997) ⁹. Dieses Wissen wurde durch Kernquadrupol-Resonanzspektroskopie (Corenwell, 1957) ¹⁰; Brown, 1966) ¹¹; Hollingworth, 1974) ¹², Ramanspektroskopie (Person, 1961) ¹³ und Mössbauerspektroskopie gestützt. Abbildung 1 zeigt ein einfaches Molekül-Orbitalschema für die Anlagerung eines Iodid-Ions an ein Iodmolekül.

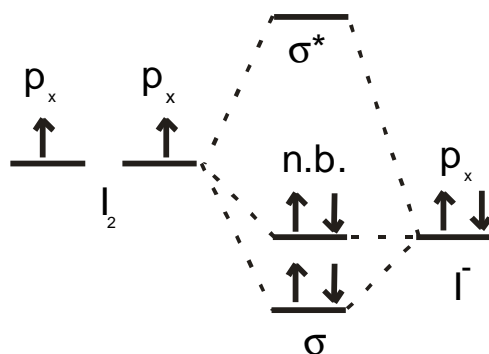
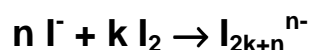


Abbildung 1 : Molekülorbital-Schema für ein Triiodid-Ion.

VE-SCF-Berechnungen (**V**alence **E**lectron **S**elf **C**onsistent **F**ield) ergeben, dass mit größer werdendem Abstand eines Iodatoms zu einer I₂-Einheit im Triiodid die Ladung des endständigen Iodatoms zunimmt und die Bindungsordnung abnimmt (Wiebenga, 1969)¹⁴.

Wird zu einem Triiodid-Ion ein weiteres Iodmolekül addiert, so entsteht ein V-förmiges Pentaiodid-Ion. Die Spitze dieses „V“ bezeichnet man als Kopfatom. Entsprechend wird bei den endständigen Iodatomen von Fußatomen gesprochen. Obwohl isolierte Pentaiodide in Kristallen selten sind, bilden Pentaiodide eine Vielzahl von vernetzten Systemen. Bei weiterer Addition eines Iodmoleküls entsteht das Heptaiodid-Ion. Dabei lagert sich das Iodmolekül in der Regel an das Kopfatom des V-förmigen Pentaiodids an. Es resultiert eine Art Dreibein. Die Anlagerung an ein Fußatom (sog. „Z“-Form) ist sehr selten.

Betrachtet man Polyiodide, die aus Iod und Iodid nach der Gleichung



zusammengesetzt sind, kann man alle bekannten Polyiodide durch die Formel



mit $0 \leq i$ und $0 \leq k/n \leq 1$ beschreiben (Tebbe, 1996)¹⁵.

Bei genauerer Untersuchung der Polyiodideinheiten stellt man fest, dass sich Iodmoleküle bevorzugt orthogonal an (Poly)iodid-Ionen anlagern.

Die Bindungswinkel liegen daher fast immer in der Nähe von 90° , respektive 180° .

Abbildung 2 zeigt die wichtigsten Baueinheiten der Polyiodide.

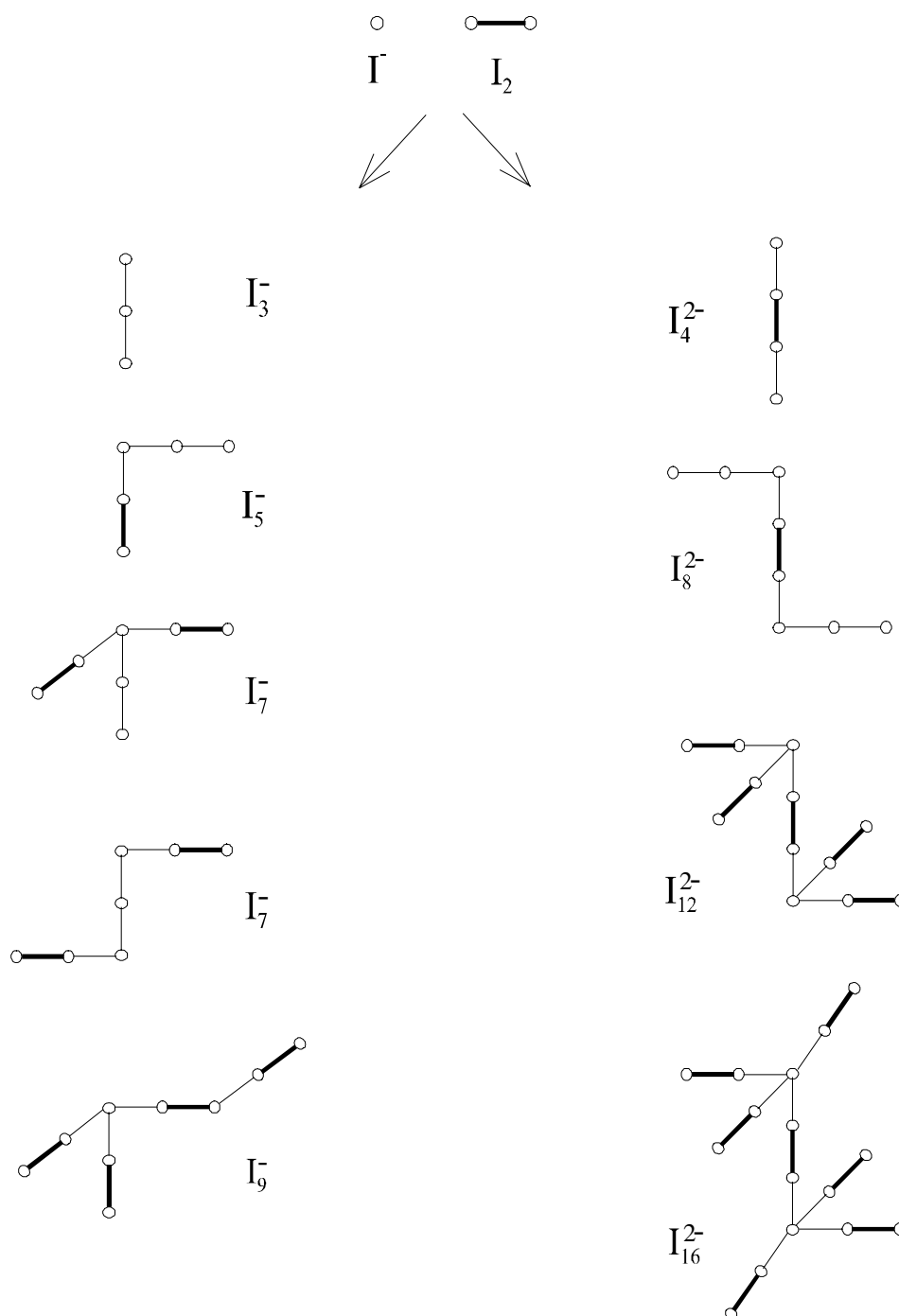


Abbildung 2 : "Bausteine" zur Bildung von Polyiodiden.

Als isolierte Struktureinheiten sind bisher nur das Iodid-, das Triiodid-, das Pentaiodid- (wenige) und das Heptaiodid-Anion (selten) bekannt. Isoliert heißt dabei, dass die Abstände zur nächsten äquivalenten Einheit größer als 400 pm sind. Die durch Vernetzung und Verbrückung der dargelegten Baueinheiten resultierende topologische Strukturvielfalt der Polyiodide wird bei Bittner (1994)¹⁶ ausführlich am Beispiel der Pentaiodide beschrieben. Zur Zeit sind etwa 500 Triiodide, 58 Pentaiodide, 26 Heptaiodide und 5 Nonaiodide bekannt. Von den mehrfach geladenen oligomeren Reihen sind bekannt sieben I_4^{2-} , sechsundzwanzig I_8^{2-} , drei I_{11}^{3-} , sechs I_{12}^{2-} , drei I_{16}^{2-} , ein I_{29}^{3-} , zwei I_7^{3-} , zwei I_{13}^{3-} , drei I_{14}^{4-} , ein I_{22}^{4-} und ein I_{26}^{4-} . Ein I_{10}^{2-} ist wie ein I_{14}^{2-} bis heute unbekannt.

Die Anzahl höherer Polyiodide sowie mehrfach geladener Polyiodide nimmt mit steigendem Iodgehalt sehr schnell ab. Das bis heute iodreichste Polyiodid ist das (Ferrocenium)₃I₂₉ (Buchem, Tebbe, 1996)¹⁷.

Durch unterschiedliche Kombinationen obiger Baueinheiten können Iod-Iodid-Ketten, Bänder, Schichten und Raumnetze aufgebaut werden.

Betrachtet man eine hypothetische Struktur, in der Iodid-Ionen Würfecken besetzen und die Mitte aller Kanten von I₂-Molekeln besetzt sind, so können alle Polyiodid-Fragmente aus diesem Molekülbaukasten (Tebbe, 1998)¹⁸ hergeleitet werden, wenn geringfügige Verdrehungen und kleine Translationen zugelassen werden. Diese theoretische Struktur konnte mittlerweile als Iod-Teilstruktur in leider fehlgeordneten Kristallen der Verbindungen [Bis-(12-Krone-4)-M]I₇ mit M = Li, Na¹⁹ und TI²⁰ nachgewiesen werden.

In der Abbildung 3 werden einige Polyiodidstrukturen bzw. deren Konstruktion als schwarze Atome innerhalb dieses „Baukastens“ dargestellt.

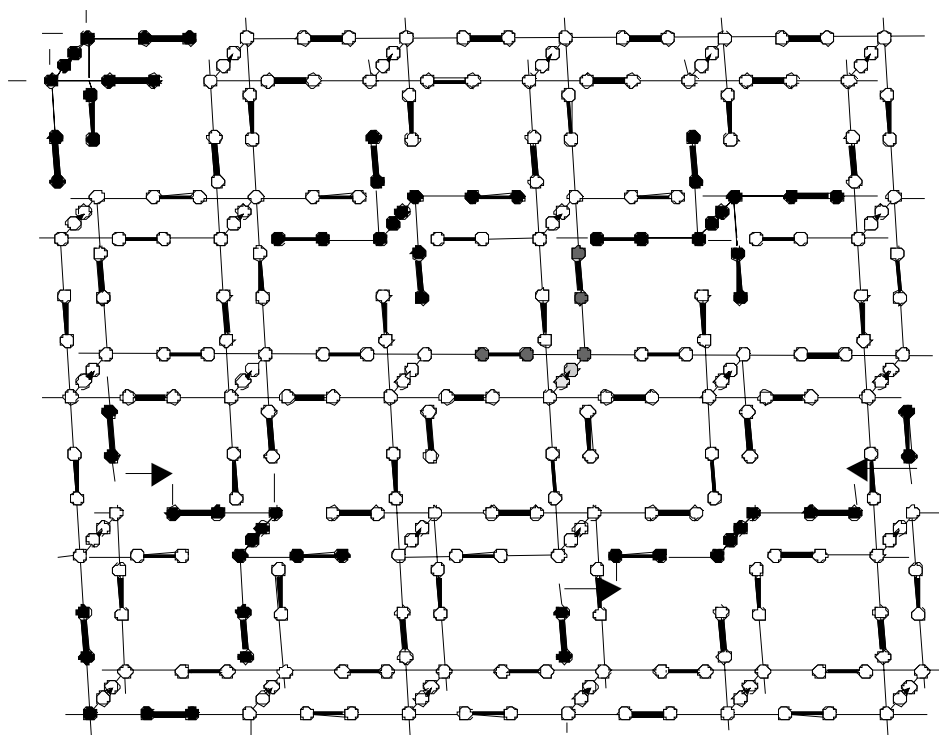


Abbildung 3 : "Modellbaukasten" der Polyiodid-Einheiten.

1.2. Bindungslängen in Polyiodid-Anionen

Die Längen chemischer Bindungen sind genau untersucht. Eine C-H-Bindung oder eine C-C-Bindung liegt immer im Bereich von 110 pm bis 130 pm. Die Bindung im Iodmolekül beträgt etwa 275 pm. In den hier behandelten Polyiodiden müssen aber andere Verhältnisse diskutiert werden, da bei der Vernetzung der Polyiodidanionen unterschiedliche Bindungen ausgebildet werden.

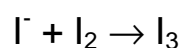
Der doppelte van-der-Waals-Radius von Iod beträgt bis zu 430 pm. Bis zu dieser Grenze werden prinzipiell Abstände als Bindungen diskutiert und auch gelegentlich in veröffentlichten Arbeiten angegeben. Genauere Untersuchungen der in Triiodid- und Pentaiodid-Anionen vorkommenden Winkel und Abstände führen aber zu einem anderen Ergebnis. Trägt man die Anzahl gefundener Abstände gegen die Abstände auf, so findet man signifikante Maxima bei Abständen von 280-290 pm, 300-315 pm, um 350 pm und 370-375 pm. Bindungsabstände außerhalb dieser Intervalle werden

fast überhaupt nicht oder in deutlich geringerer Anzahl gefunden. Dagegen gibt es oberhalb 380 pm eine beliebige statistische Verteilung der gefundenen Abstände. Erste Untersuchungen dieser Art wurden von Biskup 1993³ durchgeführt. Diese Berechnungen wurden mit den Abständen von 478 Triiodiden aktualisiert (siehe Anhang). Das Ergebnis läßt sich so interpretieren, dass bis etwa 380 pm gerichtete Bindungen angetroffen werden und oberhalb dieses Wertes statistische van-der-Waals-Kontakte auftreten. In dieser Arbeit werden bei der Diskussion von Bindungen in vernetzten Polyiodiden Abstände bis 380 pm berücksichtigt. Eine genaue statistische Auswertung ist bei Edis¹⁹ zu finden. Dabei werden für iodmolekül-ähnliche I₂-Einheiten Abstände von 270 bis 280 pm gefunden. In symmetrischen Triiodiden liegt die Bindungslänge zwischen 289 und 293 pm. In unsymmetrischen Triiodiden werden dagegen 277 bis 288 pm und 297 bis 313 pm realisiert. Zwischen 313 pm und 343 pm liegen die Bindungen, die I⁻ und I₃⁻-Einheiten untereinander verknüpfen. Die fernen Kontakte der polymeren Ketten, Bänder und Netze liegen zwischen 340 und 380 pm.

1.3. Strukturelle Kenntnisse der behandelten Polyiodide

1.3.1. Triiodide

Die Bildung von Triiodid-Anionen ist schon lange bekannt. Als erstes Triiodid wurde von Pelletier und Caventou (1819)²¹ das Strychninium-triiodid beschrieben. Die Reaktionskonstante für die Bildung eines Triiodid-Ions aus molekularem Iod und Iodid bei Raumtemperatur in wässriger Lösung nach der Gleichung



ist mit $K = 725 [10^3 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$ relativ groß. Das Triiodid-Ion I₃⁻ sollte nach der Bindungstheorie die Symmetrie D_{∞h} besitzen. Aufgrund von Wechselwirkungen mit den Kationen wird das Ion aber etwas verzerrt. Am häufigsten werden symmetrische Triiodide mit einer geringfügigen Verbiegung der Triiodid-Kette beobachtet. Dabei treten Winkel von 174 ° - <180 ° auf. Die beiden Iod-Iod-Bindungen sind gleich lang

und liegen im Bereich von 285 pm bis 295 pm. Das Triiodid-Ion erreicht damit die Symmetrie C_{2v} . Die Verzerrungen werden deutlich größer, wenn ein Iod-Atom stärkere Wechselwirkungen mit dem Kation eingeht oder in die Koordinationssphäre eines Komplexes eingebaut wird. In solchen Triiodiden, die vielleicht besser als $I \cdot I_2$ beschrieben werden, treten typische Iod-Iod-Abstände von 280 pm für die aufgeweitete I_2 -Bindung und etwa 335 pm für die I_2 -I-Bindung auf. Solche Bindungsverhältnisse treten besonders stark bei unkomplexierten, einfach geladenen Kationen wie im RbI_3 ²², CsI_3 ²³, TlI_3 ²² und NH_4I_3 ²³ auf. Diese Bindungen können aber mit einem Bindungswinkel von 179° dennoch nahezu linear sein. Triiodide einwertiger Kationen sind in der Regel isoliert. Bei zweiwertigen Kationen können im Fall einer $X(I_3)_2$ -Verbindung (X = komplexes Kation) unendliche Iod-Iodid-Ketten entstehen, wobei dann typische Iod-Iod-Abstände von 290 pm für I_2 -Einheiten und etwa 310 pm für I_2 -I⁻-Einheiten auftreten (z.B. $[Cu(en)_2](I_3)_2$ Wieczorrek, 1998)²⁴.

1.3.2. Pentaiodide

Das Pentaiodid-Anion entsteht formal durch Anlagerung eines Iodmoleküls an ein Triiodid-Anion. Dabei entsteht immer eine V-förmige Einheit mit Bindungslängen von etwa 300 bis 310 pm für die Abstände vom Kopfatom zu den Mittelatomen der beiden Schenkel und etwa 280 bis 290 pm für die Abstände der Fußatome zu den Mittelatomen. Abbildung 4 zeigt schematisch den Aufbau. Dabei sind die kürzeren I_2 -Bindungen fett gezeichnet.

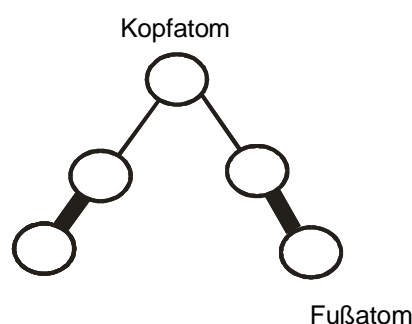


Abbildung 4 : Darstellung eines typischen Pentaiodides

Die weitaus größte Anzahl an Pentaiodiden ist polymer aufgebaut. Dabei treten jeweils ein endständiges Fußatom mit dem Kopfatom einer benachbarten Pentaiodid-Einheit in Wechselwirkung. Je nach Stellung der I_2 -Seitenketten unterscheidet man die cis-Kette (alle Seitenketten auf einer Seite) und die trans-Kette (Seitenketten wechselseitig). Diese beiden Anordnungen sind die am häufigsten anzutreffende Struktureinheit der Pentaiodid-Anionen. Die Anzahl strukturell untersuchter Pentaiodide liegt mittlerweile bei 58 Strukturen.

1.3.3. Heptaiodide

Lagert sich ein weiteres Iodmolekül an ein Pentaiodid-Anion, so entstehen Heptaiodide. Prinzipiell sind dabei zwei Strukturen denkbar. Ein Iodmolekül lagert sich an das Kopfatom eines Pentaiodid-Anions an. Idealerweise entsteht ein trigonal-pyramidales Heptaiodid-Anion („Dreibein“). Ähnlich wie bei den Pentaiodid-Anionen bilden die angelagerten Iodmoleküle kürzere Bindungslängen untereinander als zu dem Kopfatom aus. Die Betrachtung der Bindungslängen wird durch die strukturellen Zwänge der verwendeten Kationen kompliziert. So werden von völlig symmetrischen Heptaiodid-Anionen bis zu beliebigen Verzerrungen eines oder aller Iod-Schenkel alle Möglichkeiten gefunden.

Die zweite Möglichkeit, ein Iodmolekül an ein Pentaiodid-Anion anzulagern, besteht darin, eine Bindung zu einem Fußatom aufzubauen. Bei dieser seltenen Variante, sehen die Bindungslängen wie folgt aus: Die typische Pentaiodidstruktur $I_2-I^- - I_2$ bleibt erhalten. An ein endständiges Iodatome einer I_2 -Einheit lagert sich im Abstand von etwa 310 pm eine weitere I_2 -Einheit an. Daraus resultiert die sog. Z-Form.

Die nächste Abbildung zeigt schematisch beide Möglichkeiten. Auch hier werden die Iodmolekül-ähnlichen Bindungen fett dargestellt.

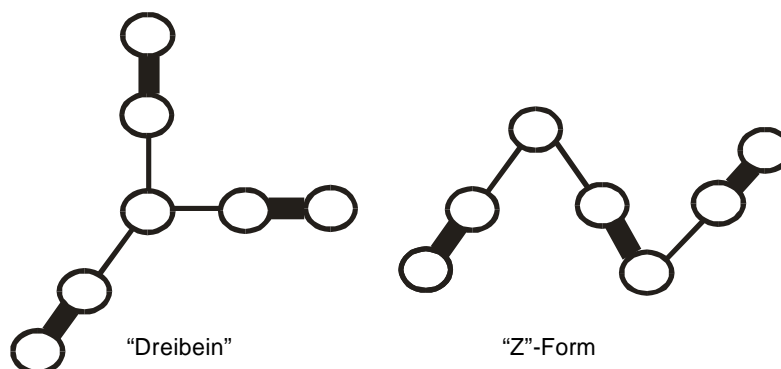


Abbildung 5 : Schematische Darstellung der möglichen Heptaiodid-Anionen.

Zur Zeit sind etwa 25 Heptaiodide bekannt.

1.3.4. Enneaiodide

Die Kenntnisse über Enneaiodide beschränken sich zur Zeit auf 3 Strukturen. Als Beispiel sei das Dimethyl-2-propyl-phenyl-ammonium-enneaiodid erwähnt (Loukili, 1998) ²⁵. Darin ist in der Regel ein Iodmolekül an ein Fußatom eines trigonal-pyramidalen Heptaiodid-Anions angelagert. Diese aufgeweiteten Iodmoleküle lassen sich hier wie bei den Heptaiodiden an ihren kürzeren Bindungslängen verglichen mit den I₂-I-Bindungen erkennen.

1.3.5. Decaiodide

Bis heute sind erst 4 Polyiodide bekannt, deren Zusammensetzung formal die Schreibweise I₁₀²⁻ erlaubt. Bei diesen Strukturen handelt es sich um dimere Pentaiodide, die in zwei I₅⁻ oder in I₇⁻ und I₃⁻ zerfallen sind. Die einzelnen Ionen sind dabei untereinander vernetzt beziehungsweise sie liegen dimer vor. Die Bindungsabstände erlauben aber nicht, von eigenständigen I₁₀²⁻-Ionen zu sprechen. Im einzig bekannten echten dimeren I₅⁻, in der Verbindung N-Propylurotropinium-pentaiodid, liegt ein vernetzender Abstand von 371,4 pm vor (Tebbe, Nagel, 1996) ²⁶. Obwohl eine denkbare I₁₀²⁻-Baueinheit in Form der „verdrillten Strickleiter“ in vielen I₇⁻-Strukturen in polymerer Form vorkommt, so im N-Methyl-γ-Picolinium-heptaiodid

(Herbstein, 1985) ²⁷ und im Tetrakis-Propylammonium-heptaiodid (Tebbe, Gilles, 1996) ²⁸, ist bisher keine isolierte I_{10}^{2-} -Einheit bekannt.

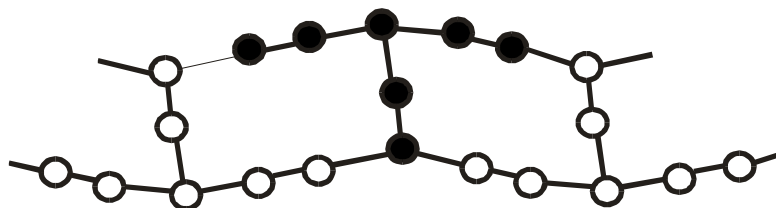


Abbildung 6: Darstellung der verdrehten Strickleiter von Heptaiodiden.

Die verbrückenden Bindungen der Heptaiodid-Anionen untereinander liegen im Bereich von 365 pm.

1.3.6. Dodecaiodide

Von den Dodecaiodiden sind 6 Strukturen bekannt.

Das Bis-[Dibenzo-18-Krone-6-kalium]-dodecaiodid (K.-F. Tebbe, M. El Essawi) ²⁹ bildet ein zick-zack-förmiges Dodecaiodid, in dem zwei Pentaiodide über ihre Fußatome durch ein I_2 -Molekül verknüpft sind. Die Pentaiodid-Kopf-atome koordinieren dabei an Kaliumionen. Diese Einheiten sind untereinander derart verknüpft, dass Ringe aus 10 Iodatomen gebildet werden, die über I_2 -Moleküle zu unendlichen Ketten entlang der Zelldiagonalen verbunden sind.

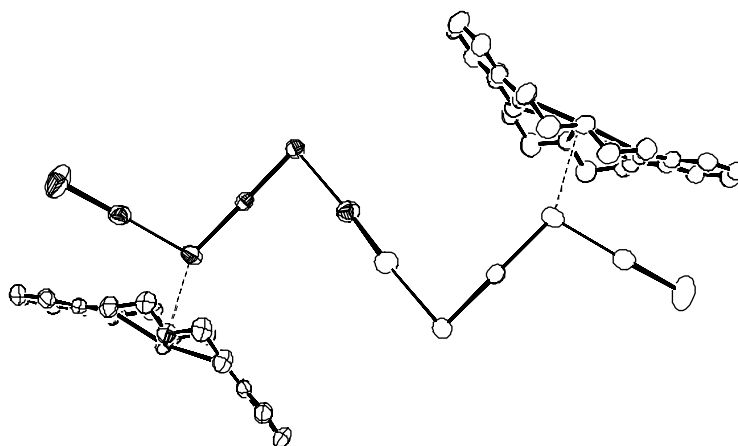


Abbildung 7 : Dodekaiodid-Anion der Verbindung Bis-[Kalium-(DB-18-Krone-6)]-dodekaiodid.

Im Gegensatz dazu wird in der ähnlichen Verbindung Bis-[(Benzo-18-Krone-6)-kalium]-dodekaiodid (Tebbe, Dombrowski 1998)³⁰ kein Kation-Iod-Kontakt gefunden. In diesem Polyiodid-Anion verbindet ein Iodmolekül ein Pentaiodid-Ion über das Kopfatom mit einem Fußatom eines zweiten Pentaiodid-Ions. Über dieses Atom und über ein freies endständiges Fußatom findet eine polymere Verknüpfung statt.

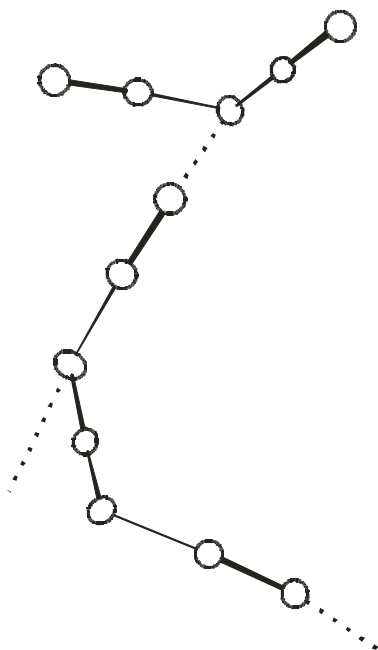


Abbildung 8 : Dodekaiodid-Anion in der Verbindung Bis-[Kalium-(B18-Krone-6)]-dodekaiodid.

Wie die Abbildung verdeutlicht, sind diese Abstände unterschiedlich lang. Aufgrund der Abstandsverteilung muß das Dodecaiodid formal als $I_5^*I_7^-$ betrachtet werden. Das Heptaoidid-Anion liegt dabei in einer etwas verdrehten Z-Form vor.

In der Verbindung Bis-[Kryptofix(2.2.2)-kalium]-dodecaiodid (Tebbe, Kavoosian) ³¹ werden zwei Pentaoidid-Ionen an ihren Kopfatomen von einem Iodmolekül verknüpft. Das Polyiodid-Anion bildet eine etwas verdrehte anti-Sägebock-Form.

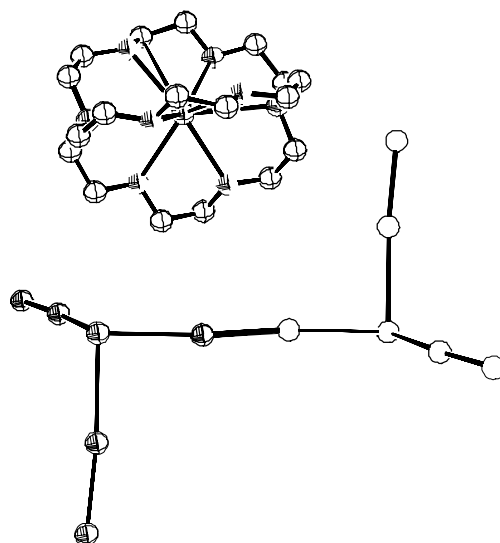


Abbildung 9 : Dodecaiodid-Anion der Verbindung Bis-[Kalium-Kryptofix(2.2.2)]-dodecaiodid.

Das Polyiodid-Anion in der Verbindung Bis-(Dimethyl-diphenylammonium)-dodecaiodid (Tebbe, Gilles) ³² zeigt eine fast exakte anti-Sägebock-Form, in der die beiden Pentaoidid-Einheiten nahezu um 180° gegeneinander verdreht sind. Jede Pentaoidid-Einheit koordiniert über das Kopfatom und ein endständiges Fußatom zu einer benachbarten Dodecaiodid-Einheit. Es handelt sich also um ein polymeres Polyiodid. Abbildung 9 stellt die Ionen dar und deutet die Verknüpfungsstellen durch gestrichelte Linien an.

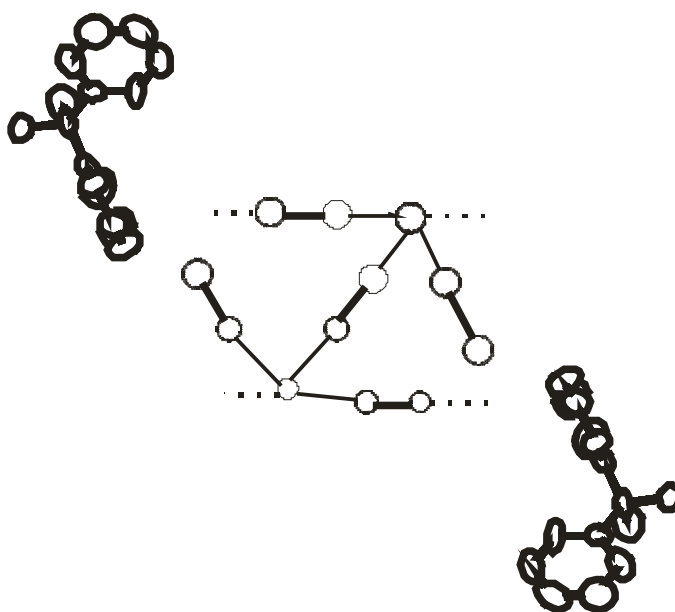


Abbildung 10 : Struktur des Polyiodid-Anions im Bis-(Dimethyl-diphenylammonium)-dodecaiodid.

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{dafone})_3]$ -dodecaiodid (Menon, Rajasekharan)³³ ist bemerkenswert, weil das Polyiodid-Anion, in dem ein Iodmolekül zwei Pentaiodid-Anionen über die Kopf-atome verbindet, nahezu planar ist.

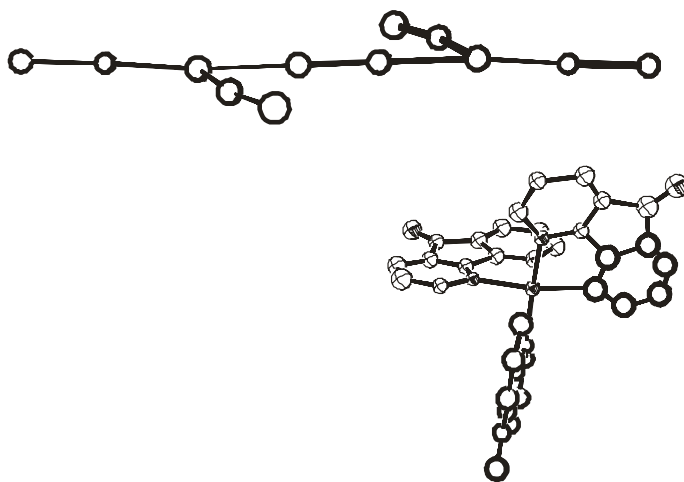


Abbildung 11 : Dodecaiodid-Anion der Verbindung $[\text{Cu}(\text{dafone})_3]$ -dodecaiodid.

Die Verbindung Bis-(Ag([15]aneS6)-dodecaiodid (Blake 1998)³⁴ weist eine, allerdings sehr flache, anti-Sägebockform auf, die hier allerdings über alle endständigen Fußatome polymer verknüpft ist. Die Silberatome koordinieren zusätzlich zum Kopfatom der Pentaiodid-Einheit.

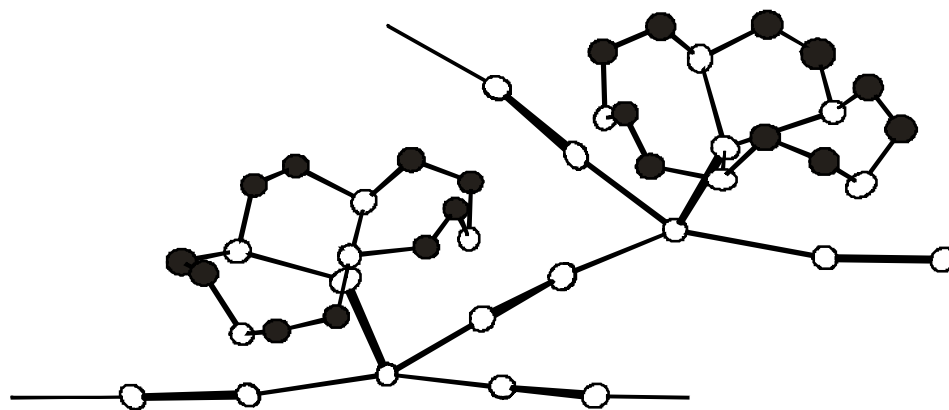


Abbildung 12 : Dodecaiodid-Anion in der Verbindung Bis-(Ag([15]aneS)-dodecaiodid.

1.4. Strukturelle Kenntnisse der verwendeten Kationen

1.4.1. Brucinium-Kation

Obwohl das Strychninium-Triiodid als das erste entdeckte Polyiodid gilt, sind von Verbindungen dieser Klasse nur wenige Strukturen bekannt. Bei den drei bekannten Brucin-Strukturen handelt es sich um Clathrate mit 2-Cyano-2-hydroxybicyclo(2.2.1)hept-5-en und 2-Cyano-2-hydroxy-oxabicyclo(2.2.1)hept-5-en (Pinkerton, 1993)³⁵ und um das Brucin-1-(o-bromophenyl)-1-phenyl-2-propynol (Toda, 1981)³⁶. Klassische anorganische Salze sind bisher nicht strukturell untersucht worden.

1.4.2. [12-Krone-4-Cadmium]-Kation

12-Krone-4 ist der kleinste typische Kronenether und sollte aufgrund der Größe des Hohlraumes hauptsächlich zur Komplexierung von Lithium und Natrium eingesetzt

werden können. Nach Berechnungen von Hay 1996³⁷, führen sterische Effekte aber dazu, dass der Kronenether 12-Krone-4 bevorzugt größere Kationen bindet und dann Sandwich-Komplexe bildet. Es sind entsprechend auch Kalium-, Rubidium- und Cäsiumkomplexe bekannt (Edis, 1999)¹⁹. Berichte über Komplexverbindungen mit Schwermetallen und 12-Krone-4 als Ligand gibt es dagegen fast nicht. Einzig das 12-Krone-4-Cadmium ist in der Literatur in der Verbindung catena-bis-(bis-(12-Krone-4)-cadmium)-tetrakis-(μ -isothiocyanato-N,N)-octakis-(μ -thiocyanato-N,S)-tetra-cadmium bekannt (Zang, 1997)³⁸. Das Cadmium-Atom wird dort von den Sauerstoffatomen zweier Kronenether achtfach koordiniert. Das Koordinationspolyeder entspricht einem leicht verzerrten quadratischen Antiprisma.

1.4.3. [12-Krone-4-Thallium]-Kation

Obwohl Thallium(I)-Salze sich wie Alkalimetallsalze verhalten und der Ionenradius von Thallium(I) mit 150 pm dem von Rubidium (152 pm) sehr ähnlich ist, sind keine Strukturdaten über Verbindungen mit (12-Krone-4)-Thallium-Komplexen bekannt.

1.4.4. [Benzo-(18-Krone-6)-Thallium]-Kation und [Dibenzo-(18-Krone-6)-Thallium]-Kation

Auch von den Kronenethern des 18-Krone-6-Typs sind keine Thalliumverbindungen bekannt. Es gibt aber eine Reihe von Verbindungen mit großen Alkalimetallen wie Kalium, Rubidium und Cäsium. Diese Metallionen passen von ihrem Radius her nicht ganz in den Hohlraum des Kronenethers. Dennoch werden hier keine Sandwich-Komplexe gebildet. Das Kation sitzt in einem Abstand von etwa 100 pm über der Ausgleichsebene, die von den sechs Sauerstoffatomen gebildet wird. Die Benzolringe des Kronenethers, speziell des Dibenzo-18-Krone-6, neigen sich etwas in Richtung des Kations (Ausbildung einer schmetterlingsähnlichen Form). Bei Dibenzo-(18-Krone-6)-Komplexen bilden die Ebenen der beiden Benzolringe einen Winkel von etwa 19,5° zueinander. Häufig gibt es dabei Koordinationen vom Anion zu der „nackten“ Seite des komplexierten Kations, so zu einem Iodatome im weiter oben beschriebenen Bis-[Dibenzo-(18-Krone-6)-Kalium]-dodecaiodid.

1.4.5. 2,2'-Bipyridin-Verbindungen

Das 2,2'-Bipyridin-Molekül ist ein lange bekannter Ligand. In der Literatur werden viele (2,2'-Bipyridin)- und Bis-(2,2'-Bipyridin)-Komplexe beschrieben. Alleine von den Bis-(2,2'-Bipyridin)-Komplexen und deren Analoga werden zur Zeit etwa 700 Strukturen beschrieben. Tris-(2,2'-Bipyridin)-Komplexe gibt es deutlich weniger. Etwa 170 Tris-(2,2'-Bipyridin)- und ähnlich gebaute Komplexe sind bekannt, davon sind 82 reine Tris-(2,2'-Bipyridin)-Komplexe. 48 dieser Komplexe sind den Metallen Eisen, Nickel und Ruthenium zuzuschreiben (Eisen 17, Nickel 16 und Ruthenium 15). Es gibt 7 Kobalt-, 4 Kupfer-Verbindungen und drei Tris-(2,2'-Bipyridin)-Chrom-Komplexe. Der Rest verteilt sich gleichmäßig auf die Elemente Rhenium, Europium, Technetium, Strontium, Calcium, Uran, Ytterbium, Lithium, Mangan, Zink, Rhodium, Vanadium, Iridium und Osmium. Als Beispiel sei hier das Tris-(2,2'-Bipyridin)-manganperchlorat-(2,2'-Bipyridin)-solvat (Yu, 1997)³⁹ genannt. Tris-Bipyridyl-Cadmium-Komplexe werden nicht strukturell beschrieben.

Neben den Bis- und Tris-(2,2'-Bipyridin)-Komplexen ist auch ein Tetrakis-(2,2'-Bipyridin)-Komplexe des Urans bekannt (del Piero, 1975)⁴⁰.

Das 2,2'-Bipyridinmolekül selber bildet mit Iod Addukte, die teilweise als stabile Verbindungen isolierbar sind. Die bekannteste Verbindung dieser Klasse ist das Bis-(2,2'-Bipyridin)-hexaiodid (Pohl, 1983)⁴¹. Darin ist je ein Iodmolekül im recht kurzen Abstand von 269,0 pm an ein 2,2'-Bipyridin-Stickstoffatom gebunden. Der Abstand der beiden Iodatome beträgt, wie für I₂-Einheiten erwartet, 273,5 pm. Zwei dieser Bipyridin-Iod-Addukte sind über ein Iodmolekül im Abstand von 354,2 pm zu dimeren Einheiten verbrückt.

1.4.6. Kryptofix[222]-Gold(I)

Ein Gold(I)-Komplex mit einem Kryptanden als Ligand ist bis heute unbekannt, auch über Gold(III)-Komplexe mit Kryptofix[222]-Liganden liegen in der Literatur keine Strukturdaten vor.

1.5. Abkürzungen und Synonyme

In dieser Arbeit werden folgende Einheiten, Abkürzungen, Trivialnamen und Synonyme verwendet:

pm	1 Picometer = 10^{-9} m
Å	1 Angström = 10^{-10} m
g	Gramm
Mol	1 Mol = $6,023 \cdot 10^{23}$ Atome
mmol	$1 \cdot 10^{-3}$ Mol
12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
Benzo-18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxa[7.7]-orthocyclophan
Dibenzo-18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxa[16]-orthocyclophan
[15]anS6	1,4,7,10,13,16-Thiacyclooctadecan
dafone	Tris-(4,5-Diazafluoren-9-on)
en	1,2-Diaminoethan
Trisethylentetramin	Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan
Acetonitril	Methylnitril
F	Strukturfaktor
R_1	ungewichteter Übereinstimmungsparameter für F -Werte
wR_2	gewichteter Übereinstimmungsparameter für F ² -Werte
S_2	Übereinstimmungsparameter „Goodness of fit“ berechnet mit F ²
F ²	Betrag des Strukturfaktorbetrages
F(000)	Anzahl Elektronen / Elementarzelle
R_{int}	Übereinstimmungsparameter berechnet aus equivalenten Reflexen
T_{min} / T_{max}	minimaler und maximaler Transmissionskoeffizient [%]
inkr	Inkrement
ali	aliphatisch
aro	aromatisch
I	Intensität
μ	linearer Absorptionkoeffizient

dx	Änderung des Ortes
I_x	Intensität am Ort x
I_0	Ausgangsintensität
x	Ortsvariable, Atomposition in Bruchteilen der a-Achse
y	Atomposition in Bruchteilen der b-Achse
z	Atomposition in Bruchteilen der c-Achse
a	a-Achse
b	b-Achse
c	c-Achse
obs	beobachtet
all	alle
D	direkter Abstand endständiger Iodatome in Triiodiden
d_1, d_2	Iod-Iodabstände [pm]
θ	Bindungswinkel, Winkel allgemein [°]

1.6. Farben von Polyiodiden

Alle Polyiodid-Ionen enthaltene Substanzen sind farbig. Das häufigste Polyiodid-Anion, das Triiodid-Anion, ist deutlich rot. Unter dem Mikroskop tritt diese Färbung auch in sehr dünnen Schichten stark auf. Die meisten Triiodide sind in dickeren Schichten zumindest durchscheinend und zeigen Diamant- bis Fettglanz.

Addiert man zu einem Triiodid ein weiteres Iod-Molekül, so stellt man fest, dass die Absorption des Pentaiodid-Anions in den längerwelligen Bereich verschoben wird. Als Resultat erhält man in der Farbtiefe deutlich intensivere Farben aus dem grün-schwarzen Farbbereich mit deutlich metallischem Glanz. In ganz dünnen Plättchen ist auch das Pentaiodid rot (im durchscheinenden Licht).

Ab der Zusammensetzung I_7^- zeigen alle Kristalle eine schwarze Farbe mit stark metallischem Glanz. Diese Beziehungen erlauben es dem Experimentator oft, schon bei der Betrachtung von Kristallen unter dem Mikroskop den ungefähren Iodgehalt

anhand der Farbe der Kristalle abzuschätzen. Diese Möglichkeit besteht jedenfalls solange, wie keine anderen Ionen mit starker Eigenfarbe vorhanden sind.

2. Untersuchungsmethoden

2.1. Röntgen - Pulveraufnahmen

Zur einfachen Identifizierung der Proben werden Pulver-Aufnahmen nach Debye-Scherrer angefertigt. Die zu untersuchenden Substanzen werden in einem Achat-Mörser fein zerrieben und die mikrokristallinen Pulver in eine Markkapillare mit 0,1 mm Durchmesser eingefüllt. Die etwa 2-3 cm langen Kapillaren werden an ihren Enden zugeschmolzen oder mit flüssigem Picein versiegelt und auf einem Präparatehalter montiert. Während der Aufnahme wird die Markkapillare, welche senkrecht zum Röntgenstrahl justiert wird, über einen Motor gedreht. Als Strahlung wird $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Nickel-gefiltert) verwendet und der Film drei Stunden lang in einer Debye-Scherrer-Kamera belichtet.

Durch das Aufnahmeverfahren ist gewährleistet, daß alle Netzebenen als Kegelschnitte (Laue-Kegel) auf dem Film abgebildet werden, wenn sie die Bragg'sche Bedingung $n\lambda = 2d\sin(\theta)$ erfüllen (Krischner, 1980)⁴². Die Durchmesser D der Laue-Kegel hängen vom Beugungswinkel θ über die Gleichung

$$D = (4 \theta / 360) 2 \pi R$$

ab. Die verwendete Kamera hat einen Umfang von 360 mm und einen Radius von $R = 57,3$ mm. Diese Kamera-Abmessungen sorgen dafür, dass der Durchmesser der Laue-Kegel auf dem Film in mm genau 4θ (in Grad) entspricht. Die Durchmesser werden durch Ausmessen der relativen Lage aller Linien auf dem Film mit einem Messlineal (Messfehler $\Delta = 0,025$ mm) bestimmt und die Beugungswinkel mit dem Programm PULVER (Wieczorrek, 1997)⁴³ als 2θ -Werte berechnet. Das Programm erzeugt auch Strichdiagramme, in denen die aus der Filmschwärzung geschätzte relative Reflexintensität gegen 2θ aufgetragen ist. Sind alle Strukturdaten einer Verbindung bekannt, so werden mit dem Programm CRYSTALLOGRAPHICA V1.10 (Oxford Cryosystems, 1996)⁴⁴ theoretische Pulverdiagramme berechnet. Mit dem Programm PULVER ist es möglich, die berechneten und gemessenen

Pulverdiagramme in einem gemeinsamen Strichdiagramm zu vergleichen, um die Identität einer Probe sicherzustellen.

2.2. Unorientierte Laue - Aufnahmen

Durch röntgenographische Untersuchungen von Kristallen können die Metrik, die Auslöschungsbedingungen und die Laue-Symmetrie bestimmt werden. Durch Registrierung der Intensität aller Reflexe wird es auch möglich, Informationen über die Lage der einzelnen Atome in der Elementarzelle anzugeben (Stout, Jensen, 1989⁴⁵; Buerger, 1942⁴⁶; Wölfel, 1981⁴⁷). Dazu muß der Kristall als Einkristall vorliegen und darf nicht zu viele Fehlorderungen enthalten. Zur ersten Qualitätseinschätzung kann die Güte des Kristalls unter dem Binokular untersucht werden. Der Kristall sollte glatte Flächen besitzen und darf keine sichtbaren mechanischen Schäden zeigen sowie keine Einschlüsse besitzen. Einspringende Winkel oder starke Streifung der Kristallflächen deuten auf eine Zwillingsbildung hin. Solche Kristalle sind für die Untersuchung ungeeignet.

Zur Überprüfung dieser Bedingungen werden unorientierte Laue-Aufnahmen angefertigt. Der zu prüfende Kristall wird mit etwas hochviskosem Silikonöl ("Schliffett") an der Innenwand einer Glaskapillare mit 0,3-0,5 mm Durchmesser befestigt. Die zugeschmolzene Kapillare wird auf einem Goniometerkopf befestigt und der Kristall im Röntgenstrahl justiert. Es wird ungefilterte Mo-Strahlung ("weißes Röntgenlicht") verwendet. Durch die Verwendung eines Wellenlängenbereichs sind immer mehrere Netzebenen in Reflexionsstellung.

Aus der Form, Schärfe und Intensität der Reflexe lassen sich Rückschlüsse auf die Kristallqualität ziehen. Scharfe, punktförmige Reflexe ohne "Schweife" deuten auf einen Kristall hinreichend hoher Qualität hin.

2.3. Metrik - Bestimmung

Die Bestimmung der vorläufigen Zellmetrik wurde in allen Fällen vor oder während der Messung mit den Flächendetektor-Diffraktometern vorgenommen.

Das Nonius- κ -CCD ⁴⁸ arbeitet mit einer κ -Kreisgeometrie mit 2θ -, φ -, ω - und κ -Kreisen. Die φ - und ω -Kreise bilden mit dem κ -Kreis einen Winkel von 50 °. Es wird MoK α -Strahlung verwendet. Zur Anwendung kommt ein Graphit-Monochromator (Beugung an (002)). Nach der Zentrierung des Kristalls in die Achse des Röntgenstrahls werden in einer Schnellmessung 10 Bilder mit kurzen Belichtungszeiten von etwa 10 s aufgenommen. Dabei wird nur um den θ -Kreis mit einem Winkel-Inkrement von 10° gedreht. Diese vorläufige Metrik wird zur Berechnung mehrerer „Framesets“ über alle Kreise des Gerätes verwendet.

Bei dem Stoe-IPDS ⁴⁹ wird nach Aufnahme der ersten 10 Bilder einer Messung eine provisorische Indizierung und Integration vorgenommen. Mit der so ermittelten Zelle kann die Besetzungszahl abgeschätzt werden.

2.4. Besetzungszahl

Die Besetzungszahl kann bei bekannter Metrik aus Volumeninkrementen für die beteiligten Elemente / Ionen abgeschätzt werden (Biltz, 1934) ⁵⁰. Durch Anpassung an bekannte Strukturdaten lassen sich die Volumeninkremente noch verbessern (Gilles, 1996) ⁴.

Für das Molvolumen ergibt sich bei bekanntem Zellvolumen

$$V_{\text{mol}} = V_{\text{Zelle}} * N_{\text{L}}$$

Daraus läßt sich die Anzahl der Formeleinheiten Z pro Elementarzelle nach

$$Z = V_{\text{Zelle}} N_{\text{L}} / \Sigma V_{\text{inkr}}$$

abschätzen. Tabelle 1 zeigt die Werte der in dieser Arbeit verwendeten Volumeninkremente.

Atom / Molekül	V _{inkr} [cm ³ /mol]	Atom / Molekül	V _{inkr} [cm ³ /mol]
C _{alliph}	9,8	Cd	12,7
CH ₂	14,6	Cd ²⁺	6
N	4,8	CH ₃	20
NH	8,7	Tl	16,9
H	3,9	Tl ¹⁺	18,5
I ⁻	33,8	C _{arom}	5,1
I ₂	54,2	N _{arom}	4,8
I ₃ ⁻	88,0	Cu ²⁺	4,2

Tabelle 1 : Verwendete Volumeninkremente.

Die Besetzungszahlen wurden mit dem Programm VOLUMEN (Wieczorrek, 1999)⁵¹ berechnet, welches bei vermuteter Zusammensetzung und bekannter Zellgröße eine schnelle und einfache Überprüfung mehrerer möglicher Summenformeln erlaubt.

2.5. Strukturbestimmung

Zur Messung der strukturellen Daten standen zwei unterschiedliche Diffraktometer zur Verfügung. Dabei handelt es sich um a) ein einkreisiges Flächenzähler-Diffraktometer der Firma Stoe & Cie. (Darmstadt, 1996)⁴⁹ und b) um einen CCD-Detektor-Vierkreisdiffraktometer der Firma Nonius (Delft, 1997)⁴⁸.

Bei der Messung mit dem IPDS-Flächenzähler (IPDS = "Imaging Plate Diffraction System") wird der Kristall um eine φ -Achse schrittweise in ausgewählten φ -Inkrementen gedreht. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde immer ein φ -Inkrement von 2° verwendet. In jeder Winkelposition wird der Kristall eine einstellbare Belichtungszeit lang (in der Regel um sechs Minuten) mit MoK α -Strahlung

(50 kV, 40 mA, Graphit-Monochromator) senkrecht zur φ -Achse bestrahlt. Die Reflexintensität wird auf einer Fluoreszenzplatte (Polyethylen, 18 cm Durchmesser, beschichtet mit BaFBr:Eu²⁺) in Form von Farbzentren gespeichert. Der Abstand Kristall - Platte kann in Abhängigkeit von der Reflexdichte und -intensität oder von dem erforderlichen θ -Winkelbereich variiert werden. Hier wurde mit Abständen zwischen 70 und 75 mm gearbeitet. Mit dieser Einstellung werden Beugungswinkel etwas größer als 25° erreicht. Zur Detektion wird die Fluoreszenzplatte mit einem He-Ne-Laser mit der Wellenlänge 623 nm zur induzierten Emission angeregt. Die Farbzentren emittieren dabei Photonen im blauen Wellenlängenbereich und werden mit einem Photomultiplier detektiert. Nach der Detektionsphase wird die Fluoreszenzplatte eine Minute lang mit weißem Licht einer Xenon-Hochdrucklampe bestrahlt, um alle Bereiche der Platte auf ein gleiches Besetzungsniveau zu bringen. Auf diese Weise können mit einer Aufnahme mehrere hundert Reflexe auf einmal ausgemessen werden. Je nach Kristallmetrik wird in einem φ -Winkelbereich von 150° (kubisch, hexagonal, tetragonal und orthorhombisch) bis 250° (monoklin und triklin) gemessen. Zur Auswertung kommen dann 75 Aufnahmen in den hochsymmetrischen Fällen beziehungsweise bis über 200 Aufnahmen im monoklinen und triklinen Fall. Das ganze System wird über einen DEC-Alpha-Rechner gesteuert. Ausgehend von ausgewählten Reflexbildern (hier immer 20 Stück) werden die gemessenen Reflex-Intensitäten mit den Programmen DISPLAY (Stoe & Cie., Darmstadt, 1996)⁴⁹ und INDEX⁴⁹ indiziert. Die so erzeugte Datei enthält neben den hkl-Indizes die Quadrate der Strukturfaktoren. Mit dem Programm CELL⁴⁹ wird dann eine vorläufige Orientierungsmatrix und eine Zellmetrik berechnet. Für die Strukturbestimmung werden anschließend bei bekannter Zellmetrik alle gemessenen Reflexe indiziert und ausgewertet.

Das κ -CCD-Diffraktometer⁴⁸ arbeitet nach dem Prinzip eines klassischen Vierkreis-Diffraktometers. Drei dieser Drehachsen schneiden sich in einem Punkt. Dort wird der zu messende Kristall exakt zentriert, wobei die Zentrierung in den drei Raumrichtungen erfolgt. Über Motoren wird der Kristall um die κ -Achse, welche um 50° gegen die Horizontalebene geneigt ist, gedreht. Wenn die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist, fallen die Reflexe in die Horizontalebene (Massa, 1996)⁵². Dort ist ein CCD-Videochip auf einer vierten Drechachse angeordnet, die in der Horizontalebene

um den Kristall gefahren werden kann. Dieser Chip misst im Gegensatz zur Zählrohrtechnik bei einer eingestellten Position mehrere Reflexe gleichzeitig.

Nach Zentrierung des Kristalls wird ein unorientiertes Bild mit 10 s Belichtungszeit aufgenommen. Aus der Intensität der Reflexe kann die für die Messung nötige Belichtungszeit abgeschätzt werden. Weiterhin kann man aus den Reflexabständen grob abschätzen, ob in der Struktur lange Achsen vorhanden sind. In diesem Fall kann man den Detektorabstand vergrößern, um Reflexüberlappungen auf dem CCD-Chip auszuschließen. Die Kontrolle der Messung erfolgt mit dem Programm COLLECT⁴⁸. Nach Bestimmung der Zellmetrik berechnet das Programm COLLECT mehrere Winkeleinstellungen der ω - und φ -Achsen (sog. Framesets), um mit wiederholtem Drehen um die κ -Achse möglichst einen vollständigen Datensatz zu erhalten. Je nach Orientierung des Kristalls werden in jedem Frameset 70 bis 200 Bilder aufgenommen. Die so erhaltenen Bild-Dateien werden mit dem Programm DENZO⁵³ ausgewertet. Für jeden Reflex eines Framesets wird die integrale Intensität und Standardabweichung bestimmt und eine Indizierung anhand der Orientierungsmatrix, die für jedes Bild neu berechnet wird, vorgenommen. Sind alle gemessenen Framesets ausgewertet, werden die einzelnen Sets mit dem Programm MKSCALEIN⁵³ zu einem einzigen Datensatz zusammengefasst.

2.5.1. Intensitäten und Standardabweichungen

Die mit den verwendeten Diffraktometern gemessenen Intensitäten werden grundsätzlich in $|F^2|$ -Werte umgerechnet. Bei beiden Systemen berechnet sich die Reflexintensität aus der integralen Intensität der Peakflächen minus dem Untergrund.

Bei dem IPDS-Diffraktometer wird der Untergrund aus der integralen Intensität einer Kreisscheibe berechnet, die um den Reflex gelegt wird. Der Radius dieser Kreisscheibe ist vom Radius des Reflexes abhängig.

Das Nonius- κ -Diffraktometer berechnet den Untergrund aus einem Quadrat (sog. „Box“), in dessen Mittelpunkt der idealerweise kreisförmige Reflex (sog. „Spot“) liegt.

Sowohl der Radius des Reflexes als auch die Quadratfläche lassen sich bei der Datenreduktion manuell an die Meßwerte anpassen. Es ist auch möglich, den Spot elliptisch an strichförmige Reflexe anzugleichen.

2.5.2. Datenreduktion

Da für die Strukturbestimmungen zwei unterschiedliche Diffraktometer zur Verfügung standen, wurden unterschiedliche Wege der Datenreduktion begangen.

Bei Strukturbestimmungen mit der Stoe-IPDS-Anlage wurde zur Datenreduktion das Stoe-Programmpaket, bestehend aus den Programmen PROFILE, EMS, INTEGRATE, CELL, ABSENT und MERGE (Stoe & Cie, Darmstadt, 1996) ⁴⁹ verwendet. Dabei wird die Reflex-Datei nacheinander mit den einzelnen Programmen bearbeitet. Das Programm PROFILE paßt die beobachteten Peak-Durchmesser an die Funktion $\varnothing_{cal} = A + B \tan(\theta)$ an. Eine Korrektur der Struktur der Peaks, hervorgerufen durch die Mosaik-Struktur realer Kristalle, wird mit dem Programm EMS erreicht. Mit dem Programm INTEGRATE werden die integrale Reflexintensität und der Untergrund bestimmt und eine Lorentz- und Polarisations-Korrektur durchgeführt. Dabei wird berücksichtigt, dass der Strahlungsanteil, dessen elektrischer Feldvektor senkrecht zur Reflexionsebene schwingt, winkelabhängig geschwächt wird. Dies wird mit einem Polarisationsfaktor P beschrieben, für den gilt

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

Für den winkelabhängigen Lorentz-Faktor gilt

$$L = 1 / (2 \sin(2\theta))$$

Anschließend werden mit dem Programm CELL erneut Zellparameter berechnet. Dabei werden die korrigierten Daten aller aufgenommenen Reflexbilder ausgewertet. Die systematischen Auslöschungen werden mit dem Programm ABSENT ⁴⁹ ermittelt

und zusätzlich mit dem Programm WIN-EXTINCT⁵⁴ überprüft. Kommen mehrere Raumgruppen für die ermittelte Laue-Symmetrie in Frage, so werden später alle weiteren Rechnungen mit allen zur Auswahl stehenden Raumgruppen, beginnend mit der höchsten Symmetrie, durchgeführt. Das Programm MERGE führt dann eine Datenmittlung über Friedel-Inverse und symmetrieäquivalente Reflexe entsprechend der ausgewählten Raumgruppe durch.

Das Stoe-Programmpaket erzeugt neben der gemittelten Reflex-Datei immer auch ungemittelte Daten, so daß für eine erforderliche Neuberechnung der Struktur in einer anderen Raumgruppe und zur Berechnung der R_{int} -Werte immer auch ein ungemittelter Datensatz zur Verfügung steht.

Bei Datensätzen, die mit dem Nonius- κ -CCD gemessen wurden, erfolgt die Datenreduktion mit dem Programm DENZO⁵³. Durch Auswertung der Reflexe einiger Bilder eines Scansets (in der Regel 10 Bilder) wird eine vorläufige Metrik berechnet. Nach Verfeinerung des Kristall-Detektorabstandes und der Korrektur der Röntgenstrahldivergenz werden die Reflexgröße („Spot“) und die Größe des Untergrundes („Box“) manuell an die Bilder angepaßt. Mit dieser Metrik wird jedes einzelne Bild in einem automatischen Prozess ausgewertet und integriert. Dabei wird auch die Lorentz- und Polarisationskorrektur vorgenommen. Anschließend werden alle Bilder eines Scansets mit dem Programm MKSCALEIN⁵³ in eine Reflexdatei zusammengefasst. Dabei können noch stark von der Metrik abweichende Reflexe ausgeschlossen werden. Sind alle Scansets auf diese Weise ausgewertet, so wird mit dem Programm CIFIN eine CIF-Datei und ein HKL-File erstellt.

2.5.3. Absorptionskorrekturen

Neben der Röntgenbeugung wird der Röntgenstrahl im Kristall durch Rayleigh- und Comptonstreuung geschwächt. Theoretisch muß auch die Paarbildung berücksichtigt werden. Die Summe dieser Absorptionseffekte nehmen etwa mit der 4. Potenz der Elementordnungszahl und mit der 3. Potenz der Wellenlänge zu. Mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ , der sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz nach

$$dI/I = \mu dx$$

oder

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

ergibt, lassen sich die Effekte gut beschreiben.

Da in dieser Arbeit Schweratomstrukturen vorgestellt werden, muß mit deutlichen Absorptionseffekten gerechnet werden. Daher wurde bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen eine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Bei Messungen, die auf dem Stoe-Diffraktometer durchgeführt wurden, kamen numerische Korrekturen zum Einsatz. Dafür wurden die Indizes der größten Kristallflächen am Diffraktometer bestimmt. Das Programm X-SHAPE (Stoe & Cie, Darmstadt, 1996) ⁵⁵ berechnet die Kristallform anhand der hkl-Indizes der beobachteten Flächen und ihres Abstandes zu einem gewählten Kristallschwerpunkt. Diese Flächenabstände wurden unter dem Mikroskop ausgemessen. Das Programm X-SHAPE erlaubt eine rechnerische Optimierung der Kristallabmessungen. Die so optimierte Kristallform wurde mit dem Programm X-RED (Stoe & Cie, Darmstadt, 1996) ⁵⁶ einer numerischen Korrektur nach der Gauß-Methode unterzogen.

Die hohe Reflexredundanz, die bei trikliner Messung mit dem Nonius- κ -CCD-Diffraktometer erreicht wird, bietet eine empirische Korrektur an. Das Programm SORTAV ⁵⁷ aus dem Paket MAXUS ⁶³ führt eine Analyse starker Reflexe hoher Redundanz durch und korrigiert den Datensatz unter Berücksichtigung der unter dem Mikroskop gemessenen Kristallgröße. Dabei werden systematische Intensitätsabweichungen eigentlich äquivalenter Reflexe zur Bestimmung der Absorption herangezogen.

2.5.4. Lösung des Phasenproblems

Die gemessenen Reflex-Intensitäten sind proportional zu den Quadraten der Strukturformfaktoren. Die Vorzeichen der Strukturformfaktoren oder die Phasenwinkel, die zur Lagebestimmung erforderlich sind, können aus den Meßwerten nicht direkt ermittelt werden. In dieser Arbeit werden in allen Fällen die sog. "Direkten Methoden", welche die Verteilung der Strukturformfaktoren und ihre Beziehungen untereinander statistisch auswerten, angewendet. Dabei wird die Randbedingung ausgenutzt, dass die Elektronendichte im Kristall an keiner Stelle kleiner als null sein darf. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen werden die Lagen der Schweratome, d.h. Metallatome und Iod, mit dem Programm SIR-92 (Altomare, 1994)⁵⁸ berechnet. Bei Lösungsproblemen kommt gelegentlich auch das Programm SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)⁵⁹ zum Einsatz. Die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstofflagen werden bei der Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)⁶⁰ durch Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Für Strukturen mit sehr vielen Atomen in der asymmetrischen Einheit wurde das Programm SHELXL-97⁶¹ verwendet, da SHELXL-93 in der vorliegenden Programmversion auf 1000 Parameter beschränkt ist. Die Programme SHELXL-93 und SIR-92 werden dabei unter der Windows-Oberfläche WINGX-96 (Farrugia, 1996)⁶² betrieben (bei Messungen mit dem Stoe-Diffraktometer) oder, bei Messungen mit dem Nonius-Diffraktometer, unter dem UNIX-Programm MAXUS⁶³. Diese Oberflächen erlauben neben einer vereinfachten Benutzerführung auch graphische Ausgaben.

2.5.5. Verfeinerung

Bei der Verfeinerung des Strukturmodells werden die berechneten Strukturformfaktorquadrate $|F_{\text{ber}}|^2$ an die gemessenen $|F_{\text{gem}}|^2$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Hierbei muß für $\sum |w(|F_{\text{ber}}|^2 - |F_{\text{gem}}|^2)|^2$ das Funktionsminimum gesucht werden. Bei den ersten Verfeinerungsschritten werden isotrope Auslenkungsparameter für alle Atome verwendet. Finden keine Parameteränderungen mehr statt, werden schrittweise anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt. Dabei wird mit dem Schweratom Iod begonnen. Die Wasserstofflagen

werden aus Standardbindungsabständen und Standardwinkeln mit isotropen Auslenkungsparametern berechnet. Dabei werden für chemisch verschiedene Wasserstoffatome unterschiedliche isotrope Auslenkungsparameter zugelassen. Abschließend wird das Verhältnis von Parameteränderung zur Parameter-Standardabweichung minimiert und das Wichtungsschema der verfeinerten Strukturfaktorquadrate optimiert.

Die dadurch erhaltene Differenz-Fourier-Synthese $\Delta\rho$ sollte keine hohen Elektronendichten mehr aufweisen, für deren Koordinaten kein Atom der Struktur zugeordnet werden kann. Geringe Restelektronendichten sind in unmittelbarer Nähe von Schweratomen zu erwarten und können als Abbrucheffekte der Fourier-Synthese interpretiert werden. Als Maß für die Übereinstimmung des berechneten Strukturmodells mit den gemessenen Strukturfaktorquadraten werden die Faktoren R_1 , wR_2 und S als Übereinstimmungsfaktoren berechnet. Bei azentrischen Strukturen wird der Flack-Parameter (Flack, 1983) ⁶⁴ als Hinweis auf die absolute Struktur berechnet. Gemäß der weiter unten angegebenen Formeln ist ersichtlich, daß die Werte R_1 , wR_2 und S für eine Strukturlösung, die zu 100% der Realität entspricht, null sind. Der R_1 -Wert bezieht sich auf den Betrag des Strukturfaktors $|F|$, wR_2 auf die gewichteten Strukturfaktorquadrate $|F|^2$. Für die Übereinstimmungsfaktoren gilt:

$$R_1 = \sum (||F_{\text{gem}}| - |F_{\text{ber}}| |) / \sum (|F_{\text{gem}}|)$$

$$wR_2 = [\sum w (|F_{\text{gem}}|^2 - |F_{\text{ber}}|^2)^2 / \sum w (|F_{\text{gem}}|^2)^2]^{0,5}$$

$$S = [\sum w (|F_{\text{gem}}|^2 - |F_{\text{ber}}|^2)^2 / \sum (N_v - N_p)]^{0,5}$$

Für das Gewichtungsschema w gilt dabei:

$$w = 1 / (\sigma^2 (|F_{\text{gem}}|^2) + (a P)^2 + b P)$$

Der Faktor P läßt sich wie folgt berechnen:

$$P = (|F_{\text{gem}}|^2 + 2|F_{\text{ber}}|^2) / 3$$

Die Faktoren R_1 , wR_2 und S werden für die beobachteten (gekennzeichnet mit dem Index *obs*) und für alle unabhängigen Reflexe (Index *all*) angegeben.

2.6. Datenbanken

Die Literaturrecherchen nach kristallographischen Daten der hier bearbeiteten und vergleichbarer Verbindungen wurden in der Cambridge Structural Database CSD (Allen, 1993) ⁶⁵ durchgeführt. Die Suche nach Strukturfragmenten wurde mit dem Programm QUEST und die statistische Auswertung mit dem Programm GSTAT durchgeführt. Vergleiche mit rein anorganischen Verbindungen wurden in der Inorganic Structure Database ICSD ⁶⁶ durchgeführt.

2.7. Auswertung der Strukturdaten

Die Atomformfaktoren und die Dispersionskorrekturen wurden den Internationalen Tabellen (Wilson, 1992) ⁶⁷ entnommen. Die Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel werden mit dem Programm SHELXL-93 (Sheldrick, 1993) ⁶⁰ berechnet. Zur Berechnung von Ebenen und Normalen werden die Programme PLATON-98 ⁶⁸ und ORFFE ⁶⁹ verwendet. Die Eingabedatei für ORFFE lässt sich einfach aus den SHELXL-Dateien mit dem Programm CIFEDIT (Wieczorrek 1999) ⁷⁰ erstellen. Die Berechnung von Dichten und Absorptionskoeffizienten wird zusätzlich mit dem Programm WIN-PRIME (Wieczorrek, 1997) ⁷¹ überprüft. Die Molekül-, Zell- und Strukturgrafiken werden mit dem Programm DIAMOND V2.0 (Brandenburg, 1998) ⁷² unter Auswertung der RES-Dateien des Programms SHELXL-93 erstellt. Die dabei gezeichneten Schwingungsellipsoide stellen immer einen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbereich von 50% dar. Theoretische Röntgen-Pulverdiagramme wurden mit dem Programm CRYSTALLOGRAPHICA V1.10 ⁴⁴ berechnet, die gemessenen Pulver-Reflexe mit dem Programm PULVER ⁴³ ausgewertet und mit den berechneten verglichen.

3. Quantitative Analysen

3.1. Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff

Die CHN-Bestimmung wird über eine Verbrennungsanalyse mit dem Analysegerät CHN-O-Rapid (Leybold-Heraeus, Hanau, 1988) ⁷³ durchgeführt. Die abgewogene Substanz wird mit V_2O_5 zur vollständigen Verbrennung und Verhinderung einer Carbid-Bildung vermischt und bei 1480 K verbrannt. Die Verbrennungsgase Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff werden fraktioniert ausgefroren und gewogen. Eine Berechnung von Standardabweichungen ist aufgrund der geringen Ausbeute an Kristallen nicht möglich. Eine Sauerstoffbestimmung ist mit dem Gerät in der vorhandenen Ausstattung nicht möglich.

3.2. Iodid-Bestimmung

Iodid wird in einer Fällungstitration mit Silbernitratlösung und Eosin als Adsorptionsindikator titriert. Etwa 50 mg des Polyiodids werden in 10 ml Wasser unter Zuhilfenahme von etwas Alkohol oder Aceton gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit einer Spatelspitze Zinkpulver unter Erhitzen reduziert. Das Zinkpulver wird bis zur dauerhaften Entfärbung der Lösung zugegeben. Die Lösung wird in ein Meßkolben filtriert und auf 100 ml aufgefüllt. Je drei Proben mit 25 ml werden abpipetiert und mit 0,01 mol/l Silbernitratlösung titriert. Als Indikator wird Eosinlösung verwendet. Es wird bis zur dauerhaften Rotfärbung titriert.

3.3. Metallbestimmung

Auf eine Bestimmung der Ionen Cd^{2+} , Tl^+/Tl^{3+} und Au^{3+} wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

3.4. Kristallisation

Bei allen Versuchen wurden die Ansätze wie folgt hergestellt. Die abgewogenen Substanzen wurden mit ca. 40 ml Lösemittel in kleinen Bechergläsern unter Rühren in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen wurde die dunkle Lösung von vorhandenem Bodensatz abdekantiert oder filtriert. Die iodhaltige Lösung wurde anschließend in einem Becherglas mit Parafilm verschlossen. In den Fällen, in denen beim Abkühlen schon eine Kristallisation beobachtet wurde, wurde der Ansatz mit mehr Lösemittel versetzt und erneut aufgelöst. Zur langsamen Verdunstung des Lösemittels wurde der Parafilm mehrfach mit einer Nadel perforiert. Für die Kristallisation wurde das Becherglas an einem möglichst erschütterungsfreien Platz deponiert.

Außer bei den Brucinium-Verbindungen wurden immer kleine, polyedrische Kristalle erhalten. Die Polyiodide des Brucinium-Kations kristallisieren als lange Nadeln oder Säulen.

3.5. Massenspektrometrie

Die massenspektrometrische Messung wurde auf einem MAT 90 der Firma Finnigan durchgeführt. Die Probe wurde bei 30 °C in das Gerät eingeführt und in Schritten von 10 °C bis 290 °C aufgeheizt. In jedem Temperaturintervall wurde ein Massenspektrum aufgenommen.

4. Beschreibung der Strukturen

4.1. [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid

4.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Für die Herstellung der hier beschriebenen neuen Verbindung wurden 0,20 g (0,546 mmol) Cadmiumiodid und 0,19 g (1,092 mmol) 1,3,5,7-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4) in 5 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 10 ml 2-Propanol und 10 ml Acetonitril wurde die Lösung bis zum Sieden erhitzt und mit 0,55 g (4,37 mmol) Iod versetzt. In einem Becherglas wurde die heiße Lösung mit Parafilm verschlossen, der zur langsamen Verdunstung des Lösungsmittels mehrfach perforiert wurde. Nach ca. vier Tagen kristallisieren aus der Lösung kleine schwarze Polyeder aus. Kleine Exemplare der Kristalle erscheinen im durchscheinenden Licht tiefrot.

Die Verbindung schmilzt bei 416 K unter deutlicher Iodabgabe. Sie ist im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur über mehrere Monate haltbar. Die Verbindung löst sich sehr gut in Aceton und Actetonitril, etwas in niederen Alkoholen und deutlich schlechter in Chloroform. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering. Die Zusammensetzung kann innerhalb der Fehlergrenzen aus der Elementaranalyse bestätigt werden und wird in Tabelle 2 wiedergegeben.

C	H	O	I	Cd	
11,08	1,86	7,38	73,19	6,48	berechnet [%]
11,36	1,95		72,05		gemessen [%]

Tabelle 2: Zusammensetzung der Verbindung [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid.

Die Pulveraufnahme der Verbindung [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid entspricht eindeutig dem aus den Strukturdaten berechneten Strichdiagramm. Abbildung 13 vergleicht das gemessene Beugungsdiagramm (oben) mit dem berechneten (unten). Wenn auch nicht alle Reflexe auf der Aufnahme mit zwei

Stunden Belichtung gefunden werden können, so ist die Übereinstimmung doch hinreichend.

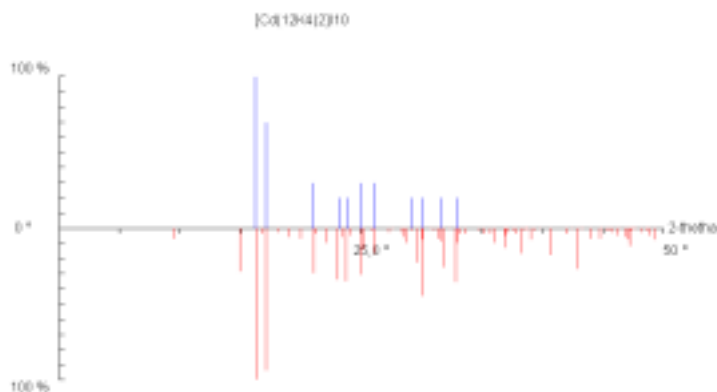


Abbildung 13 : Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiagramms von [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid

Die Form und die Abmessungen des gewählten Meßkristalls wird in Abbildung 14 wiedergegeben.

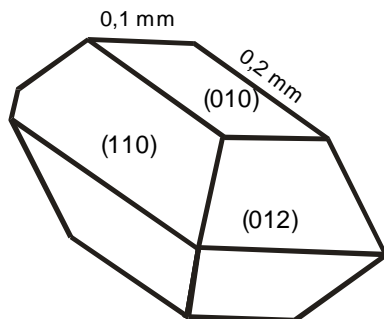


Abbildung 14: Skizze des Messkristalls.

4.1.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem CCD-Diffraktometer (κ -CCD, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda=71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)).

Der ausgewählte und anhand von Laue-Aufnahmen auf seine Qualität geprüfte Kristall wurde mit etwas hochviskosem Silikonöl zur Fixierung in eine Glaskapillare (0,3 mm Durchmesser) eingebracht. Zur Sammlung der Strukturdaten wurde ein ψ -Scan mit 363 Bildern (35,0 mm Detektorabstand, 50 s Belichtung) im Bereich von $0 < \psi < 360^\circ$ mit einer Schrittweite von 1° und drei ω -Scans (zusammen 169 Bilder) aufgenommen. Bei der Integration wurden Reflexüberlappungen nicht festgestellt. Die Datenreduktion schließt eine empirische Absorptionskorrektur ein (Vermessung des Kristalls unter dem Mikroskop, Absorptionskorrektur mit SORTAV⁵⁷ aus dem Programm MAXUS⁶³). Von der Verfeinerung wurde kein Reflex ausgeschlossen.

4.1.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die hier vorgestellte Struktur konnte mit Direkten Methoden nur in der Raumgruppe P-1 gelöst werden. Dabei wurden alle Iodatome, die Cadmiumatome und Sauerstoff- sowie Kohlenstoffatome gefunden. Da die Auslöschungsbedingungen eindeutig auf die Raumgruppe Fddd verweisen, wurde das Strukturmodell manuell nach Fddd transformiert. Das so erhaltene Modell ließ sich problemlos in der richtigen Raumgruppe verfeinern. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren wurden die Wasserstofflagen rechnerisch bestimmt. Dabei wird unter Berücksichtigung der vorgegebenen Atomhybridisierung aus den vorhandenen Bindungen bzw Bindungswinkeln die fehlenden Wasserstoffbindungen berechnet und Standardlängen eingesetzt, die anschließend mitverfeinert werden. Da in einfachen Kronenethern alle Wasserstoff-atome chemisch äquivalent sind, wurde ein gemeinsamer Auslenkungsparameter berechnet. Die Kristalldaten und die wichtigsten Messparameter sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Formel	(C₈ H₁₆ O₄)₂ Cd I₁₀
Diffraktometer	Nonius κ -CCD
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	F d d d (Nr. 70)

Zellparameter a [pm]	1091,4(1)
b [pm]	2175,8(1)
c [pm]	3277,4(1)
Zellvolumen V [nm ³]	7,7827(8)
Formeleinheiten	8
F(000)	6160
Dichte ρ [g cm ⁻³]	2,959
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1733,82
Kristallabmessungen [mm]	0,10 x 0,11 x 0,19
Meßbereich θ _{min,max} [°]	2,18 / 25,67
h _{min} , h _{max}	-13 / 13
k _{min} , k _{max}	-26 / 23
l _{min} , l _{max}	-39 / 39
Reflexe gemessen	22529
unabhängig	1853
beobachtet	1728
σ-Schranke	> 2σ(I)
R _{int}	0,0656
μ _(MoKa) [mm ⁻¹]	8,526
T _{min} / T _{max}	0,219 / 0,285
Wichtung a, b	0 / 233,7
Extinktionskoeffizient	0,000191(7)
Anzahl Parameter	83
R ₁ (obs/alle)	0,0313 / 0,0340
wR ₂ (obs/alle)	0,0630 / 0,0643
S ₂ (obs/alle)	1,104 / 1,086
(Δ / s) _{max}	0,001
(Δr) _{min, max} [e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-1,269 / 1,745

Tabelle 3: [Bis-(12-Krone-4)-cadmium)-decaiodid, Daten zur Kristallstrukturbestimmung.

Die Tabellen 4, 5 und 6 zeigen die Atomlagen, die anisotropen Temperaturfaktoren und die berechneten Wasserstofflagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
I1	0,125	0,34528(3)	0,125	0,0463(2)
I2	0,17685(7)	0,34470(2)	0,21224(2)	0,0669(2)
I3	0,14246(5)	0,18753(3)	0,21079(2)	0,0583(2)
Cd	0,125	0,125	0,625	0,0274(2)
O1	0,0585(4)	0,1882(2)	0,56946(13)	0,0406(10)
C2	0,1620(10)	0,2149(4)	0,5481(2)	0,069(2)
C3	0,2582(9)	0,2362(4)	0,5753(3)	0,071(3)
O4	0,2886(4)	0,1885(2)	0,60337(14)	0,0401(10)
C5	0,3601(8)	0,2094(5)	0,6380(3)	0,071(3)
C6	0,2854(9)	0,2327(5)	0,6713(3)	0,074(3)

Tabelle 4: [Bis-(12-Krone-4)-cadmium)-decaiodid. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [$10^{-20} m^2$] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)$ berechnet worden.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I1	0,0527(4)	0,0257(3)	0,0604(4)	0	-0,0003(3)	0
I2	0,1031(5)	0,0432(3)	0,0543(3)	0,0027(2)	-0,0093(3)	-0,0031(3)
I3	0,0519(3)	0,0584(3)	0,0646(3)	0,0062(2)	-0,0069(2)	-0,0102(2)
Cd	0,0298(4)	0,0213(4)	0,0310(4)	0	0	0
O1	0,050(3)	0,033(2)	0,039(2)	0,005(2)	-0,006(2)	0,003(2)
C2	0,096(7)	0,065(5)	0,046(4)	0,023(4)	-0,003(4)	-0,018(5)
C3	0,061(5)	0,070(6)	0,083(6)	0,042(5)	0,007(5)	-0,004(4)
O4	0,038(2)	0,029(2)	0,053(3)	0,004(2)	0,003(2)	-0,004(2)
C5	0,051(5)	0,078(6)	0,083(6)	-0,017(5)	-0,002(4)	-0,029(4)
C6	0,079(6)	0,085(7)	0,058(5)	-0,002(4)	-0,012(5)	-0,046(5)

Tabelle 5: [Bis-(12-Krone-4)-cadmium)-decaiodid. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [$10^{-20} m^2$].

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H2A	0,1335(10)	0,2493(4)	0,5318(2)	0,103(12)
H2B	0,1958(10)	0,1845(4)	0,5297(2)	0,103(12)
H3A	0,3301(9)	0,2474(4)	0,5596(3)	0,103(12)
H3B	0,2305(9)	0,2722(4)	0,5901(3)	0,103(12)
H5A	0,4153(8)	0,2416(5)	0,6290(3)	0,103(12)
H5B	0,4095(8)	0,1755(5)	0,6479(3)	0,103(12)
H6A	0,3361(9)	0,2396(5)	0,6952(3)	0,103(12)
H6B	0,2482(9)	0,2714(5)	0,6635(3)	0,103(12)

Tabelle 6: [Bis-(12-Krone-4)-cadmium)-decaiodid. Wasserstoff-Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung in Klammern).

Ausgewählte Abstände und Winkel sind in den Tabellen 7, und 8 wiedergegeben.

Atom 1	Atom 2	Abstand [pm]
I1	I2	291,45(5)
I2	I3	344,07(8)
I3	I3	274,74(11)
Cd	O4	236,6(4)
Cd	O1	239,4(4)
O1	C6	144,1(9)
O1	C2	145,0(10)
C2	C3	145,3(13)
C3	O4	142,4(9)
O4	C5	145,0(10)
C5	C6	145,4(14)
C6	O1	144,1(9)

Tabelle 7: [Bis-(12-Krone-4)-cadmium)-decaiodid. Bindungsabstände (Standardabweichung) [pm].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	φ [°]
I2	I1	I2	179,50(3)
I1	I2	I3	88,26(2)
I3	I3	I2	178,12(3)
O4	Cd	O4	82,1(2)
O4	Cd	O1	83,1(2)
O1	Cd	O1	81,0(2)

Tabelle 8: [Bis-(12-Krone-4)-cadmium)-decaiodid. Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

4.1.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Strukturen von Polyiodiden komplexer einwertiger Kationen, speziell von Alkalimetall und Ammoniumionen werden schon lange untersucht (Tebbe, 1977)¹. Bei Versuchen zur Darstellung höherer Polyiodide mit komplexierten Übergangsmetallionen wurde die hier vorgestellte Verbindung erhalten. Abbildung 15 zeigt die Struktur des Moleküls. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Durch Symmetrieelemente erzeugte Atome sind leer gezeichnet.

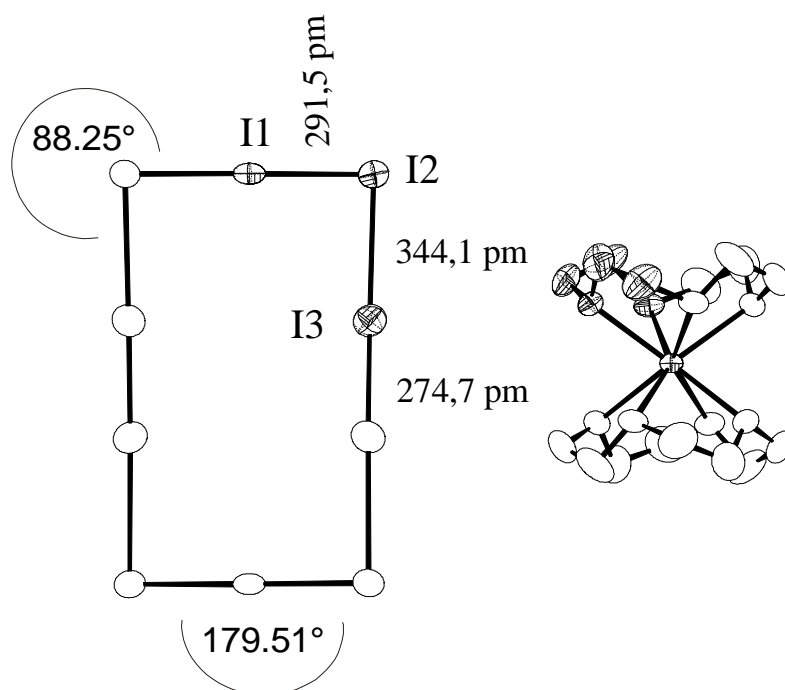


Abbildung 15: Darstellung der Ionen der Verbindung [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid.

Die neue Verbindung [Bis-(1,3,5,7-Tetraoxacyclododecan)-cadmium]-decaiodid enthält ein speziell liegendes komplexes Kation und zwei Pentaiodid-Ionen, die zusammen einen symmetrischen I_{10}^{2-} -Ring bilden (Symmetrie 222, Zähligkeit 1/4).

Das Cadmium-Atom wird von den Sauerstoffatomen zweier Kronenether achtfach koordiniert. Das Koordinationspolyeder entspricht einem leicht verzerrten quadratischen Antiprisma. Die vier Sauerstoffatome des Kronenethers bilden aufgrund sterischer Zwänge kein Quadrat. Statt um 45° sind die zwei Quadratflächen hier um $43,4(3)^\circ$ gegeneinander verdreht. Das Cadmiumatom befindet sich dabei in einem Abstand von $138,3 \text{ pm}$ zu der Ausgleichsebene, die von den Kronenether-Sauerstoffatomen gebildet wird. Die Sauerstoffatome selber befinden sich symmetriebedingt in dieser Ebene. Die Kronenether können als planar angesehen werden.

Die Geometrie ist mit der des bisher einzig bekannten [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-Komplexes in der Verbindung catena-(bis(bis(12-Krone-4)-cadmium)-terakis-

(μ -isothiocyanato-N,N)-octakis(μ -thiocyanato-N,S)-tetra-cadmium) (Zhang, 1997) ⁷⁴ vergleichbar.

Wie für viele Pentaiodide typisch (Pantenburg, Tebbe, 1999) ⁷⁵ gibt es hier ein nahezu lineares Triiodid-Ion und in einem für Pentaiodide recht langen (sekundären) Abstand von 344,1 pm dazu ein Iodmolekül. Der Winkel zwischen dem Triiodid und dem I₂-Schenkel ist im Vergleich zu einem idealen Pentaiodid mit 88,26(2)° etwas gestaucht. Das zentrale Iodatome der Triiodid-Einheit liegt speziell (Symmetrie 2, Zähligkeit 1/2). Je zwei dieser Pentaiodid-Ionen sind über den Triiodid-Iod-Abstand von 344,1(1) pm verbrückt und bilden zusammen einen verdrillten I₁₀²⁻-Ring. Der verbrückende Abstand im bisher einzigen bekannten dimeren Pentaiodid N-Propylurotropinium-pentaiodid (Tebbe, Nagel, 1996) ⁷⁶ beträgt dagegen 371,4(2) pm.

Die beiden Triiodid-Einheiten der I₁₀²⁻-Ringe sind um 22,39(2)° gegeneinander verdrillt. Benachbarte Ringe zeigen einen Abstand von 435,9(1) pm zueinander. Damit sind diese außerhalb der Reichweite sekundärer Iod-Iod-Bindungen.

In der Kristallstruktur der Verbindung bilden die komplexen Kationen parallel [010] mit den I₁₀²⁻-Ringen alternierende Stapel. Dabei liegen die Cadmiumatome und die zentralen Iodatome der Triiodide auf einer Achse. Die Ebenen der Kronenether und der Iod-Ringe stehen senkrecht aufeinander. Diese Stapel lassen sich sehr gut in einer Projektion auf die a,c-Ebene betrachten. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Cadmiumionen und die zentralen Iodatome auf einer Achse befinden. Abbildung 16 zeigt diese Projektion.

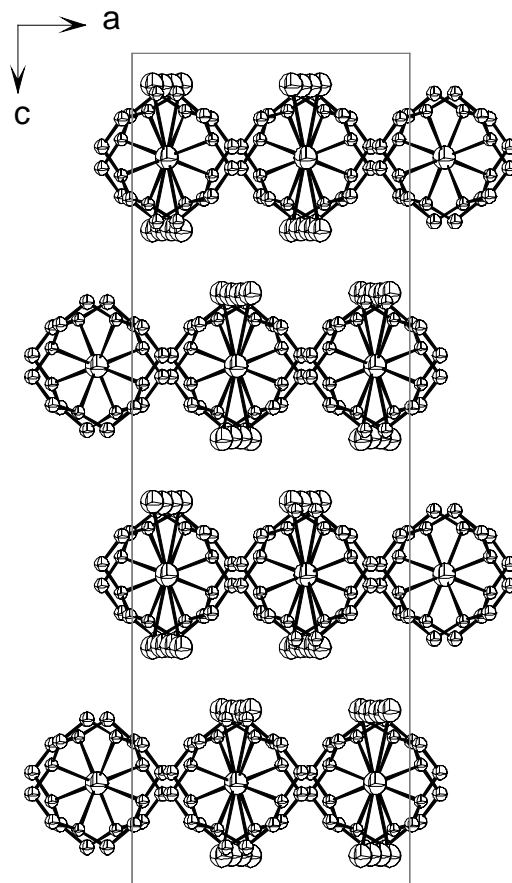


Abbildung 16: Projektion der Struktur von [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid auf die a,c-Ebene.

Senkrecht [010] bilden diese Stapel Schichten. Aufeinander folgende Schichten sind um $\frac{1}{4}$ a gegeneinander verschoben und in ihrer Konformation invertiert. Abbildung 17 zeigt eine Schicht $0 < x < 0,5$. Zur Verdeutlichung der Lage sind Atome im Bereich $0 < x < 0,25$ leer, Atome darüber gefüllt gezeichnet.

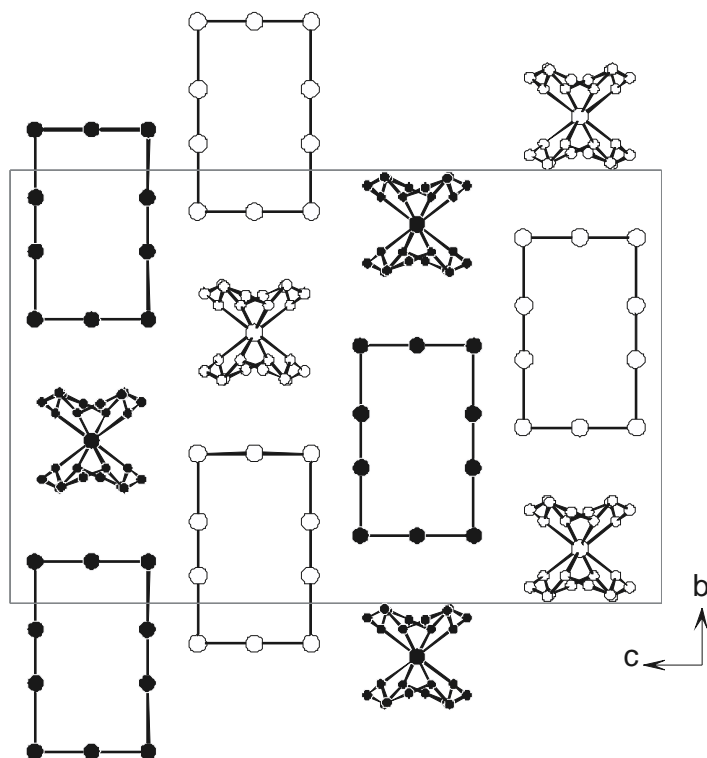


Abbildung 17 : Darstellung der Schicht $0 < x < 0,5$ von [Bis-(12-Krone-4)-cadmium)-decaiodid].

Die folgende Abbildung 18 stellt die Elementarzelle dar.

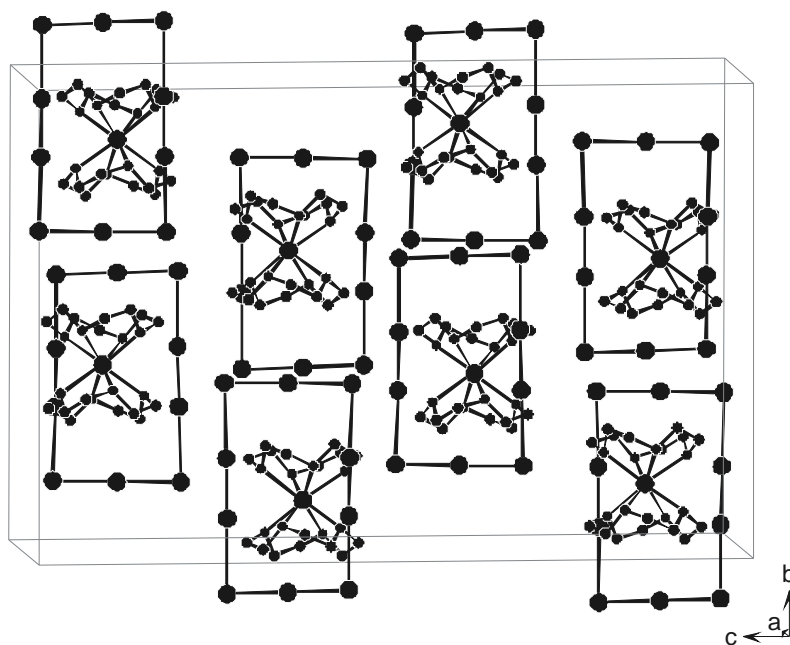


Abbildung 18 : Zeldarstellung der Verbindung [Bis-(12-Krone-4)-cadmium)-decaiodid].

Strukturell bildet der I_{10}^{2-} -Ring die Grundeinheit der schon länger bekannten I_7^- -Bänder ("verdrillte Strickleiter", siehe Einleitung) der Verbindungen N-Methyl- μ -Picolinium-heptaiodid (Herbstein, 1985)²⁷ und Tetrakis-Propylammonium-heptaiodid (Tebbe, Gilles, 1996)⁷⁷.

Es handelt sich bei der hier vorgestellten Verbindung [Bis-(12-Krone-4)-cadmium)-decaiodid um die erste Polyiodid-Struktur mit isolierten I_{10}^{2-} -Ringen.

Versuche zur Darstellung anderer Polyiodide der allgemeinen Formel $[Cd-(12-Krone-4)_2]I_x$ durch Variation der Iodkonzentration scheiterten bisher. Dabei wurden Ansätze der Zusammensetzung $[Cd-(12-Krone-4)_2]I_8$ bis $[Cd-(12-Krone-4)_2]I_{14}$ hergestellt. Die hier vorgestellte Verbindung konnte in allen Versuchen nachgewiesen werden, sie scheint die bei den untersuchten Bedingungen in weiten Konzentrationsbereichen einzig stabile Substanz zu sein.

4.2. [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid

4.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Die neue Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid lässt sich durch stöchiometrische Einwaage von Cadmiumiodid, 2,2'-Bipyridin und Iod in dem Lösemittel Acetonitril darstellen. Versuche zur Darstellung anderer Bipyridincadmium-Polyiodide haben jedoch gezeigt, daß die Verbindung in einem größeren Konzentrationsbereich als alleinig stabile Substanz kristallisiert. Für den gemessenen Kristall wurden 0,1 g (0,273 mmol) Cadmiumiodid, 0,13 g (0,819 mmol) 2,2'-Bipyridin und 0,28 g (1,092 mmol bezogen auf I_2) Iod in 20 ml Acetonitril in der Wärme gelöst. Das entspricht einer Einwaage als I_{10}^{2-} . Die dunkelbraune Lösung wurde in einem mit perforiertem Parafilm verschlossenen Becherglas stehengelassen. Nach mehreren Tagen kristallisieren aus der Lösung schwarze, polyedrische Kristalle.

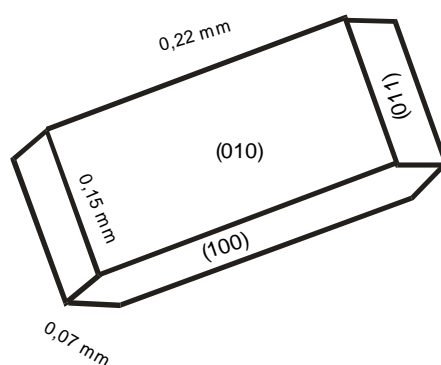


Abbildung 19: Darstellung des verwendeten Messkristalls.

Abbildung 19 zeigt die Kristallform und die unter dem Mikroskop ausgemessenen Kantenlängen.

Die Verbindung schmilzt bei 369 K unter deutlicher Iodabgabe. Sie ist im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur über mehrere Monate haltbar. Die Verbindung löst sich sehr gut in Aceton und Actetonitril, etwas in niederen Alkoholen und in Chloroform. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering. Die Zusammensetzung kann innerhalb der Fehlergrenzen aus der Elementaranalyse bestätigt werden. Die gemessenen prozentualen Anteile werden in Tabelle 9 angegeben.

C	H	N	I	Cd	
14,23	0,89	4,15	75,18	5,55	berechnet [%]
20,69	1,42	4,72	72,05		gemessen [%]

Tabelle 9: Elementaranalyse der Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid.

Die Pulveraufnahme der Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid entspricht nicht eindeutig dem aus den Strukturdaten berechneten Strichdiagramm, die charakteristischen starken Reflexe stimmen aber überein. Abbildung 20 vergleicht das gemessene Beugungsdiagramm (oben) mit dem berechneten (unten).

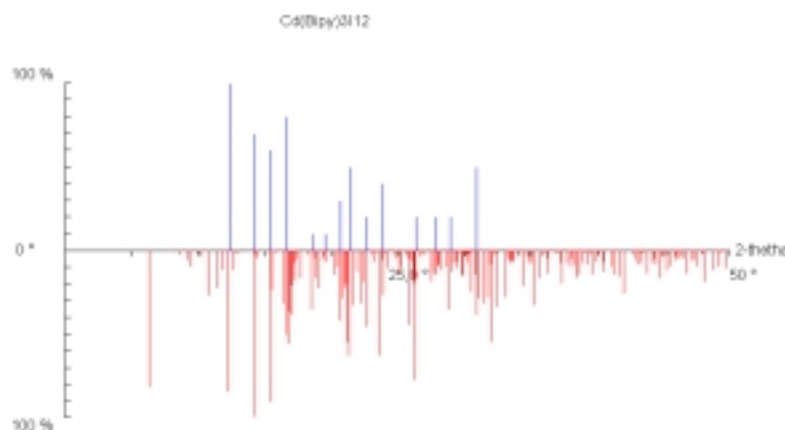


Abbildung 20: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiagramm von [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid.

4.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem CCD-Diffraktometer (κ -CCD, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, MoK α , $\lambda=71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)).

Der ausgewählte und anhand von Laue-Aufnahmen auf seine hinreichende Qualität geprüfte Kristall wurde mit etwas hochviskosem Silikonöl („Schliffett“) zur Fixierung

in eine Glaskapillare (0,5 mm Durchmesser) eingebracht. Zur Sammlung der Strukturdaten wurde ein ψ -Scan mit 363 Bilder (35,0 mm Detektorabstand, 50 s Belichtung) im Bereich von $0 < \psi < 360^\circ$ in eine Schrittweite von 1° und vier ω -Scans (zusammen 320 Bilder) aufgenommen. Bei der Integration wurden Reflexüberlappungen nicht festgestellt. Die Datenreduktion schließt eine empirische Absorptionskorrektur ein (Vermessung des Kristalls unter dem Mikroskop, Absorptionskorrektur mit SORTAV⁵⁷ aus dem Programm MAXUS⁶³). Von der Verfeinerung wurden 178 Reflexe von 73583 gemessenen Reflexen mit deutlich negativen $|F^2|$ -Werten ausgeschlossen. Die relativ hohen Restelektronendichten mit Werten um $1,6 \text{ Elektronen} / \text{\AA}^3$ liegen alle im Bereich von 90 pm um die Iodatome und können als Abbrucheffekte der Fouriersynthese gedeutet werden.

4.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die in dieser Arbeit vorgestellte neue Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid konnte mit Direkten Methoden in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit dem Programm SHLXS-97⁵⁹ gelöst werden. Dabei wurden alle Schweratome und die meisten Kohlenstoff- und Stickstoffatome gefunden. Das so erhaltene Strukturmodell konnte mit Fouriermethoden vervollständigt werden. Nach der Berechnung anisotroper Temperaturfaktoren wurden die Wasserstofflagen geometrisch berechnet.

Die Daten des Meßkristalls und die wichtigsten Meßparameter sind aus Tabelle 10 ersichtlich.

Formel	$(C_8 H_6 N_2)_3 Cd I_{12}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellparameter a [pm]	1246,70(2)
b [pm]	1764,00(2)
c [pm]	2269,50(3)
β [°]	92,582(1)

Zellvolumen [nm ³]	4,98597(12)
Formeleinheiten	4
F(000)	3720
Dichte [g cm ⁻³]	2,803
Formelmasse F _m [g mol ⁻¹]	2103,75
Kristallabmessungen [mm]	0,1 x 0,2 x 0,3
Meßbereich $\theta_{\min, \max}$ [°]	1,46 / 26,74
h _{min} , h _{max}	-15 / 15
k _{min} , k _{max}	-22 / 22
l _{min} , l _{max}	-28 / 28
Reflexe gemessen	73583
unabhängig	10579
beobachtet	6652
σ -Schranke	>2 σ (I)
R _{int}	0,0710
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$ [mm ⁻¹]	7,896
T _{min} / T _{max}	0,145 / 0,243
Wichtung a, b	0,0422 / 25,36
Extinktionskoeffizient	0,00064(5)
Anzahl Parameter	446
R ₁ (obs/alle)	0,0528 / 0,0928
wR ₂ (obs/alle)	0,1137 / 0,1304
S ₂ (obs/alle)	1,170 / 1,039
($ \Delta $ / s)max	-0,001
(Δ_r)min, max [e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-1,322 / 1,597

Tabelle 10: Daten zur Kristallstrukturbestimmung der Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid.

Die folgenden Tabellen 11, 12 und 13 zeigen die Atomlagen der Struktur, ihre anisotropen Auslenkungsparameter und die berechneten Wasserstofflagen.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
I1	0,58007(9)	-0,06557(7)	0,24246(4)	0,1330(4)
I2	0,73679(6)	0,06866(4)	0,27969(3)	0,0824(2)
I3	0,85878(8)	0,19388(5)	0,30868(3)	0,1125(3)
I4	0,69054(6)	-0,16233(5)	0,35169(3)	0,0916(2)
I5	0,78945(6)	-0,24320(5)	0,44345(4)	0,0986(3)
I6	0,64313(6)	-0,02288(4)	0,10634(3)	0,0856(2)
I7	0,67236(8)	0,01291(5)	-0,00824(3)	0,1041(3)
I8	0,90571(8)	-0,15479(6)	0,05430(5)	0,1288(3)
I9	0,80939(6)	-0,26752(5)	0,13940(4)	0,1047(3)
I10	1,26978(9)	0,12205(7)	0,28498(5)	0,1340(4)
I11	0,87608(7)	0,39216(4)	0,38140(3)	0,0918(2)
I12	0,68388(8)	0,43164(5)	0,32273(4)	0,1195(3)
Cd	0,76078(5)	0,18046(4)	0,58063(3)	0,0616(2)
N11	0,8483(6)	0,1046(4)	0,5136(3)	0,062(2)
C12	0,9341(7)	0,1267(6)	0,4851(4)	0,076(3)
C13	0,9776(9)	0,0859(9)	0,4414(5)	0,097(4)
C14	0,9300(10)	0,0192(8)	0,4245(5)	0,095(3)
C15	0,8407(9)	-0,0062(7)	0,4541(4)	0,086(3)
C16	0,8011(7)	0,0391(5)	0,4985(4)	0,061(2)
C17	0,7068(7)	0,0150(5)	0,5319(4)	0,058(2)
C18	0,6573(9)	-0,0544(6)	0,5235(5)	0,090(3)
C19	0,5688(11)	-0,0718(7)	0,5552(7)	0,113(4)
C110	0,5309(9)	-0,0220(7)	0,5935(6)	0,094(3)
C111	0,5843(8)	0,0458(6)	0,6012(4)	0,075(3)
N112	0,6709(6)	0,0639(4)	0,5714(3)	0,060(2)
N21	0,6585(6)	0,2382(4)	0,5027(3)	0,066(2)
C22	0,6746(9)	0,2270(6)	0,4459(4)	0,079(3)
C23	0,6004(10)	0,2498(7)	0,4022(5)	0,088(3)
C24	0,5086(10)	0,2829(6)	0,4180(5)	0,088(3)
C25	0,4909(8)	0,2951(6)	0,4764(5)	0,080(3)
C26	0,5685(8)	0,2736(5)	0,5186(4)	0,066(2)
C27	0,5546(7)	0,2849(5)	0,5831(4)	0,064(2)

C28	0,4854(8)	0,3379(6)	0,6041(5)	0,083(3)
C29	0,4761(11)	0,3457(7)	0,6639(6)	0,103(4)
C210	0,5363(10)	0,3032(7)	0,7003(6)	0,095(4)
C211	0,6081(9)	0,2522(6)	0,6780(5)	0,087(3)
N212	0,6178(6)	0,2436(4)	0,6199(3)	0,065(2)
N31	0,8758(6)	0,1451(4)	0,6596(3)	0,062(2)
C32	0,8781(8)	0,0755(6)	0,6840(4)	0,076(3)
C33	0,9574(10)	0,0530(7)	0,7237(4)	0,088(3)
C34	1,0381(9)	0,1018(9)	0,7389(5)	0,100(4)
C35	1,0365(9)	0,1731(7)	0,7137(5)	0,085(3)
C36	0,9555(7)	0,1936(5)	0,6744(4)	0,062(2)
C37	0,9521(8)	0,2689(5)	0,6457(4)	0,069(3)
C38	1,0169(10)	0,3274(7)	0,6652(5)	0,101(4)
C39	1,0097(13)	0,3955(8)	0,6373(7)	0,125(5)
C310	0,9403(12)	0,4045(7)	0,5891(7)	0,111(4)
C311	0,8773(10)	0,3448(6)	0,5712(5)	0,094(3)
N312	0,8819(6)	0,2771(4)	0,5989(4)	0,072(2)

Tabelle 11: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung) der Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid. Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m^2] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)$ berechnet worden.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I1	0,1484(9)	0,1693(9)	0,0792(5)	0,0143(5)	-0,0170(5)	-0,0727(7)
I2	0,0832(5)	0,0899(5)	0,0737(4)	0,0088(3)	-0,0010(3)	0,0074(4)
I3	0,1469(8)	0,1123(6)	0,0793(5)	0,0054(4)	0,0178(5)	-0,0450(6)
I4	0,0789(5)	0,0986(5)	0,0987(5)	-0,0296(4)	0,0185(4)	-0,0252(4)
I5	0,0711(5)	0,0954(5)	0,1302(6)	-0,0236(5)	0,0129(4)	-0,0053(4)
I6	0,0884(5)	0,0860(5)	0,0819(4)	-0,0015(4)	-0,0016(4)	0,0006(4)
I7	0,1362(7)	0,0925(5)	0,0843(5)	0,0046(4)	0,0107(5)	0,0013(5)
I8	0,1068(7)	0,1253(8)	0,1531(9)	-0,0033(6)	-0,0087(6)	0,0015(6)
I9	0,0731(5)	0,1217(7)	0,1173(6)	-0,0415(5)	-0,0170(4)	0,0292(4)

I10	0,1276(8)	0,1510(9)	0,1250(7)	0,0329(7)	0,0226(6)	-0,0042(7)
I11	0,1099(6)	0,0682(4)	0,1004(5)	-0,0040(4)	0,0375(4)	-0,0118(4)
I12	0,1217(7)	0,1074(6)	0,1325(7)	0,0366(5)	0,0402(6)	0,0259(5)
Cd	0,0604(4)	0,0564(4)	0,0678(4)	-0,0044(3)	0,0027(3)	-0,0066(3)
N11	0,062(5)	0,053(4)	0,071(4)	-0,004(3)	0,008(4)	-0,001(3)
C12	0,057(6)	0,088(7)	0,085(7)	0,006(5)	0,018(5)	-0,009(5)
C13	0,077(8)	0,141(11)	0,075(7)	0,021(7)	0,019(6)	0,007(8)
C14	0,090(8)	0,127(11)	0,069(7)	-0,006(7)	0,014(6)	0,022(8)
C15	0,085(7)	0,094(8)	0,078(7)	-0,018(6)	0,004(6)	0,006(6)
C16	0,063(5)	0,063(5)	0,057(5)	-0,002(4)	-0,001(4)	0,006(4)
C17	0,060(5)	0,047(4)	0,067(5)	0,003(4)	-0,010(4)	-0,005(4)
C18	0,091(8)	0,070(7)	0,109(8)	-0,020(6)	0,017(7)	-0,012(6)
C19	0,111(10)	0,068(7)	0,162(13)	0,002(8)	0,017(9)	-0,036(7)
C110	0,074(7)	0,094(8)	0,116(9)	0,012(7)	0,019(6)	-0,022(6)
C111	0,064(6)	0,074(6)	0,088(7)	0,004(5)	0,010(5)	-0,010(5)
N112	0,059(4)	0,051(4)	0,070(4)	-0,001(3)	0,011(4)	-0,011(3)
N21	0,069(5)	0,064(5)	0,065(5)	0,011(4)	0,008(4)	0,001(4)
C22	0,083(7)	0,079(7)	0,076(7)	0,014(5)	0,016(5)	0,003(5)
C23	0,101(9)	0,096(8)	0,067(6)	0,018(6)	0,002(6)	-0,005(7)
C24	0,096(9)	0,082(7)	0,085(8)	0,021(6)	-0,010(6)	-0,010(6)
C25	0,067(7)	0,072(6)	0,101(8)	0,005(6)	0,000(6)	-0,005(5)
C26	0,065(6)	0,055(5)	0,078(6)	0,008(4)	0,002(5)	-0,014(4)
C27	0,049(5)	0,056(5)	0,087(6)	-0,006(5)	0,006(5)	-0,017(4)
C28	0,080(7)	0,064(6)	0,107(8)	-0,006(6)	0,017(6)	0,013(5)
C29	0,107(10)	0,080(8)	0,125(11)	-0,030(7)	0,032(8)	0,010(7)
C210	0,095(9)	0,093(8)	0,100(8)	-0,043(7)	0,030(7)	-0,017(7)
C211	0,080(7)	0,094(8)	0,087(7)	-0,028(6)	0,005(6)	-0,013(6)
N212	0,062(5)	0,064(5)	0,070(5)	-0,014(4)	0,008(4)	-0,011(4)
N31	0,064(5)	0,068(5)	0,055(4)	-0,003(4)	0,007(3)	-0,009(4)
C32	0,078(7)	0,087(7)	0,063(6)	0,006(5)	0,009(5)	-0,007(5)
C33	0,097(9)	0,101(8)	0,067(6)	0,010(6)	0,004(6)	0,026(7)
C34	0,062(7)	0,154(13)	0,082(7)	-0,013(8)	-0,010(6)	0,025(8)
C35	0,066(7)	0,105(9)	0,083(7)	-0,025(7)	0,000(5)	-0,001(6)

C36	0,056(5)	0,079(6)	0,053(5)	-0,024(4)	0,011(4)	0,001(5)
C37	0,075(6)	0,062(6)	0,073(6)	-0,026(5)	0,026(5)	-0,010(5)
C38	0,112(9)	0,103(9)	0,090(8)	-0,031(7)	0,017(7)	-0,042(8)
C39	0,159(14)	0,088(10)	0,131(12)	-0,040(9)	0,023(10)	-0,046(9)
C310	0,148(12)	0,061(7)	0,124(11)	-0,005(7)	0,026(9)	-0,032(8)
C311	0,112(9)	0,066(7)	0,105(8)	-0,002(6)	0,014(7)	-0,023(6)
N312	0,075(5)	0,061(5)	0,080(5)	-0,010(4)	0,001(4)	-0,009(4)

Tabelle 12: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) der Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid [10^{-20} m^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
H12	0,9660(7)	0,1726(6)	0,4957(4)	0,110(14)
H13	1,0386(9)	0,1030(9)	0,4234(5)	0,110(14)
H14	0,9565(10)	-0,0089(8)	0,3937(5)	0,110(14)
H15	0,8085(9)	-0,0523(7)	0,4443(4)	0,110(14)
H18	0,6833(9)	-0,0890(6)	0,4968(5)	0,110(14)
H19	0,5352(11)	-0,1186(7)	0,5500(7)	0,110(14)
H110	0,4701(9)	-0,0328(7)	0,6142(6)	0,110(14)
H111	0,5592(8)	0,0804(6)	0,6282(4)	0,110(14)
H22	0,7374(9)	0,2031(6)	0,4351(4)	0,098(13)
H23	0,6138(10)	0,2425(7)	0,3626(5)	0,098(13)
H24	0,4571(10)	0,2974(6)	0,3892(5)	0,098(13)
H25	0,4274(8)	0,3176(6)	0,4875(5)	0,098(13)
H28	0,4450(8)	0,3683(6)	0,5780(5)	0,098(13)
H29	0,4281(11)	0,3805(7)	0,6787(6)	0,098(13)
H210	0,5303(10)	0,3076(7)	0,7408(6)	0,098(13)
H211	0,6508(9)	0,2232(6)	0,7040(5)	0,098(13)
H32	0,8236(8)	0,0415(6)	0,6734(4)	0,096(12)
H33	0,9561(10)	0,0047(7)	0,7401(4)	0,096(12)
H34	1,0932(9)	0,0875(9)	0,7656(5)	0,096(12)
H35	1,0909(9)	0,2074(7)	0,7237(5)	0,096(12)

H38	1,0652(10)	0,3206(7)	0,6972(5)	0,096(12)
H39	1,0518(13)	0,4360(8)	0,6508(7)	0,096(12)
H310	0,9363(12)	0,4504(7)	0,5689(7)	0,096(12)
H311	0,8296(10)	0,3509(6)	0,5389(5)	0,096(12)

Tabelle 13: [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid, Wasserstoff-Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter mit Standardabweichung.

Die für die hier vorgestellte Struktur wichtigsten Abstände, Winkel und Torsionswinkel, speziell des Polyiodidanions, sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Atom 1	Atom 2	Abstand [pm]
I1	I2	316,05(12)
I1	I4	326,31(14)
I1	I6	330,86(11)
I1	I12	354,71(15)
I2	I3	274,50(11)
I3	I11	386,93(12)
I4	I5	276,78(13)
I5	I8	336,73(14)
I6	I7	271,64(11)
I7	I12	396,78(13)
I8	I9	305,5(2)
I8	I11	313,98(14)
I8	I5	336,73(14)
I9	I10	280,5(2)
I10	I9	280,5(2)
I11	I12	277,70(14)
I11	I8	313,99(14)
I12	I1	354,71(15)
I12	I7	396,78(13)

Cd	N312	230,3(8)
Cd	N212	231,4(7)
Cd	N31	233,0(7)
Cd	N11	233,3(7)
Cd	N112	234,6(6)
Cd	N21	236,3(7)

Tabelle 14: Bindungsabstände (Standardabweichung) [pm] der Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	θ [°]
I2	I1	I4	87,37(3)
I2	I1	I6	84,78(3)
I4	I1	I6	135,93(5)
I2	I1	I12	132,27(5)
I4	I1	I12	131,41(3)
I6	I1	I12	82,46(3)
I3	I2	I1	174,94(4)
I2	I3	I11	148,13(4)
I5	I4	I1	178,51(4)
I4	I5	I8	178,58(4)
I7	I6	I1	173,97(4)
I6	I7	I12	174,33(4)
I9	I8	I11	103,59(4)
I9	I8	I5	87,49(3)
I11	I8	I5	145,38(4)
I10	I9	I8	176,34(4)
I12	I11	I8	178,85(4)
I12	I11	I3	89,53(3)
I8	I11	I3	89,44(3)
I11	I12	I1	165,40(4)
I11	I12	I7	70,50(3)

I1	I12	I7	109,06(3)
N312	Cd	N212	94,8(3)
N312	Cd	N31	71,5(3)
N212	Cd	N31	106,8(3)
N312	Cd	N11	102,7(3)
N212	Cd	N11	156,7(3)
N31	Cd	N11	93,4(2)
N312	Cd	N112	166,3(3)
N212	Cd	N112	94,8(2)
N31	Cd	N112	96,3(3)
N11	Cd	N112	71,0(2)
N312	Cd	N21	98,2(3)
N212	Cd	N21	71,5(3)
N31	Cd	N21	169,6(3)
N11	Cd	N21	90,7(3)
N112	Cd	N21	94,1(3)

Tabelle 15: [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid, Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	θ [°]
I4	I1	I2	I3	-147,3(4)
I6	I1	I2	I3	76,1(4)
I12	I1	I2	I3	1,3(4)
I1	I2	I3	I11	45,2(4)
I2	I1	I4	I5	-45,3(15)
I6	I1	I4	I5	34,5(15)
I12	I1	I4	I5	165,7(14)
I1	I4	I5	I8	-135,9(16)
I2	I1	I6	I7	-127,9(4)
I4	I1	I6	I7	151,3(4)
I12	I1	I6	I7	6,0(4)
I1	I6	I7	I12	7,2(7)

I11	I8	I9	I10	-76,8(7)
I5	I8	I9	I10	70,0(7)
I2	I3	I11	I12	-46,56(7)
I2	I3	I11	I8	133,97(7)
I8	I11	I12	I1	68,2(19)
I3	I11	I12	I1	41,0(2)
I8	I11	I12	I7	159,1(19)
I3	I11	I12	I7	131,84(2)
N11	C16	C17	N112	5,36(7)
C15	C16	C17	C18	3,77(9)
N21	C26	C27	N212	15,76(6)
C25	C26	C27	C28	22,39(9)
N31	C36	C37	N312	12,85(7)
C35	C36	C37	C38	13,20(9)

Tabelle 16: Ausgewählte Torsionswinkel (Standardabweichung) [°] der Verbindung [Tris-(2,2'-4Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid.

4.2.5. Strukturbeschreibung und Diskussion

Bei unseren Untersuchungen im Gebiet der Polyiodide wurden schon früher Bipyridinkomplexe untersucht. Dabei wurde vor allem das [Bis-(2,2'-Bipyridin)-blei]-I₁₄ strukturell charakterisiert (Crump, 1995)⁷⁸.

Das hier vorgestellte [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid enthält ein allgemein liegendes komplexes Kation und ein ebenfalls allgemein liegendes Dodecaiodid-Anion. Dieses Anion bildet eine verdrehte anti-Sägebock-Form. Der Winkel, um den die beiden Pentaiodide aus der idealen anti-Form herausgedreht sind, beträgt im Mittel etwa 45°. Somit liegt hier eine Konformation vor, die genau zwischen den beiden klassischen Formen des Sägebocks und der um 90° gedrehten anti-Form liegt.

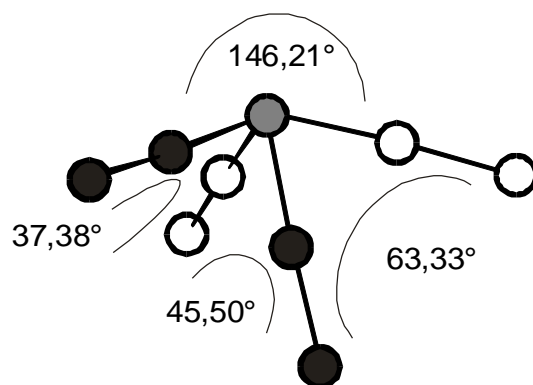


Abbildung 21: Darstellung der Verdrehung des Dodecaiodid-Anions.

In der Abbildung 21 ist das Dodecaiodid-Anion dargestellt. Die Achse, über die die zwei Pentaiodide verknüpft sind, läuft durch das oberste Iodatome senkrecht zur Papierebene und ist perspektivisch nicht zu sehen. Die weiteren drei Iodatome liegen also genau dahinter. So sind die vier Schenkel der Pentaiodid-Einheiten besser zu erkennen. Ausgefüllte bzw. leere Iodatome gehören zu jeweils einem Pentaiodid. Es werden die Torsionswinkel von den Pentaiodid-Fußatomen über die Kopfatome der zwei Pentaiodid-Einheiten zu den nächsten Fußatomen angegeben. Das Dodecaiodid-Anion ist mit $45,5^\circ$ wie beschrieben zu etwa 50% aus der idealen anti-Sägebock-Form herausgedreht.

Das Cadmium-Kation wird von den sechs Stickstoffatomen dreier Bipyridinmoleküle angenähert oktaedrisch umgeben. Allerdings liegen die axial-äquatorialen Winkel $\phi_1(\text{N-Cd-N})$ zwischen $71,0(2)^\circ$ und $106,8(3)^\circ$ und die axial-axialen Winkel $\phi_2(\text{N-Cd-N})$ zwischen $156,7(3)^\circ$ und $166,3(3)^\circ$. Die Abweichungen von der ideal-oktaedrischen Anordnung ist beträchtlich und wird durch den recht kurzen Abstand der beiden Stickstoffatome zueinander innerhalb eines 2,2'-Bipyridinmoleküls von etwa 271 pm verursacht. Diese Verzerrung führt auch dazu, daß die drei Bipyridinmoleküle unterschiedlich stark verdreht sind. Die gemittelte Verdrehung der beiden Pyridinreste eines Bipyridin-Moleküls beträgt für Molekül 1 ($4,56^\circ$), für Molekül 2 ($19,07^\circ$) und für Molekül 3 ($13,02^\circ$). Abbildung 22 zeigt die Ionen (thermischen Ellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

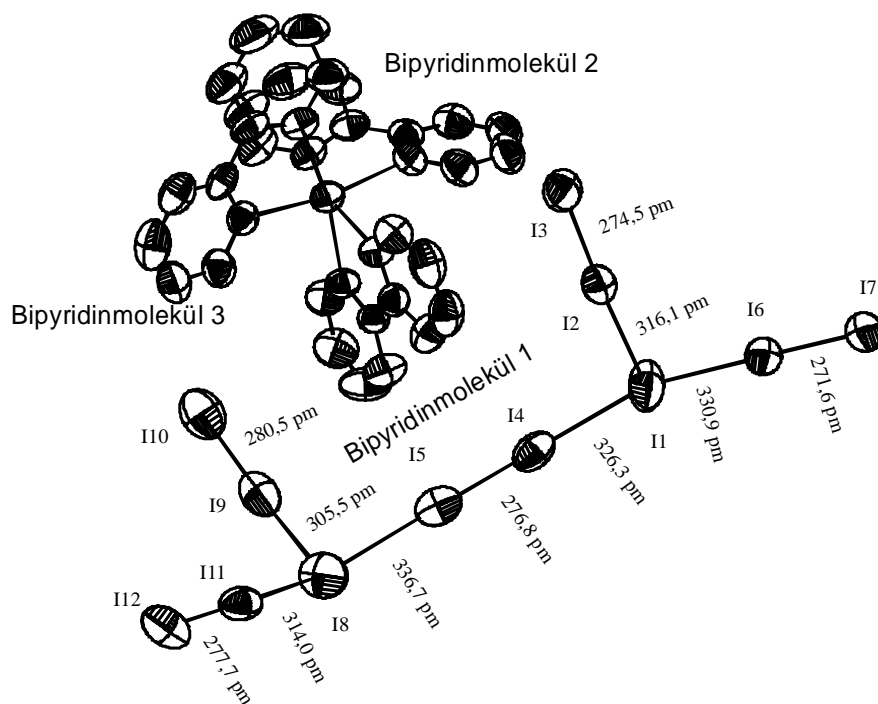


Abbildung 22 : Darstellung der Ionen von [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid.

Abbildung 23 zeigt die Anordnung der Ionen in der Elementarzelle.

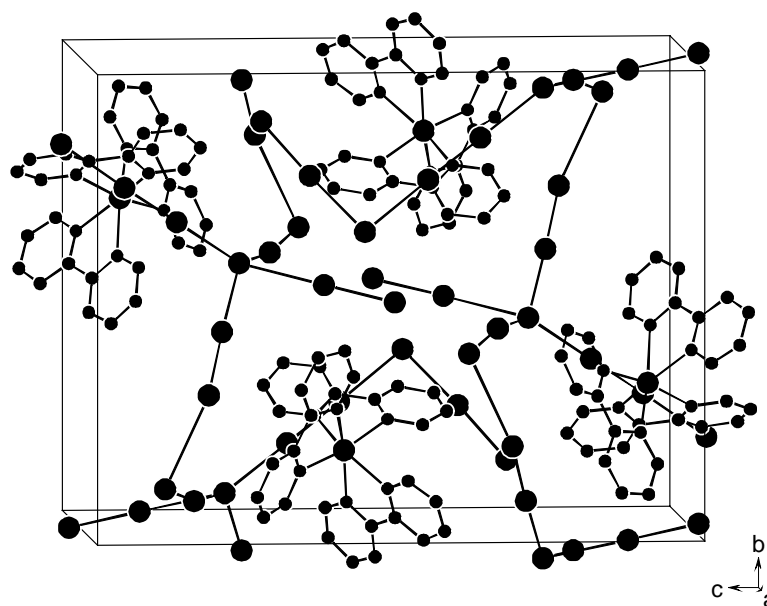


Abbildung 23 : Anordnung der Ionen von [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid in der Elementarzelle.

Die Packung der Ionen kann noch besser mit einer Projektion der Struktur auf die a,c-Ebene gezeigt werden. Abbildung 24 gibt diese Projektion wieder.

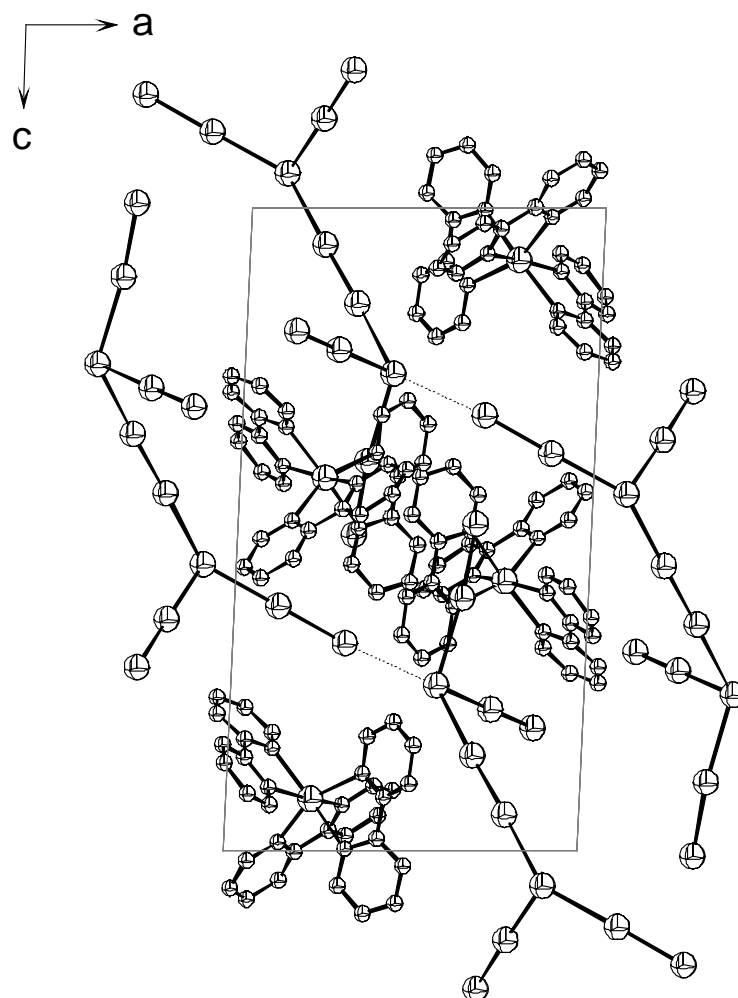


Abbildung 24: Projektion der Struktur von [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid auf die a,c-Ebene

Jeweils ein Fußatom einer Pentaiodid-Einheit dieses Anions bildet eine 354,7(6) pm lange Bindung zu einem benachbarten Dodecaiodid. Diese Bindung führt zu einem Pentaiodid-Kopfatom. Auf diese Weise entstehen unendliche Polyiodidketten. Diese Ketten sind senkrecht [010] in der a,c-Ebene angeordnet. Benachbarte Dodecaiodid-Anionen sind invers zueinander angeordnet. Der jeweils übernächste Nachbar zeigt wieder die gleiche Orientierung.

Die Verknüpfung der Dodecaiodid-Anionen zu unendlichen Ketten senkrecht [010] zeigt die folgende Abbildung 25. Der verbrückende Abstand der Anionen unter-

einander beträgt 354,71(15) pm.

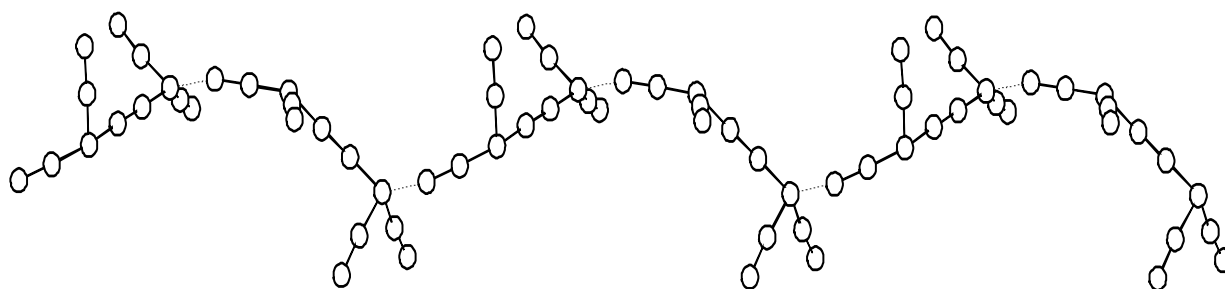


Abbildung 25 : Verknüpfung der Dodecaiodid-Anionen in der Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid.

Es ist deutlich zu erkennen, dass jeweils die übernächsten Dodecaiodid-Anionen die gleiche räumliche Orientierung besitzen. Eine Elementarzelle wird von vier dieser Ketten durchzogen. Diese Anordnung der Dodecaiodide ist noch nicht bekannt. Sie entspricht einer einfach verknüpften Variante der Polyiodidteilstruktur der Verbindung Bis-[Kryptofix(2.2.2)-kalium]-dodekaiodid (Tebbe, Kavoosian, 1993)³¹.

Die Berechnungen mit SHELXL-93 ergeben für das Iodatom I1 eine Splitlage mit den Koordinaten 0,5761; -0,0575; 0,2440 und 0,5900; -0,0736; 0,2409. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{11} ($0,1484 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$) und U_{22} ($0,1603 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$) sind etwas zu groß. Deutlich erhöhte Korrelationen zwischen Lageparametern wurden aber nicht gefunden. Berechnungen mit PLATON-98⁶⁸ ergaben auch keine fehlenden Symmetrie-elemente, so daß die Struktur als korrekt angesehen werden kann.

Weitere Versuche mit Cadmium und 2,2'-Bipyridin haben bis heute nicht zu anderen Polyiodiden geführt. Metrikmessungen von Kristallen eines manganhaltigen Versuchansatzes deuten auf das Vorhandensein eines isotypen [Tris-(2,2'-Bipyridin)-mangan(II)]-dodecaiodids hin. Kristalle, die zu einer Strukturmessung geeignet sind, konnten aber bisher nicht erhalten werden.

Nach neuen Untersuchungen (Ramalakshmi, 2000⁹⁴) wurde die Struktur der isotypen Verbindung [Tris-(2,2'-Bipyridin)-zink(II)]-dodecaiodid aufgeklärt.

4.3. [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid

4.3.1. Darstellung und Eigenschaften

Die neue Verbindung [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid lässt sich durch stöchiometrische Einwaage von Kupferchlorid und N,N'-Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan in dem Lösemittel Acetonitril darstellen. Um das Ausfallen von Kupfer(I)-iodid zu verhindern, wird Kaliumiodid und Iod erst nach der Komplexierung zugegeben. Für den gemessenen Kristall wurden 0,1 g (0,744 mmol) Kupfer(II)-chlorid und 0,11 g (0,744 mmol) N,N'-Bis(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan in 20 ml Acetonitril / Isopropanol (1:1) in der Wärme gelöst. Zu der blauen Lösung wird 0,25 g (1,487 mmol) Kaliumiodid und 0,38 g (1,487 mmol bezogen auf I₂) Iod gegeben. Die dunkelbraune Lösung wurde in einem mit perforiertem Parafilm verschlossenen Becherglas stehengelassen. Nach mehreren Tagen kristallisieren schwarze, polyedrische Kristalle mit pseudohexagonaler Grundfläche aus der Lösung. Abbildung 26 zeigt die Form des Meßkristalls und gibt die Kantenlängen wieder.

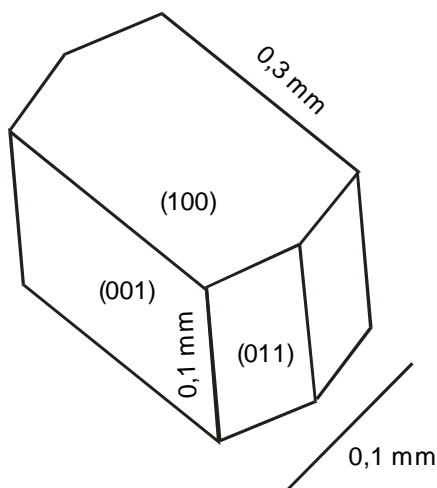


Abbildung 26: Zeichnung des Messkristalls von [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid.

Die Verbindung schmilzt bei 436 K. Sie ist im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur über mehrere Monate haltbar. Die Verbindung löst sich sehr gut in Aceton und Actetonitril, etwas in niederen Alkoholen und in Chloroform. Die

Löslichkeit in Wasser ist sehr gering. Die Zusammensetzung kann innerhalb der Fehlergrenzen aus der Elementaranalyse bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Analyse ist Tabelle 17 zu entnehmen.

C	H	N	I	Cu	
7,42	1,87	5,83	78,35	6,54	berechnet [%]
8,02	1,91	5,70	73,15		gemessen [%]

Tabelle 17: Elementaranalyse der Verbindung [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid.

Die Pulveraufnahme der Verbindung [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid entspricht nicht dem aus den Strukturdaten berechneten Strichdiagramm. Abbildung 27 vergleicht das gemessene Beugungsdiagramm (oben) mit dem berechneten (unten).

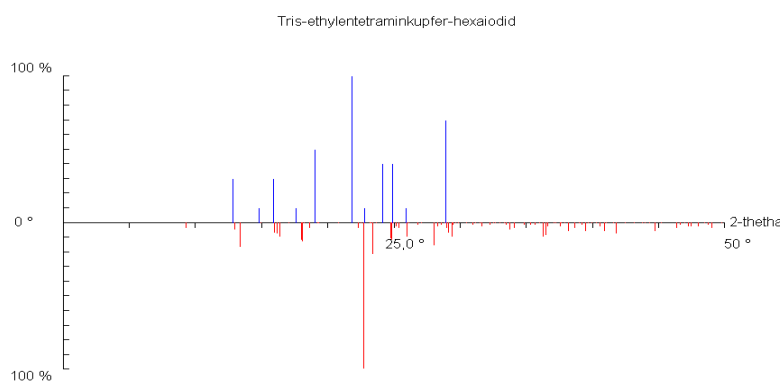


Abbildung 27: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiagramms von [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid

Die Pulveraufnahme wurde mit unterschiedlichen Versuchsansätzen wiederholt und ist immer identisch. Die beobachteten Abweichungen des berechneten Diagramms können nicht erklärt werden.

4.3.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Sammlung der Beugungsdaten erfolgte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS (Stoe & Cie., Darmstadt, Moka, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphit-monochromator (002)).

Der anhand von unorientierten Laue-Aufnahmen auf hinreichende Qualität geprüfte Meßkristall wurde mit etwas hochviskosem Silikonöl in einer Glaskapillare (0,5 mm Durchmesser) fixiert. Zur Sammlung der Strukturdaten wurden 135 Bilder mit einem φ -Inkrement von 2° aufgenommen. Damit wird ein φ -Winkel von 0° bis 270° abgedeckt. Der Detektorabstand betrug 75 mm und die Belichtungszeit 7 Minuten. Damit wird in 2θ ein Auflösungsvermögen von $3,1^\circ$ bis $50,2^\circ$ erreicht.

Bei der Integration wurden Reflexüberlappungen nicht festgestellt. Die Datenreduktion schließt eine numerische Absorptionskorrektur ein (Vermessung des Kristalls unter dem Mikroskop, Optimierung der Kristallabmessungen mit X-SHAPE⁵⁵ und Korrektur mit X-RED⁵⁶ aus dem Stoe-Programmpaket). Von der Verfeinerung wurden 13 Reflexe mit sehr negativen $|F^2|$ -Werten ausgeschlossen.

4.3.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur der Verbindung [N,N'-(Bis(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid wurde mit direkten Methoden in der Raumgruppe C2/m gelöst. Das mit SIR-92⁵⁸ erhaltene Modell konnte problemlos mit SHELXL-93⁶⁰ verfeinert werden. Nach der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren wurden die Wasserstofflagen geometrisch berechnet. Die Kristalldaten und die Meßparameter sind in Tabelle 18 zusammengefaßt:

Formel	[C₆ H₁₈ N₄ Cu] (I₃)₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Zellparameter a [pm]	2370,6(2)
b [pm]	783,1(1)
c [pm]	2319,1(2)
β [°]	104,61(1)°
Zellvolumen V [nm ³]	4,1660(7)
Formeleinheiten	8
F(000)	3432
Dichte [g cm ⁻³]	3,097
Formelmasse [g mol ⁻¹]	971,18
Kristallabmessungen [mm]	0,25 x 0,20 x 0,18
Meßbereich ψ_{\min} , ψ_{\max} [°]	2,96 / 27,12
h_{\min} , h_{\max}	-28 / 27
k_{\min} , k_{\max}	-10 / 0
l_{\min} , l_{\max}	-28 / 28
Reflexe gemessen	7095
unabhängig	3702
beobachtet	1506
σ -Schranke	>2 σ (I)
R _{int}	0,0802
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$ [mm ⁻¹]	9,932
T _{min} / T _{max}	0,2245 / 0,3546
Wichtung a, b	0 / 0
Extinktionskoeffizient	0,00006(2)
Anzahl Parameter	153
R ₁ (obs/alle)	0,0529 / 0,0973
wR ₂ (obs/alle)	0,0850 / 0,0931
S ₂ (obs/alle)	1,224 / 0,815

$(\Delta / s)_{\max}$	0,001
$(\Delta_r)_{\min, \max} [e \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}]$	-1,583 / 1,807

Tabelle 18: [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid.

Daten zur Kristallstrukturbestimmung.

Die gemessenen Atomlagen werden in Tabelle 19 zusammengestellt.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
I11	0,05980(4)	-0,69016(12)	0,08445(4)	0,0668(3)
I12	0,03751(3)	0,23338(11)	0,35110(4)	0,0572(3)
I13	0,12284(4)	0,14665(13)	0,29119(4)	0,0657(3)
I21	0,21637(3)	-0,00109(14)	0,19645(4)	0,0674(3)
I22	0,29623(3)	0,12221(12)	0,11815(4)	0,0565(3)
I23	0,37118(5)	0,2384(2)	0,05021(5)	0,0987(5)
Cu	0,13719(6)	-0,3555(2)	0,13729(7)	0,0579(4)
N1	0,1270(4)	-0,4219(15)	0,2159(4)	0,066(3)
C2	0,0783(5)	-0,3248(20)	0,2327(5)	0,070(4)
C3	0,0405(5)	-0,2647(20)	0,1756(6)	0,062(4)
N4	0,0688(5)	-0,1953(13)	0,1332(4)	0,056(3)
C5	0,0396(4)	-0,1803(17)	0,0696(5)	0,057(4)
C6	0,0885(6)	-0,1509(16)	0,0372(6)	0,066(4)
N7	0,1256(4)	-0,2954(16)	0,0522(5)	0,064(3)
C8	0,1829(5)	-0,2868(18)	0,0389(6)	0,069(4)
C9	0,2239(6)	-0,4181(29)	0,0730(7)	0,107(7)
N10	0,2164(4)	-0,4524(14)	0,1338(4)	0,061(3)

Tabelle 19: [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter $U_{eq} [10^{-20} \text{m}^2]$ sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)$ berechnet worden.

Die folgenden zwei Tabellen 20 und 21 zeigen die anisotropen Temperaturfaktoren sowie die berechneten Wasserstoffatomlagen.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
I11	0,0784(6)	0,0579(6)	0,0707(6)	-0,0138(5)	0,0313(5)	-0,0232(5)
I12	0,0636(5)	0,0480(5)	0,0577(5)	0,0053(4)	0,0108(4)	0,0043(4)
I13	0,0552(5)	0,0654(6)	0,0787(6)	0,0019(5)	0,0212(5)	0,0027(5)
I21	0,0500(5)	0,0931(8)	0,0610(4)	-0,0177(6)	0,0177(4)	-0,0147(5)
I22	0,0583(5)	0,0561(5)	0,0509(5)	-0,0003(4)	0,0061(4)	-0,0060(4)
I23	0,0892(7)	0,1272(12)	0,0827(8)	0,0132(8)	0,0270(6)	-0,0421(8)
N1	0,059(6)	0,077(9)	0,054(6)	0,009(6)	-0,002(5)	-0,009(6)
C2	0,061(7)	0,099(13)	0,060(8)	0,029(9)	0,032(7)	0,041(8)
C3	0,041(7)	0,093(12)	0,062(8)	0,008(9)	0,030(7)	0,018(7)
N4	0,077(7)	0,038(6)	0,048(6)	0,011(6)	0,010(5)	0,003(6)
C5	0,036(6)	0,064(9)	0,063(8)	0,045(7)	-0,003(6)	0,022(6)
C6	0,095(10)	0,051(8)	0,051(7)	0,033(7)	0,015(8)	0,014(8)
N7	0,064(7)	0,062(7)	0,072(7)	0,034(7)	0,026(6)	0,027(6)
C8	0,056(8)	0,066(9)	0,095(11)	0,004(9)	0,036(9)	0,013(8)
C9	0,087(12)	0,182(21)	0,081(11)	-0,013(14)	0,074(11)	-0,024(13)
N10	0,061(6)	0,055(8)	0,059(6)	0,003(6)	0,000(5)	-0,001(6)

Tabelle 20: [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid.

Anisotrope thermische Auslenkungsparameter(Standardabweichung) [10^{-20} m^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H1A	0,1192(4)	-0,5345(15)	0,2157(4)	0,065(20)
H1B	0,1605(4)	-0,4031(15)	0,2436(4)	0,065(20)
H2A	0,0569(5)	-0,3987(20)	0,2532(5)	0,095(15)
H2B	0,0937(5)	-0,2291(20)	0,2584(5)	0,095(15)
H3A	0,0165(5)	-0,3598(20)	0,1570(6)	0,095(15)
H3B	0,0145(5)	-0,1782(20)	0,1843(6)	0,095(15)
H4	0,0833(5)	-0,0909(13)	0,1466(4)	0,148(56)
H5A	0,0126(4)	-0,0850(17)	0,0627(5)	0,095(15)
H5B	0,0182(4)	-0,2839(17)	0,0553(5)	0,095(15)
H6A	0,0724(6)	-0,1438(16)	-0,0056(6)	0,095(15)
H6B	0,1097(6)	-0,0464(16)	0,0508(6)	0,095(15)

H7	0,1063(4)	-0,3847(16)	0,0308(5)	0,148(56)
H8A	0,1994(5)	-0,1740(18)	0,0489(6)	0,095(15)
H8B	0,1782(5)	-0,3045(18)	-0,0034(6)	0,095(15)
H9A	0,2183(6)	-0,5239(29)	0,0506(7)	0,095(15)
H9B	0,2636(6)	-0,3803(29)	0,0765(7)	0,095(15)
H10A	0,2451(4)	-0,4020(14)	0,1614(4)	0,065(20)
H10B	0,2176(4)	-0,5655(14)	0,1409(4)	0,065(20)

Tabelle 21: [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid. Wasserstoff-Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter.

Die für die neue Verbindung [N,N'-Bis(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan-Kupfer]-hexaiodid wichtigen Atomabstände und Winkel werden in den folgenden zwei Tabellen 22 und 23 zusammengefasst.

Atom 1	Atom 2	Abstand [pm]
I11	I12	310,69(11)
I11	Cu	325,6(2)
I11	I23	389,26(13)
I12	I13	281,10(11)
I12	I11	310,69(11)
I13	I21	367,94(13)
I22	I23	280,69(12)
I22	I21	309,02(11)
I21	Cu	343,7(2)
I23	I11	389,26(13)
Cu	N1	196,8(10)
Cu	N7	198,0(11)
Cu	N4	203,4(10)
Cu	N10	204,5(9)
N1	C2	151,3(15)
C2	C3	148,(2)
C3	N4	143,0(14)

N4	C5	146,9(14)
C5	C6	155,(2)
C6	N7	142,1(14)
N7	C8	146,8(13)
C8	C9	150,(2)
C9	N10	149,(2)

Tabelle 22: [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid.
Bindungsabstände (Standardabweichung) [pm].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	ϕ [°]
I12	I11	Cu	112,98(4)
I12	I11	I23	151,72(4)
Cu	I11	I23	93,96(4)
I13	I12	I11	176,89(4)
I12	I13	I21	171,21(4)
I23	I22	I21	178,21(4)
I22	I21	Cu	111,81(4)
I22	I21	I13	143,46(4)
Cu	I21	I13	98,15(3)
I22	I23	I11	150,76(5)
N1	Cu	N7	165,3(4)
N1	Cu	N4	85,6(4)
N7	Cu	N4	84,2(4)
N1	Cu	N10	105,5(4)
N7	Cu	N10	86,9(4)
N4	Cu	N10	163,0(4)
N1	Cu	I11	86,9(3)
N7	Cu	I11	83,8(4)
N4	Cu	I11	96,4(3)
N10	Cu	I11	97,0(3)
N1	Cu	I21	91,5(3)
N7	Cu	I21	97,5(4)

N4	Cu	I21	82,5(3)
N10	Cu	I21	84,3(3)
I11	Cu	I21	178,16(6)
C2	N1	Cu	112,7(8)
C3	C2	N1	105,0(9)
N4	C3	C2	116,9(9)
C3	N4	C5	122,6(9)
C3	N4	Cu	103,9(7)
C5	N4	Cu	105,3(8)
N4	C5	C6	106,3(8)
N7	C6	C5	104,7(9)
C6	N7	C8	117,4(11)
C6	N7	Cu	110,8(8)
C8	N7	Cu	108,4(8)
N7	C8	C9	111,7(11)
N10	C9	C8	114,1(13)
C9	N10	Cu	107,5(9)

Tabelle 23: [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid.
Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Da die Verbindung [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid sekundäre und primäre Aminogruppen enthält, muß in der Struktur mit mehr oder weniger ausgeprägten Wasserstoffbindungen gerechnet werden. Die ermittelte Struktur wurde mit dem Analyseprogramm PLATON-98 auf Wasserstoffbrücken untersucht. Die bestimmten Bindungen werden in Tabelle 24 angegeben.

Donor	H-Atom	Akzeptor	D-H [pm]	H-A [pm]	D-A [pm]	$\phi_{(D-H-A)}$ [°]
N1	H1A	I13	90,1(17)	303,8(11)	381,6(11)	145,7(9)
N1	H1B	I21	89,9(13)	299,9(10)	380,7(10)	150,5(11)

Tabelle 24 : berechnete Wasserstoffbrücken-Bindungen der Verbindung
[N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid

4.3.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Schon lange wurden Polyiodide von Metallkomplexen mit Ammoniumionen oder, um die Gefahr der Iodstickstoffbildung bei der Präparation zu mindern, mit Ethylendiamin („en“) untersucht (Freckmann, 1983⁷⁹; Niebuhr, 1978⁸⁰; Tebbe, 1986⁸¹; Heinlein, 1981⁸² und Wieczorrek, 1997²⁴).

Es sind zwei Klassen einfacher Polyiodide bekannt, die sich mit den Formeln $[X(en)_2]I_6$ ($X = Zn, Cd, Cu, Pd, Pb, Ni$) und $[X(en)_3]I_4$ ($X = Zn, Ni, Cd$) beschreiben lassen. Die nahezu oktaedrischen $[X(en)_3]$ -Komplexe bringen isotype Strukturen zustande, die in der sehr hochsymmetrischen tetragonalen Raumgruppe I-42d kristallisieren. Die $[X(en)_2]I_6$ -Verbindungen sind variabler. Allerdings kristallisieren die typisch quadratisch-planaren Komplexe wie $[Cu(en)_2]I_6$ ebenfalls hochsymmetrisch. Die Kupferverbindung beispielsweise in der orthorhombischen Raumgruppe Ibam.

Es erschien interessant, den Einfluß von symmetriebrechenden Liganden auf die Polyiodidteilstruktur zu untersuchen. Der Ligand N,N'-Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan („Trisethylen-tetramin“) bietet sich für solche Versuche an, da er ebenfalls in der Lage ist, zumindest annähernd quadratische Kupferkomplexe zu bilden.

Die Struktur der neuen Verbindung [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid enthält ein komplexes Kation auf allgemeiner Lage und zwei unsymmetrische Triiodide, die ebenfalls allgemein liegen. Abbildung 28 zeigt die beteiligten Ionen. Die dargestellten Ellipsoide zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

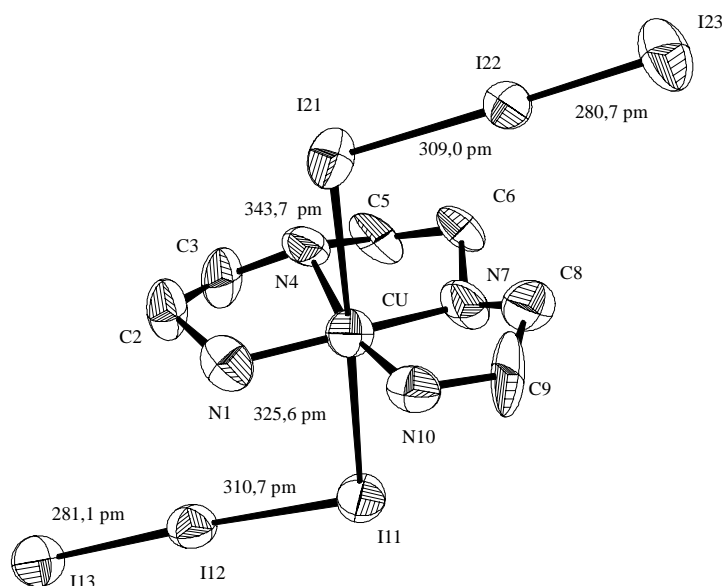


Abbildung 28: Ionen der Verbindung [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid.

Obwohl die Auslenkungsparameter von C9 recht groß sind, werden keine Splitlagen gefunden. Neben dem Liganden koordiniert das Kupferatom zu zwei Iodatomen. Das Kupfer ist also annähernd oktaedrisch von 4 Stickstoffatomen und zwei Iodatomen umgeben.

Der axial-axiale-Winkel $\phi(I_3-Cu-I_3)$ beträgt $178,16(7)^\circ$, die axial-äquatorialen Winkel $\phi(I_3-Cu-N)$ schwanken zwischen $86,94(7)^\circ$ und $97,00(7)^\circ$. Die Winkel $\phi(N-Cu-N)$ liegen bei $85,5(5)^\circ$, wobei der Winkel, der durch die offenen Enden des Moleküls N,N'-Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan gebildet wird, erwartungsgemäss größer ist. Er liegt bei $105,52(7)^\circ$. Die Abweichungen von einem Oktaeder sind somit nicht allzu groß.

Abbildung 29 zeigt die Elementarzelle der hier vorgestellten Verbindung:

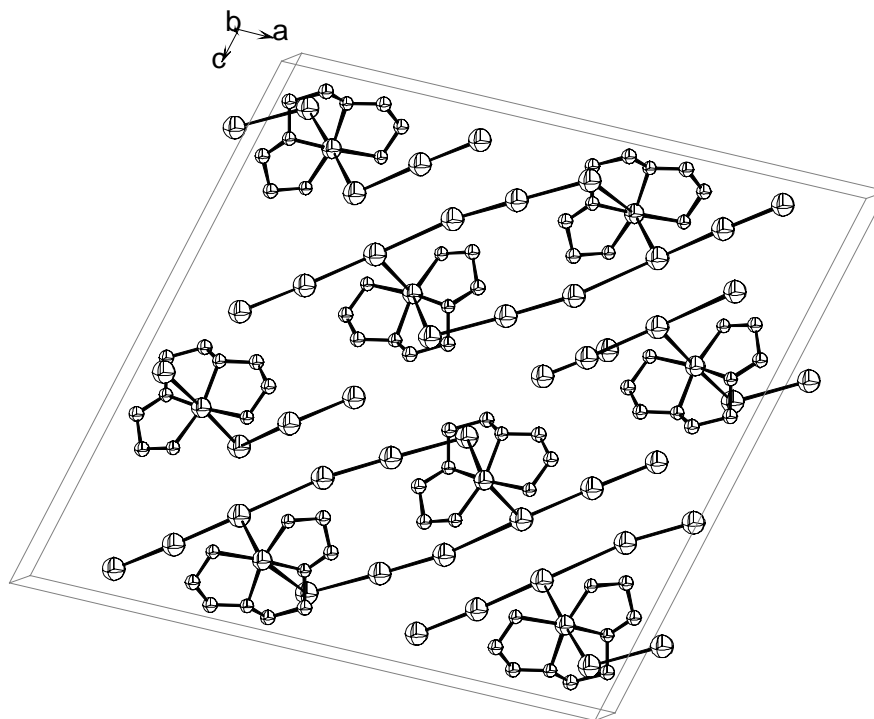


Abbildung 29: Darstellung der Zelle von [N,N'-Bis(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan-Kupfer]-hexaiodid.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, bildet die Verbindung dimere Einheiten aus zwei Kupferkomplexen und sechs Triiodid-Anionen. Der Abstand zur nächsten dimeren Einheit beträgt 389,23(7) pm. Die dimeren Komplexe orientieren sich dabei parallel [101]. Diese Anordnung kann sehr gut in einer Projektion der Struktur auf die a,c-Ebene dargestellt werden. Abbildung 30 zeigt diese Projektion.

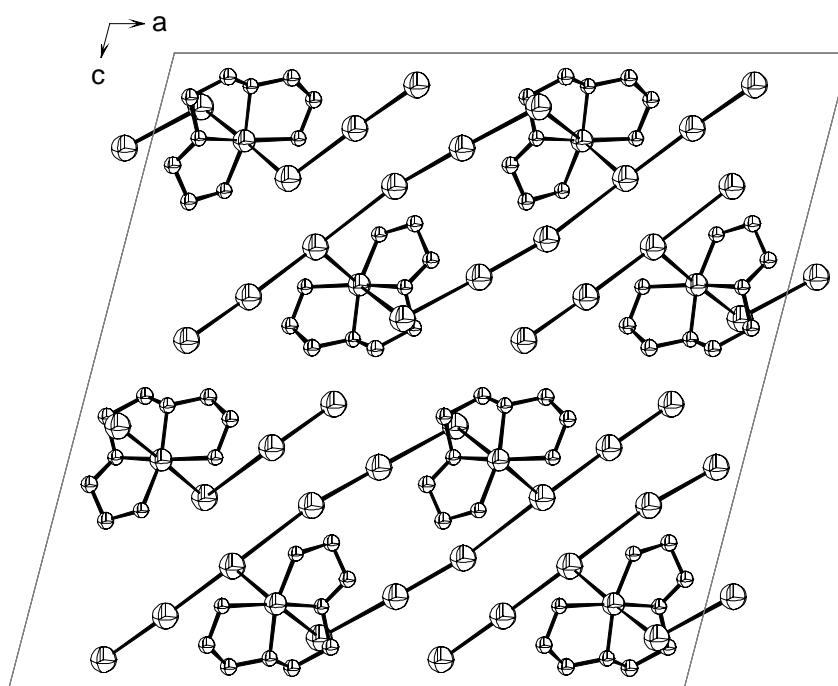


Abbildung 30: Projektion der Struktur von [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid auf die a,c-Ebene.

Betrachtet man den vergleichbaren $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -Komplex, so findet man hier unendliche Triiodid-Ketten mit verbrückenden Abständen von 338,07(7) pm. Die Abbildung 31 zeigt einen kleinen Ausschnitt aus der polymeren Verbindung [Bis-1,2-Ethandiaminkupfer]-hexaiodid. Benachbarte Komplexe sind hier um 90° gegeneinander verdreht.

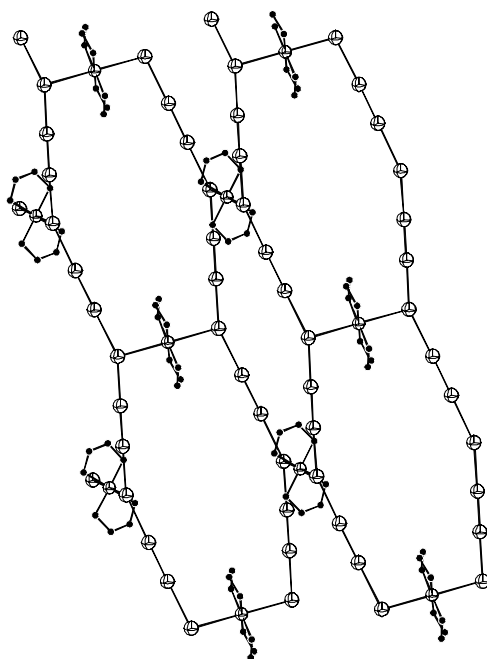


Abbildung 31: Darstellung der Struktur von [Bis-(1,2-Diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid.

Die wichtigsten Unterschiede in der Kristallstruktur zwischen [Bis-1,2-Ethandiamin-kupfer]-hexaiodid und der neuen Verbindung [N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid werden in Tabelle 25 wiedergegeben.

Verbindung	[Bis-(1,2-Diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid	[N,N'-(Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan)-kupfer]-hexaiodid
Kristallklasse	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Ibam	C2/m
a [pm]	749,7(1)	2370,6(2)
b [pm]	1340,0(1)	783,1(1)
c [pm]	1858,6(2)	2319,1(2)
β [°]		104,61(1)
Volumen [pm ³]	1867,1*10 ⁶	4166,0*10 ⁶
Z	4	8

Iod-Abstände [pm]	338,07(3)	280,70(4)
	279,62(3)	309,00(4)
		367,96(4) *
		281,09(4)
		310,70(4)
		389,23(4) **

Tabelle 25: Vergleich von $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{I}_6$ und $[\text{Cu}(\text{trisethylentetramin})]\text{I}_6$

- * dieser Abstand verknüpft zwei $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{I}_6$ -Einheiten zu Dimeren
- ** dieser Abstand verbrückt die dimeren $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{I}_6$ -Einheiten untereinander

Die Einführung des Liganden N,N'-Bis-(2-Aminoethyl)-1,2-diaminoethan führt gegenüber zweier 1,2-Ethandiamin-Liganden zur Verdopplung der Elementarzelle. Gleichzeitig sinkt, wie erwartet, die Symmetrie durch den Wegfall von Drehachsen. Für die Polyiodid-Struktur bedeutet die Symmetrierniedrigung den Wegfall unendlicher polymerer Ketten und die Ausbildung von dimeren Einheiten der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{trisethylentetramin})]_2(\text{I}_3)_4$.

4.4. Brucinium-triiodid

4.4.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindung Brucinium-triiodid wurde bei Versuchen zur Darstellung von Polyiodiden, die das Kation 2,3-Dimethoxystrychninium enthalten, gefunden. Sie ist durch stöchiometrischen Einsatz von je einem Mol Brucin, Iodwasserstoffsäure und Iod (I_2) darstellbar. Der Meßkristall wurde durch Einsatz von 0,4 g (1,014 mmol) Brucin und entsprechend 0,22 g Iodwasserstoffsäure (60 %, entspricht 1,03 mmol) und 0,26 g Iod (1,02 mmol berechnet als I_2) hergestellt. Die Komponenten wurden in 40 ml Acetonitril in der Wärme gelöst. Aus der Lösung kristallisieren nach wenigen Tagen rotbraune, nadelige bis säulenförmige Kristalle. Der Meßkristall ist ein Bruchstück einer langen Nadel, die nahezu glatten Bruchflächen wurden durch die Flächen (010) und (0-10) approximiert. Abbildung 29 zeigt die Abmessungen des verwendeten Meßkristalls.

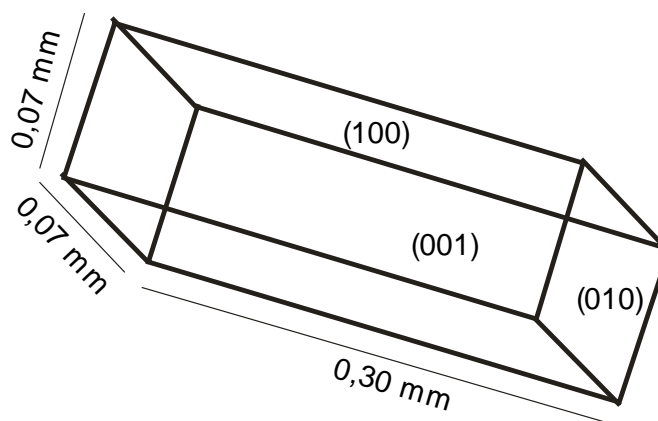


Abbildung 29: Darstellung des Messkristalls der Verbindung Brucinium-triiodid.

Die neue Verbindung Brucinium-triiodid schmilzt ab 403 K unter Zersetzung. Die Substanz ist über längere Zeit licht- und luftstabil und in verschlossenen Gefäßen haltbar. Sie ist in Wasser schlecht und in den meisten organischen Lösemitteln gut löslich.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindung Brucinium-triiodid wird in Tabelle 26 wiedergegeben.

C	H	N	O	I	
35,64	3,37	3,62	8,26	49,11	berechnet [%]
34,77	3,23	3,63		47,54	gemessen [%]

Tabelle 26: Elementaranalyse der Verbindung Brucinium-triiodid.

Die Pulveraufnahme der Verbindung Brucinium-triiodid kann im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem aus Strukturdaten berechneten Beugungsdiagramm als vergleichbar angesehen werden. Die folgende Abbildung 32 stellt das gemessene Pulverdiagramm (oben) dem berechneten (unten) gegenüber.

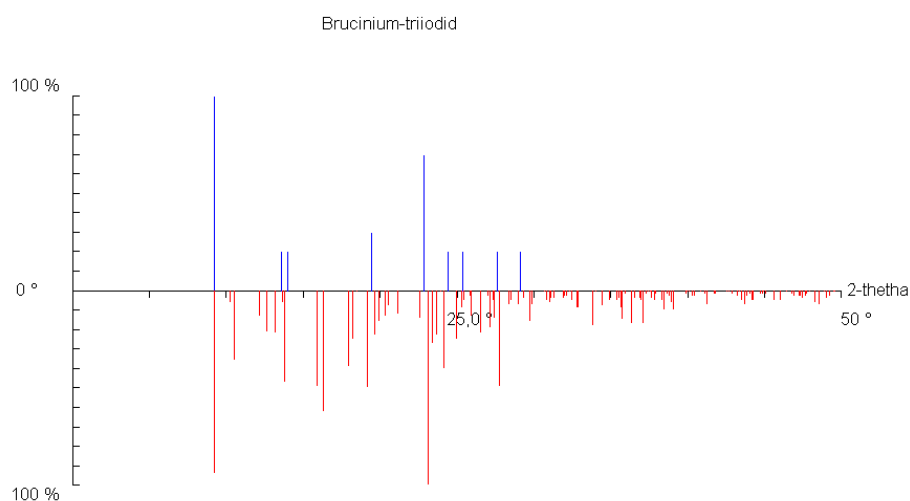


Abbildung 32: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiagramm von Brucinium-triiodid.

4.4.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Sammlung der Beugungsdaten erfolgte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS (Stoe & Cie., Darmstadt, Moka, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)).

Der anhand von unorientierten Laue-Aufnahmen auf eine hinreichende Qualität geprüfte Messkristall wurde mit etwas hochviskosem Silikonöl in einer Glaskapillare (0,5 mm Durchmesser) mittels eines sehr fein ausgezogenen Glasfadens fixiert. Zur Sammlung der Strukturdaten wurden 135 Bilder mit einem φ -Inkrement von 2° aufgenommen. Damit wird ein φ -Winkel von 0° bis 270° abgedeckt. Der Detektorabstand betrug 75 mm und die Belichtungszeit 6,5 Minuten. Das Auflösungsvermögen in 2θ reicht damit von $3,1^\circ$ bis $50,2^\circ$.

Bei der Integration wurden Reflexüberlappungen nicht festgestellt. Die Datenreduktion schließt eine numerische Absorptionskorrektur ein (Vermessung des Kristalls unter dem Mikroskop, Optimierung der Kristallabmessungen mit X-SHAPE⁵⁵ und Korrektur mit X-RED⁵⁶ aus dem Stoe-Programmpaket). Von der Verfeinerung wurden 3 Reflexe mit negativen $|F^2|$ -Werten ausgeschlossen.

4.4.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur der Verbindung Brucinium-triiodid wurde mit direkten Methoden in der Raumgruppe $P2_1$ gelöst. Das mit SIR-92⁵⁸ erhaltene Modell konnte problemlos mit SHELXL-93⁶⁰ verfeinert werden. Obwohl einige der Wasserstoffatomlagen schon bei der Verfeinerung als Restelektronendichtepeaks hervortraten, wurde die geometrische Berechnung nach der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren der Schweratome bevorzugt, da etwa die Hälfte der Wasserstoffatome mit den vorliegenden Messdaten nicht gefunden werden konnte.

Die Kristalldaten und die Messparameter sind in Tabelle 27 zusammengefasst:

Verbindung	Brucinium-triiodid
Formel	$C_{23} H_{26} N_2 O_4 I_3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 3)

Zellparameter a [pm]	771,2(1)
b [pm]	1728,1(2)
c [pm]	1015,4(1)
β [°]	108,97(2)°
Zellvolumen [nm ³]	1,2797(3)
Formeleinheiten	2
F(000)	738
Dichte [Mg × m ⁻³]	2,012
Formelmasse [g × mol ⁻¹]	775,16
Kristallabmessungen [mm]	0,10 × 0,10 × 0,30
Meßbereich $\theta_{\min, \max}$ [°]	2,36 / 25,18
h_{\min}, h_{\max}	-9 / 9
k_{\min}, k_{\max}	-20 / 20
l_{\min}, l_{\max}	-12 / 12
Reflexe gemessen	12301
unabhängig	4487
beobachtet	3690
Flack-Parameter ⁶⁰	-0,022
σ -Schranke	>2 σ (I)
R_{int}	0,0577
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$ [mm ⁻¹]	3,694
T_{\min} / T_{\max}	0,3282 / 0,6297
Wichtung a, b	0,0723 / 0
Extinktionskoeffizient	0,0011(7)
Anzahl Parameter	310
R_1 (obs/alle)	0,0452 / 0,0571
wR_2 (obs/alle)	0,1111 / 0,1177
S_2 (obs/alle)	1,081 / 1,031
($ \Delta / s$)max	-0,002
(Δ_r)min, max [e × 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-0,836 / 0,994

Tabelle 27: Brucinium-triiodid. Daten zur Kristallstrukturbestimmung.

Die folgenden drei Tabellen geben die Atomlagen, die anisotropen Temperaturfaktoren und die berechneten Wasserstofflagen wieder:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
I1	-0,17012(12)	1,04211(5)	0,23551(8)	0,0954(3)
I2	-0,05600(9)	1,15045(4)	0,47134(7)	0,0747(3)
I3	0,07026(12)	1,26864(8)	0,68436(6)	0,1077(4)
C1	0,3615(12)	0,9580(5)	0,2307(7)	0,045(2)
C2	0,3151(11)	0,9347(4)	0,0935(6)	0,038(2)
C3	0,3122(11)	0,8567(5)	0,0619(6)	0,042(2)
C4	0,3579(12)	0,8023(5)	0,1687(7)	0,041(2)
C5	0,4037(10)	0,8270(4)	0,3033(6)	0,035(2)
C6	0,4091(11)	0,9045(4)	0,3376(6)	0,036(2)
C7	0,4481(10)	0,9166(4)	0,4919(6)	0,034(2)
C8	0,5050(11)	0,8342(4)	0,5518(6)	0,0330(15)
C9	0,5021(11)	0,7082(4)	0,4440(6)	0,037(2)
C10	0,5960(11)	0,6802(4)	0,5910(7)	0,041(2)
C11	0,7182(11)	0,7388(4)	0,6930(7)	0,040(2)
C12	0,7071(11)	0,8198(4)	0,6250(7)	0,037(2)
C13	0,8098(10)	0,8875(4)	0,7123(6)	0,039(2)
C14	0,7881(11)	0,9549(4)	0,6100(7)	0,044(2)
C15	0,5892(12)	0,9810(4)	0,5610(7)	0,038(2)
C16	0,2761(12)	0,9462(4)	0,5221(7)	0,044(2)
C17	0,3479(12)	0,9760(5)	0,6707(7)	0,046(2)
C18	0,6715(14)	0,9940(5)	0,8218(7)	0,053(2)
C19	0,7334(11)	0,9117(4)	0,8286(6)	0,042(2)
C20	0,7223(13)	0,8653(5)	0,9290(7)	0,048(2)
C21	0,7714(14)	0,7794(5)	0,9318(7)	0,056(2)
C22	0,2523(19)	1,0633(5)	0,0042(9)	0,074(3)
C23	0,2770(13)	0,7592(5)	-0,1115(8)	0,059(2)
N1	0,4519(8)	0,7818(3)	0,4282(5)	0,0356(12)
N2	0,5302(10)	1,0109(4)	0,6817(5)	0,0420(15)
O1	0,6597(9)	0,7387(3)	0,8124(5)	0,0474(14)

O2	0,4718(9)	0,6629(3)	0,3423(5)	0,0515(14)
O3	0,2639(10)	0,9845(3)	-0,0208(5)	0,062(2)
O4	0,2686(9)	0,8374(3)	-0,0771(5)	0,0501(14)

Tabelle 28: Brucinium-triiodid. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung).

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

$U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_j (a_i \times a_j)$ berechnet worden.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I1	0,0860(6)	0,0986(6)	0,0874(5)	0,0237(4)	0,0085(4)	0,0005(5)
I2	0,0507(3)	0,1078(6)	0,0690(4)	0,0537(3)	0,0241(3)	0,0168(3)
I3	0,0806(5)	0,1900(11)	0,0497(3)	0,0109(5)	0,0173(3)	0,0229(6)
C1	0,071(6)	0,023(4)	0,042(4)	-0,001(3)	0,018(4)	0,005(4)
C2	0,054(4)	0,031(4)	0,022(3)	-0,001(3)	0,005(3)	-0,001(4)
C3	0,047(4)	0,051(5)	0,027(3)	-0,002(3)	0,009(3)	0,001(4)
C4	0,062(5)	0,019(4)	0,040(4)	-0,007(3)	0,016(3)	0,002(3)
C5	0,040(4)	0,031(4)	0,029(3)	0,006(3)	0,006(3)	0,000(3)
C6	0,052(4)	0,033(4)	0,021(3)	0,003(2)	0,009(3)	-0,003(3)
C7	0,049(4)	0,027(4)	0,028(3)	0,001(3)	0,014(3)	0,005(3)
C8	0,048(4)	0,021(3)	0,026(3)	-0,001(2)	0,007(3)	0,005(3)
C9	0,046(4)	0,030(4)	0,031(3)	-0,004(3)	0,008(3)	0,001(3)
C10	0,050(5)	0,027(4)	0,050(4)	0,011(3)	0,021(3)	0,005(3)
C11	0,047(5)	0,025(4)	0,045(4)	0,006(3)	0,012(3)	0,006(3)
C12	0,052(5)	0,025(4)	0,034(3)	-0,002(3)	0,016(3)	-0,001(3)
C13	0,040(4)	0,039(4)	0,031(3)	0,004(3)	0,002(2)	-0,003(4)
C14	0,060(5)	0,032(4)	0,036(3)	0,000(3)	0,011(3)	-0,018(4)
C15	0,061(5)	0,021(3)	0,032(3)	-0,001(3)	0,015(3)	-0,004(3)
C16	0,058(5)	0,035(4)	0,036(3)	0,000(3)	0,014(3)	0,008(4)
C17	0,064(5)	0,043(4)	0,033(3)	0,000(3)	0,019(3)	0,015(4)
C18	0,074(6)	0,041(5)	0,028(3)	-0,003(3)	-0,004(4)	0,003(4)
C19	0,057(5)	0,034(4)	0,026(3)	-0,008(3)	0,001(3)	-0,006(3)
C20	0,074(6)	0,040(4)	0,029(3)	0,004(3)	0,012(3)	0,014(4)
C21	0,079(6)	0,044(5)	0,037(3)	0,012(3)	0,008(4)	0,013(5)

C22	0,123(9)	0,051(6)	0,046(4)	0,007(4)	0,027(5)	0,028(6)
C23	0,072(6)	0,060(6)	0,044(4)	-0,024(4)	0,019(4)	0,000(5)
N1	0,045(3)	0,028(3)	0,030(2)	0,001(2)	0,007(2)	0,003(3)
N2	0,065(4)	0,028(3)	0,030(3)	-0,005(2)	0,011(3)	-0,005(3)
O1	0,078(4)	0,034(3)	0,034(2)	0,009(2)	0,023(2)	0,000(3)
O2	0,077(4)	0,028(3)	0,047(3)	-0,005(2)	0,017(3)	-0,008(3)
O3	0,113(5)	0,037(3)	0,031(3)	0,003(2)	0,017(3)	0,010(3)
O4	0,073(4)	0,044(3)	0,029(2)	-0,011(2)	0,011(2)	0,001(3)

Tabelle 29: Brucinium-triiodid.

Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [10^{20} m^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
H1	0,3610(12)	0,9937(41)	0,2449(18)	0,002(7)
H4	0,3573(12)	0,7577(38)	0,1517(16)	0,002(7)
H8	0,4364(61)	0,8204(13)	0,6131(54)	0,039(6)
H10A	0,6825(44)	0,6285(26)	0,5862(8)	0,039(6)
H10B	0,4873(54)	0,6600(11)	0,6350(23)	0,039(6)
H11	0,7903(121)	0,7286(17)	0,7086(27)	0,039(6)
H12	0,7467(57)	0,8151(8)	0,5702(76)	0,061(13)
H13	0,9225(145)	0,8761(15)	0,7476(45)	0,061(13)
H14A	0,8701(49)	0,9992(26)	0,6572(28)	0,039(6)
H14B	0,8249(25)	0,9378(10)	0,5278(48)	0,039(6)
H15	0,5749(16)	1,0252(34)	0,4901(54)	0,039(6)
H16A	0,2221(38)	0,9839(23)	0,4635(38)	0,039(6)
H16B	0,1960(53)	0,9081(24)	0,5146(9)	0,039(6)
H17A	0,2710(47)	1,0123(21)	0,6863(13)	0,039(6)
H17B	0,3610(14)	0,9367(23)	0,7330(38)	0,039(6)
H18A	0,7726(61)	1,0270(21)	0,8360(12)	0,039(6)
H18B	0,6205(32)	1,0033(8)	0,8927(43)	0,039(6)
H20	0,6836(13)	0,8853(5)	0,9998(7)	0,002(7)
H21A	0,8958(86)	0,7746(6)	0,9371(8)	0,061(13)

H21B	0,7584(15)	0,7564(16)	1,0127(56)	0,061(13)
H22A	0,2130(28)	1,0931(18)	-0,0899(51)	0,069(12)
H22B	0,3795(71)	1,0833(13)	0,0670(36)	0,069(12)
H22C	0,1557(55)	1,0723(8)	0,0542(29)	0,069(12)
H23A	0,2472(22)	0,7545(6)	-0,2004(54)	0,069(12)
H23B	0,2022(46)	0,7328(17)	-0,0821(19)	0,069(12)
H23C	0,3868(67)	0,7422(12)	-0,0729(24)	0,069(12)

Tabelle 30: Brucinium-triiodid. Wasserstoff-Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter.

Tabelle 31 gibt die Abstände der Iodatome zueinander, den Abstand des Triiodid-Anions zu der ladungstragenden Aminogruppe und die Atomabstände im Brucinium-Kation wieder. Der Winkel des Triiodids $\phi(I1-I2-I3)$ wurde zu $173,67(3)^\circ$ bestimmt und weicht damit deutlich von der von Triiodiden bevorzugten 180° -nahen Ausrichtung ab. Abweichungen dieser Art sind immer zu erwarten, wenn ein endständiges Iodatome eines Triiodid-Anions weitere Koordinationen eingeht.

Atom 1	Atom 2	Abstand [pm]
I1	I2	294,00(13)
I2	I3	290,33(14)
I3	N1	381,9(11)
C1	C6	138,1(10)
C1	C2	138,1(10)
C2	C3	138,4(11)
C2	O3	139,4(8)
C3	O4	138,1(8)
C3	C4	139,1(10)
C4	C5	136,5(10)
C5	C6	138,0(10)
C5	N1	143,1(8)
C6	C7	151,1(9)

C7	C16	154,3(11)
C7	C15	155,4(11)
C7	C8	155,4(10)
C8	N1	149,3(8)
C8	C12	151,4(11)
C9	O2	125,6(8)
C9	N1	132,4(10)
C9	C10	151,2(9)
C10	C11	153,3(11)
C11	O1	142,4(9)
C11	C12	155,1(9)
C12	C13	152,5(10)
C13	C14	153,3(9)
C13	C19	153,9(10)
C14	C15	151,9(12)
C15	N2	152,9(9)
C16	C17	151,9(10)
C17	N2	150,0(11)
C18	C19	149,4(12)
C18	N2	151,3(9)
C19	C20	132,2(10)
C20	C21	153,0(12)
C21	O1	142,4(10)
C22	O3	139,4(11)
C23	O4	140,4(10)

Tabelle 31: Ausgewählte Abstände in der Verbindung Brucinium-triiodid.

Auf die Wiedergabe der Bindungswinkel und Torsionswinkel wird in dieser Arbeit verzichtet.

4.4.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Das Triiodid des Strychnins gilt als die erste Verbindung, in der ein Polyiodid-Anion nachgewiesen wurde (Pelletier, Caventou, 1829)²¹. Obwohl diese Entdeckung lange zurückliegt, ist die Struktur dieser Verbindung bis heute ungeklärt. Um eine Vorstellung über die Struktur dieser einfachen Verbindung zu erhalten, wurden Versuche mit 2,3-Dimethoxystrychnin durchgeführt, da Strychnin kurzfristig nicht erhältlich war. Die hier vorgestellte Verbindung ist das erste Ergebnis dieser Versuche. Dargestellt werden Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die folgende Abbildung zeigt die Struktur der beiden Ionen der Verbindung.

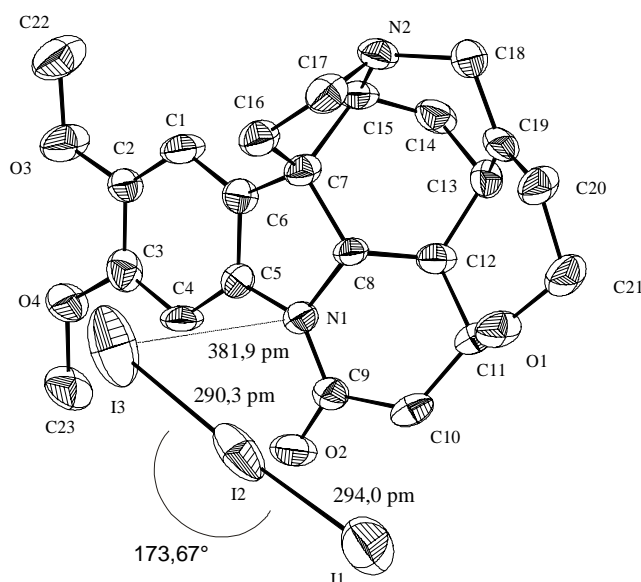


Abbildung 33: Darstellung der Ionen der Verbindung Brucinium-triiodid.

Die neue Verbindung Brucinium-triiodid enthält ein allgemein liegendes Kation und ein ebenfalls allgemein liegendes Triiodid-Anion. Die Kationen bilden senkrecht [010] Schichten, die mit reinen Anionenschichten abwechseln. Symmetriebedingt verlaufen je zwei Kationenschichten wie die Anionenschichten antiparallel zueinander. So entsteht das bei sehr vielen Triiodiden gefundene „Fischgrätenmuster“ der I_3^- -Einheiten. Die Triiodid-Anionen sind aber isoliert von weiteren Triiodiden. Bemerkenswert ist der Abstand von 381,9 pm des Iodatoms I3 zu dem ladungstragenden Amin-Stickstoffatom N1. Diese, wenn auch schwache Iod-

Stickstoffbindung, erklärt auch die etwas größere Abweichung des Triiodidwinkels von den idealen 180° . Die Verbindung Brucinium-triiodid zeigt also Ionenpaare in der Kristallstruktur.

Die Abbildung 34 zeigt die Lage der Ionen in der Elementarzelle. Die Abfolge Triiodid-Brucinium-Triiodid-Brucinium ist deutlich zu erkennen.

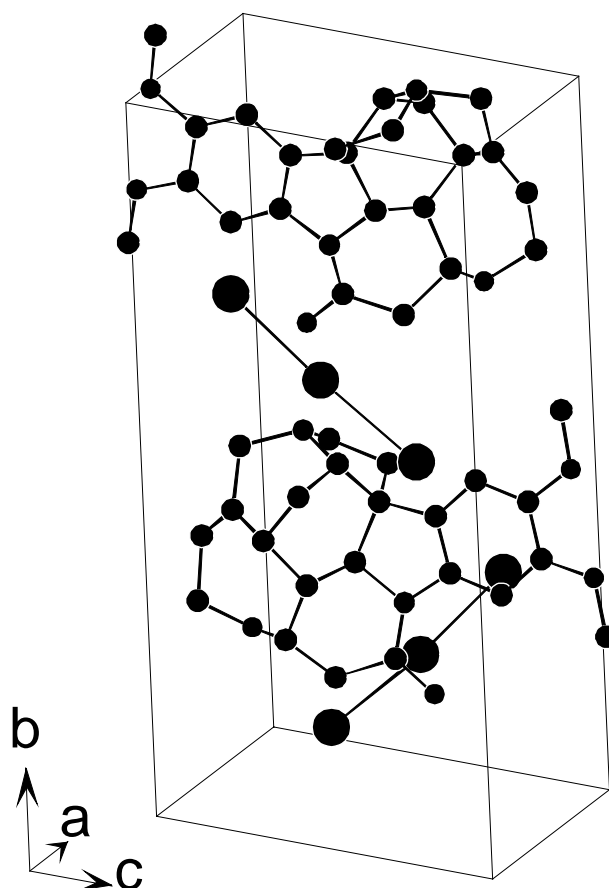


Abbildung 34: Elementarzelle der Verbindung Brucinium-triiodid.

Abbildung 35 zeigt eine Projektion von 4 Elementarzellen auf die a,b-Ebene. Auch hier ist die Schichtenfolge, sowie das „Fischgrätenmuster“ der Triiodid-Anionen zu sehen. Die antiparallele Ausrichtung der Kationen- und Anionenschichten ist Folge der 2-zähligen Drehachse der Raumgruppe $P2_1$.

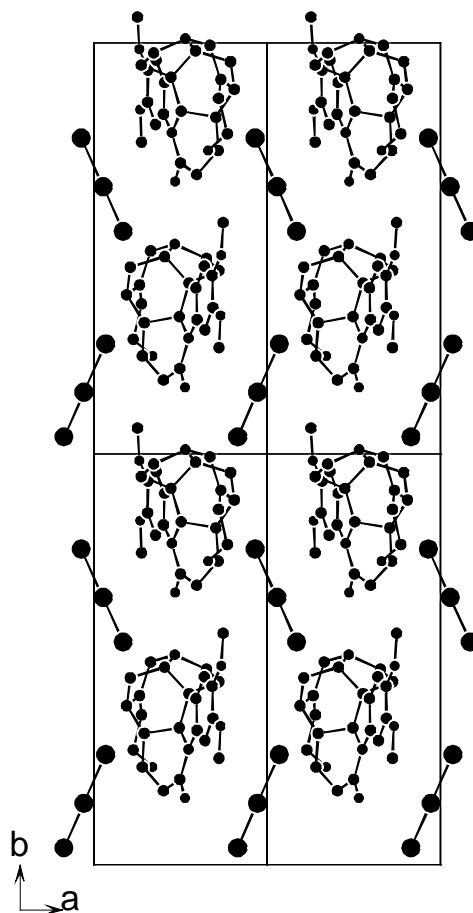


Abbildung 35: Darstellung der Schichtenfolge im Brucinium-triiodid.

Die hier vorgestellte Verbindung Brucinium-triiodid ist nach unseren Versuchsergebnissen die erste Verbindung einer oligomeren Reihe. Versuche zur Darstellung der noch unbekanntenen Verbindungen Brucinium-pentaiodid und -heptaiodid sind noch nicht abgeschlossen.

4.5. Bis-(brucinium)-dodecaiodid

4.5.1. Darstellung und Eigenschaften

Ausgehend von den Ergebnissen der Versuche zur Herstellung von Brucinium-triiodid wurde die Konzentration an Iod in den Versuchsansätzen erhöht, um Polyiodide I_x^- des Brucins mit $x \geq 5$ zu erhalten. Der Messkristall der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid wurde aus einem Ansatz zur Herstellung des noch unbekanntes Brucinium-heptaiodids isoliert.

Dafür wurden 0,40 g (1,014 mmol) Brucin, 0,22 g Iodwasserstoffsäure (60%, entspricht 1,03 mmol) und 0,78 g Iod (3,06 mmol als I_2) in etwa 40 ml Acetonitril in der Wärme unter Rühren gelöst. In einem Becherglas wurde die heiße Lösung mit Parafilm verschlossen, der zur langsamen Verdunstung des Lösungsmittels mehrfach perforiert wurde. Nach vier Tagen kristallisieren aus der Lösung schwarze, nadelige Kristalle aus, die oft zu größeren Aggregaten („Nadelkissen“) verwachsen sind. Abbildung 36 zeigt die Form des verwendeten Meßkristalls und gibt die Kantenlängen wieder.

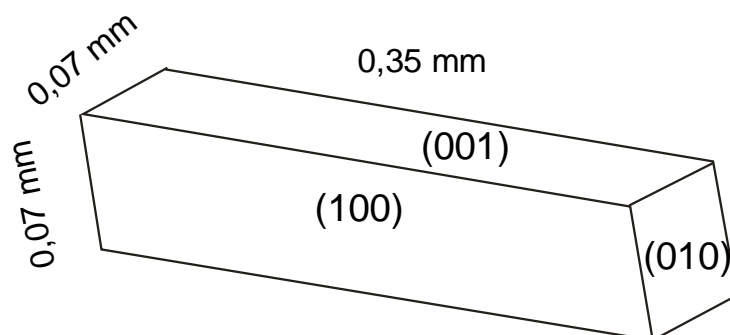


Abbildung 36: Kristallform des verwendeten Messkristalls der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid.

Die hier vorgestellte Verbindung schmilzt bei 510 K. Schon lange vor Erreichen des Schmelzpunktes konnte eine deutliche Iodabgabe ab 383 K beobachtet werden. Sie ist im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar. Die Verbindung löst sich sehr gut in Aceton, Acetonitril und Dichlormethan, etwas in niederen Alkoholen und sehr schlecht in Wasser.

Die Zusammensetzung kann innerhalb der Fehlergrenzen aus der Elementaranalyse bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen kann Tabelle 31 entnommen werden.

C	H	O	N	I	
23,99	2,36	5,44	2,38	75,83	berechnet [%]
23,97	2,41		2,89	74,23	gemessen [%]

Tabelle 31: Elementaranalyse der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid.

Die Pulveraufnahme der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid entspricht eindeutig dem aus den Strukturdaten berechneten Strichdiagramm. Abbildung 37 vergleicht das gemessene Beugungsdiagramm (oben) mit dem berechneten (unten). Wenn auch nicht alle Reflexe auf der Aufnahme mit zwei Stunden Belichtung gefunden werden können, so ist die Übereinstimmung eindeutig.

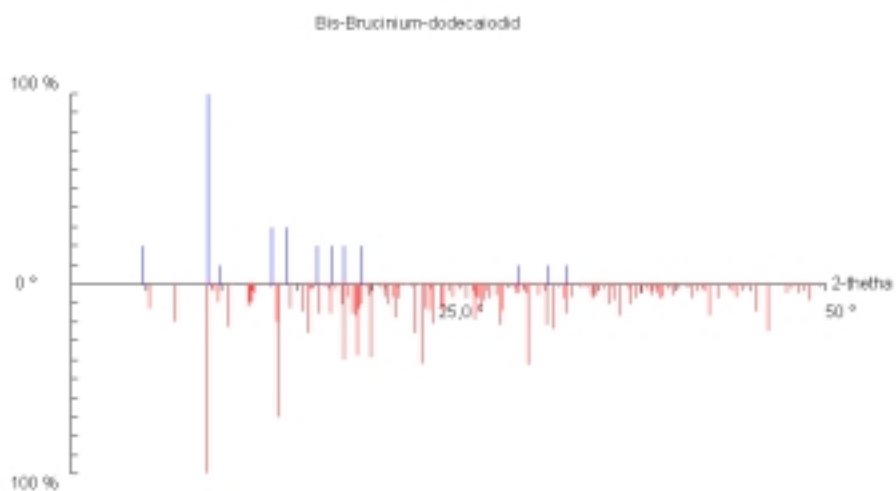


Abbildung 37: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiagramms von Bis-(Brucinium)-dodecaiodid.

4.5.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem CCD-Diffraktometer (κ -CCD, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, MoK α , $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)).

Der ausgewählte und anhand von Laue-Aufnahmen auf seine Qualität untersuchte Kristall wurde mit etwas hochviskosem Silikonöl zur Fixierung in eine Glaskapillare (0,5 mm Durchmesser) eingebracht. Zur Sammlung der Strukturdaten wurde ein ψ -Scan mit 363 Bildern (35,0 mm Detektorabstand, 50 s Belichtung) im Bereich von $0 < \psi < 360^\circ$ mit einer Schrittweite von 1° und drei ω -Scans (zusammen 169 Bilder) aufgenommen. Bei der Integration wurden Reflexüberlappungen nicht festgestellt. Die Datenreduktion schließt eine empirische Absorptionskorrektur ein (Vermessung des Kristalls unter dem Mikroskop, Absorptionskorrektur mit SORTAV⁵⁷ aus dem Programm MAXUS⁶³). Von der Verfeinerung mußte kein Reflex ausgeschlossen werden.

4.5.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die hier vorgestellte Struktur konnte mit direkten Methoden in der Raumgruppe $P2_1$ mit SHELXS-97⁵⁹ gelöst werden. Dabei wurden alle Iodlagen und etwa 15 Leichtatome, hauptsächlich Kohlenstoff, gefunden. Das so erhaltene Modell konnte mit Fouriemethoden mit dem Programm SHELXL-93⁶⁰ unter WINGX-96⁶² vervollständigt werden. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren wurden die Wasserstofflagen rechnerisch bestimmt.

Die endgültigen Strukturrechnungen wurden mit SHELXL-97 (32-Bit DOS-Version)⁶¹ durchgeführt, da die verwendete SHELXL-93 Version auf maximal 1000 Parameter beschränkt ist.

Da bei der mit 3385,87 pm sehr langen b-Achse bei gleichzeitig niedriger Symmetrie Zell- und / oder Symmetriefehler möglich erscheinen, wurden die Symmetrieeigenschaften mit PLATON-98⁶⁸ und die Zelldaten mit LEPAGE⁸³ intensiv überprüft.

Andere Zellaufstellungen und Raumgruppen können ausgeschlossen werden.

Tabelle 32 gibt die wichtigsten Messparameter wieder.

Verbindung	Bis-(brucinium)- dodecaiodid
Formel	(C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄) ₂ I ₁₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ (Nr. 3)
Zellparameter a [pm]	999,81(2)
b [pm]	3385,87(8)
c [pm]	1982,15(5)
β [°]	98,453(2)°
Zellvolumen V [nm ³]	6,6371(3)
Formeleinheiten	4
F(000)	4210
Dichte [g cm ⁻³]	2,306
Formelmasse [g mol ⁻¹]	2304,72
Kristallabmessungen [mm]	0,07 x 0,07 x 0,30
Messbereich θ _{min,max} [°]	1,04 / 28,72
h _{min} , h _{max}	-12 / 11
k _{min} , k _{max}	-45 / 45
l _{min} , l _{max}	-26 / 26
Reflexe gemessen	85293
unabhängig	30240
beobachtet	18080
σ-Schranke	>2σ(I)
R _{int}	0,0808
μ(MoKa) [mm ⁻¹]	5,644
T _{min} / T _{max}	0,5131 / 0,5687

Wichtung a, b	0,1042 / 8,887
Extinktionskoeffizient	0,00081(9)
Anzahl Parameter	1266
R ₁ (obs/alle)	0,0658 / 0,1106
wR ₂ (obs/alle)	0,1558 / 0,1852
S ₂ (obs/alle)	1,026 / 1,026
(Δ / s) _{max}	1,778
(Δr) _{min, max} [e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-1,357 / 1,526

Tabelle 32: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Bis-(brucinium)-dodecaiodid.

Die Übereinstimmungsparameter $R_1 = 0,0638$ und $wR_2 = 0,1852$ sind leider relativ schlecht. Da aber in der hier vorliegenden Struktur 242 Atome in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind und insgesamt 1266 Parameter verfeinert wurden, darf nicht mit so guten Übereinstimmungsparametern wie in kleinen, einfachen Strukturen gerechnet werden.

Die Tabellen der Atompositionen, deren anisotrope thermische Auslenkungsparametern, der berechneten Wasserstofflagen und die Abstände und Winkel werden der Übersichtlichkeit halber im Anhang wiedergegeben. Auf eine Darstellung der berechneten Torsionswinkel wird aus Platzgründen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Die hier vorgestellte Struktur enthält mehrere unabhängige Moleküle und Ionen. Die Brucinium-Kationen sind mit den Buchstaben A bis D durchnummeriert. Die dazugehörigen Atome tragen diesen Buchstaben am Ende der Atombezeichnung (z.B. C23B). Die Dodecaiodid-Anionen sind mit 1 bzw. 2 bezeichnet. Diese Nummer ist immer die zweite Stelle in der Atombezeichnung; d. h. Iodatom I212 ist das zwölfte Iodatome von Dodecaiodid-Anion 2.

4.5.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Alle Atome der Struktur von Bis-(Brucinium)-dodecaiodid liegen auf allgemeinen Lagen. Mit der Formeleinheit „(Brucin)₂I₁₂“ ergibt sich die eine Zellbesetzung von $Z = 4$. Damit enthält die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Dodecaiodid-Anionen und vier unabhängige Brucinium-Kationen. Abbildung 38 zeigt alle unabhängigen Ionen und deren Bezeichnung:

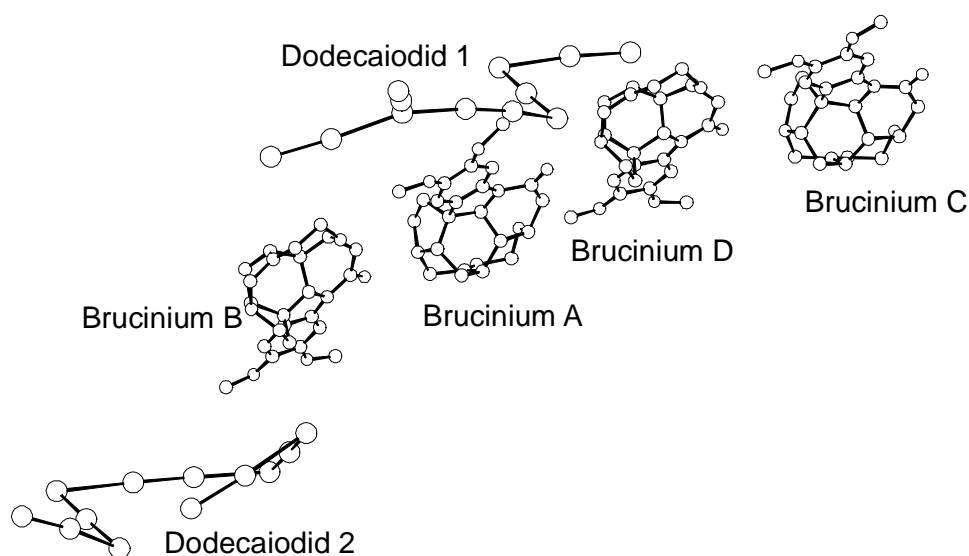


Abbildung 38: Unabhängige Ionen der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid.

Wie schon beim Brucinium-triiodid gezeigt wurde, bestehen Bindungen zwischen ladungstragenden Stickstoffatomen der Brucinium-Kationen und Iodatomen. Lässt man bei der Diskussion dieser Bindungen Iod-Stickstoff Abstände bis 400 pm zu, so finden sich nur zwei anstelle der erwarteten vier Iod-Stickstoffbindungen. Tabelle 33 gibt die gefundenen Bindungen wieder und vergleicht diese mit der Iod-Stickstoff-Bindung im Brucinium-triiodid.

Stickstoff	Iod	Abstand [pm]
N1A (Brucin) ₂ I ₁₂	I17	385,9(7)
N1B (Brucin) ₂ I ₁₂	I25	397,1(7)
N1 (Brucin)I ₃	I3	381,9(5)

Tabelle 33: Iod-Stickstoffbindungen in Brucinium-polyiodiden.

Die nächsten Iod-Stickstoffabstände der Atome N1C (463,5 pm) und N1D (475,5 pm) können nicht mehr als Bindung interpretiert werden.

Beide Dodecaiodide zerfallen in Umkehrung unseres Polyiodid-Baukastens in ein Heptaiodid und ein Pentaiodid. Dabei werden aber von den unabhängigen Dodecaiodid-Anionen unterschiedliche Wege beschritten. Das Dodecaiodid-Anion 1 bildet ein V-förmiges, nahezu ideales Pentaiodid, welches im Abstand von 350,8 pm über ein Fußatom mit einem Heptaiodid-Fußatom verbunden ist. Das Heptaiodid liegt in der typischen Dreibein-Form vor. Die Heptaiodid-Einheit ist über recht lange Abstände zwischen I112-I15 (361,3 pm) und I110-I11 (371,1 pm) mit einem Pentaiodid-Schenkel des nächsten Dodecaiodid-Anions verknüpft. Daraus resultieren I₁₀²⁻-Ringe, die über Iodmoleküle zu unendlichen Ketten verknüpft sind. Innerhalb der Kette sind die I₁₀²⁻-Ringe wechselseitig angeordnet.

Die Verknüpfung zu Ketten und wechselseitigen I₁₀²⁻-Ringen ist beim Dodecaiodid-Anion 2 prinzipiell ähnlich, jedoch sind die gebildeten Polyiodidfragmente unterschiedlich. Abbildung 39 zeigt einen Ausschnitt aus der Polyiodid-Teilstruktur. Die zu einem Dodecaiodid gehörenden Atome sind ausgefüllt gezeichnet und typische Iod-Molekülbindungen fett.

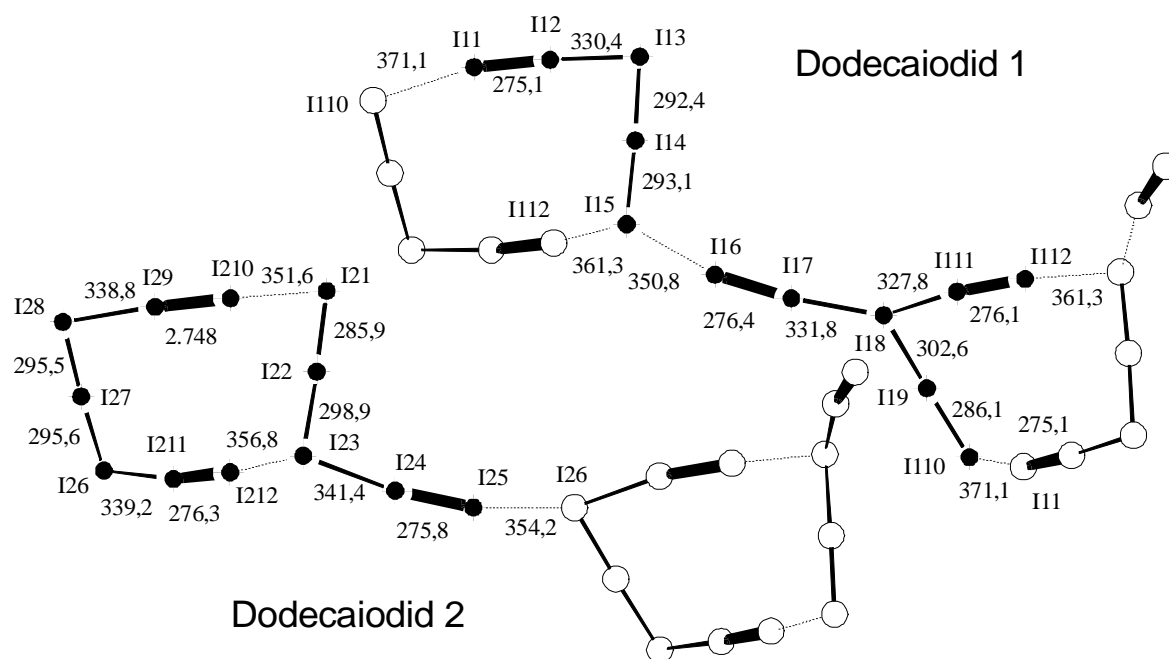


Abbildung 39: Darstellung der Polyiodid-Teilstruktur der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid.

Im zweiten Dodecaiodid ist ein etwas unsymmetrisches Pentaoidid über das Fußatom I21 mit einem Heptaoidid-Anion im Abstand von 351,6 pm verbunden. Dieses Heptaoidid-Anion ist in seiner Struktur sehr ungewöhnlich. Es entspricht einer stark verdrehten Z-Form. Der Torsionswinkel über die Atome I210-I28-I26-I212 beträgt $27,24^\circ$. Man kann daher eher von einer bisher unbekannt, leicht verdrehten U-Form des Heptaoidides sprechen.

Für die Aufteilung der Dodecaiodide in obige Fragmente spielen ausschließlich Abstandsbetrachtungen eine Rolle.

Abbildung 40 stellt die Elementarzelle der neuen Verbindung Bis-(brucinium)-dodecaiodid dar.

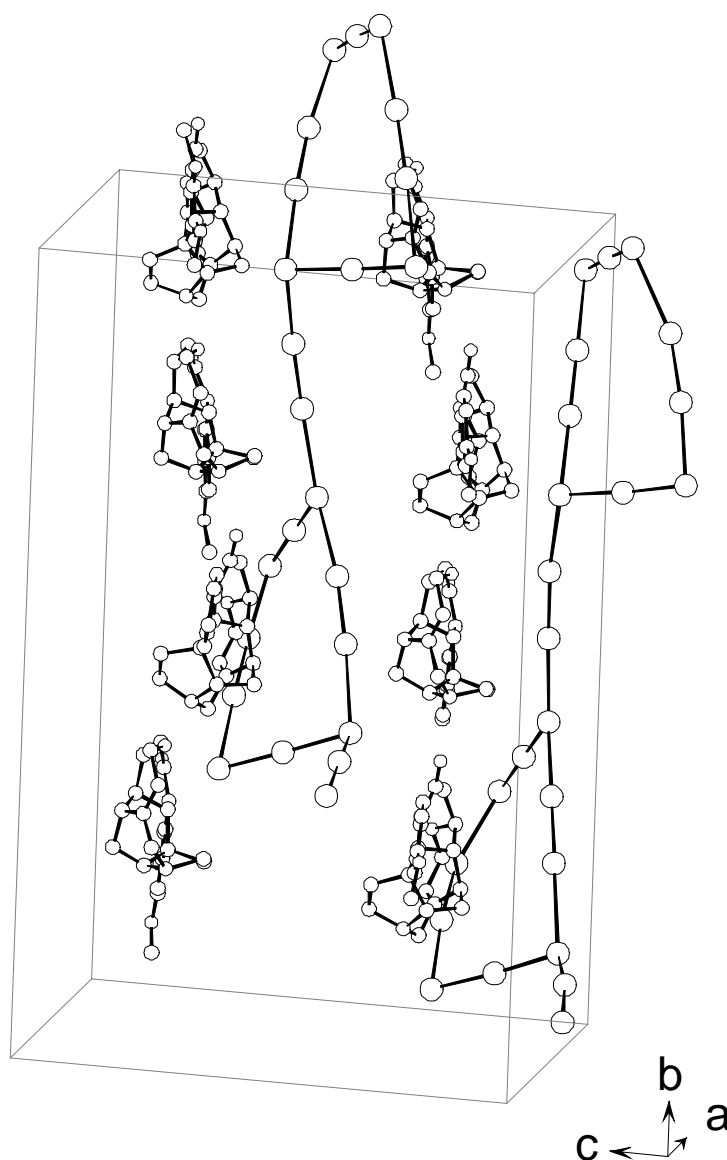


Abbildung 40: Elementarzelle der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid.

Wie Abbildung 40 zeigt, stellt die Struktur von Bis-(Brucinium)-dodecaiodid eine ausgeprägte Schichtstruktur dar. Reine Kationenschichten wechseln mit Anionenschichten ab. Die Schichtung verläuft dabei in der a,b-Ebene. Die Abbildungen 41 und 42 zeigen die Schichtung der neuen Struktur in Projektionen auf die a,c- und b,c-Ebene.



Abbildung 41: Projektion der Elementarzelle der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid auf die a,c-Ebene.

Deutlich sind auch die wechselseitig in der linken und rechten Hälfte der Elementarzelle angeordneten I₁₀²⁻-Ringe zu erkennen.

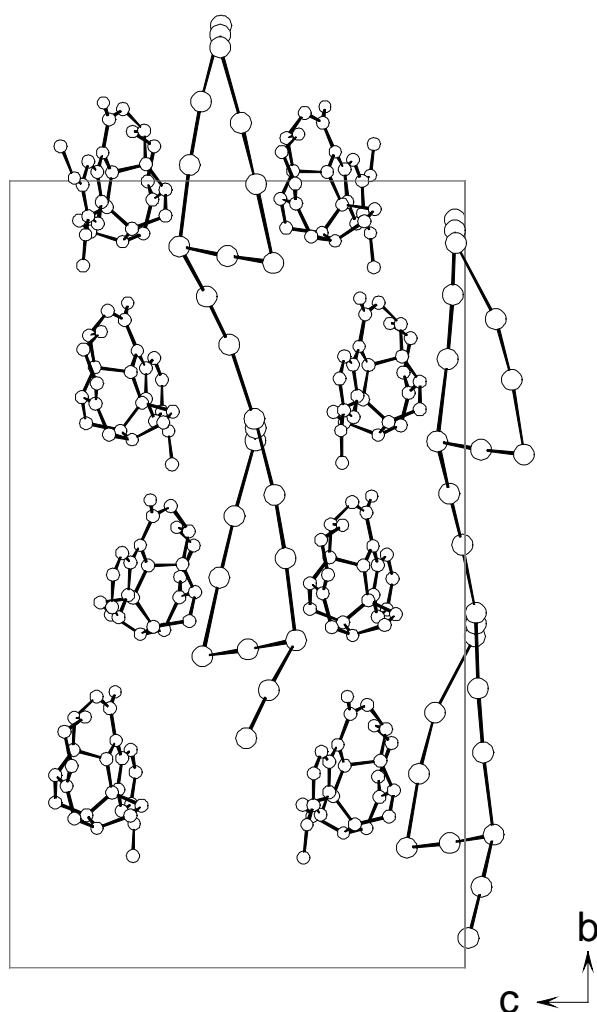


Abbildung 42: Projektion der Elementarzelle der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid auf die b,c -Ebene.

Auch diese Projektion zeigt die Schichtung und die Ausrichtung der Polyiodid-Teilstruktur deutlich. Die Verknüpfung der Dodecaiodide zu Ketten folgt dabei in b -Richtung, also entlang der längsten Kristallachse. Die hier polymeren I_{10}^{2-} -Ringe zeigen große Ähnlichkeiten zu den allerdings viel symmetrischeren I_{10}^{2-} -Ringen in der Verbindung [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid (siehe 4.1.). Die folgende Tabelle 34 vergleicht die Verdrillungswinkel der I_{10}^{2-} -Ringe von Dodecaiodid-Anion 1 und 2 mit dem des I_{10}^{2-} -Ring der Verbindung [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid.

Ring	Torsionswinkel θ [°]
Dodecaiodid-Anion 1	42,56
Dodecaiodid-Anion 2	39,65
[Bis-(12-Krone-4)-Cd] ₁₀	22,39

Tabelle 34: Verdrillung der bekannten I_{10}^{2-} Ringe.

Bei der Untersuchung der geringen Restelektronendichte wurden 6 Maxima gefunden, deren Lage in der Zelle und deren Abstände zueinander die Existenz zweier Moleküle Acetonitril (das im Ansatz verwendete Lösemittel) nahelegt. Diese Solvatmoleküle lassen sich mit den vorhandenen Strukturdaten weder verfeinern noch kann ihre mögliche Teilbesetzung berechnet werden. Alle Ergebnisse sind sehr widersprüchlich und die Auslenkungsparameter versuchsweise berechneter C- und N-Lagen unakzeptabel. Bei einer massenspektroskopischen Untersuchung der Kristalle wurden beim Aufheizen der Probe im Temperaturbereich von 50 °C bis 90 °C starke Peaks bei m/z 41, 40 und 39 gefunden, die den Ionen CH_3CN^+ , CH_2CN^+ und $CHCN^+$ entsprechen. Diese Peaks werden sehr schnell schwächer und sind beim Auftreten der ersten Brucinfragmente ab 110 °C nicht mehr festzustellen. Dieses Ergebnis legt das Vorhandensein zumindest geringer Acetonitrilmengen in der Kristallstruktur nahe. Tabelle 35 zeigt die Positionen des möglichen Acetonitrils in der Zelle der Verbindung Bis-(brucinium)-dodecaiodid.

Restelektronenpeak	x/a	y/b	z/c
Q3 (ev. C1a)	0,742	0,789	0,438
Q4 (ev. C2a)	0,657	0,818	0,405
Q16 (ev. N3a)	0,606	0,842	0,373
Q5 (ev. C1b)	0,257	0,044	0,079
Q6 (ev. C2b)	0,343	0,071	0,128
Q15 (ev. N3b)	0,386	0,088	0,153

Tabelle 35: Mögliche Acetonitril-Positionen in der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid.

Ob es mit röntgenographischen Untersuchungsmethoden möglich ist, die Positionen der vermutlich nur teilbesetzten Solvatmoleküle in der großen, niedrigsymmetrischen Elementarzelle zu bestimmen, müssen neue Messungen zeigen.

5. Nebenprodukte

Bei der Untersuchung von Polyiodiden und iodreichen Systemen fallen oft auch einfache Iodide und Iodometallate an. Kristallisieren diese Verbindungen in ausreichender Qualität, lohnt es sich, eine Strukturbestimmung anzustreben. Bei den Untersuchungen für diese Dissertation wurden ein Tetraiodaurat(III) und zwei Tetraiodothallate(III) gefunden, deren Strukturen hier vorgestellt werden.

5.1. Kryptofix[222]-tetraiodaurat-triiodid

5.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich schon lange mit Polyiodiden einfach positiv geladener Kationen, die mit Kronenethern oder Kryptanden komplexiert sind. Auf der Suche nach „neuen“ Kationen wurden Versuche mit Gold(I)iodid durchgeführt. Ziel dieser Versuche war die bis heute hypothetische Verbindung [Kryptofix[222]-gold(I)]-heptaiodid. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 0,1 g (0,309 mmol) Gold(I)iodid, 0,11 g Kryptofix[222] (0,309 mmol) und 0,24 g Iod (0,927 mmol als I₂) eingesetzt. Die Substanzen wurden mit etwa 40 ml Acetonitril überschichtet und über Nacht bei 40 °C gerührt. Nach 24 Stunden konnte kein Bodensatz des anfänglich unlöslichen Gold(I)iodids mehr festgestellt werden. Das Becherglas wurde wie beschrieben mit Parafilm verschlossen und perforiert. Zur besseren Kristallisation wurde der Ansatz in einen Kühlschrank bei -5° C gestellt. Aus der dunkelbraunen Lösung kristallisieren innerhalb von zwei Wochen schwarze, bipyramidale Kristalle mit deutlichem Metallglanz aus. Abbildung 51 zeigt eine Skizze des verwendeten Messkristalls.

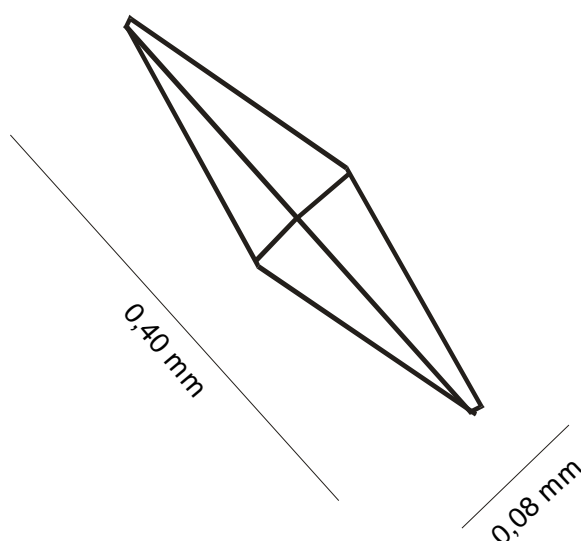


Abbildung 51: Skizze des Messkristalls der Verbindung Kryptofix[222]-tetraiodaurat-triiodid.

Die Verbindung schmilzt bei 385 K ohne sichtbare Anzeichen einer Zersetzung. Sie ist in den meisten organischen Lösemitteln gut und in wässrigen Lösungen sehr schlecht löslich. Über die Haltbarkeit kann noch keine Angabe gemacht werden.

5.1.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem CCD-Diffraktometer (κ -CCD, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, MoK α , $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)).

Da die Verbindung in mehreren Versuchen keine Kristalle überragender Qualität hervorgebracht hat, wurde die Messung mit einem eindeutig einkristallinen Individuum durchgeführt, das aber schon auf den unorientierten Laue-Aufnahmen einige kleine „Schönheitsfehler“, wie etwas unscharfe Reflexe, zeigte. Der ausgewählte Kristall wurde mit etwas hochviskosem Silikonöl zur Fixierung in eine Glaskapillare (0,3 mm Durchmesser) eingebracht. Zur Sammlung der Strukturdaten wurde ein ψ -scan mit 363 Bildern (35,0 mm Detektorabstand, 50 s Belichtung) im

Bereich von $0 < \gamma < 360^\circ$ in eine Schrittweite von 1° und vier ω -scans (zusammen 207 Bilder) aufgenommen. Bei der Integration wurden Reflexüberlappungen nicht festgestellt. Von der Verfeinerung mußten 205 Reflexe aufgrund stark negativer $|F^2|$ -Werte ausgeschlossen werden.

5.1.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur der neuen Verbindung Kryptofix[222]-tetraiodoaurat-triiodid konnte leider nicht vollständig gelöst werden. Die Zellmetrik wurde, wie in Tabelle 45 angegeben, bestimmt:

a-Achse [pm]	1506,6
b-Achse [pm]	2522,5
c-Achse [pm]	1772,0
Kristallsystem	orthorhombisch C-zentriert

Tabelle 45: Zellmetrik der Verbindung Kryptofix[222]-tetraiodoaurat-triiodid.

Die Auslöschungsbedingungen der Meßdaten sind auch nicht eindeutig. Als Raumgruppen kommen Cmmm, Cmm₂, Ccmm und Ccmb in Frage. In keiner dieser Raumgruppen konnte eine Strukturlösung durchgeführt werden. Auch der in solchen Fällen klassische Weg, eine Strukturlösung in P1 oder P-1 vorzunehmen, schlugen fehl. Ein Strukturmodell konnte aber in der reduzierten Zelle mit folgender Zellmetrik erhalten werden:

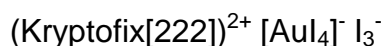
a-Achse [pm]	1162,8
b-Achse [pm]	2522,5
c-Achse [pm]	1163,2
β [°]	99,26
Kristallsystem	monoklin primitiv

Tabelle 46: Zellmetrik der reduzierten Zelle der Verbindung Kryptofix[222]-tetraiodoaurat-triiodid.

Die Raumgruppe konnte hier mit $P2_1/n$ bestimmt werden. Da dieses Strukturmodell hohe Korrelationen aufweisen muß und auch Symmetriefehler enthält, wird auf eine Wiedergabe von Atompositionen, Auslenkungsparametern und geometrischen Daten verzichtet. Sichere Angaben darüber kann nur eine Neubestimmung mit besseren Kristallen bringen.

5.1.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Struktur der Verbindung Kryptofix[222]-tetraiodoaurat-triiodid enthält ein planares Tetraiodoaurat, ein nahezu lineares Triiodid und ein Molekül Kryptofix[222]. Im Gegensatz zu klassischen Kryptant-Komplexen ist das Kryptant-Molekül hier leer. Beide Stickstoffatome des Kryptofix[222]-Moleküls sind protoniert, der Kryptant bildet in dieser Struktur das Kation gemäß folgender Strukturformel:



Die Struktur wird durch ebene Schichten des planaren Tetraiodoaurats gebildet. Jedes Tetraiodoaurat ist von 4 weiteren Tetraiodoauraten derart umgeben, daß die Au^{3+} -Ionen über stark geweitete Iodmoleküle zweidimensional vernetzt sind. Senkrecht dazu stehen über und unter dem Gold-Kation lineare Triiodid-Anionen, welche die Tetraiodoaurat-Schichten dreidimensional verketteten. In dem durch 4 Triiodide gebildeten Hohlraum befindet sich jeweils ein Kryptofix[222]-Kation.

Abbildung 52 zeigt einen Ausschnitt aus der ermittelten Struktur.

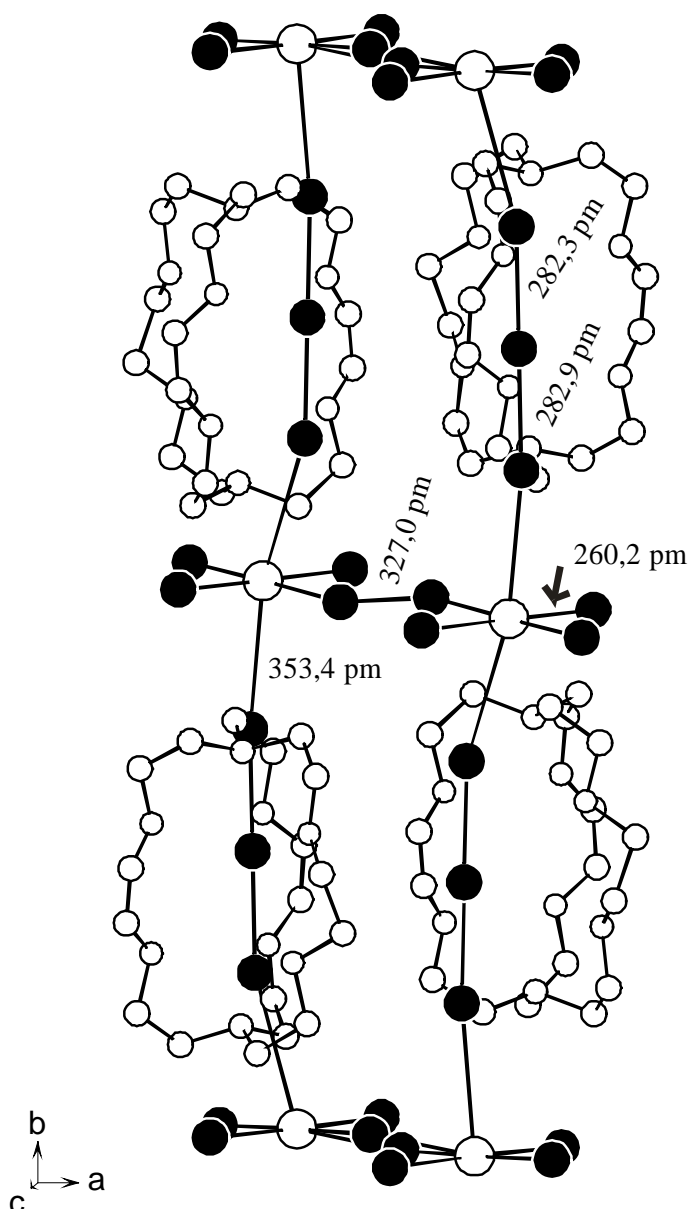


Abbildung 52: Darstellung der Struktur der Verbindung Kryptofix[222]-tetraiodoaurat-triiodid.

Dieses Strukturmodell entspricht in weiten Teilen der Struktur der bekannten Verbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{Au}_4][\text{Au}_2]\text{I}_2$ ⁸⁵. In dieser Struktur sind die Triiodid-Anionen durch senkrecht angeordnete weitere Tetraiodoaurat-Anionen ersetzt. Sie verbrücken die Tetraiodoaurat-Schichten in der dritten Dimension. In den Hohlräumen befinden sich zwei Ammonium-Kationen. Die Stickstoffatome des Kryptanden Kryptofix[222] besetzen in der Struktur des Kryptofix[222]-tetraiodoaurat-triiodids äquivalente Positionen wie die Ammonium-Kationen der Verbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{Au}_4][\text{Au}_2]\text{I}_2$. Die folgende Abbildung 53 zeigt zum Vergleich einen Strukturausschnitt von

$(\text{NH}_4)_2[\text{AuI}_4][\text{AuI}_2]\text{I}_2$. Als zusätzliches Strukturmerkmal enthält diese Verbindung noch weitere I_2 -Einheiten. Die Ammoniumionen sind ausgefüllt dargestellt.

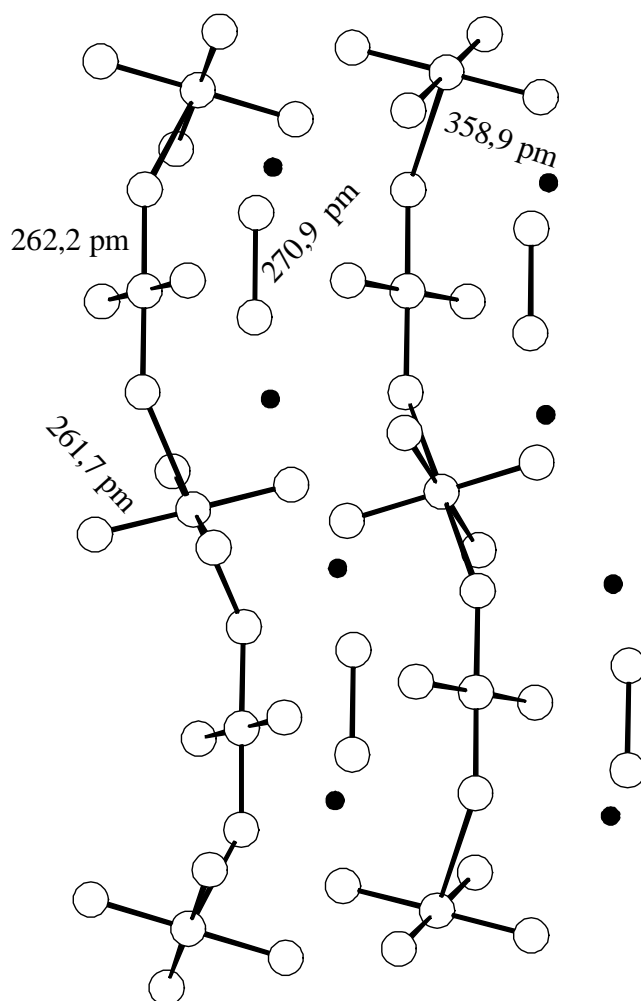


Abbildung 53: Darstellung eines Strukturausschnitts der Verbindung $[\text{AuI}_4][\text{AuI}_2]\text{I}_2(\text{NH}_4)_2$.

Die hier vorgestellte Verbindung Kryptofix[222]-tetraiododaurat-triiodid kann nach neuen Untersuchungen auch direkt aus Gold(III)iodid, Iod, Kryptofix[222] und Iodwasserstoffsäure im stöchiometrischen Verhältnis dargestellt werden. Leider gibt auch dieser Ansatz keine besseren Kristalle. Da diese Strukturfamilie aber sehr interessant ist, sind weitere Arbeiten im System Gold-Kryptofix-Iod nötig.

5.2. [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III)

5.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindung [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) wurde bei Versuchen zur Darstellung von komplexen Thallium-Polyiodiden als Nebenprodukt erhalten. Sie ist aber auch durch stöchiometrischen Einsatz von je einem Mol Kronenether 12-Krone-4, zwei Mol Thallium(I)iodid und einem Mol Iod (als I_2) darstellbar. Der Messkristall wurde durch Einsatz von 0,22 g (1,2076 mmol) 12-Krone-4, 0,20 g (0,6038 mmol) Thallium(I)iodid und 0,30 g (1,2076 mmol als I_2) Iod hergestellt. Die Komponenten wurden in 40 ml Acetonitril in der Wärme gelöst. Der Ansatz entspricht somit einem noch hypothetischen Sandwich-Komplex [Bis-(12-Krone-4)-thallium]-pentaiodid. Aus der Lösung kristallisieren nach wenigen Tagen tief rot-orange, polyedrische Kristalle. Schwarze oder schwarz-grüne Kristalle, die auf das gesuchte Pentaiodid hinweisen, wurden nicht gefunden. Abbildung 54 zeigt eine Skizze des Messkristalls.

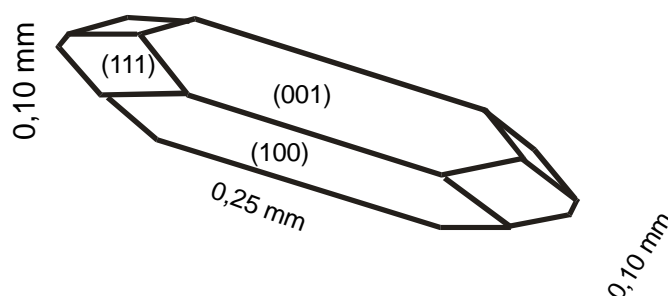


Abbildung 54: Skizze des Messkristalls der Verbindung [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III).

Die neue Verbindung [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) schmilzt ab 423 K. Zersetzung wurde nicht beobachtet. Die Substanz ist über längere Zeit licht- und luftstabil und in geschlossenen Gefäßen beliebig lange haltbar. Sie ist in Wasser schlecht und in den meisten organischen Lösemitteln gut löslich. Polare Lösemittel wie Acetonitril oder 2-Methoxyethanol werden aber bevorzugt.

Die Zusammensetzung stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Elementaranalyse überein und wird in Tabelle 45 wiedergegeben:

C	H	O	Tl	I	
8,79	1,48	5,86	37,41	46,46	berechnet [%]
10,18	1,80			47,54	gemessen [%]

Tabelle 45: Elementaranalyse der Verbindung [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III)

Die Pulveraufnahme der Verbindung [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) stimmt mit dem aus Strukturdaten berechneten Beugungsdiagramm überein. Die folgende Abbildung 55 stellt das gemessene Pulverdiagramm (oben) dem berechneten (unten) gegenüber:

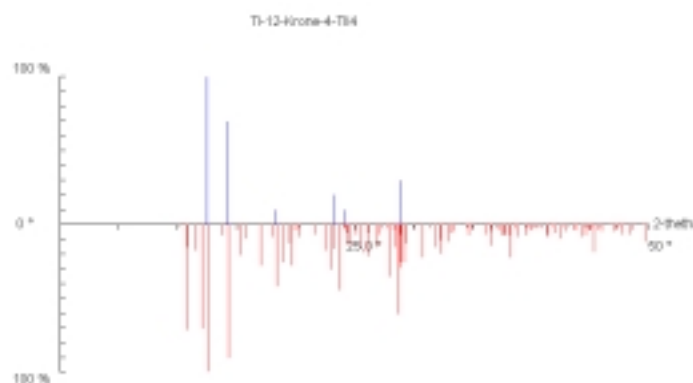


Abbildung 55: Vergleich des gemessenen und berechneten Beugungsdiagramms von [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III).

5.2.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Sammlung der Beugungsdaten erfolgte mit dem Flächenzählerdiffraktometer IPDS (Stoe & Cie., Darmstadt, Moka, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)).

Der anhand von unorientierten Laue-Aufnahmen auf eine hinreichende Qualität geprüfte Messkristall wurde mit etwas hochviskosem Silikonöl in einer Glaskapillare (0,5 mm Durchmesser) fixiert. Zur Sammlung der Strukturdaten wurden 125 Bilder mit einem φ -Inkrement von 2° aufgenommen. Damit wird ein φ -Winkel von 0° bis 250° abgedeckt. Der Detektorabstand betrug 75 mm und die Belichtungszeit 5,0 Minuten. Damit wird in 2θ ein Auflösungsvermögen von $3,1^\circ$ bis $50,2^\circ$ erreicht.

Bei der Integration wurden Reflexüberlappungen nicht festgestellt. Die Datenreduktion schließt eine numerische Absorptionskorrektur ein (Bestimmung der Flächen mit FACEIT (Stoe & Cie)⁸⁶, Vermessung des Kristalls unter dem Mikroskop, Optimierung der Kristallabmessungen mit X-SHAPE⁵⁵ und Korrektur mit X-RED⁵⁶ aus dem Stoe-Programmpaket). Von der Verfeinerung wurden 7 Reflexe mit sehr negativen $|F^2|$ -Werten ausgeschlossen.

5.2.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die Struktur der Verbindung [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) wurde mit direkten Methoden in der Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst. Die mit SHELXS-97⁶¹ erhaltenen Schweratomlagen konnten problemlos mit SHELXL-93⁶⁰ vervollständigt und verfeinert werden. Nach der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren wurden die Wasserstofflagen geometrisch berechnet. Da der Ligand 12-Krone-4 nur eine Art von Wasserstoffatomen besitzt, wurde ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter für diese Atome berechnet. Die Kristalldaten und die Messparameter sind in Tabelle 46 zusammengefasst:

Formel	[(C₈ H₁₆ O₄)TI] [TI₄]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zellparameter a [pm]	1041,6(1)
b [pm]	1630,7(3)
c [pm]	1240,2(1)
β [°]	93,69(1)°

Zellvolumen [nm ³]	2,1022(5)
Formeleinheiten	4
F(000)	1880
Dichte [g cm ⁻³]	3,452
Formelmass e [g mol ⁻¹]	1092,55
Kristallabmessungen [mm]	0,12 x 0,15 x 0,20
Meßbereich $\theta_{\min, \max}$ [°]	2,07 / 25,15
h_{\min}, h_{\max}	-12 / 12
k_{\min}, k_{\max}	-19 / 19
l_{\min}, l_{\max}	-14 / 13
Reflexe gemessen	18393
unabhängig	3507
beobachtet	2390
σ -Schranke	>2 σ (I)
R_{int}	0,1171
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$ [mm ⁻¹]	21,188
T_{\min} / T_{\max}	0,0559 / 0,2071
Wichtung a, b	0,0617 / 0
Extinktionskoeffizient	0,0028(2)
Anzahl Parameter	165
R_1 (obs/alle)	0,0455 / 0,0698
wR_2 (obs/alle)	0,1105 / 0,1200
S_2 (obs/alle)	1,060 / 0,940
($ \Delta / s$)max	0,000
(Δ_r)min, max [e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-1,404 / 1,649

Tabelle 46: [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Daten zur Kristallstrukturbestimmung.

Die gemessenen Atomlagen und deren anisotrope thermische Faktoren werden in den Tabellen 47 und 48 wiedergegeben.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Tl1	-0,38811(5)	0,32226(4)	1,21084(5)	0,0584(2)
I1	-0,56094(10)	0,29175(9)	1,03745(10)	0,0809(4)
I2	-0,32654(9)	0,48637(8)	1,22063(10)	0,0750(4)
I3	-0,50467(12)	0,27876(10)	1,39755(10)	0,0875(4)
I4	-0,17774(9)	0,22257(8)	1,19113(11)	0,0815(4)
Tl2	-0,00612(5)	0,41752(5)	0,73039(7)	0,0793(3)
O1	-0,2626(10)	0,3857(10)	0,7218(11)	0,096(5)
C2	-0,3169(19)	0,3947(16)	0,8246(19)	0,104(7)
C3	-0,2769(25)	0,4502(26)	0,8907(24)	0,187(19)
O4	-0,1494(11)	0,4733(11)	0,8968(10)	0,091(4)
C5	-0,1329(25)	0,5608(21)	0,9167(19)	0,121(9)
C6	-0,1133(35)	0,6097(18)	0,8306(31)	0,189(19)
O7	-0,0470(11)	0,5797(9)	0,7485(11)	0,084(4)
C8	-0,0842(43)	0,6166(22)	0,6522(41)	0,223(23)
C9	-0,1558(34)	0,5806(21)	0,5735(21)	0,138(12)
O10	-0,1555(14)	0,4915(13)	0,5699(11)	0,107(5)
C11	-0,2757(24)	0,4479(27)	0,5506(25)	0,174(16)
C12	-0,3368(19)	0,4249(22)	0,6343(20)	0,141(13)

Tabelle 47: [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m^2] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)$ berechnet worden.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Tl1	0,0618(3)	0,0499(4)	0,0642(4)	-0,0058(3)	0,0099(2)	0,0014(3)
I1	0,0781(6)	0,0859(10)	0,0770(8)	-0,0117(6)	-0,0077(5)	0,0017(6)
I2	0,0715(6)	0,0512(7)	0,1028(9)	-0,0094(6)	0,0087(5)	-0,0051(5)
I3	0,1035(8)	0,0943(11)	0,0673(8)	-0,0099(6)	0,0269(6)	-0,0190(7)
I4	0,0653(5)	0,0641(9)	0,1152(10)	-0,0096(7)	0,0071(5)	0,0118(5)
Tl2	0,0547(3)	0,0671(5)	0,1169(6)	0,0037(4)	0,0120(3)	0,0079(3)
O1	0,071(6)	0,129(14)	0,089(10)	-0,020(8)	0,013(6)	-0,013(7)

C2	0,103(13)	0,104(21)	0,109(17)	-0,022(14)	0,039(12)	-0,036(13)
C3	0,139(19)	0,294(49)	0,136(24)	-0,103(29)	0,067(17)	-0,134(26)
O4	0,084(7)	0,115(14)	0,075(9)	0,000(8)	0,000(6)	-0,004(8)
C5	0,130(18)	0,150(30)	0,082(17)	-0,006(17)	0,000(12)	0,059(19)
C6	0,272(37)	0,088(21)	0,226(37)	-0,063(23)	0,173(33)	-0,092(24)
O7	0,084(6)	0,069(10)	0,099(10)	0,011(7)	0,016(6)	-0,002(7)
C8	0,314(50)	0,080(24)	0,255(52)	0,043(28)	-0,130(41)	-0,069(31)
C9	0,221(30)	0,121(28)	0,077(18)	0,034(16)	0,033(18)	0,076(25)
O10	0,112(9)	0,129(16)	0,080(10)	0,001(9)	0,009(7)	0,009(10)
C11	0,118(18)	0,290(53)	0,112(25)	0,019(25)	-0,024(16)	-0,065(24)
C12	0,074(11)	0,273(43)	0,072(17)	-0,010(18)	-0,018(11)	-0,015(17)

Tabelle 48: [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [10^{-20} m^2].

Die berechneten Wasserstofflagen werden in Tabelle 49 gezeigt.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
H2A	-0,4087(19)	0,4031(16)	0,8105(19)	0,225(41)
H2B	-0,3064(19)	0,3426(16)	0,8618(19)	0,225(41)
H3A	-0,2972(25)	0,4325(26)	0,9623(24)	0,225(41)
H3B	-0,3275(25)	0,4990(26)	0,8741(24)	0,225(41)
H5A	-0,2088(25)	0,5806(21)	0,9499(19)	0,225(41)
H5B	-0,0605(25)	0,5678(21)	0,9690(19)	0,225(41)
H6A	-0,1970(35)	0,6271(18)	0,8001(31)	0,225(41)
H6B	-0,0689(35)	0,6585(18)	0,8578(31)	0,225(41)
H8A	-0,1295(43)	0,6663(22)	0,6702(41)	0,225(41)
H8B	-0,0058(43)	0,6340(22)	0,6207(41)	0,225(41)
H9A	-0,1277(34)	0,6005(21)	0,5052(21)	0,225(41)
H9B	-0,2440(34)	0,5986(21)	0,5786(21)	0,225(41)
H11A	-0,3333(24)	0,4824(27)	0,5059(25)	0,225(41)
H11B	-0,2588(24)	0,3993(27)	0,5088(25)	0,225(41)

H12A	-0,4049(19)	0,3876(22)	0,6093(20)	0,225(41)
H12B	-0,3776(19)	0,4730(22)	0,6631(20)	0,225(41)

Tabelle 49: [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Wasserstoff-Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter.

Die geometrischen Daten der Verbindung [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) wurden mit SHELXL-93⁵⁸ berechnet und die Tabellen mit CIFEDIT⁷⁰ erstellt. Die folgenden Daten geben wichtige Bindungslängen, Bindungswinkel und die Torsionswinkel über den Liganden wieder.

Atom 1	Atom 2	Abstand [pm]
Tl1	I4	275,19(12)
Tl1	I2	275,28(15)
Tl1	I1	275,94(13)
Tl1	I3	277,51(12)
I2	Tl2	381,59(13)
I3	Tl2	381,3(2)
Tl2	O7	269,1(14)
Tl2	O1	271,7(11)
Tl2	O10	273,(2)
Tl2	O4	277,7(13)
Tl2	I3	381,3(2)
Tl2	I2	381,59(13)
O1	C2	143(2)
O1	C12	144(3)
C2	C3	127(3)
C3	O4	138(2)
O4	C5	146(3)
C5	C6	136(4)
C6	O7	136(3)
O7	C8	137(4)
C8	C9	133(4)

C9	O10	145(3)
O10	C11	145(3)
C11	C12	131(3)

Tabelle 50: [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Bindungsabstände (Standardabweichung) [pm].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	θ [°]
I4	Tl1	I2	113,18(4)
I4	Tl1	I1	107,91(4)
I2	Tl1	I1	110,37(5)
I4	Tl1	I3	108,47(5)
I2	Tl1	I3	108,96(5)
I1	Tl1	I3	107,80(4)
Tl1	I2	Tl2	127,80(4)
Tl1	I3	Tl2	75,38(3)
O7	Tl2	O1	91,7(4)
O7	Tl2	O10	62,6(5)
O1	Tl2	O10	62,8(5)
O7	Tl2	O4	61,4(4)
O1	Tl2	O4	61,1(4)
O10	Tl2	O4	95,1(4)
O7	Tl2	I3	140,8(3)
O1	Tl2	I3	80,2(4)
O10	Tl2	I3	138,6(4)
O4	Tl2	I3	81,6(3)
O7	Tl2	I2	74,3(2)
O1	Tl2	I2	164,8(3)
O10	Tl2	I2	113,8(4)
O4	Tl2	I2	105,9(3)
I3	Tl2	I2	106,65(3)
C2	O1	C12	113(2)

C2	O1	Tl2	112(1)
C12	O1	Tl2	115(1)
C3	C2	O1	121(2)
C2	C3	O4	120(3)
C3	O4	C5	112(2)
C3	O4	Tl2	116(2)
C5	O4	Tl2	113(1)
C6	C5	O4	118(2)
O7	C6	C5	119(3)
C6	O7	C8	112(3)
C6	O7	Tl2	120(2)
C8	O7	Tl2	113(2)
C9	C8	O7	124(3)
C8	C9	O10	118(3)
C11	O10	C9	120(3)
C11	O10	Tl2	111(2)
C9	O10	Tl2	115(2)
C12	C11	O10	118(3)
C11	C12	O1	117(2)

Tabelle 51: [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	θ [°]
C12	O1	C2	C3	-97(4)
O1	C2	C3	O4	-34(6)
C2	C3	O4	C5	144(4)
C3	O4	C5	C6	-100(3)
O4	C5	C6	O7	-33(5)
C5	C6	O7	C8	152(4)
C6	O7	C8	C9	-106(5)
O7	C8	C9	O10	-24(7)

C8	C9	O10	C11	136(4)
C9	O10	C11	C12	-92(4)
O10	C11	C12	O1	-47(5)
C2	O1	C12	C11	154(3)
C9	O10	C11	C12	-92(4)
O10	C11	C12	O1	-47(5)
C2	O1	C12	C11	154(3)

Tabelle 52: [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Torsionswinkel (Standardabweichung) [°] des Liganden.

5.2.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die hier beschriebene neue Verbindung 12-Krone-4-thallium(I)-tetraiodothallat(III) enthält ein Tetraiodothallat(III)-Anion auf allgemeiner Lage und ein durch den Liganden 12-Krone-4 komplexiertes Thallium(I)-Kation ebenfalls auf allgemeiner Lage. Das Thallium(I)-Kation wird einseitig von den vier Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert. Die vier Sauerstoffatome liegen 1,05 pm unterhalb (O1), 1,10 pm oberhalb (O4), 0,93 pm unterhalb (O7) und 1,64 pm oberhalb (O10) einer ausgeleichenden Ebene. Der Abstand des Thalliumions zu dieser Ausgleichsebene der vier Kronenethersauerstoffatome beträgt dabei 187,2 pm. Zusätzlich geht das Thallium(I)-Ion auf der „Rückseite“ eine allerdings lange Bindung von 381,6 pm zu dem Iodatome I2 des Tetraiodothallat(III)-Anions ein. Damit ergibt sich für das Thallium(I)-Kation eine fünffache Koordinationssphäre in der Art einer tetragonalen Pyramide. Abbildung 56 zeigt die beteiligten Ionen und ihre Schwingungsellipsoide. Dargestellt werden Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

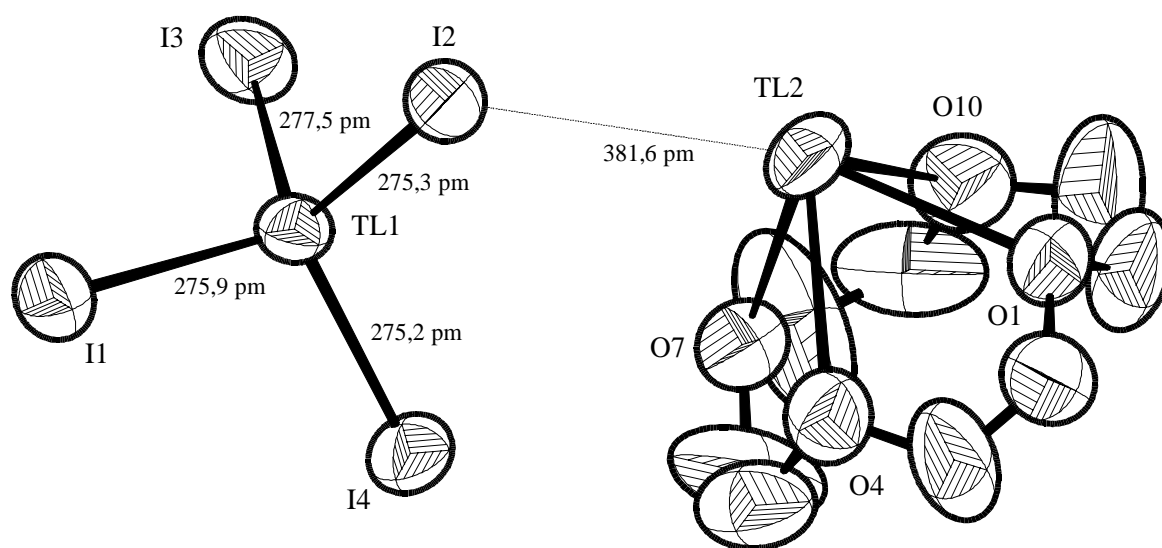


Abbildung 56: Darstellung der Ionen der Verbindung 12-Krone-4-thallium(I)-tetraiodothallat(III).

Die Abbildung 56 zeigt deutlich eine Fehlordnung der Kohlenstoffatome des Liganden 12-Krone-4. Solche Fehlordnungen sind immer zu erwarten, wenn die Komplexbildungskonstante des Kronenether-Metall-Komplexes nicht allzu groß ist. Der konformativ bewegliche Ligand kann aufgrund der Größe des Thallium-Kations noch Bewegungen um das Zentralmetallion Thallium(I) bei Raumtemperatur ausführen. Mit SHELXL-93 wurden folgende Splitlagen berechnet:

Atom	x'/a	y'/b	z'/c	x''/a	y''/b	z''/c
C3	-0,2904	0,4643	0,8823	-0,2634	0,4360	0,8990
C6	-0,0910	0,6043	0,8447	-0,1356	0,6151	0,8165
C8	-0,0653	0,6130	0,6376	-0,1032	0,6203	0,6669
C9	-0,1383	0,5867	0,5761	-0,1733	0,5744	0,5708
C11	-0,2824	0,4603	0,5534	-0,2691	0,4354	0,5478
C12	-0,3383	0,4378	0,6337	-0,3353	0,4121	0,6350

Tabelle 53: Splitlagen der in der Verbindung [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III).

Abbildung 57 stellt die Anordnung der Ionen in der Elementarzelle dar. Auch diese Struktur ist schichtweise aufgebaut, wobei die abwechselnden 12-Krone-4-thallium(I)- und die $[\text{TlI}_4]^-$ -Schichten parallel der Richtung $[101]$ angeordnet sind.

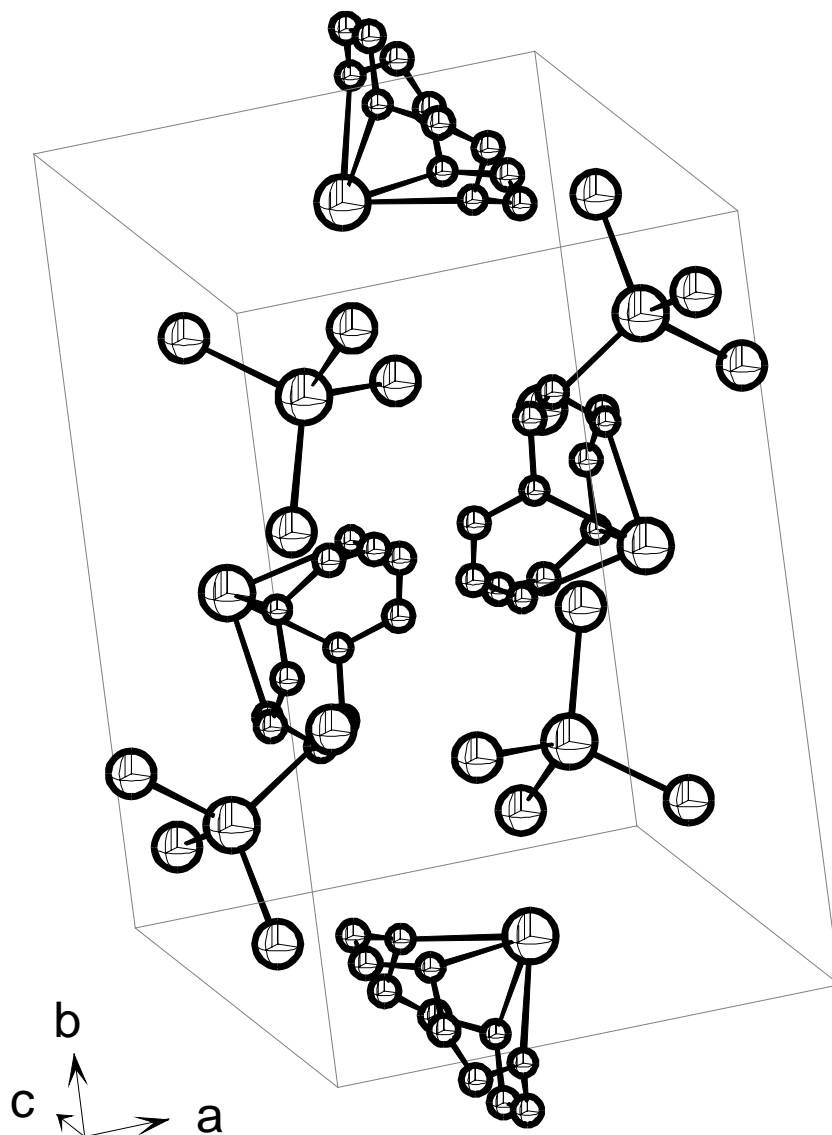


Abbildung 57: Elementarzelle der Verbindung 12-Krone-4-thallium(I)-tetraiodothallat(III).

Die folgende Abbildung 58 zeigt die Schichten als Projektion auf die b,c-Ebene.

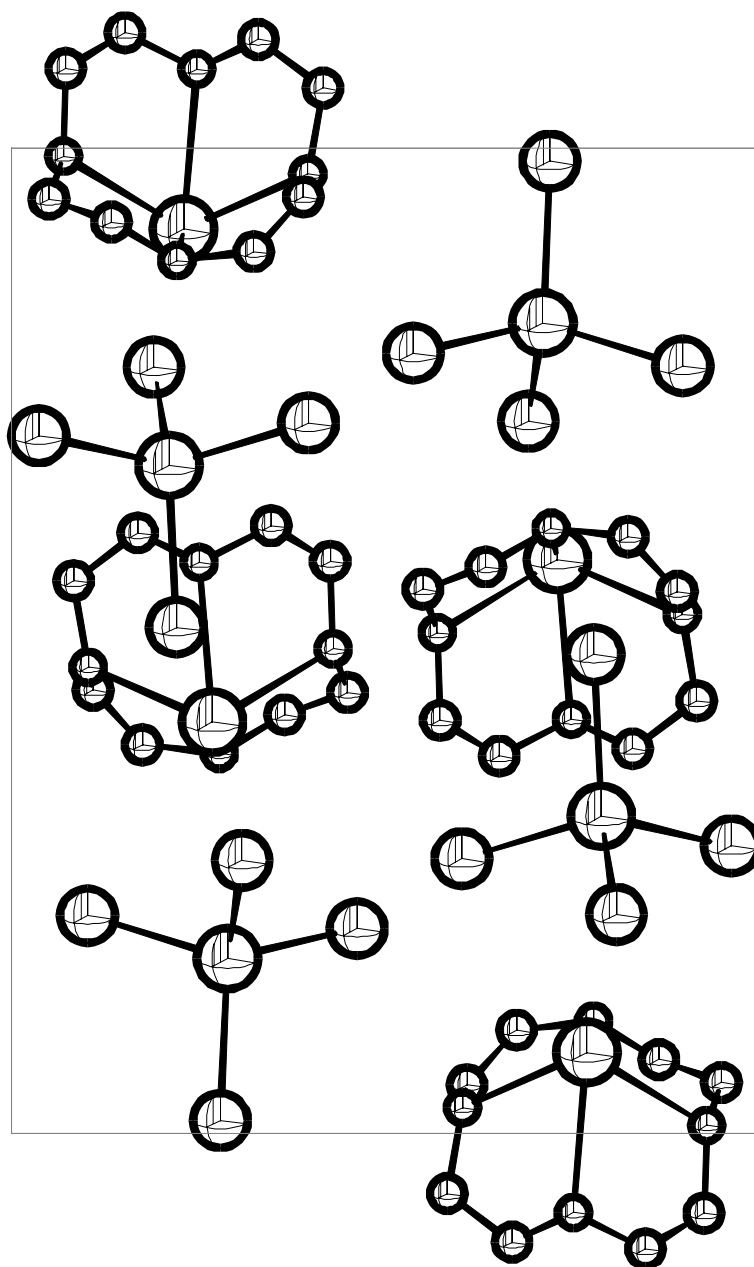


Abbildung 58: Projektion der Zelle von 12-Krone-4-thallium(I)-tetraiodothallat(III) auf die b,c -Ebene.

Eine weitere Zellprojektion auf die a,c -Ebene verdeutlicht den Verlauf der Schichtung in Abbildung 59.

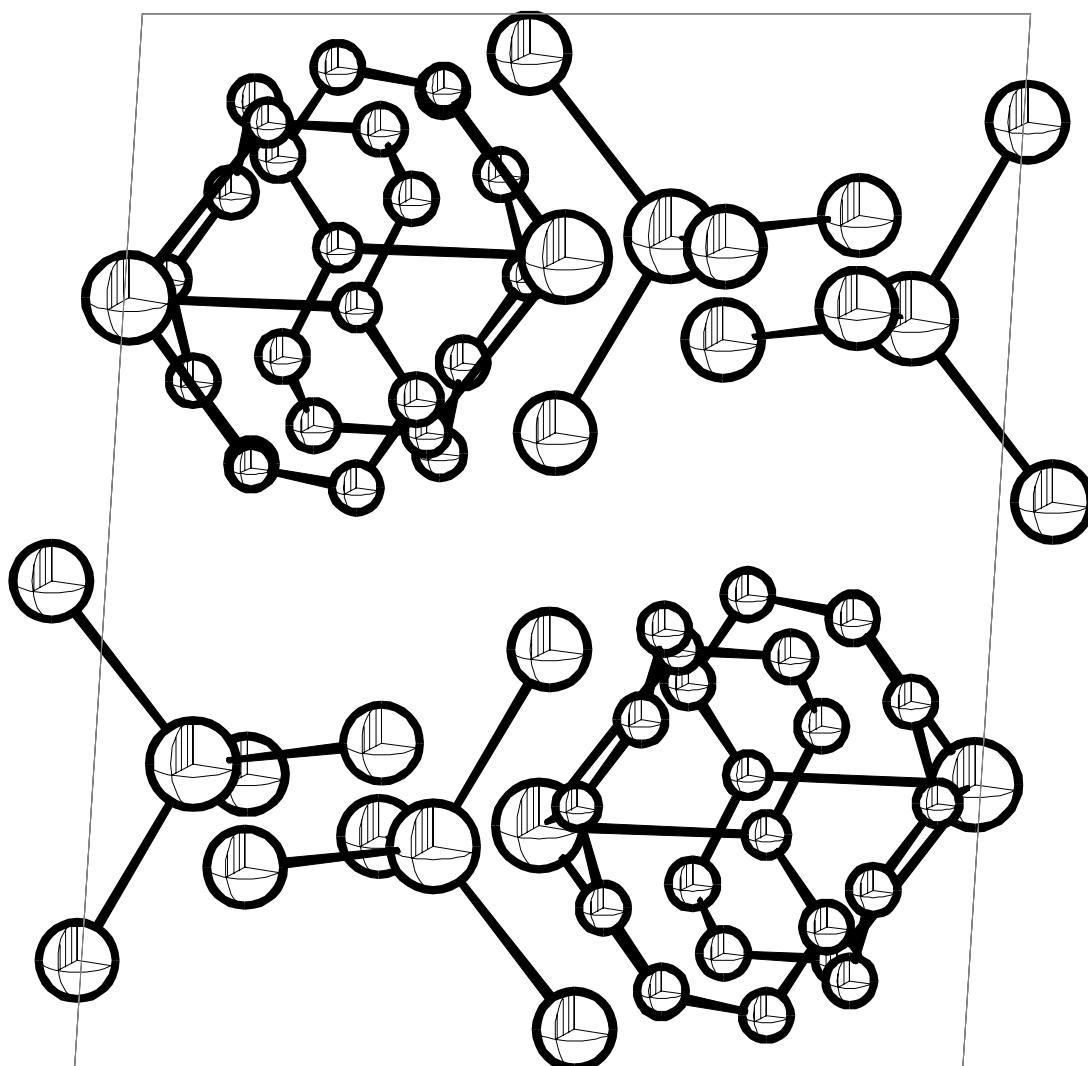


Abbildung 59: Projektion der Zelle von 12-Krone-4-thallium(I)-tetraiodothallat(III) auf die a,c-Ebene.

Die durchgeführten Versuche mit dem Liganden 12-Krone-4 und dem Kation Thallium(I) führten in keinem Fall zu Polyiodiden komplexer Thallium-Kationen. Für die Ausbildung von Komplexen mit größeren Bildungskonstanten ist der Hohlraum des Kronenethers 12-Krone-4 für das große Thallium-Kation zu klein.

5.3. [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III)

5.3.1. Darstellung und Eigenschaften

Die bekannten Kronenether 12-Krone-4, 18-Krone-6 und Benzo-18-Krone-6 und andere werden in der Regel zur Komplexierung einfach geladener Kationen verwendet. Meistens handelt es sich dabei um Alkalimetallionen. Viele dieser Komplexe sind in der Lage, Polyiodide zu bilden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, auch von dem einfach positiven Ion Tl^+ Polyiodide mit Kronenetherkomplexen herzustellen.

Die Verbindung Benzo-18-Krone-6-thallium(I)-tetraiodothallat(III) wurde bei Versuchen zur Darstellung von komplexen Thallium(I)-Polyiodiden erhalten. Sie kann durch stöchiometrischen Einsatz von je einem Mol Kronenether Benzo-18-Krone-6, einem Mol Thallium(I)iodid und einem Mol Iod (als I_2) dargestellt werden. Der Messkristall wurde durch Einsatz von 0,22 g (1,2076 mmol) Benzo-18-Krone-6, 0,20 g (0,6038 mmol) Thallium(I)iodid und 0,15 g (0,6038 mmol als I_2) Iod hergestellt. Die Komponenten wurden in 40 ml Acetonitril / 2-Propanol (1:1) in der Wärme gelöst. Aus der Lösung kristallisieren nach wenigen Tagen tief rot-orange, polyedrische Kristalle. Abbildung 60 zeigt eine Skizze des verwendeten Messkristalls.

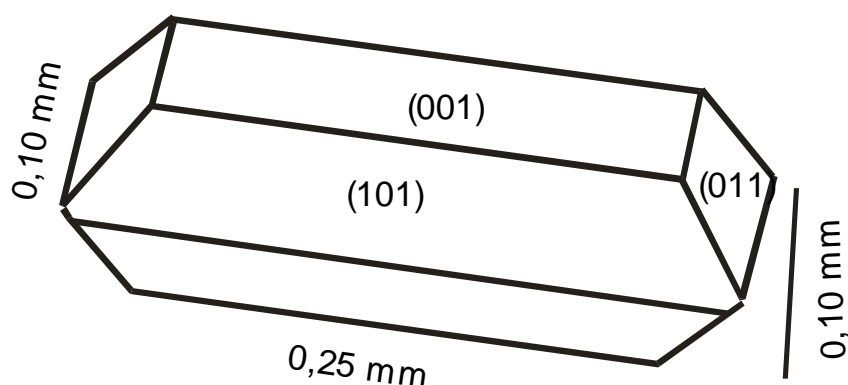


Abbildung 60: Skizze des Messkristalls der Verbindung Benzo-18-Krone-6-thallium(I)-tetraiodothallat(III).

Nach der aus den Versuchen gewonnenen Erfahrung sind alle Tetraiodothallat(III)-Verbindungen tief rot-orange gefärbt und können somit unter dem Mikroskop „auf

den ersten Blick“ mit Triiodiden, die immer rot sind, verwechselt werden. Dies gilt, solange keine Kationen mit einer deutlich abweichenden Eigenfarbe vorhanden sind.

Die neue Verbindung [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) schmilzt ab 386 K. Zersetzung wurde nicht beobachtet. Die Substanz ist über längere Zeit licht- und luftstabil und in geschlossenen Gefäßen beliebig lange haltbar. Sie ist in Wasser schlecht löslich und in dem meisten organischen Lösemitteln gut löslich. Polare Lösemittel wie Acetonitril oder 2-Methoxyethanol werden aber bevorzugt.

Die Zusammensetzung stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Elementaranalyse überein. Tabelle 54 gibt diese Ergebnisse wieder:

C	H	O	Tl	I	
8,79	1,48	5,86	37,41	46,46	berechnet [%]
10,18	1,80			47,54	gemessen [%]

Tabell 54: Elementaranalyse der Verbindung [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III).

Die Pulveraufnahme der Verbindung [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) stimmt mit dem aus Strukturdaten berechneten Beugungsdiagramm überein. Die folgende Abbildung 61 stellt das gemessene Pulverdiagramm (oben) dem berechneten (unten) gegenüber:

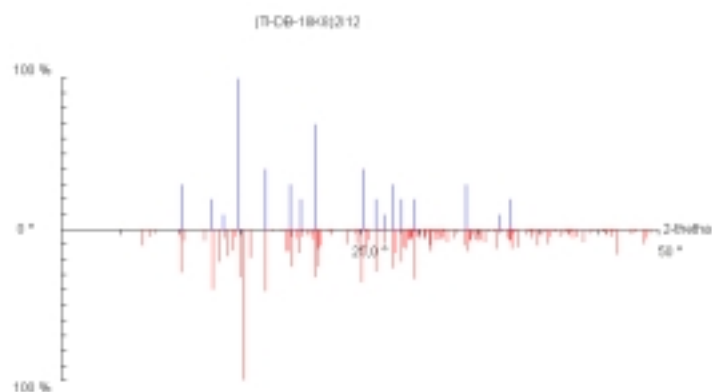


Abbildung 61: Vergleich des gemessenen und des berechneten Beugungsdiagramms von [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III).

5.3.2. Sammlung der Beugungsdaten

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem CCD-Diffraktometer (κ -CCD, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, MoK α , $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)).

Der ausgewählte und anhand von Laue-Aufnahmen auf seine hinreichende Qualität getestete Kristall wurde mit etwas hochviskosem Silikonöl („Schliff fett“) zur Fixierung in eine Glaskapillare (0,5 mm Durchmesser) eingebracht. Zur Sammlung der Strukturdaten wurde nur ein ψ -Scan mit 129 Bildern (35,0 mm Detektorabstand, 50 s Belichtung) im Bereich von $0 < \psi < 360^\circ$ in eine Schrittweite von 2° aufgenommen. Bei der Integration wurden Reflexüberlappungen nicht festgestellt. Die Datenreduktion schließt eine empirische Absorptionskorrektur ein (Vermessung des Kristalls unter dem Mikroskop, Absorptionskorrektur mit SORTAV⁵⁷ aus dem Programm MAXUS⁶³). Von der Verfeinerung mußte kein Reflex ausgeschlossen werden.

5.3.3. Strukturlösung und Verfeinerung

Die hier vorgestellte Struktur konnte mit direkten Methoden in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Dabei wurden alle Iodatome, die Thalliumatome, Sauerstoffatome und Kohlenstoffatome gefunden. Das so erhaltene Modell ließ sich problemlos in der angegebenen Raumgruppe mit SHELXL-93⁶⁰ verfeinern. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren wurden die Wasserstofflagen geometrisch berechnet. Dabei werden die Bindungswinkel der betrachteten Atome zur Bestimmung idealer Bindungen herangezogen. Da der Kronenether Benzo-18-Krone-6 zwei chemisch unterschiedliche Arten von Wasserstoffatomen besitzt, wurden auch zwei unabhängige Auslenkungsparameter berechnet.

Die folgende Tabelle 55 gibt die wichtigsten Messparameter der Verbindung Benzo-18-Krone-6-thallium(I)-tetraiodothallat(III) wieder:

Formel	[(C₁₆ H₂₄ O₆) TI] [TI₄]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zellparameter a [pm]	884,7(1)
b [pm]	1481,5(1)
c [pm]	2136,5(1)
β [°]	95,001(1)°
Zellvolumen [nm ³]	2,7896(4)
Formeleinheiten	4
F(000)	2168
Dichte [g cm ⁻³]	2,926
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1228,69
Kristallabmessungen [mm]	0,12 x 0,15 x 0,20
Meßbereich θ _{min,max} [°]	2,91 / 27,10
h _{min} , h _{max}	0 / 11
k _{min} , k _{max}	-18 / 18
l _{min} , l _{max}	-27 / 27
Reflexe gemessen	37144
unabhängig	6139
beobachtet	4805
σ-Schranke	>2σ(I)
R _{int}	0,0892
μ _(MoKa) [mm ⁻¹]	15,990
T _{min} / T _{max}	0,194 / 0,252
Wichtung a, b	0,0493 / 11,7594
Extinktionskoeffizient	0,00144(9)
Anzahl Parameter	256
R ₁ (obs/alle)	0,0508 / 0,0759
wR ₂ (obs/alle)	0,1069 / 0,1158
S ₂ (obs/alle)	1,134 / 1,081
(Δ / s) _{max}	-0,001

$(\Delta_r)_{\min, \max} [e \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}]$	-1,729 / 1,429
--	----------------

Tabelle 56: Benzo-18-Krone-6-thallium(I)-tetraiodothallat(III).

Daten zur Kristallstrukturbestimmung.

Die nächsten Tabellen geben die Atomlagen, deren anisotrope thermische Faktoren und die berechneten Wasserstofflagen wieder:

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	0,11603(5)	0,43492(3)	0,82972(2)	0,0575(2)
I1	0,18687(9)	0,33860(6)	0,93877(4)	0,0716(2)
I2	-0,03126(9)	0,32050(6)	0,74213(4)	0,0713(2)
I3	0,3715(1)	0,49376(6)	0,77579(4)	0,0797(3)
I4	-0,05659(12)	0,57980(6)	0,86098(5)	0,0884(3)
Tl2	0,51788(4)	0,16258(3)	0,96230(2)	0,0524(2)
C1	0,224(1)	0,0172(7)	1,0359(5)	0,055(2)
O2	0,2832(8)	0,1018(5)	1,0451(3)	0,062(2)
C3	0,295(2)	0,1375(9)	1,1069(6)	0,077(3)
C4	0,370(2)	0,228(1)	1,1062(7)	0,101(5)
O5	0,520(2)	0,2193(7)	1,0912(4)	0,101(3)
C6	0,617(3)	0,295(1)	1,1028(7)	0,115(6)
C7	0,608(2)	0,3630(9)	1,0573(7)	0,087(4)
O8	0,645(1)	0,3306(5)	0,9988(4)	0,077(2)
C9	0,650(2)	0,3959(9)	0,9509(7)	0,083(4)
C10	0,685(2)	0,3510(9)	0,8915(7)	0,078(4)
O11	0,5656(9)	0,2911(5)	0,8721(4)	0,071(2)
C12	0,576(2)	0,2497(9)	0,8127(5)	0,073(3)
C13	0,432(2)	0,2058(9)	0,7946(5)	0,070(3)
O14	0,4058(8)	0,1328(5)	0,8353(3)	0,058(2)
C15	0,255(2)	0,0977(9)	0,8251(5)	0,070(3)
C16	0,238(2)	0,0179(8)	0,8645(5)	0,069(3)
O17	0,2510(8)	0,0469(5)	0,9292(3)	0,056(2)
C18	0,206(1)	-0,0119(7)	0,9733(5)	0,055(2)

C19	0,148(1)	-0,0973(8)	0,9599(7)	0,071(3)
C20	0,103(1)	-0,1514(9)	1,0084(8)	0,080(4)
C21	0,118(1)	-0,1219(10)	1,0680(8)	0,085(5)
C22	0,180(1)	-0,0364(9)	1,0830(6)	0,070(3)

Tabelle 57: [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m^2] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i a_j (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)$ berechnet worden.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0,0760(3)	0,0509(2)	0,0457(2)	0,0026(2)	0,0061(2)	-0,0050(2)
I1	0,0726(5)	0,0857(6)	0,0562(4)	0,0223(4)	0,0038(3)	-0,0057(4)
I2	0,0803(5)	0,0744(5)	0,0580(5)	-0,0084(4)	-0,0003(4)	-0,0107(4)
I3	0,1047(6)	0,0728(5)	0,0651(5)	-0,0047(4)	0,0281(4)	-0,0279(5)
I4	0,1071(7)	0,0618(5)	0,0960(7)	-0,0047(4)	0,0070(5)	0,0147(5)
Tl2	0,0528(2)	0,0544(2)	0,0496(2)	-0,0010(2)	0,0026(2)	-0,0043(2)
C1	0,050(5)	0,059(6)	0,056(6)	0,011(5)	0,007(5)	0,001(5)
O2	0,073(5)	0,076(5)	0,039(4)	-0,004(3)	0,014(3)	-0,001(4)
C3	0,102(9)	0,079(8)	0,052(7)	0,002(6)	0,016(6)	-0,004(7)
C4	0,154(15)	0,090(10)	0,057(8)	-0,029(7)	0,005(9)	0,045(10)
O5	0,140(9)	0,100(7)	0,064(6)	-0,028(5)	0,014(6)	-0,039(7)
C6	0,170(17)	0,094(11)	0,079(10)	-0,024(9)	-0,002(10)	-0,039(11)
C7	0,127(12)	0,052(7)	0,077(9)	-0,017(6)	-0,013(8)	-0,009(7)
O8	0,096(6)	0,055(5)	0,079(6)	-0,007(4)	0,005(5)	-0,010(4)
C9	0,088(9)	0,058(7)	0,101(11)	0,010(7)	0,004(8)	-0,017(7)
C10	0,063(7)	0,074(8)	0,099(10)	0,022(7)	0,015(7)	-0,016(6)
O11	0,078(5)	0,068(5)	0,069(5)	0,003(4)	0,022(4)	-0,011(4)
C12	0,077(8)	0,091(9)	0,055(7)	0,012(6)	0,029(6)	-0,002(7)
C13	0,090(9)	0,075(8)	0,046(6)	0,005(6)	0,005(6)	0,012(7)
O14	0,066(4)	0,063(4)	0,045(4)	0,006(3)	0,005(3)	0,001(3)
C15	0,084(8)	0,084(8)	0,039(6)	-0,005(5)	-0,009(5)	-0,008(7)
C16	0,077(7)	0,064(7)	0,064(7)	-0,017(6)	-0,005(6)	-0,017(6)

O17	0,059(4)	0,056(4)	0,052(4)	0,003(3)	0,000(3)	-0,012(3)
C18	0,044(5)	0,053(6)	0,065(7)	0,007(5)	-0,002(4)	-0,006(4)
C19	0,048(6)	0,053(6)	0,111(10)	0,005(7)	0,004(6)	-0,002(5)
C20	0,048(6)	0,069(8)	0,121(12)	0,041(8)	-0,005(7)	-0,011(5)
C21	0,043(6)	0,097(10)	0,117(12)	0,059(9)	0,022(7)	0,009(6)
C22	0,050(6)	0,082(8)	0,082(9)	0,029(7)	0,020(6)	0,006(6)

Tabelle 58: [(Benzo-18-Krone-6)]-thallium(I)-tetraiodothallat(III). Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [10^{-20} m^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
H3A	0,3540(17)	0,0972(9)	1,1351(6)	0,095(10)
H3B	0,1945(17)	0,1434(9)	1,1215(6)	0,095(10)
H4A	0,3138(21)	0,2663(10)	1,0756(7)	0,095(10)
H4B	0,3679(21)	0,2558(10)	1,1472(7)	0,095(10)
H6A	0,5965(24)	0,3212(11)	1,1426(7)	0,095(10)
H6B	0,7212(24)	0,2728(11)	1,1074(7)	0,095(10)
H7A	0,6765(19)	0,4116(9)	1,0709(7)	0,095(10)
H7B	0,5056(19)	0,3872(9)	1,0530(7)	0,095(10)
H9A	0,7267(16)	0,4407(9)	0,9631(7)	0,095(10)
H9B	0,5525(16)	0,4264(9)	0,9446(7)	0,095(10)
H10A	0,6961(14)	0,3960(9)	0,8592(7)	0,095(10)
H10B	0,7798(14)	0,3180(9)	0,8983(7)	0,095(10)
H12A	0,6569(14)	0,2056(9)	0,8153(5)	0,095(10)
H12B	0,5967(14)	0,2948(9)	0,7818(5)	0,095(10)
H13A	0,3500(15)	0,2494(9)	0,7957(5)	0,095(10)
H13B	0,4315(15)	0,1837(9)	0,7518(5)	0,095(10)
H15A	0,2335(14)	0,0817(9)	0,7812(5)	0,095(10)
H15B	0,1825(14)	0,1436(9)	0,8352(5)	0,095(10)
H16A	0,1395(14)	-0,0099(8)	0,8540(5)	0,095(10)
H16B	0,3160(14)	-0,0260(8)	0,8576(5)	0,095(10)
H19	0,1400(12)	-0,1185(8)	0,9188(7)	0,102(25)

H20	0,0616(13)	-0,2082(9)	0,9993(8)	0,102(25)
H21	0,0875(12)	-0,1586(10)	1,0999(8)	0,102(25)
H22	0,1904(12)	-0,0166(9)	1,1244(6)	0,102(25)

Tabelle 59: [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Wasserstoff-Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter

Die geometrischen Daten der Bindungsabstände, Bindungswinkel und der Torsionswinkel des Liganden Benzo-18-Krone-6 sind aus den folgenden drei Tabellen 60, 61 und 62 ersichtlich.

Atom 1	Atom 2	Abstand [pm]
Tl1	I4	275,0(1)
Tl1	I1	275,74(8)
Tl1	I2	276,56(9)
Tl1	I3	276,58(9)
I1	Tl2	392,1(1)
Tl2	O11	276,7(8)
Tl2	O8	281,4(8)
Tl2	O14	284,1(7)
Tl2	O5	287,8(9)
Tl2	O17	295,3(7)
C1	C22	137(2)
C1	O2	137(2)
C1	C18	140(2)
O2	C3	142(2)
C3	C4	149(2)
C4	O5	140(2)
O5	C6	142(2)
C6	C7	140(2)
C7	O8	140(2)
O8	C9	141(2)
C9	C10	149(2)

C10	O11	1425(2)
O11	C12	142(2)
C12	C13	145(2)
C13	O14	142(1)
O14	C15	143(1)
C15	C16	147(2)
C16	O17	144(2)
O17	C18	137(1)
C18	C19	138(2)
C19	C20	140(2)
C20	C21	134(2)
C21	C22	140(2)

Tabelle 60: [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Bindungsabstände (Standardabweichung) [pm].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	θ [°]
I4	Tl1	I1	106,79(3)
I4	Tl1	I2	113,82(3)
I1	Tl1	I2	108,27(3)
I4	Tl1	I3	110,27(3)
I1	Tl1	I3	112,41(3)
I2	Tl1	I3	105,38(3)
Tl1	I1	Tl2	124,39(3)
O11	Tl2	O8	60,2(3)
O11	Tl2	O14	60,2(2)
O8	Tl2	O14	120,0(2)
O11	Tl2	O5	118,5(3)
O8	Tl2	O5	60,5(3)
O14	Tl2	O5	158,7(3)
O11	Tl2	O17	113,6(2)
O8	Tl2	O17	150,7(2)

O14	TI2	O17	58,4(2)
O5	TI2	O17	109,7(3)
O11	TI2	I1	67,1(2)
O8	TI2	I1	73,9(2)
O14	TI2	I1	77,7(2)
O5	TI2	I1	82,6(3)
O17	TI2	I1	77,5(2)
C22	C1	O2	124(1)
C22	C1	C18	121(1)
O2	C1	C18	115,5(9)
C1	O2	C3	118,2(9)
O2	C3	C4	109(1)
O5	C4	C3	111(1)
C4	O5	C6	118(2)
C4	O5	TI2	108,6(8)
C6	O5	TI2	110,4(8)
C7	C6	O5	117(2)
C6	C7	O8	111(1)
C7	O8	C9	116(1)
C7	O8	TI2	115,5(7)
C9	O8	TI2	116,2(7)
O8	C9	C10	109(1)
O11	C10	C9	109(1)
C10	O11	C12	115,5(9)
C10	O11	TI2	112,6(7)
C12	O11	TI2	110,5(7)
O11	C12	C13	108,2(9)
O14	C13	C12	111(1)
C13	O14	C15	112,4(9)
C13	O14	TI2	113,9(6)
C15	O14	TI2	116,4(6)
O14	C15	C16	110,3(9)
O17	C16	C15	107,8(9)

C18	O17	C16	117,8(8)
C18	O17	Tl2	118,6(6)
C16	O17	Tl2	113,5(6)
O17	C18	C19	124(1)
O17	C18	C1	116,5(9)
C19	C18	C1	119(1)
C18	C19	C20	120(2)
C21	C20	C19	120(2)
C20	C21	C22	121(1)
C1	C22	C21	119(1)

Tabelle 54: [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	θ [°]
C22	C1	O2	C3	-2(2)
C18	C1	O2	C3	176(1)
C1	O2	C3	C4	177(1)
O2	C3	C4	O5	-66(2)
C3	C4	O5	C6	-166(1)
C4	O5	C6	C7	-82(2)
O5	C6	C7	O8	-61(2)
C6	C7	O8	C9	-176(1)
C7	O8	C9	C10	-178(1)
O8	C9	C10	O11	64(2)
C9	C10	O11	C12	174(1)
C10	O11	C12	C13	-169(1)
O11	C12	C13	O14	-66(1)
C12	C13	O14	C15	170(1)
C13	O14	C15	C16	175,2(9)
O14	C15	C16	O17	67(1)
C15	C16	O17	C18	165,9(9)

C15	C16	O17	Tl2	-49(1)
C16	O17	C18	C19	0(2)
C16	O17	C18	C1	178,3(9)
C22	C1	C18	O17	178,8(9)
O2	C1	C18	O17	1(1)
C22	C1	C18	C19	-3(2)
O2	C1	C18	C19	179,4(9)
O17	C18	C19	C20	-179(1)
C1	C18	C19	C20	3(2)
C18	C19	C20	C21	-2(2)
C19	C20	C21	C22	0(2)
O2	C1	C22	C21	178,9(9)
C18	C1	C22	C21	1(2)
C20	C21	C22	C1	0(2)
C22	C1	C18	C19	-3(2)
O2	C1	C18	C19	179,4(9)
O17	C18	C19	C20	-179(1)
C1	C18	C19	C20	3(2)
C18	C19	C20	C21	-2(2)
C19	C20	C21	C22	0(2)
O2	C1	C22	C21	178,9(9)
C18	C1	C22	C21	1(2)
C20	C21	C22	C1	0(2)

Tabelle 55: [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III). Torsionswinkel (Standardabweichung) [°] des Liganden.

5.3.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die hier beschriebene neue Verbindung Benzo-18-Krone-6-thallium(I)-tetraiodothallat(III) enthält ein Tetraiodothallat(III)-Anion auf allgemeiner Lage und ein durch den Liganden Benzo-18-Krone-6 komplexiertes Thallium(I)-Kation ebenfalls auf allgemeiner Lage. Das Thallium(I)-Kation wird einseitig von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert. Der Abstand des Thalliumions zu der Ausgleichsebene der sechs Kronenethersauerstoffatome beträgt dabei 75,05 pm. Die Sauerstoffatome zeigen folgende Abstände zu dieser Ebene : O2 (1,8 pm); O5 (-3,5 pm); O8 (-0,5 pm); O11 (2,3 pm); O14 (-1,5 pm) und O17 (1,4 pm). Die Abweichung von einer Ebene ist doch erheblich.

Zusätzlich betätigt das Thallium(I)-Ion auf der „Rückseite“ eine lange Bindung von 392,1 pm zu dem Iodatom I2 des Tetraiodothallat(III)-Anions. Damit ergibt sich für das Thallium(I)-Kation eine Koordinationssphäre in der Art einer hexagonalen Pyramide mit der Koordinationszahl 7. Abbildung 62 zeigt die beteiligten Ionen und ihre Schwingungsellipsoide. Dargestellt werden Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Splitlagen wurden in der Struktur nicht festgestellt.

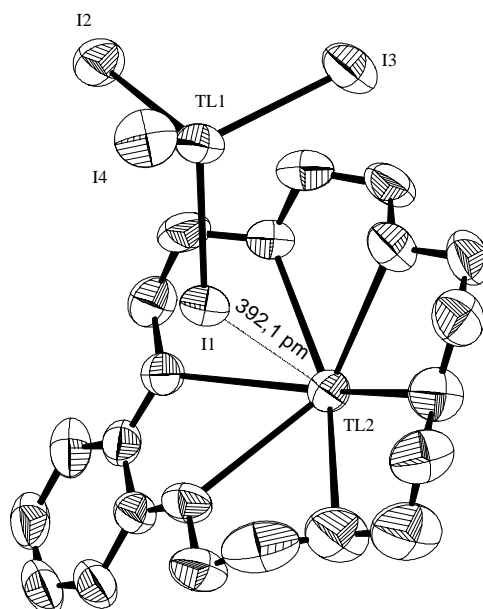


Abbildung 62: Darstellung der Ionen mit 50%-Schwingungsellipsoiden.

Die Anordnung der Ionen in der Elementarzelle wird in Tabelle 56 wiedergegeben. Die Ionenpaare aus dem Tetraiodothallat-Anion und dem [(Benzo-18-Krone-6)-thallium]-Kation sind entlang [010] zu dimeren Einheiten angeordnet. Jeweils zwei Kronenetherkomplexe nähern sich auf 509,8 pm an ihrer Thallium-Seite an. Dabei sind die Benzolringe der Kronenether um 180° gegeneinander verdreht.

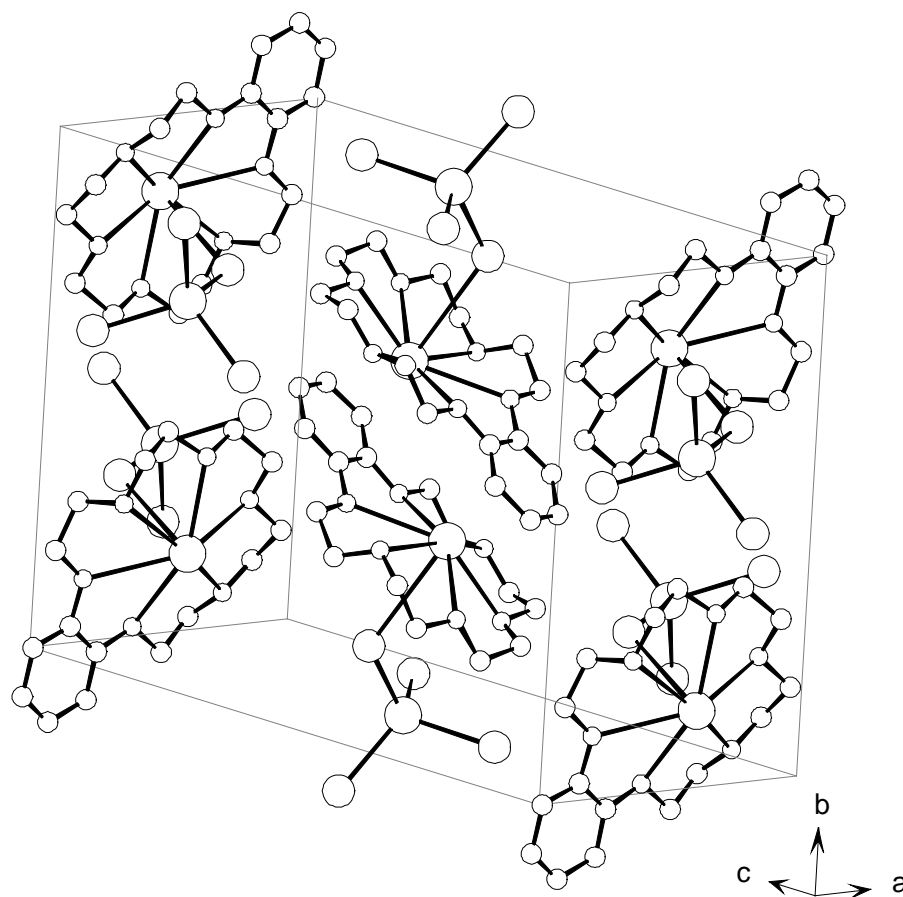


Abbildung 63: Darstellung der Elementarzelle der Verbindung [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III).

Die invertierte Konformation der dimeren [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III)-Ionen ist deutlich zu erkennen. Diese Anordnung ist noch deutlicher in einer Projektion der Struktur auf die b,c-Ebene zu erkennen. Abbildung 64 gibt diese Projektion wieder.

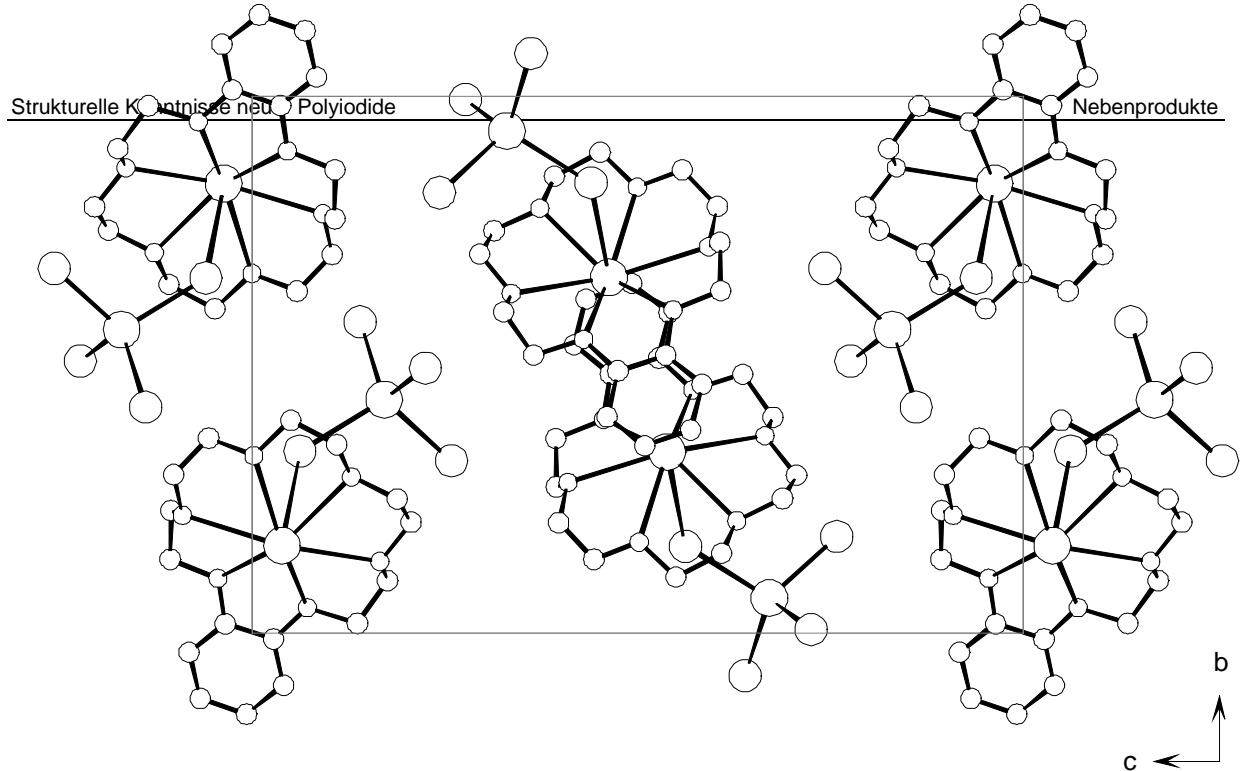
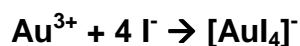
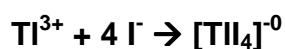
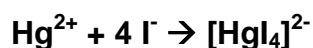
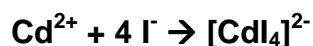


Abbildung 64: Projektion der Struktur von [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) auf die b,c-Ebene.

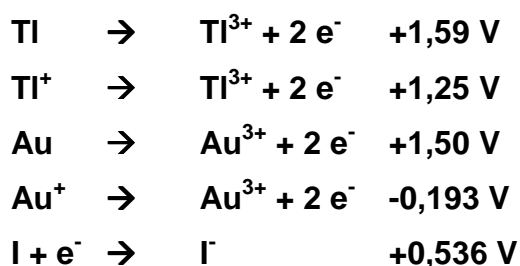
Die Suche nach Polyiodiden einfacher Thalliumkomplexe blieb in diesem System leider ohne Ergebnis. Da aber ein Dodecaiodid des Dibenzo-18-Krone-6-Thallium(I) existiert (siehe 4.6.), können ähnliche Polyiodide mit dem Liganden Benzo-18-Krone-6 nicht ausgeschlossen werden. Zur Klärung dieser Frage sind noch weitere Untersuchungen nötig.

5.4. Bildung von Iodometallaten

Von den Elementen Cadmium, Quecksilber, Thallium und Gold ist bekannt, daß sie die folgenden Tetraiodometallate bilden: $[\text{CdI}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{TlI}_4]^-$ und $[\text{AuI}_4]^-$. Sie sind alle durch stöchiometrischen Einsatz der zugrundeliegenden Salze und Iod gemäß folgender Gleichungen darstellbar:



Für die Standardredoxpotentiale der möglichen Teilreaktionen gelten folgende Werte:



Durch einfache Oxidation der Metallionen durch das in den Reaktionslösungen enthaltene Iod kann das Au^{3+} -Kation gebildet werden. Untersucht man die Reaktionsgefäße der Versuchsansätze für die Verbindung Kryptofix[222]-tetraiodoaurat-triiodid, so findet man aber auch in einigen (aber nicht in allen) pulverförmige Reste an elementarem Gold. Da die Oxidationsstufe +3 für Gold stabiler ist als +1, kann man für die Bildung des Tetraiodoaurates aus Gold(I) neben der direkten Oxidation auch eine Disproportionierung von Gold(I) nach Gold und Gold(III) gemäß

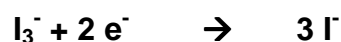


diskutieren.

Schwieriger wird die Erklärung der Oxidation des Thalliums. Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen [(12-Krone-4)-thallium]-[tetraiodothallat] und [(Benzo-18-Krone-6)-thallium]-[tetraiodothallat] sind aus Ansätzen, die Tl^+ -Ionen enthielten, entstanden. Da das Oxidationspotential des Iods nicht für diese Reaktion ausreicht, müssen hier noch andere Faktoren, möglicherweise Luftsauerstoff, eine Rolle spielen.

Solche Oxidationsreaktionen sind immer dann möglich, wenn dabei hochsymmetrische Tetraiodometallate (tetraedrische oder quadratisch planare) gebildet werden, deren Iod-Metallbindung ausgeprägt kovalenten Charakter zeigen. Die Ausbildung von 4 gerichteten starken Iod-Metallbindungen ist die eigentliche Triebkraft für die Bildung der hier vorgestellten Tetraiodometallate unter Oxidation des Metallkations, speziell bei den Tetraiodothallaten.

Wenn ein Kation die beschriebenen starken Metall-Iodbindungen eingeht, ist auch die Reduktion von Iod bzw. Polyiodid-Anionen möglich. Cadmium geht kovalente Cadmium-Iodbindungen ein und ist auch nicht oxidierbar. Bei Versuchen zur Darstellung von [Tris-ethylendiamin-cadmium]-tetraiodid-Kristallen aus amorphem Pulver durch Umkristallisieren in 2-Propanol-haltigen Lösungen stellt man innerhalb eines Tages eine Entfärbung der Lösung fest. Betrachtet man die Reaktionsprodukte, findet man Bis-[tris-Ethylendiamin-cadmium]-[tetraiodocadmat]-diiodid (Wieczorrek, Tebbe, 1998)⁸⁷ in Form farbloser tetraedrischer Kristalle. Um die Bildung des Tetraiodocadmates zu erklären, muß die Reduktion eines Triiodid-Anions gemäß folgender Gleichung



angenommen werden. Ob das dafür notwendige Reduktionsmittel der im Lösemittelgemisch enthaltene Alkohol ist, muß noch geklärt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden sechs neue Polyiodide und drei bisher unbekannte Nebenprodukte strukturell charakterisiert. Dabei konnten einige neue Erkenntnisse gewonnen werden.

Mit der Verbindung [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid wurde das erste Decaiodid überhaupt dargestellt. Das Strukturelement eines verdrillten I_{10}^{2-} -Ringes wurde als isoliertes Anion noch nie beschrieben. Da der Iodring hochsymmetrisch ist (er besteht kristallographisch nur aus drei unabhängigen Iodatomen), treten die sonst typischen längeren Iod-Iod-Bindungen an polymerisierten oder dimerisierten Pentaiodid-Anionen nicht auf. Auch der Cadmium-Komplex ist in der Literatur bisher nur einmal erwähnt und noch nie vollständig beschrieben worden.

Im [Tris-(2,2'-Bipyridin)-cadmium]-dodecaiodid wird eine schon bekannte Iod-Teilstruktur wiedergefunden. Auch hier ist der Cadmiumkomplex erwähnenswert, da trotz sehr vieler 2,2'-Bipyridinkomplexe noch kein entsprechender Cadmium-Komplex beschrieben wurde.

Die Iodteilstruktur der Verbindung [Trisethylentetramin-kupfer]-hexaiodid weicht deutlich von der lange bekannten Struktur des [Bis-(1,2-Diaminoethan)-kupfer]-hexaiodids ab. Dennoch ist auch hier das vorherrschende Element eine unendliche Iodkette, in der iodmolekülähnliche I_2 -Einheiten über längere Bindungen zu an Kupfer koordinierten Iodid-Anionen verknüpft sind. Der hier verwendete Ligand ist sehr gut geeignet, die hohe Symmetrie einfacher „en“-Komplexe zu brechen.

In allen Arbeiten über Polyiodide wird das „erste“ Polyiodid, das Strychninium-triiodid erwähnt, obwohl noch niemand diese Struktur gelöst oder gemessen hat. Mit der Bestimmung der Struktur des 2,3-Dimethoxystrychninium-triiodides können nun einige Abschätzungen über die lange bekannte Strychninium-Verbindung gemacht werden.

Das große und relativ weiche 2,3-Dimethoxystrychninium-Kation (Brucinium-Kation) verspricht ein gutes Gegenion für Polyiodide zu sein. Dennoch konnte die homologe Reihe vom Triiodid über das Penta- zum Heptaiodid nicht gefüllt werden. Überraschend war dafür die Bildung des Bis-Brucinium-dodecaiodides. Die niedrige Symmetrie bei gleichzeitig großer Zelle führte zu einigen Problemen bei der Auswertung. Die Iodteilstruktur ist in zweierlei Hinsicht interessant. Zum einen findet man hier I_{10}^{2-} -Ringe, die denen im [Bis-(12-Krone-4)-cadmium]-decaiodid sehr ähnlich sind und über ein Iodmolekül zu unendlichen Ketten verknüpft sind. Zum anderen zeigen die beiden unabhängigen Dodecaiodide eine unterschiedliche Anordnung aus Pentaiodid- und Heptaiodid-Anionen. Die hier gefundene „U“-Form eines Heptaiodides wurde so noch nicht beschrieben.

Die Verbindung [(Dibenzo-18-Krone-6)-thallium]-dodecaiodid zeigt, daß die bekannte Struktur des [(Dibenzo-18-Krone-6)-kalium]-dodecaiodids nicht einzigartig ist, sondern mehrere isotype Verbindungen mit einwertigen Kationen wie Kalium, Rubidium, Cäsium und Thallium(I) bilden kann.

Die beschriebenen Tetraiodothallate werden in dieser oder ähnlicher Form mit anderen Liganden bei der Untersuchung von Thallium-Polyiodiden sicherlich häufiger auftreten. Hier ist aber besonders interessant, dass in den Verbindungen [(12-Krone-4)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) und [(Benzo-18-Krone-6)-thallium(I)]-tetraiodothallat(III) als Gegenion für das Tetraiodo-thallat(III) ein komplexes Thallium(I)-Kation auftritt und damit die Oxidationsstufen +1 und +3 des Thalliums gemeinsam auftreten.

Die Kombination von Tetraiodometallat und Triiodid in der Verbindung Kryptofix[222]-tetraiodoaurat-triiodid ergibt eine neuartige Struktur, in der Tetraiodoaurat-Anionen zusammen mit Triiodid-Anionen ein dreidimensionales Gerüst bilden. Zur weiteren Untersuchung müssen noch die Kristallisationsprobleme gelöst werden, um kristallographisch „gute“ Kristalle für eine vollständige Strukturbestimmung zu erhalten.

7. Literaturverzeichnis

- 1 Tebbe, K. – F.; in Rheingold, A. L. (ed.), *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam (1977) 551-606.
- 2 van Bolhuis, F.; Koster, P. B.; Michelsen, T.; *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 90-91.
- 3 Biskup, Ch.; *Praktikumsbericht über das anorganisch chemische Praktikum für Fortgeschrittene im WS 1992/93*, Köln (1993).
- 4 Gilles, T.; *Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodiden von tetra-n-propylammonium- und Dimethylphenylammonium-Ionen*, Dissertation, Köln (1997).
- 5 Karle, I. L.; *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1739.
- 6 van Arkel, A. E.; de Boer, J. H.; *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **47** (1928) 593-605.
- 7 Kimball, G. E.; *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 188-192.
- 8 Pimentel, G. C.; *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 446-448.
- 9 Landrum, G. A.; Goldberg, N.; Hoffmann, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 3605-3613.
- 10 Corenwell, C. D.; Yamasaki, R. S.; *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 1060-1067.
- 11 Brown, R. D.; Nunn, E. K.; *Aust. J. Chem.* **19** (1966) 1567-1576.
- 12 Hollingworth, R. W.; Hacobian, S.; *Aust. J. Chem.* **27** (1974) 1381-1389.

- 13 Person, W. B.; Anderson, G. R.; Fordemwalt, J. N.; Stammreich, H. Forneris, R.; J. Chem Phys. **35** (1961) 908-914.
- 14 Wiebenga, E. H.; Kracht, D.; Inorg. Chem. **8** (1969) 738-746.
- 15 Tebbe, K. – F.; Z. Kristallogr. Suppl. **11** (1996) 52.
- 16 Bittner, M.; Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodiden von 2,2'-Bipyridin, Dissertation, Köln (1994).
- 17 Buchem, R.; Tebbe, K.-F.; Angew. Chem. **109** (1996) 1403-1405.
- 18 Tebbe, K.-F.; Poster DGK—6, Karlsruhe (1998).
- 19 Edis, Z.; Polyiodide von 12-Krone-4-Komplexen mit Alkalimetallkationen, Dissertation, Köln (1999), Seiten 156-159.
- 20 Wieczorrek, C.; unveröffentlichte Messung eines Kristalls aus einem Ansatz „[Bis-(12-Krone-4)-thallium]-heptaiodid“, Köln (1998).
- 21 Pelletier, B.; Caventou, J. B.; Ann. Chim. Phys. [2] **10** (1819) 142-177.
- 22 Tebbe, K. – F.; Freckmann, B.; Hörner, M.; Hiller, W.; Strähle, J.; Acta Crystallogr. **C41** (1985) 660-663.
- 23 Runsink, J.; Swen-Walstra, S.; Migchelsen, T.; Acta Crystallogr. **B28** (1972) 1331-1335.
- 24 Wieczorrek, C.; Diplomarbeit, Universität Köln (1998).
- 25 Tebbe, K.-F.; Loukili, R.; Z. Anorg. Chem. **624** (1998) 1175-1186.
- 26 Tebbe, K.-F.; Nagel, K.; Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 1323-1328.
- 27 Herbststein, F. H.; Reisner, G. M.; Schwotzer, W.; J. Inclusion Phenom. **3** (1985) 173-182.

- 28 Tebbe, K.-F.; Gilles, T.; Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 138-148.
- 29 Tebbe, K.-F.; El Essawi, M.; Z. Anorg. Allg. Chem. **624** (1998) 1046-1050.
- 30 Tebbe, K.-F.; Dombrowski, I.; Z. Anorg. Allg. Chem. **624** (1998).
- 31 Tebbe, K.-F.; Kavosian, A.; Z. Naturforsch. **48B** (1993) 438-442.
- 32 Tebbe, K.-F.; Gilles, T.; Z. Anorg. Allg. Chem. **612** (1996) 138-48.
- 33 Menon, S.; Rajasekharan, M. V.; Inorg. Chem. **36** (1997) 4983-87.
- 34 Blake, A. D.; Gould, R. O.; Li, W.-S.; Lippolis, L.; Parsons, S.; Radek, Ch.; Schröder, M.; Angew. Chem. **110** (1998) 305-308.
- 35 Pinkerton, A. A.; Karrupt, P.-A.; Claret, F.; Vogel, P.; Acta Cryst. **C49** (1993) 1632.
- 36 Toda, F.; Tanaka, K.; Ueda, H.; Oshima, T. Isr. J. Chem. **25** (1985) 338.
- 37 Hay, B. P.; Zang, D.; Rustad, J. R.; Inorg. Chem. **35** (1996) 2650-2658.
- 38 Zhang, H., Wang, X., Zhu, H., Xiao, W. & Teo, B. K.; J. Am. Chem. Soc. **119** (1997) 5463.
- 39 Yu, X.-L.; Tong, Y.-X.; Chen, X.-M.; Mak, T. C. W.; J. Chem. Cryst. **27** (1997) 441.
- 40 del Piero, G.; Perego, G.; Zazetta, A.; Brandi, G.; Cryst. Struct. Commun. **4** (1975) 521.
- 41 Pohl, S.; Z. Naturforsch. **38b** (1983) 1535-1538.

-
- 42 Krischner, H.; Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, 2. Auflage, Vieweg, Braunschweig (1980).
- 43 Wieczorrek, C.; PULVER, Programm zur Auswertung von Pulverdaten, unveröffentlicht, Köln (1997).
- 44 Oxford Cryosystems, CRYSTALLOGRAPHICA V1.10 (1996).
- 45 Stout, G. H.; Jensen, L. H.; X-ray Structure Determination, 2nd Edition, Mc Milan Publishing Co., New York (1989).
- 46 Buerger, M. J.; X-ray Crystallography, John Wiley & Sons, New York (1942).
- 47 Wölfel, E. R.; Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse, Vieweg, Wiesbaden (1981).
- 48 Straver, L.H.; Nonius κ -CCD Manual, Nonius B.V., Delft, The Netherlands (1998).
- 49 Stoe-IPDS, Bedienungshandbuch, Stoe Publikation 4801-007 und Softwaremanual, Stoe Publikation 4805-004 (1996).
- 50 Biltz, W.; Raumchemie der festen Stoffe, Verlag v. Leopold Voss, Leipzig (1934).
- 51 Wieczorrek, C.; VOLUMEN, Programm zur Berechnung von Molvolumina aus Volumeninkrementen, unveröffentlicht, Köln (1999).
- 52 Massa, W.; Kristallstrukturbestimmung, Teubner, Stuttgart (1996).
- 53 Otwinowsky, Z.; DENZO, University of Texas, Southwestern Medical Center, Dallas (1997).
- 54 Wieczorrek, C.; WIN-EXTINCT, Programm zur Überprüfung von Auslöschungsbedingungen, unveröffentlicht, Köln (1997).

- 55 Stoe & Cie., X-SHAPE, Programm zur Optimierung von Kristallflächen, Darmstadt, (1996).
- 56 Stoe & Cie, X-RED, Programm zur Berechnung numerischer Absorptionskorrekturen, Darmstadt, (1996).
- 57 Blessing, R. H.; J. Appl. Cryst. **30** (1997) 421-426.
- 58 Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; J. Appl. Cryst. **27** (1994) 435.
- 59 Sheldrick, G.M.; SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen, (1997).
- 60 Sheldrick, G. M.; SHELXL-93, A program for crystal structure determination , unveröffentlicht, Göttingen (1993).
- 61 Sheldrick, G. M.; SHELXL-97, A program for crystal structure determination , unveröffentlicht, Göttingen (1997).
- 62 Farrugia, L. J.; WINGX-96, An Integrated System of Publicly Available Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, Glasgow (1996).
- 63 MAC Science Co. Ltd, Yokohama, Japan & Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1998). MAXUS V2.0.p4, A computer program for the solution and refinement of crystal structures from X-ray diffraction data.
- 64 Flack, H. D., Acta Cryst. **A39**, (1983) 876-881.
- 65 Allen, F. H.; Kennard, O.; Taylor, R.; Chemical Design Automation News **8** (1993) 1 & 31-37.
- 66 Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Version 98/1 (1998).

- 67 Wilson, A. J. C.; International Tables for Crystallography Volume C; Kluwer Academic Publishers; Dordrecht (1992).
- 68 Spek, A. L., PLATON-98, Acta Cryst. **A46**, C34, (1998).
- 69 Busing, W. R., Martin, H.J., Levy, H.A., Brown, G.M. Johnson, C.K. & Thiessen, W.E.,(1977). ORFFE4, Crystallographic Function and Error Program, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VSTA.
- 70 Wieczorrek, C.; CIFEDIT V 1.3, Programm zur Bearbeitung von CIF-Dateien, unveröffentlicht, Köln (1999).
- 71 Wieczorrek, C.; WIN-PRIME, Programm zur Berechnung von Zelldaten, unveröffentlicht, Köln (1997).
- 72 Brandenburg, K.; DIAMOND V2.0, Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn (1998).
- 73 CHN-O-Rapid, Leybold-Heraeus, Hanau (1988).
- 74 Zhang, H., Wang, X., Zhu, H., Xiao, W. & Teo, B. K.; J. Am. Chem. Soc. **119** (1997) 5463.
- 75 Pantenburg, I.; Tebbe, K.-F.; Z. Naturforsch. **54b** (1999) in Vorbereitung
- 76 Nagel, K; Untersuchungen an Urotropinium- und 1,3,5-Trialkyl-tetrahydro-1,3,5-triazinium-Polyiodiden, Universität Köln (1996).
- 77 Tebbe, K.-F.; Gilles, T.; Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 1587-1593.
- 78 Crump, W; Präparative und röntgenographische Untersuchungen an polyiodiden des Bleis, Dissertation, Universität zu Köln, (1995).
- 79 Freckmann, B.; Beiträge zur Chemie und Strukturchemie von Komplexen des Palladiums und einiger seiner Nachbarn im Periodensystem, Dissertation,

- Münster (1983).
- 80 Niebuhr, H.; Untersuchungen an Polyiodiden von Komplexen des zweiwertigen Nickels, Staatsarbeit, Münster (1977).
- 81 Tebbe, K.-F.; Z. Kristallogr. **174** (1986) 193-194.
- 82 Heinlein, Th.; Tebbe, K.-F.; Z. Kristallogr. **156** (1981) 55-57.
- 83 Spek, A. L.; J. Appl. Cryst. **21** (1988) 578-579.
- 84 Pantenburg, I.; Dissertation (in Vorbereitung), Universität zu Köln (2000).
- 85 Schulz-Lang, E.; Straehle, J.; Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 981.
- 86 Stoe & Cie, FACEIT, Programm zur Bestimmung von Kristallflächen-Indizes, Darmstadt, (1996).
- 87 Wieczorrek, C.; Tebbe, K. – F.; Acta Crystallogr. **C54** (1998) 1804-1807.
- 88 Lowe-Ma, C.; Williams, R.; Samson, S.; J. Chem. Phys. **74** (1981) 1966.
- 89 CORELDRAW-7; Corel Corporation, Ottawa (1997).
- 90 CAPTURE-6; Corel Corporation, Ottawa (1996).
- 91 COREL-PHOTO PAINT 7; Corel Corporation; Ottawa (1997).
- 92 VISUAL BASIC V4 - V6; Microsoft Corporation (1996-1999).
- 93 MS-EXCEL-97; Microsoft Corporation (1997).
- 94 Ramalakshmi, D. Dissertation in Vorbereitung, Universität Hyderabad, Indien (2000).

8. Anhang

8.1. Abstandsverteilung in Triiodiden

Da bisher zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse nur Iod-Iod-Abstände betrachtet werden, sind die in Strukturen gefundenen Bindungsabstände von großem Interesse. Eine erste Untersuchung der Abstandslängen wurde von Ch. Biskup³ durchgeführt. Die Bindungslängen der Iodatome in Heptaiodiden und iodreichen Polyiodiden wurde zuletzt von Z. Edis³³ durchgeführt. Da die Kenntnisse speziell der Triiodide in den letzten Jahren sprunghaft zugenommen hat, werden die Abstands- und Winkelkorrelationen von Triiodiden neu bestimmt.

In den kristallographischen Datenbanken liegen zur Zeit Informationen über 478 Strukturen mit Triiodid-Anionen vor. Die Anzahl reiner Triiodide weicht davon etwas nach unten ab, da die verwendeten Suchroutinen auch Triiodide erfassen, die Teil iodreicher Polyiodid-Anionen sind, wenn der kürzeste Abstand eines Triiodid-Anions zum nächsten Iodatom größer 400 pm ist. Um die Häufigkeitsverteilung der Abstände $d_1(I1-I2)$ und $d_2(I2-I3)$ darzustellen, werden die Abstände in Intervalle mit der Breite 5 pm von 235 pm bis 335 pm eingeteilt. Die Häufigkeit eines Intervalls wird dann gegen die Intervallmitte aufgetragen. Abbildung 65 zeigt die absolute Häufigkeit der ermittelten Bindungslängen.

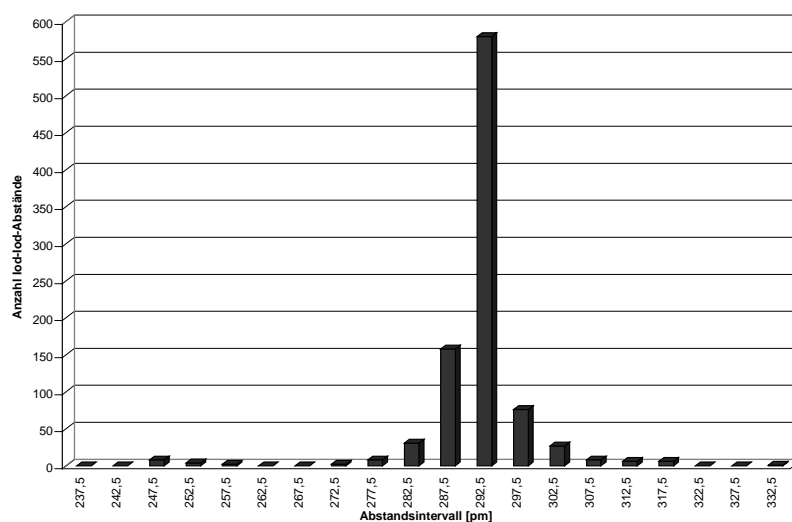


Abbildung 65: Häufigkeit der Bindungslängen gegen die Bindungslänge.

Die kurzen Abstände bei 247 pm und 252 pm wurden in Tieftemperaturmessungen bei 19 K ⁸⁸ ermittelt und werden bei Raumtemperatur in Polyiodid-Anionen nicht beobachtet.

Der häufigste Iod-Iod-Abstand in Triiodid-Anionen wird zu 292,5(2,5) pm bestimmt. Die Korrelationen zwischen den Abständen d_1 und d_2 werden in der folgenden Abbildung 66 dargestellt:

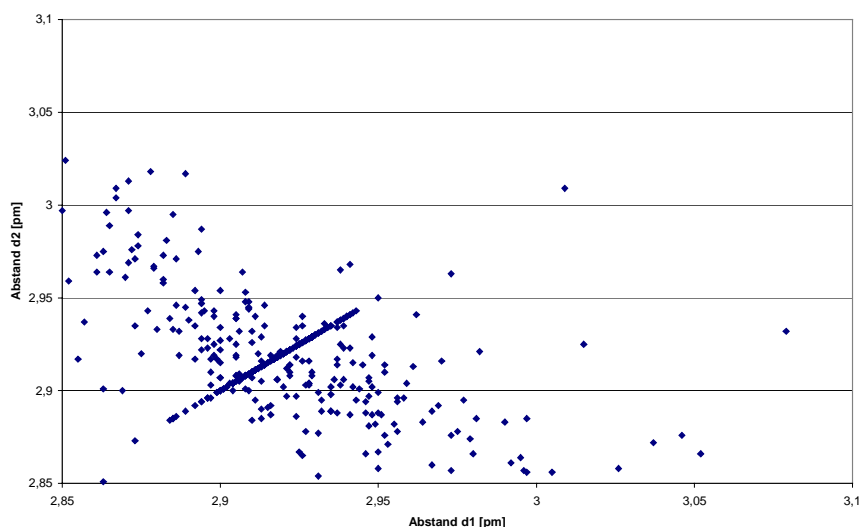


Abbildung 66: Auftragung des Abstands d_1 gegen d_2 [pm].

Die extreme Häufung der Messpunkte in der Winkelhalbierenden gibt die starke Tendenz der Triiodid-Anionen wieder, symmetrische Anionen mit gleichen Abständen d_1 und d_2 zu bilden. Die Verteilung der unsymmetrischen Triiodide wird mit größer werdendem senkrechten Abstand zu der Winkelhalbierenden immer gestreuter. Nebenmaxima werden nicht gefunden. Koordinationen eines Triiodid-Anions zu anderen Ionen, die für eine Deformierung verantwortlich sind, sind für jede Struktur individuell unterschiedlich und führen nicht zu bevorzugten Konformationen des Triiodid-Anions. Die Ausgleichsgerade dieses Streudiagramms errechnet sich zu $y = 0,2181x + 2,2754$. Der Korrelationskoeffizient ist mit $R_2 = 0,0535$ sehr klein, da sich der Trend symmetrischer Triiodid-Anionen auf der Winkelhalbierenden mit dem negativen Trend der unsymmetrischen I_3^- -Ionen überlagert.

Neben den Bindungslängen ist auch der Bindungswinkel der Triiodide von Interesse. Zur Untersuchung der Winkelverteilung wird der gemessene Bindungswinkel θ oder

$180^\circ - \theta$, gegen den direkten Abstand D der beiden endständigen Iodatome aufgetragen. D errechnet sich dabei zu $D = d_1^2 + d_2^2 - 2d_1d_2\cos(180^\circ - \theta)$. Abbildung 67 zeigt die beschriebene Auftragung.

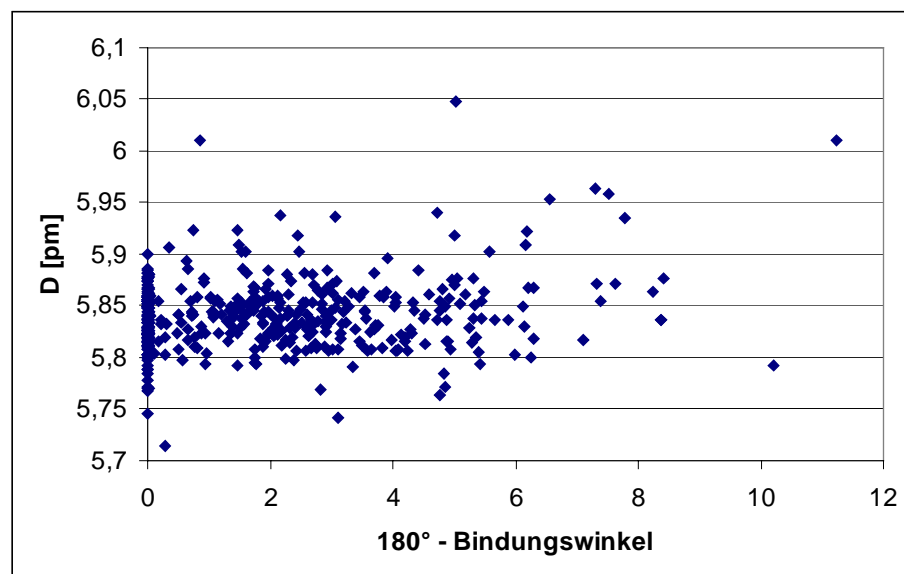


Abbildung 67: Auftragung des Abstandes (I1-I3) gegen den Bindungswinkel

Deutlich zu erkennen ist die Bevorzugung des 180° -Bindungswinkels und eine signifikante Häufung bei Winkeln zwischen 179° bis 177° , also Winkeln, die sehr nahe bei 180° liegen. Dieses Ergebnis bestätigt die Theorie, dass Iodatome in Polyiodid-Anionen orthogonale Bindungen untereinander bevorzugen, da diese Bindungen zumindest einen sehr hohen p-Charakter haben.

8.2. Computerprogramme

Für die Erstellung dieser Dissertation wurden neben den beschriebenen kristallographischen Programmen weitere Computersoftware verwendet. Die Kristallzeichnungen wurden nach der Berechnung mit DIAMOND V 2.0⁷² in aller Regel mit CORELDRAW-7⁸⁹ nachbearbeitet. Die Skizzen der Messkristalle wurden mit dem Programm CAPTURE⁹⁰ aus dem Absorptionskorrekturprogramm X-RED⁵⁴ abfotografiert und mit COREL-PHOTO PAINT⁹¹ korrigiert. Die Programme CIFEDIT⁷⁰, WIN-PRIME⁷¹, WIN-EXTINCT⁵², PULVER³⁹ und VOLUMEN⁴⁸ wurden unter VISUAL BASIC V4 - V6⁹² entwickelt.

Die statistischen Grafiken wurden mit MS-EXCEL97⁹³ angefertigt. Die Datensätze wurden aus der CSD mit der Suchroutine GSTAT⁶⁴ des Programms QUEST⁶⁵ entnommen und mittels eines kleinen VB6-Programms in ein für EXCEL lesbares Format konvertiert.

8.3. Strukturtabellen der Verbindung Bis-(Brucinium)-dodecaiodid

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
I11	1,32636(14)	0,82466(4)	-0,06669(7)	0,0890(4)
I12	1,26880(11)	0,74713(4)	-0,10205(5)	0,0735(3)
I13	1,19642(14)	0,65273(4)	-0,12900(8)	0,0883(4)
I14	0,99936(12)	0,65859(3)	-0,03391(6)	0,0734(3)
I15	0,80549(15)	0,66908(5)	0,06210(8)	0,0995(4)
I16	0,5339(2)	0,60292(4)	0,03485(8)	0,1061(5)
I17	0,36534(19)	0,53804(5)	0,00643(8)	0,1070(5)
I18	0,2156(2)	0,45104(5)	-0,02314(10)	0,1261(6)
I19	-0,0830(2)	0,43741(4)	-0,02305(7)	0,1052(5)
I110	-0,3650(2)	0,42152(5)	-0,02110(7)	0,1077(5)
I111	0,25563(13)	0,35520(5)	-0,02790(7)	0,0920(4)
I112	0,25184(13)	0,27389(4)	-0,03893(6)	0,0841(4)
I21	-0,15748(16)	0,39636(5)	0,57789(8)	0,0982(4)
I22	0,01881(12)	0,40489(3)	0,47735(6)	0,0730(3)
I23	0,20072(14)	0,41690(4)	0,37212(7)	0,0844(3)
I24	0,45528(15)	0,35310(4)	0,43173(7)	0,0886(4)
I25	0,62467(17)	0,29186(5)	0,48144(8)	0,1024(4)
I26	0,7474(2)	0,19758(5)	0,53724(9)	0,1106(5)
I27	1,04098(19)	0,18611(4)	0,53894(7)	0,1032(5)
I28	1,3315(2)	0,17004(6)	0,53883(8)	0,1229(6)
I29	1,28083(15)	0,07421(5)	0,49263(7)	0,1007(5)
I210	1,23054(13)	-0,00402(5)	0,45970(6)	0,0918(4)
I211	0,73020(15)	0,10105(5)	0,58082(8)	0,1029(5)
I212	0,75201(13)	0,02050(4)	0,60510(6)	0,0859(4)
C1A	0,2320(12)	0,4453(3)	0,1923(6)	0,040(3)

C2A	0,1010(14)	0,4565(3)	0,1728(6)	0,045(3)
C3A	0,0651(14)	0,4967(4)	0,1597(6)	0,050(3)
C4A	0,1658(13)	0,5255(3)	0,1705(7)	0,049(3)
C5A	0,3003(11)	0,5133(3)	0,1908(6)	0,038(3)
C6A	0,3327(11)	0,4747(3)	0,2019(6)	0,036(2)
C7A	0,4845(12)	0,4679(3)	0,2137(6)	0,038(3)
C8A	0,5388(12)	0,5115(3)	0,2255(6)	0,036(2)
C9A	0,4285(16)	0,5770(4)	0,2172(8)	0,053(4)
C10A	0,5629(16)	0,5913(4)	0,2475(8)	0,059(4)
C11A	0,6508(15)	0,5640(3)	0,2957(8)	0,056(4)
C12A	0,5876(12)	0,5233(3)	0,2988(6)	0,040(3)
C13A	0,6648(14)	0,4899(3)	0,3414(7)	0,046(3)
C14A	0,5698(15)	0,4562(4)	0,3424(7)	0,053(3)
C15A	0,5387(13)	0,4394(3)	0,2698(6)	0,044(3)
C16A	0,5363(13)	0,4500(3)	0,1514(7)	0,044(3)
C17A	0,6760(14)	0,4357(4)	0,1771(7)	0,049(3)
C18A	0,7936(13)	0,4335(3)	0,2958(8)	0,048(3)
C19A	0,7922(13)	0,4770(3)	0,3132(7)	0,042(3)
C20A	0,8907(14)	0,5010(4)	0,3033(7)	0,051(3)
C21A	0,8864(15)	0,5444(4)	0,3165(10)	0,067(5)
C22A	0,0237(15)	0,3906(4)	0,1607(10)	0,067(5)
C23A	-0,1019(16)	0,5438(5)	0,1122(10)	0,072(5)
N1A	0,4212(10)	0,5365(3)	0,2029(5)	0,039(2)
N2A	0,6682(10)	0,4226(3)	0,2476(6)	0,044(2)
O1A	0,7788(9)	0,5629(2)	0,2704(6)	0,058(3)
O2A	0,3289(10)	0,5986(2)	0,2044(5)	0,057(2)
O3A	-0,0076(8)	0,4320(2)	0,1649(5)	0,054(2)
O4A	-0,0676(9)	0,5046(3)	0,1415(6)	0,059(3)
C1B	0,7422(12)	0,1946(3)	0,3180(6)	0,042(3)
C2B	0,8724(12)	0,2068(3)	0,3335(7)	0,041(3)
C3B	0,9041(13)	0,2472(3)	0,3335(6)	0,041(3)
C4B	0,8076(12)	0,2753(3)	0,3170(6)	0,041(3)
C5B	0,6753(13)	0,2626(3)	0,2999(6)	0,041(3)
C6B	0,6390(13)	0,2225(3)	0,2981(7)	0,044(3)

C7B	0,4893(12)	0,2176(3)	0,2904(6)	0,038(2)
C8B	0,4358(11)	0,2579(3)	0,2642(6)	0,038(3)
C9B	0,5489(16)	0,3231(3)	0,2533(7)	0,053(3)
C10B	0,4138(15)	0,3349(3)	0,2162(8)	0,056(4)
C11B	0,3244(13)	0,3031(3)	0,1750(8)	0,052(3)
C12B	0,3875(15)	0,2635(3)	0,1873(7)	0,048(3)
C13B	0,3093(14)	0,2266(3)	0,1568(7)	0,046(3)
C14B	0,4043(15)	0,1915(3)	0,1672(7)	0,053(3)
C15B	0,4329(12)	0,1826(3)	0,2432(6)	0,041(3)
C16B	0,4413(12)	0,2067(3)	0,3570(6)	0,040(3)
C17B	0,2943(12)	0,1923(4)	0,3367(6)	0,043(3)
C18B	0,1789(14)	0,1774(4)	0,2200(7)	0,053(3)
C19B	0,1834(14)	0,2179(3)	0,1889(6)	0,043(3)
C20B	0,0859(14)	0,2434(4)	0,1908(7)	0,053(3)
C21B	0,0894(16)	0,2859(4)	0,1623(9)	0,064(4)
C22B	0,9518(17)	0,1408(4)	0,3570(9)	0,066(4)
C23B	1,0762(16)	0,2958(4)	0,3632(12)	0,077(5)
N1B	0,5567(10)	0,2848(3)	0,2794(6)	0,044(2)
N2B	0,2996(10)	0,1711(3)	0,2689(6)	0,046(2)
O1B	0,1944(9)	0,3081(2)	0,2005(6)	0,061(3)
O2B	0,6484(9)	0,3441(2)	0,2596(5)	0,053(2)
O3B	0,9840(9)	0,1822(2)	0,3482(6)	0,056(2)
O4B	1,0382(9)	0,2564(2)	0,3539(6)	0,059(2)
C1C	0,2233(11)	0,9462(3)	0,2407(6)	0,040(3)
C2C	0,0922(11)	0,9578(3)	0,2247(7)	0,043(3)
C3C	0,0557(13)	0,9989(4)	0,2274(7)	0,044(3)
C4C	0,1495(13)	1,0268(3)	0,2476(7)	0,047(3)
C5C	0,2888(14)	1,0138(3)	0,2654(6)	0,042(3)
C6C	0,3256(12)	0,9738(3)	0,2606(6)	0,037(2)
C7C	0,4742(11)	0,9699(3)	0,2719(6)	0,032(2)
C8C	0,5243(11)	1,0107(3)	0,3029(6)	0,038(3)
C9C	0,4106(13)	1,0736(3)	0,3153(7)	0,045(3)
C10C	0,5434(16)	1,0864(3)	0,3533(9)	0,066(5)
C11C	0,6404(13)	1,0538(3)	0,3923(7)	0,045(3)

C12C	0,5771(12)	1,0121(3)	0,3784(6)	0,039(3)
C13C	0,6598(13)	0,9773(4)	0,4045(7)	0,048(3)
C14C	0,5624(13)	0,9411(3)	0,3926(7)	0,047(3)
C15C	0,5349(13)	0,9345(3)	0,3152(6)	0,042(3)
C16C	0,5265(12)	0,9627(4)	0,2014(6)	0,045(3)
C17C	0,6718(14)	0,9484(4)	0,2225(7)	0,049(3)
C18C	0,7920(14)	0,9300(4)	0,3379(7)	0,054(3)
C19C	0,7821(15)	0,9703(3)	0,3713(7)	0,049(3)
C20C	0,8838(14)	0,9964(4)	0,3732(8)	0,057(4)
C21C	0,8777(16)	1,0365(4)	0,4030(9)	0,068(4)
C22C	0,0128(15)	0,8919(4)	0,2024(8)	0,058(4)
C23C	-0,1145(19)	1,0469(5)	0,1981(12)	0,088(6)
N1C	0,4079(9)	1,0367(3)	0,2874(6)	0,040(2)
N2C	0,6665(10)	0,9243(3)	0,2859(6)	0,044(2)
O1C	0,7653(10)	1,0595(3)	0,3655(6)	0,062(3)
O2C	0,3095(9)	1,0948(2)	0,3087(5)	0,055(2)
O3C	-0,0151(9)	0,9339(2)	0,2086(5)	0,056(2)
O4C	-0,0751(9)	1,0073(3)	0,2087(6)	0,059(2)
C1D	0,7563(13)	0,6983(3)	0,2460(7)	0,044(3)
C2D	0,8929(12)	0,7082(3)	0,2668(6)	0,043(3)
C3D	0,9276(14)	0,7489(4)	0,2772(6)	0,048(3)
C4D	0,8295(12)	0,7774(4)	0,2661(7)	0,045(3)
C5D	0,6954(12)	0,7664(3)	0,2477(6)	0,036(2)
C6D	0,6629(12)	0,7268(3)	0,2379(6)	0,039(3)
C7D	0,5086(12)	0,7226(3)	0,2252(6)	0,036(2)
C8D	0,4546(12)	0,7655(3)	0,2120(6)	0,036(2)
C9D	0,5727(14)	0,8299(4)	0,2201(7)	0,048(3)
C10D	0,4357(15)	0,8456(4)	0,1908(9)	0,062(4)
C11D	0,3444(14)	0,8181(3)	0,1405(6)	0,048(3)
C12D	0,4078(15)	0,7770(3)	0,1397(6)	0,049(3)
C13D	0,3248(14)	0,7450(3)	0,0994(7)	0,050(3)
C14D	0,4234(14)	0,7095(3)	0,0999(6)	0,045(3)
C15D	0,4508(12)	0,6935(3)	0,1707(7)	0,043(3)
C16D	0,4596(13)	0,7061(3)	0,2901(6)	0,044(3)

C17D	0,3107(13)	0,6931(4)	0,2649(7)	0,047(3)
C18D	0,1954(13)	0,6886(4)	0,1439(9)	0,057(4)
C19D	0,1996(13)	0,7314(3)	0,1251(7)	0,046(3)
C20D	0,0994(15)	0,7564(4)	0,1353(8)	0,058(4)
C21D	0,1095(15)	0,7995(4)	0,1199(9)	0,061(4)
C22D	0,9656(15)	0,6424(4)	0,2708(9)	0,064(4)
C23D	1,1023(16)	0,7943(5)	0,3238(10)	0,075(5)
N1D	0,3165(10)	0,6781(3)	0,1925(5)	0,042(2)
N2D	0,5786(10)	0,7901(2)	0,2341(6)	0,041(2)
O1D	0,2186(9)	0,8189(3)	0,1653(6)	0,061(3)
O2D	0,6728(9)	0,8510(3)	0,2304(5)	0,057(2)
O3D	0,9977(9)	0,6825(2)	0,2733(6)	0,057(3)
O4D	1,0616(8)	0,7553(3)	0,2976(6)	0,060(3)

Tabelle 49: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung) der Verbindung Bis-(brucinium)-dodecaiodid. Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} [10^{-20} m^2] sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)$ berechnet worden.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I11	0,0854(8)	0,0890(8)	0,0885(8)	0,0235(7)	-0,0005(6)	-0,0102(7)
I12	0,0566(6)	0,1057(9)	0,0573(5)	-0,0054(6)	0,0059(4)	0,0022(6)
I13	0,0888(9)	0,0715(7)	0,1044(9)	-0,0198(7)	0,0137(7)	-0,0044(6)
I14	0,0837(8)	0,0643(6)	0,0651(6)	-0,0001(5)	-0,0128(5)	-0,0075(5)
I15	0,0900(9)	0,1051(10)	0,1049(10)	-0,0032(8)	0,0190(8)	-0,0184(8)
I16	0,1575(15)	0,0696(8)	0,0884(9)	-0,0089(7)	0,0086(9)	0,0189(8)
I17	0,1303(13)	0,1005(10)	0,0882(9)	0,0065(8)	0,0091(9)	0,0077(9)
I18	0,1648(17)	0,0851(10)	0,1213(13)	-0,0052(9)	-0,0020(9)	-0,0281(9)
I19	0,1764(16)	0,0674(7)	0,0690(7)	-0,0027(6)	0,0086(8)	0,0236(8)
I110	0,1612(15)	0,0961(9)	0,0652(7)	0,0027(7)	0,0148(8)	0,0354(10)
I111	0,0779(8)	0,1087(10)	0,0835(8)	0,0126(7)	-0,0072(6)	-0,0064(7)
I112	0,0721(7)	0,1040(9)	0,0762(7)	0,0084(6)	0,0109(6)	0,0242(7)
I21	0,1004(10)	0,1034(10)	0,0918(9)	0,0109(8)	0,0178(7)	-0,0137(8)
I22	0,0816(7)	0,0648(6)	0,0668(6)	-0,0006(5)	-0,0080(5)	-0,0030(5)

I23	0,0852(8)	0,0783(7)	0,0921(8)	0,0139(6)	0,0207(6)	0,0077(6)
I24	0,1183(10)	0,0698(7)	0,0784(7)	-0,0015(6)	0,0169(7)	-0,0172(7)
I25	0,1059(11)	0,1001(10)	0,0962(9)	-0,0259(8)	-0,0019(8)	0,0010(8)
I26	0,1401(14)	0,0828(9)	0,1051(10)	0,0062(8)	0,0048(9)	0,0210(9)
I27	0,1516(14)	0,0868(9)	0,0689(7)	-0,0059(6)	0,0085(8)	-0,0238(9)
I28	0,1283(13)	0,1497(15)	0,0859(9)	-0,0247(10)	0,0004(9)	-0,0351(9)
I29	0,0834(9)	0,1508(14)	0,0654(7)	0,0125(8)	0,0026(6)	-0,0142(9)
I210	0,0654(7)	0,1432(12)	0,0643(6)	0,0011(7)	0,0014(5)	0,0015(7)
I211	0,0910(9)	0,1164(11)	0,0930(9)	-0,0424(8)	-0,0144(7)	0,0061(8)
I212	0,0708(7)	0,1132(10)	0,0733(7)	-0,0114(7)	0,0088(6)	-0,0267(7)
C1A	0,047(7)	0,031(6)	0,043(6)	0,013(5)	0,005(5)	0,005(5)
C2A	0,054(8)	0,033(6)	0,050(7)	-0,001(5)	0,010(6)	0,007(5)
C3A	0,055(8)	0,053(8)	0,043(6)	0,003(6)	0,010(6)	0,016(7)
C4A	0,050(8)	0,025(6)	0,071(8)	0,006(5)	0,006(6)	0,007(5)
C5A	0,031(6)	0,034(6)	0,046(6)	0,000(5)	-0,006(5)	0,008(5)
C6A	0,035(6)	0,021(5)	0,055(6)	0,004(4)	0,010(5)	-0,002(4)
C7A	0,029(6)	0,028(5)	0,054(6)	-0,006(5)	-0,004(5)	-0,005(4)
C8A	0,040(6)	0,019(5)	0,047(6)	0,000(4)	0,003(5)	-0,001(4)
C9A	0,067(10)	0,020(6)	0,072(9)	0,019(6)	0,010(7)	0,000(6)
C10A	0,073(10)	0,024(6)	0,075(9)	0,008(6)	-0,010(7)	-0,001(6)
C11A	0,063(9)	0,019(5)	0,080(9)	-0,003(6)	-0,003(7)	-0,008(6)
C12A	0,034(6)	0,032(6)	0,051(7)	-0,004(5)	0,000(5)	0,003(5)
C13A	0,056(8)	0,033(6)	0,045(7)	0,005(5)	-0,003(6)	-0,001(5)
C14A	0,055(8)	0,045(7)	0,055(8)	0,007(6)	-0,002(6)	-0,004(6)
C15A	0,044(7)	0,028(5)	0,058(7)	0,010(5)	-0,001(6)	-0,011(5)
C16A	0,044(7)	0,030(6)	0,059(7)	-0,007(5)	0,007(6)	0,009(5)
C17A	0,052(8)	0,040(6)	0,053(7)	-0,006(6)	0,004(6)	0,007(6)
C18A	0,041(7)	0,029(6)	0,071(9)	0,004(6)	0,001(6)	0,001(5)
C19A	0,046(7)	0,028(6)	0,050(7)	0,005(5)	-0,003(6)	0,000(5)
C20A	0,049(8)	0,036(7)	0,065(8)	0,014(6)	-0,003(6)	-0,008(6)
C21A	0,043(8)	0,032(7)	0,117(13)	-0,001(7)	-0,021(8)	-0,003(6)
C22A	0,039(8)	0,027(7)	0,128(14)	-0,007(8)	-0,009(8)	-0,006(6)
C23A	0,040(8)	0,070(10)	0,102(13)	0,026(9)	-0,004(8)	0,023(7)
N1A	0,036(5)	0,020(4)	0,060(6)	0,003(4)	0,007(4)	0,001(4)

N2A	0,035(5)	0,024(4)	0,068(6)	0,004(4)	-0,008(5)	0,003(4)
O1A	0,046(5)	0,033(4)	0,092(7)	0,011(4)	-0,004(5)	-0,010(4)
O2A	0,052(6)	0,026(4)	0,089(7)	0,008(4)	-0,001(5)	0,004(4)
O3A	0,030(4)	0,030(4)	0,100(7)	0,005(4)	0,002(4)	0,004(3)
O4A	0,041(5)	0,042(5)	0,093(7)	0,003(5)	0,002(5)	0,021(4)
C1B	0,034(7)	0,028(6)	0,059(7)	0,010(5)	-0,005(5)	0,001(5)
C2B	0,032(6)	0,029(6)	0,062(7)	-0,003(5)	0,011(5)	-0,001(5)
C3B	0,052(8)	0,029(5)	0,044(6)	-0,006(5)	0,012(5)	-0,014(5)
C4B	0,031(6)	0,032(6)	0,060(7)	0,002(5)	0,009(5)	-0,004(5)
C5B	0,049(7)	0,026(5)	0,048(7)	0,007(5)	0,009(5)	0,003(5)
C6B	0,038(7)	0,024(5)	0,070(8)	0,003(5)	0,011(6)	0,006(5)
C7B	0,035(6)	0,023(5)	0,054(7)	-0,003(5)	0,003(5)	-0,005(4)
C8B	0,027(6)	0,031(6)	0,054(7)	-0,003(5)	0,004(5)	-0,003(4)
C9B	0,075(10)	0,017(5)	0,064(8)	-0,001(5)	0,005(7)	0,000(6)
C10B	0,071(9)	0,015(5)	0,079(9)	-0,002(6)	-0,001(7)	-0,004(6)
C11B	0,046(8)	0,029(6)	0,074(9)	-0,001(6)	-0,007(6)	0,002(5)
C12B	0,055(8)	0,034(6)	0,054(7)	0,001(5)	0,006(6)	-0,007(5)
C13B	0,058(8)	0,031(6)	0,049(7)	-0,008(5)	0,003(6)	-0,005(5)
C14B	0,063(9)	0,022(6)	0,072(9)	-0,012(6)	-0,001(7)	0,000(5)
C15B	0,041(7)	0,030(6)	0,056(7)	-0,004(5)	0,016(5)	-0,009(5)
C16B	0,044(7)	0,028(5)	0,049(6)	0,002(5)	0,009(5)	-0,005(5)
C17B	0,035(6)	0,046(7)	0,051(7)	0,001(6)	0,014(5)	-0,008(5)
C18B	0,053(8)	0,040(7)	0,060(8)	-0,003(6)	-0,009(6)	-0,005(6)
C19B	0,055(8)	0,029(5)	0,041(6)	0,001(5)	-0,011(5)	-0,009(5)
C20B	0,040(7)	0,045(7)	0,069(8)	0,007(6)	-0,007(6)	-0,002(6)
C21B	0,057(9)	0,045(7)	0,083(10)	0,008(7)	-0,016(8)	-0,001(6)
C22B	0,065(10)	0,026(6)	0,102(11)	0,005(7)	-0,006(8)	0,011(6)
C23B	0,039(8)	0,049(9)	0,138(17)	-0,014(10)	-0,007(9)	-0,013(7)
N1B	0,038(5)	0,019(4)	0,073(7)	-0,004(4)	-0,004(5)	-0,001(4)
N2B	0,039(6)	0,036(5)	0,059(6)	0,011(5)	-0,007(5)	-0,002(4)
O1B	0,040(5)	0,027(4)	0,112(8)	0,007(5)	-0,004(5)	0,006(4)
O2B	0,046(5)	0,031(4)	0,081(6)	0,010(4)	0,008(4)	-0,012(4)
O3B	0,039(5)	0,032(4)	0,094(7)	-0,001(4)	0,003(5)	-0,001(4)
O4B	0,040(5)	0,034(4)	0,101(8)	-0,004(5)	0,002(5)	-0,003(4)

C1C	0,029(6)	0,027(6)	0,063(7)	0,001(5)	0,006(5)	0,005(5)
C2C	0,023(6)	0,038(6)	0,067(8)	-0,001(6)	0,001(5)	-0,006(5)
C3C	0,040(7)	0,036(6)	0,059(7)	0,005(5)	0,014(6)	0,000(5)
C4C	0,041(7)	0,026(6)	0,072(9)	0,005(5)	0,002(6)	0,009(5)
C5C	0,057(8)	0,024(5)	0,045(7)	0,007(5)	0,004(6)	0,005(5)
C6C	0,043(7)	0,022(5)	0,048(6)	-0,004(4)	0,009(5)	-0,001(5)
C7C	0,032(6)	0,017(5)	0,046(6)	-0,004(4)	0,003(5)	0,000(4)
C8C	0,028(6)	0,019(5)	0,064(7)	-0,005(5)	0,000(5)	0,001(4)
C9C	0,038(7)	0,029(6)	0,063(8)	-0,008(5)	-0,007(6)	-0,008(5)
C10C	0,075(10)	0,018(5)	0,097(12)	-0,013(6)	-0,010(9)	-0,001(6)
C11C	0,055(8)	0,021(5)	0,057(7)	-0,005(5)	0,007(6)	-0,006(5)
C12C	0,042(7)	0,033(6)	0,043(6)	0,005(5)	0,005(5)	-0,001(5)
C13C	0,045(7)	0,039(6)	0,058(7)	-0,010(6)	0,003(6)	-0,001(5)
C14C	0,048(7)	0,028(6)	0,063(8)	0,012(5)	0,001(6)	0,002(5)
C15C	0,052(8)	0,017(5)	0,058(7)	0,005(5)	0,004(6)	0,006(5)
C16C	0,037(7)	0,048(7)	0,048(7)	-0,024(6)	0,002(5)	-0,004(5)
C17C	0,047(8)	0,042(7)	0,058(8)	-0,007(6)	0,007(6)	0,001(6)
C18C	0,045(8)	0,042(7)	0,071(8)	-0,015(6)	-0,008(6)	0,008(6)
C19C	0,071(9)	0,026(6)	0,049(7)	0,012(5)	0,001(6)	0,002(6)
C20C	0,049(7)	0,038(7)	0,079(10)	-0,018(7)	-0,011(7)	-0,007(6)
C21C	0,059(9)	0,035(7)	0,102(12)	-0,007(7)	-0,008(8)	-0,023(6)
C22C	0,046(8)	0,048(8)	0,076(9)	0,006(7)	-0,006(7)	-0,001(6)
C23C	0,070(12)	0,049(10)	0,144(18)	0,039(11)	0,014(11)	0,029(8)
N1C	0,030(5)	0,019(4)	0,070(7)	-0,005(4)	-0,002(4)	0,000(4)
N2C	0,029(5)	0,024(5)	0,078(7)	-0,002(5)	0,005(5)	0,012(4)
O1C	0,055(6)	0,039(5)	0,084(7)	-0,001(5)	-0,018(5)	-0,006(4)
O2C	0,052(6)	0,027(4)	0,085(7)	0,004(4)	0,005(5)	0,003(4)
O3C	0,040(5)	0,034(5)	0,089(7)	-0,017(4)	0,000(5)	-0,001(4)
O4C	0,044(5)	0,041(5)	0,089(7)	0,007(5)	-0,001(5)	0,002(4)
C1D	0,046(8)	0,025(5)	0,064(8)	0,005(5)	0,015(6)	0,003(5)
C2D	0,040(7)	0,037(6)	0,056(7)	0,002(5)	0,016(5)	-0,005(5)
C3D	0,061(9)	0,033(6)	0,050(7)	0,001(5)	0,005(6)	-0,008(6)
C4D	0,036(6)	0,035(6)	0,065(8)	0,004(6)	0,008(6)	-0,003(5)
C5D	0,041(7)	0,020(5)	0,047(6)	-0,008(4)	0,005(5)	0,005(4)

C6D	0,033(6)	0,039(6)	0,043(6)	-0,005(5)	0,004(5)	0,001(5)
C7D	0,039(7)	0,016(4)	0,051(6)	0,004(4)	0,002(5)	0,004(4)
C8D	0,047(7)	0,014(4)	0,047(6)	0,008(4)	0,005(5)	0,005(4)
C9D	0,050(8)	0,032(6)	0,059(7)	0,004(5)	-0,004(6)	-0,006(6)
C10D	0,051(9)	0,038(7)	0,091(11)	0,000(7)	-0,011(8)	0,018(6)
C11D	0,063(9)	0,025(6)	0,051(7)	0,010(5)	-0,003(6)	0,002(6)
C12D	0,077(10)	0,030(6)	0,038(6)	-0,001(5)	0,004(6)	0,013(6)
C13D	0,065(8)	0,030(6)	0,050(7)	0,005(5)	-0,003(6)	0,006(6)
C14D	0,057(8)	0,025(6)	0,053(7)	-0,005(5)	0,003(6)	0,006(5)
C15D	0,035(6)	0,029(6)	0,064(8)	-0,007(5)	0,003(6)	0,006(5)
C16D	0,048(7)	0,032(6)	0,048(7)	0,010(5)	-0,010(6)	0,000(5)
C17D	0,041(7)	0,039(7)	0,060(7)	-0,001(6)	0,010(6)	-0,011(6)
C18D	0,035(7)	0,033(7)	0,098(12)	-0,004(7)	-0,011(7)	0,000(5)
C19D	0,047(8)	0,026(5)	0,061(7)	0,004(5)	-0,006(6)	-0,001(5)
C20D	0,043(8)	0,049(8)	0,081(10)	0,001(7)	0,000(7)	-0,001(6)
C21D	0,050(8)	0,033(7)	0,090(11)	0,006(7)	-0,023(7)	0,010(6)
C22D	0,049(8)	0,037(7)	0,102(12)	-0,001(7)	0,003(8)	0,001(6)
C23D	0,045(8)	0,069(10)	0,105(14)	-0,024(10)	-0,013(8)	-0,011(7)
N1D	0,045(6)	0,020(4)	0,058(6)	0,002(4)	0,001(5)	-0,002(4)
N2D	0,037(5)	0,018(4)	0,066(6)	0,000(4)	0,003(5)	0,005(4)
O1D	0,046(5)	0,039(5)	0,095(7)	-0,015(5)	-0,005(5)	0,017(4)
O2D	0,050(5)	0,035(4)	0,087(7)	-0,017(5)	0,013(5)	-0,008(4)
O3D	0,037(5)	0,026(4)	0,103(7)	0,002(4)	-0,003(5)	0,001(4)
O4D	0,026(4)	0,044(5)	0,108(8)	-0,022(5)	0,007(5)	-0,012(4)

Tabelle 50: Bis-(brucinium)-dodecaiodid. Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) [10^{-20} m^2].

Die folgende Tabelle gibt die berechneten Wasserstofflagen wieder.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
H1A	0,2544	0,4188	0,1991	0,050(10)
H4A	0,1446	0,5521	0,1644	0,050(10)
H8A	0,6098	0,5165	0,1974	0,027(6)
H10A	0,5506	0,6155	0,2720	0,059(6)
H10B	0,6125	0,5980	0,2106	0,059(6)
H11A	0,6641	0,5756	0,3415	0,027(6)
H12A	0,5052	0,5276	0,3192	0,027(6)
H13A	0,6909	0,4993	0,3882	0,027(6)
H14A	0,4870	0,4650	0,3577	0,059(6)
H14B	0,6103	0,4359	0,3735	0,059(6)
H15A	0,4735	0,4179	0,2701	0,027(6)
H16A	0,4790	0,4283	0,1329	0,059(6)
H16B	0,5382	0,4698	0,1161	0,059(6)
H17A	0,7009	0,4140	0,1496	0,059(6)
H17B	0,7415	0,4568	0,1768	0,059(6)
H18A	0,8730	0,4275	0,2749	0,059(6)
H18B	0,7981	0,4179	0,3372	0,059(6)
H20A	0,9663	0,4906	0,2874	0,050(10)
H21A	0,8720	0,5490	0,3632	0,059(6)
H21B	0,9723	0,5562	0,3105	0,059(6)
H22A	-0,0586	0,3756	0,1546	0,068(9)
H22B	0,0793	0,3825	0,2020	0,068(9)
H22C	0,0713	0,3862	0,1227	0,068(9)
H23A	-0,1983	0,5461	0,1010	0,068(9)
H23B	-0,0612	0,5471	0,0716	0,068(9)
H23C	-0,0687	0,5638	0,1447	0,068(9)
H1B	0,7211	0,1679	0,3205	0,050(10)
H4B	0,8296	0,3020	0,3171	0,050(10)
H8B	0,3649	0,2666	0,2900	0,027(6)
H10C	0,4283	0,3560	0,1850	0,059(6)
H10D	0,3622	0,3460	0,2494	0,059(6)
H11B	0,3136	0,3094	0,1263	0,027(6)
H12B	0,4701	0,2644	0,1661	0,027(6)

H13B	0,2825	0,2307	0,1077	0,027(6)
H14C	0,4880	0,1976	0,1501	0,059(6)
H14D	0,3632	0,1688	0,1427	0,059(6)
H15B	0,4960	0,1603	0,2506	0,027(6)
H16C	0,4445	0,2294	0,3869	0,059(6)
H16D	0,4971	0,1859	0,3801	0,059(6)
H17C	0,2680	0,1744	0,3706	0,059(6)
H17D	0,2317	0,2144	0,3309	0,059(6)
H18C	0,0994	0,1751	0,2425	0,059(6)
H18D	0,1732	0,1575	0,1845	0,059(6)
H20B	0,0108	0,2356	0,2102	0,050(10)
H21C	0,1036	0,2849	0,1150	0,059(6)
H21D	0,0033	0,2987	0,1642	0,059(6)
H22D	1,0341	0,1259	0,3666	0,068(9)
H22E	0,8994	0,1311	0,3159	0,068(9)
H22F	0,9008	0,1381	0,3941	0,068(9)
H23D	1,1722	0,2974	0,3770	0,068(9)
H23E	1,0306	0,3073	0,3978	0,068(9)
H23F	1,0520	0,3099	0,3211	0,068(9)
H1C	0,2452	0,9196	0,2383	0,050(10)
H4C	0,1260	1,0533	0,2499	0,050(10)
H8C	0,5956	1,0203	0,2782	0,027(6)
H10E	0,5256	1,1060	0,3866	0,059(6)
H10F	0,5929	1,0995	0,3212	0,059(6)
H11C	0,6541	1,0592	0,4414	0,027(6)
H12C	0,4971	1,0115	0,4016	0,027(6)
H13C	0,6881	0,9805	0,4536	0,027(6)
H14E	0,6041	0,9179	0,4154	0,059(6)
H14F	0,4787	0,9465	0,4102	0,059(6)
H15C	0,4726	0,9121	0,3062	0,027(6)
H16E	0,4724	0,9429	0,1746	0,059(6)
H16F	0,5244	0,9870	0,1752	0,059(6)
H17E	0,7012	0,9323	0,1869	0,059(6)
H17F	0,7332	0,9705	0,2320	0,059(6)

H18E	0,8722	0,9289	0,3156	0,059(6)
H18F	0,7982	0,9093	0,3720	0,059(6)
H20C	0,9609	0,9891	0,3551	0,050(10)
H21E	0,9624	1,0502	0,4010	0,059(6)
H21F	0,8655	1,0343	0,4505	0,059(6)
H22G	-0,0709	0,8777	0,1918	0,068(9)
H22H	0,0611	0,8823	0,2447	0,068(9)
H22I	0,0666	0,8879	0,1666	0,068(9)
H23G	-0,2108	1,0483	0,1854	0,068(9)
H23H	-0,0709	1,0579	0,1624	0,068(9)
H23I	-0,0886	1,0616	0,2394	0,068(9)
H1D	0,7312	0,6721	0,2379	0,050(10)
H4D	0,8526	0,8039	0,2707	0,050(10)
H8D	0,3847	0,7713	0,2403	0,027(6)
H10G	0,4485	0,8701	0,1672	0,059(6)
H10H	0,3873	0,8519	0,2284	0,059(6)
H11D	0,3337	0,8294	0,0945	0,027(6)
H12D	0,4882	0,7801	0,1184	0,027(6)
H13D	0,3004	0,7540	0,0523	0,027(6)
H14G	0,3833	0,6892	0,0688	0,059(6)
H14H	0,5072	0,7180	0,0853	0,059(6)
H15D	0,5137	0,6712	0,1713	0,027(6)
H16G	0,4630	0,7262	0,3251	0,059(6)
H16H	0,5144	0,6838	0,3082	0,059(6)
H17G	0,2827	0,6723	0,2934	0,059(6)
H17H	0,2489	0,7152	0,2645	0,059(6)
H18G	0,1915	0,6725	0,1032	0,059(6)
H18H	0,1148	0,6834	0,1644	0,059(6)
H20D	0,0236	0,7467	0,1520	0,050(10)
H21G	0,1250	0,8027	0,0731	0,059(6)
H21H	0,0243	0,8123	0,1245	0,059(6)
H22J	1,0473	0,6271	0,2765	0,068(9)
H22K	0,9130	0,6363	0,2276	0,068(9)
H22L	0,9144	0,6362	0,3068	0,068(9)

H23J	1,1988	0,7950	0,3361	0,068(9)
H23K	1,0601	0,7998	0,3632	0,068(9)
H23L	1,0750	0,8137	0,2893	0,068(9)

Tabelle 51: Wasserstoff-Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter der Verbindung Bis-(brucinium)-dodecaiodid.

Atom 1	Atom 2	Abstand [pm]
I11	I12	275,57(19)
I11	I110	370,6(2)
I12	I13	330,35(18)
I13	I14	292,65(19)
I14	I15	293,1(2)
I15	I16	350,0(2)
I15	I112	361,3(2)
I16	I17	277,6(2)
I17	I18	331,7(2)
I18	I19	302,2(3)
I18	I111	327,3(2)
I19	I110	287,6(3)
I110	I11	370,6(2)
I111	I112	276,2(2)
I112	I15	361,3(2)
I21	I22	286,27(19)
I21	I210	350,8(2)
I22	I23	298,98(18)
I23	I24	341,4(2)
I23	I212	355,9(2)
I24	I25	276,6(2)
I25	I26	353,8(2)
I26	I27	295,6(3)
I26	I211	339,2(2)
I27	I28	295,6(3)
I28	I29	338,9(3)

I29	I210	275,6(2)
I210	I21	350,8(2)
I211	I212	277,2(2)
I212	I23	355,9(2)
C1A	C6A	140,9(17)
C1A	C2A	136,3(18)
C2A	O3A	135,8(16)
C2A	C3A	142,1(18)
C3A	O4A	134,9(17)
C3A	C4A	139,(2)
C4A	C5A	140,7(17)
C5A	C6A	135,7(15)
C5A	N1A	143,2(15)
C6A	C7A	151,9(17)
C7A	C15A	151,0(17)
C7A	C16A	153,3(17)
C7A	C8A	157,8(14)
C8A	N1A	146,6(15)
C8A	C12A	151,7(17)
C9A	O2A	123,1(17)
C9A	C10A	147,(2)
C9A	N1A	139,8(16)
C10A	C11A	151,4(19)
C11A	O1A	144,2(19)
C11A	C12A	151,9(17)
C12A	C13A	155,0(16)
C13A	C14A	148,7(18)
C13A	C19A	153,(2)
C14A	C15A	153,4(19)
C15A	N2A	153,7(17)
C16A	C17A	149,5(18)
C17A	N2A	147,9(17)
C18A	N2A	150,6(16)
C18A	C19A	151,3(17)

C19A	C20A	131,5(18)
C20A	C21A	149,5(19)
C21A	O1A	144,7(17)
C22A	O3A	144,1(16)
C23A	O4A	147,0(17)
C1B	C2B	135,8(17)
C1B	C6B	141,2(16)
C2B	O3B	138,8(15)
C2B	C3B	140,5(16)
C3B	C4B	135,9(18)
C3B	O4B	137,8(16)
C4B	C5B	138,5(18)
C5B	C6B	140,5(16)
C5B	N1B	141,2(16)
C6B	C7B	149,1(18)
C7B	C8B	152,9(16)
C7B	C16B	151,4(17)
C7B	C15B	156,3(15)
C8B	N1B	150,8(15)
C8B	C12B	154,1(18)
C9B	O2B	121,4(16)
C9B	N1B	139,4(16)
C9B	C10B	149,(2)
C10B	C11B	155,3(17)
C11B	O1B	147,2(18)
C11B	C12B	148,7(17)
C12B	C13B	154,9(16)
C13B	C14B	151,6(18)
C13B	C19B	152,(2)
C14B	C15B	152,1(19)
C15B	N2B	154,5(16)
C16B	C17B	154,4(17)
C17B	N2B	153,1(17)
C18B	N2B	144,8(16)

C18B	C19B	150,6(17)
C19B	C20B	130,7(19)
C20B	C21B	154,9(19)
C21B	O1B	141,7(17)
C22B	O3B	145,6(15)
C23B	O4B	139,3(16)
C1C	C2C	136,0(16)
C1C	C6C	139,7(17)
C2C	O3C	134,4(14)
C2C	C3C	144,2(17)
C3C	O4C	133,6(16)
C3C	C4C	135,0(18)
C4C	C5C	145,4(19)
C5C	N1C	143,4(16)
C5C	C6C	141,1(16)
C6C	C7C	147,6(17)
C7C	C16C	158,0(17)
C7C	C15C	154,5(15)
C7C	C8C	156,5(14)
C8C	N1C	145,5(14)
C8C	C12C	151,2(17)
C9C	O2C	123,1(15)
C9C	N1C	136,4(15)
C9C	C10C	149,2(19)
C10C	C11C	159,1(18)
C11C	O1C	144,0(17)
C11C	C12C	155,7(16)
C12C	C13C	148,7(17)
C13C	C19C	149,(2)
C13C	C14C	156,2(17)
C14C	C15C	153,4(19)
C15C	N2C	155,4(16)
C16C	C17C	153,2(19)
C17C	N2C	150,5(18)

C18C	N2C	151,4(16)
C18C	C19C	152,5(17)
C19C	C20C	134,5(19)
C20C	C21C	148,8(19)
C21C	O1C	147,5(18)
C22C	O3C	146,0(16)
C23C	O4C	140,5(17)
C1D	C6D	133,5(17)
C1D	C2D	140,7(18)
C2D	O3D	135,4(15)
C2D	C3D	142,9(17)
C3D	O4D	135,9(16)
C3D	C4D	137,0(19)
C4D	C5D	138,7(17)
C5D	C6D	138,5(15)
C5D	N2D	141,1(15)
C6D	C7D	153,3(17)
C7D	C15D	151,4(16)
C7D	C16D	154,7(17)
C7D	C8D	155,8(13)
C8D	N2D	150,4(15)
C8D	C12D	149,2(16)
C9D	O2D	122,2(15)
C9D	N2D	137,6(15)
C9D	C10D	150,3(19)
C10D	C11D	156,(2)
C11D	O1D	141,5(17)
C11D	C12D	152,9(17)
C12D	C13D	151,9(18)
C13D	C19D	149,(2)
C13D	C14D	155,3(17)
C14D	C15D	149,2(18)
C15D	N1D	155,9(16)
C16D	C17D	156,3(18)

C17D	N1D	153,0(17)
C18D	C19D	149,7(18)
C18D	N1D	147,6(16)
C19D	C20D	135,(2)
C20D	C21D	150,0(19)
C21D	O1D	146,4(16)
C22D	O3D	139,2(16)
C23D	O4D	145,5(17)

Tabelle 52. Bis-(brucinium)-dodecaiodid. Bindungsabstände(Standardabweichung) [μm].

Die Bindungswinkel werden in der nächsten Tabelle gezeigt.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\theta[^\circ]$
I12	I11	I110	164,97(6)
I11	I12	I13	174,50(5)
I14	I13	I12	88,99(4)
I13	I14	I15	176,86(6)
I14	I15	I16	113,22(6)
I14	I15	I112	98,29(5)
I16	I15	I112	120,26(6)
I17	I16	I15	166,40(8)
I16	I17	I18	169,55(9)
I19	I18	I111	88,48(5)
I19	I18	I17	123,76(8)
I111	I18	I17	146,29(9)
I110	I19	I18	177,87(7)
I19	I110	I11	97,88(5)
I112	I111	I18	172,09(7)
I111	I112	I15	171,60(6)
I22	I21	I210	83,42(5)
I21	I22	I23	177,95(6)

I22	I23	I24	99,88(5)
I22	I23	I212	97,39(5)
I24	I23	I212	120,09(5)
I25	I24	I23	169,75(6)
I24	I25	I26	162,53(7)
I27	I26	I211	87,59(6)
I27	I26	I25	114,86(7)
I211	I26	I25	157,04(8)
I28	I27	I26	176,88(7)
I27	I28	I29	93,93(6)
I210	I29	I28	177,12(7)
I29	I210	I21	177,82(6)
I212	I211	I26	170,61(8)
I211	I212	I23	175,61(6)
C6A	C1A	C2A	118,7(10)
O3A	C2A	C1A	125,5(10)
O3A	C2A	C3A	112,8(11)
C1A	C2A	C3A	121,6(12)
O4A	C3A	C2A	116,8(13)
O4A	C3A	C4A	124,2(12)
C2A	C3A	C4A	118,9(12)
C3A	C4A	C5A	118,5(11)
C6A	C5A	C4A	121,5(11)
C6A	C5A	N1A	109,0(9)
C4A	C5A	N1A	129,4(10)
C5A	C6A	C1A	120,6(10)
C5A	C6A	C7A	112,4(9)
C1A	C6A	C7A	126,3(9)
C15A	C7A	C16A	102,4(9)
C15A	C7A	C6A	116,9(10)
C16A	C7A	C6A	112,6(10)
C15A	C7A	C8A	114,1(9)
C16A	C7A	C8A	109,8(10)
C6A	C7A	C8A	101,2(9)

N1A	C8A	C12A	105,6(9)
N1A	C8A	C7A	104,7(9)
C12A	C8A	C7A	116,4(10)
O2A	C9A	C10A	123,5(12)
O2A	C9A	N1A	121,5(13)
C10A	C9A	N1A	115,0(12)
C9A	C10A	C11A	117,9(10)
O1A	C11A	C10A	105,0(12)
O1A	C11A	C12A	112,8(10)
C10A	C11A	C12A	111,8(11)
C8A	C12A	C13A	113,1(10)
C8A	C12A	C11A	106,2(11)
C13A	C12A	C11A	120,5(11)
C14A	C13A	C19A	110,7(11)
C14A	C13A	C12A	107,5(11)
C19A	C13A	C12A	112,6(10)
C13A	C14A	C15A	108,2(11)
C7A	C15A	N2A	104,6(10)
C7A	C15A	C14A	117,2(10)
N2A	C15A	C14A	110,0(10)
C17A	C16A	C7A	105,2(10)
N2A	C17A	C16A	104,1(11)
N2A	C18A	C19A	110,4(10)
C20A	C19A	C18A	122,5(13)
C20A	C19A	C13A	124,1(12)
C18A	C19A	C13A	113,4(10)
C19A	C20A	C21A	122,8(15)
O1A	C21A	C20A	110,6(12)
C8A	N1A	C9A	119,3(10)
C8A	N1A	C5A	110,7(8)
C9A	N1A	C5A	126,1(11)
C18A	N2A	C17A	111,8(10)
C18A	N2A	C15A	112,6(10)
C17A	N2A	C15A	108,8(9)

C11A	O1A	C21A	114,0(12)
C2A	O3A	C22A	115,1(9)
C3A	O4A	C23A	116,6(11)
C2B	C1B	C6B	119,7(11)
C1B	C2B	O3B	125,4(10)
C1B	C2B	C3B	120,4(11)
O3B	C2B	C3B	114,2(10)
C4B	C3B	O4B	122,6(10)
C4B	C3B	C2B	121,9(11)
O4B	C3B	C2B	115,4(11)
C3B	C4B	C5B	117,4(10)
C6B	C5B	N1B	107,7(11)
C6B	C5B	C4B	122,7(11)
N1B	C5B	C4B	129,5(10)
C5B	C6B	C1B	117,6(11)
C5B	C6B	C7B	111,2(10)
C1B	C6B	C7B	129,4(10)
C8B	C7B	C6B	103,3(9)
C8B	C7B	C16B	112,0(10)
C6B	C7B	C16B	112,4(10)
C8B	C7B	C15B	113,3(10)
C6B	C7B	C15B	114,4(10)
C16B	C7B	C15B	101,8(9)
C7B	C8B	N1B	104,0(9)
C7B	C8B	C12B	119,3(10)
N1B	C8B	C12B	104,5(10)
O2B	C9B	N1B	120,3(13)
O2B	C9B	C10B	124,2(11)
N1B	C9B	C10B	115,4(11)
C9B	C10B	C11B	118,8(10)
O1B	C11B	C10B	102,0(11)
O1B	C11B	C12B	115,0(11)
C10B	C11B	C12B	110,0(11)
C11B	C12B	C8B	109,7(11)

C11B	C12B	C13B	119,1(11)
C8B	C12B	C13B	110,8(10)
C14B	C13B	C19B	109,4(11)
C14B	C13B	C12B	107,9(11)
C19B	C13B	C12B	113,2(10)
C13B	C14B	C15B	108,3(11)
C14B	C15B	N2B	109,4(10)
C14B	C15B	C7B	116,2(9)
N2B	C15B	C7B	104,2(9)
C7B	C16B	C17B	105,1(9)
N2B	C17B	C16B	102,8(9)
N2B	C18B	C19B	109,6(10)
C20B	C19B	C18B	121,5(13)
C20B	C19B	C13B	123,4(11)
C18B	C19B	C13B	115,1(11)
C19B	C20B	C21B	123,2(14)
O1B	C21B	C20B	110,7(11)
C5B	N1B	C9B	127,0(11)
C5B	N1B	C8B	110,5(9)
C9B	N1B	C8B	119,2(10)
C18B	N2B	C15B	114,6(10)
C18B	N2B	C17B	112,7(10)
C15B	N2B	C17B	108,3(9)
C21B	O1B	C11B	112,1(12)
C2B	O3B	C22B	114,7(10)
C3B	O4B	C23B	119,3(10)
C2C	C1C	C6C	120,9(10)
O3C	C2C	C1C	126,2(11)
O3C	C2C	C3C	113,1(10)
C1C	C2C	C3C	120,7(10)
O4C	C3C	C4C	122,9(11)
O4C	C3C	C2C	115,9(11)
C4C	C3C	C2C	121,2(11)
C3C	C4C	C5C	117,3(11)

N1C	C5C	C4C	129,3(10)
N1C	C5C	C6C	109,1(11)
C4C	C5C	C6C	121,6(11)
C1C	C6C	C7C	131,4(10)
C1C	C6C	C5C	118,2(11)
C7C	C6C	C5C	110,0(10)
C6C	C7C	C16C	109,7(9)
C6C	C7C	C15C	117,3(10)
C16C	C7C	C15C	102,7(9)
C6C	C7C	C8C	103,7(8)
C16C	C7C	C8C	110,8(9)
C15C	C7C	C8C	112,9(9)
N1C	C8C	C12C	110,0(10)
N1C	C8C	C7C	104,6(8)
C12C	C8C	C7C	117,5(9)
O2C	C9C	N1C	121,6(11)
O2C	C9C	C10C	122,7(11)
N1C	C9C	C10C	115,7(11)
C9C	C10C	C11C	118,6(10)
O1C	C11C	C12C	114,1(10)
O1C	C11C	C10C	103,2(11)
C12C	C11C	C10C	109,9(10)
C8C	C12C	C13C	114,5(10)
C8C	C12C	C11C	106,1(9)
C13C	C12C	C11C	117,8(10)
C19C	C13C	C12C	115,1(11)
C19C	C13C	C14C	110,0(10)
C12C	C13C	C14C	105,5(10)
C15C	C14C	C13C	106,3(10)
N2C	C15C	C14C	111,7(10)
N2C	C15C	C7C	104,4(9)
C14C	C15C	C7C	116,2(9)
C17C	C16C	C7C	103,3(10)
N2C	C17C	C16C	104,6(10)

N2C	C18C	C19C	108,1(10)
C20C	C19C	C13C	123,4(12)
C20C	C19C	C18C	120,1(14)
C13C	C19C	C18C	116,4(11)
C19C	C20C	C21C	122,5(14)
C20C	C21C	O1C	110,8(11)
C9C	N1C	C5C	125,7(10)
C9C	N1C	C8C	120,1(9)
C5C	N1C	C8C	109,8(8)
C18C	N2C	C17C	111,8(10)
C18C	N2C	C15C	112,3(10)
C17C	N2C	C15C	109,2(9)
C11C	O1C	C21C	112,5(11)
C2C	O3C	C22C	116,8(10)
C3C	O4C	C23C	119,0(12)
C6D	C1D	C2D	119,7(11)
O3D	C2D	C1D	125,4(10)
O3D	C2D	C3D	116,0(11)
C1D	C2D	C3D	118,4(11)
O4D	C3D	C4D	126,0(11)
O4D	C3D	C2D	113,9(11)
C4D	C3D	C2D	120,1(12)
C3D	C4D	C5D	119,7(11)
C4D	C5D	C6D	119,6(10)
C4D	C5D	N2D	129,6(10)
C6D	C5D	N2D	110,7(10)
C1D	C6D	C5D	122,4(11)
C1D	C6D	C7D	128,5(11)
C5D	C6D	C7D	108,8(9)
C6D	C7D	C15D	116,5(9)
C6D	C7D	C16D	109,3(9)
C15D	C7D	C16D	102,9(9)
C6D	C7D	C8D	104,9(9)
C15D	C7D	C8D	113,7(9)

C16D	C7D	C8D	109,5(10)
N2D	C8D	C12D	105,3(10)
N2D	C8D	C7D	102,5(9)
C12D	C8D	C7D	117,2(9)
O2D	C9D	N2D	122,0(12)
O2D	C9D	C10D	122,4(11)
N2D	C9D	C10D	115,7(11)
C9D	C10D	C11D	116,8(11)
O1D	C11D	C12D	114,5(10)
O1D	C11D	C10D	103,4(11)
C12D	C11D	C10D	110,2(11)
C8D	C12D	C13D	112,8(10)
C8D	C12D	C11D	107,4(10)
C13D	C12D	C11D	117,4(11)
C19D	C13D	C12D	117,5(11)
C19D	C13D	C14D	108,8(10)
C12D	C13D	C14D	104,6(11)
C15D	C14D	C13D	108,4(10)
C14D	C15D	C7D	115,6(10)
C14D	C15D	N1D	109,6(10)
C7D	C15D	N1D	105,9(10)
C7D	C16D	C17D	103,8(9)
N1D	C17D	C16D	103,2(10)
C19D	C18D	N1D	110,2(10)
C20D	C19D	C18D	121,4(13)
C20D	C19D	C13D	122,5(11)
C18D	C19D	C13D	116,0(11)
C19D	C20D	C21D	120,5(14)
O1D	C21D	C20D	112,3(11)
C18D	N1D	C17D	113,0(11)
C18D	N1D	C15D	113,4(10)
C17D	N1D	C15D	107,6(9)
C5D	N2D	C9D	127,4(10)
C5D	N2D	C8D	111,3(8)

C9D	N2D	C8D	118,3(10)
C11D	O1D	C21D	113,4(11)
C2D	O3D	C22D	116,9(10)
C3D	O4D	C23D	117,6(10)

Tabelle 53: Bis-(brucinium)-dodecaiodid. Bindungswinkel (Standardabweichung) [°].

8.4. Danksagung

Folgenden Damen und Herren danke ich für Ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit:

Herrn Prof. Dr. K.–F. Tebbe für sein außerordentliches Interesse an den Ergebnissen dieser Arbeit, seiner Hilfe bei der Lösung von Symmetrieproblemen und seinem eigenhändigen Präparieren besonders brauchbarer Kristalle.

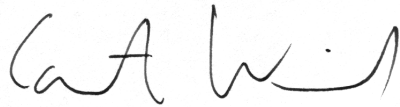
Herrn Prof. Dr. Th. Kruck für die zur Verfügung gestellte Messzeit (CHN-Bestimmung und Massenspektrometrie), Frau C. Breitkopf für die Durchführung der CHN-Analysen und Herrn Dipl. Chem. M. Hüp für die massenspektrometrische Untersuchung.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer für die zur Verfügung gestellte Messzeit am Stoe-IPDS-Flächenzählerdiffraktometer.

Herrn Prof. Dr. A. Berkessel für die Meßzeit am Nonius- κ -CCD-Diffraktometer und Herrn Dipl. Chem J. Neudörfel für seine Unterstützung in allen UNIX/LINUX –Fragen.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Dr. K. – F. Tebbe, Frau F. Hohn, Frau Dr. Zehra Edis und Herrn Dipl. Chem. I. Pantenburg für Ihre Anregungen, Softwaretest und das gute Arbeitsklima. Spezieller Dank gilt Herrn Pantenburg für das Gegenlesen des Manuskriptes.

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegt; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. K.-F. Tebbe betreut worden.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Carsten Wieczorrek'. The signature is written in a cursive style with a large initial 'C' and 'W'.

Köln, 14. Januar 2000, Carsten Wieczorrek

Lebenslauf

Name	Carsten Wieczorrek
Geburtsdatum	05. August 1968
Geburtsort	Porz (jetzt Köln)
Eltern	Vater : Wolfhard Wieczorrek Mutter Helga Wieczorrek, geb. Klemmstein
Familienstand	verheiratet mit Yvonne Wieczorrek, geb. Schunke
Schulbildung	1976 bis 1980 Don Bosco Grundschule Porz 1980 bis 1985 Sekundarstufe 1 Gesamtschule Porz 1985 bis 1988 Abitur Gesamtschule Porz
Studium	ab 1988 Studium der Chemie an der Universität zu Köln 1998 Diplom mit dem Thema „Polyiodide von 1,2-Di- amino-ethan-Metall-Komplexen“ unter Prof. Dr. K.-F. Tebbe Januar 2000 Promotion im Fach Chemie bei Herrn Prof. Dr. K.-F. Tebbe mit dem Thema „Strukturelle Kenntnisse neuer Polyiodide“
Tätigkeiten	ab 1997 studentische Hilfskraft bei Herrn Prof. Dr. K.-F- Tebbe, ab 1998 wissenschaftliche Hilfskraft ab 1997 Mitarbeiter im Amt für Datenverarbeitung des Landschaftsverband Rheinland