

Synthese und Strukturaufklärung von Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten und hydroxylierten Derivaten

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Thomas Schölkopf

aus Marbach

Hauptberichter:

Prof. Dr. Thomas Schleid

Mitberichter:

Prof. Dr. Rainer Niewa

Tag der mündlichen Prüfung:

29. April 2011

“Die Natur hat sich so viel Freiheit
vorbehalten, dass wir mit Wissen und
Wissenschaft ihr nicht durchgängig
beikommen oder sie in die Enge treiben
können.“

Johann Wolfgang von Goethe

“Bazinga!”

Dr. Dr. Sheldon Lee Cooper

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	2
1 Einleitung.....	5
2 Methoden	5
2.1 Präparation	11
2.1.1 Mikroskopie	11
2.1.2 Verwendete Chemikalien	12
2.2 Strukturanalyse	13
2.2.1 Allgemeine Grundlagen der Röntgenbeugung	13
2.2.2 Einkristalldiffraktometrie	17
2.2.3 Strukturlösung und -verfeinerung	19
2.2.4 Weissenberg-Kamera.....	22
2.2.5 Pulverdiffraktometrie.....	25
2.2.6 Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)	26
2.2.7 Thermische Analyse (DTA/TG/DSC)	28
2.3 Verwendete Geräte und Programme.....	31
3 Strukturen.....	33
3.1 Dodekahydro-<i>closo</i>-Dodekaborate mit Hauptgruppenmetall-Kationen.....	33
3.1.1 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (Tieftemperatur-Phase)	35
3.1.2 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	49
3.2 Dodekahydro-<i>closo</i>-Dodekaborate mit Nebengruppenmetall-Kationen	69
3.2.1 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	69
3.3 Dodekahydro-<i>closo</i>-Dodekaborate mit Tetraphenylpniktonium-Kationen	81
3.3.1 $[\text{Ph}_4\text{E}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit $E = \text{P, As und Sb}$	81

3.4 Ternäre Dodekahydro-<i>closo</i>-Dodekaborate mit Seltenerdmetall-Kationen	107
3.4.1 $\text{Cs}_3[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	107
3.4.2 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	119
3.5 Hydroxylderivatisierte <i>closo</i>-Dodekaborate	131
3.5.1 $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	131
3.5.2 $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$	141
3.5.3 $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$	151
4 Ausblick	161
Literatur.....	161
Danksagung	167
Eidesstattliche Erklärung.....	169

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit bislang unbekanntem, salzartigen Verbindungen aus der Stoffklasse der *closo*-Dodekaborate. Grundgerüst der ersten Hälfte aller nachfolgend vorgestellten Verbindungen bildet das ikosaedrische $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Dianion. Seine Eigenschaften als sterisch anspruchsvolles Molekül mit relativ kleinem Ladungs-Volumen-Verhältnis lässt es als *nicht-nucleophiles* Anion prädestiniert erscheinen. Dementsprechend kommen zwischen diesem – nach der Säure-Base-Definition von *Lewis* und dem darauf aufbauenden *Pearson*-Konzept – weichen Anion direkte Verbindungen mit Kationen nur dann zustande, wenn jene ebenfalls weich sind, wie etwa die Cs^+ -Kationen im Falle der Verbindung $Cs_3[La(H_2O)_8][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 11 H_2O$. Alle härteren Kationen weisen somit eine, im Fall von $Na_2(H_2O)_4[B_{12}H_{12}]$ geringere, bis gar keine Tendenz zur direkten Koordination mit den hydridischen Wasserstoffatomen des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Clusters auf, wie etwa für die Übergangs-Metall-Kationen in den Verbindungen $[Al_6(OH)_{10}(H_2O)_{14}][B_{12}H_{12}]_4 \cdot 28 H_2O$, $[Cu(H_2O)_6][B_{12}H_{12}] \cdot 4 H_2O$ und $Sc(H_2O)_7[HCO_3][B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$, oder die La^{3+} -Kationen in $Cs_3[La(H_2O)_8][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 11 H_2O$.

$Cs_3[La(H_2O)_8][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 11 H_2O$: monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 13), $Z = 4$

a / pm	b / pm	c / pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1727,71(4)	2390,53(5)	1232,37(3)	211,29

$[Al_6(OH)_{10}(H_2O)_{14}][B_{12}H_{12}]_4 \cdot 28 H_2O$: monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 2$

a / pm	b / pm	c / pm	β / grad	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1719,31(5)	1361,17(5)	1944,88(1)	111,277(2)	1277,26

$[Cu(H_2O)_6][B_{12}H_{12}] \cdot 4 H_2O$: monoklin, Cc (Nr. 9); $Z = 2$

a / pm	b / pm	c (in pm)	β / grad	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1293,75(3)	826,83(2)	1891,67(3)	106,110(1)	807,03

$Sc(H_2O)_7[HCO_3][B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$: monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 13), $Z = 2$

a / pm	b / pm	c / pm	β / grad	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
731,94(3)	771,81(3)	2100,98(9)	90,611(2)	714,70

Spezielles Augenmerk wurde in diesem Zusammenhang auf die bereits literaturbekannte Verbindung $Na_2(H_2O)_4[B_{12}H_{12}]$ gelegt. Diese tetragonale Verzerrungsvariante des *anti*-CaF₂-Typs

in der Raumgruppe $P4_2/nmc$ weist bei Raumtemperatur statistisch unterbesetzte Punktlagen für die Sauerstoffatome der Kristallwassermoleküle auf. Die Verbindung durchläuft bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ eine Umwandlung in eine Phase, welche laut *K. A. Solntsev* und *N. T. Kuznetsov* ebenfalls tetragonal, aber scheinbar niedriger symmetrisch in der *nicht*-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P4_22_12$ kristallisiert. Die Tatsache, dass eine Verbindung beim Übergang in eine Tieftemperatur-Phase niedriger symmetrisch kristallisieren soll, und dennoch eine stärkere statistische Unterbesetzung der Sauerstofflagen zeigt, ließen bislang Zweifel an der Richtigkeit dieser Strukturverfeinerung bestehen. Durch neue Experimente zur Strukturauflklärung im Rahmen dieser Arbeit konnte nun aber glücklicherweise das Problem in der Raumgruppe $P4_22_12$ und verdoppelter *c*-Achse gelöst werden.

[Na ₂ (H ₂ O) ₆][B ₁₂ H ₁₂]: tetragonal, $P4_22_12$ (Nr. 91), $Z = 8$				
	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c</i> / <i>a</i>	V_m / cm ³ ·mol ⁻¹
R.T.-Phase:	1001,5(3)	1364,0(5)	1,362	205,96
T.T.-Phase:	996,37(4)	2682,54(9)	2,692	200,50

Im Falle der Tetraphenylpniktonium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate [Ph₄E]₂[B₁₂H₁₂] · CH₃CN (Ph = C₆H₅; E = P, As, Sb) werden die Zentralteilchen der Kationen sterisch äußerst anspruchsvoll von je vier Phenylresten umgeben. Auf Grund dessen kommt es im Vergleich zu den oben genannten Verbindungen zu keiner direkten Koordination durch die hydridischen Wasserstoffatomen der [B₁₂H₁₂]²⁻-Cluster oder die zeolithischen Lösungsmittelmolekülen (hier: Acetonitril, H₃CN). Ebenso wird durch die Phenyl-Liganden die Kristallstruktur entlang der *c*-Achse aufgeweitet, da die Repetitionsperiode nicht schon zuvor erreicht werden kann.

[Ph ₄ E] ₂ [B ₁₂ H ₁₂] · CH ₃ CN: monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$					
<i>E</i>	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	β / grad	V_m / cm ³ ·mol ⁻¹
P	1071,05(6)	1388,16(7)	3326,34(15)	95,389(5)	741,26
As	1080,42(5)	1393,68(7)	3359,31(15)	95,157(5)	761,66
Sb	1100,01(1)	1401,91(1)	3407,34(2)	95,020(4)	788,03

Neben der Koordination von Kationen mit mehr oder weniger Anteilen an *closo*-Borat-Clustern spielen für die Stabilität der Kristallstrukturen vor allem Wasserstoffbrückenbindungen eine entscheidende Rolle. Alle Verbindungen wurden primär aus wässriger Lösung synthetisiert und somit tritt Wasser nicht nur als Ligand für die Kationen auf, sondern vermag auch die eventuell auftretenden Lücken der Strukturen sinnvoll zu besetzen. Hierbei kommt es einerseits zu gewöhnlichen Wasserstoffbrückenbindungen der positiv polarisierten Wasserstoffatome von Wassermolekülen mit den negativ polarisierten Sauerstoffatomen anderer Wassermoleküle.

Andererseits können im Falle von Verbindungen mit Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Dianionen und deren partiell hydroxylierten Derivaten zusätzlich auch noch unkonventionelle oder *nicht*-klassische Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Diese bilden sich zwischen den positiv polarisierten protonischen H-Atomen von Wasser und den negativ polarisierten (hydridischen) H-Atomen der $[B_{12}H_{12-x}(OH)_x]^{2-}$ -Cluster (mit $x = 1 - 11$) aus.

Die erste Hälfte der beschriebenen Verbindungen beinhaltet ausschließlich das Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Dianion, welches auf Grund seiner dreidimensionalen Aromatizität analog zum (zweidimensionalen) Benzol Substitutionsreaktionen zulässt. So können die hydridischen Wasserstoffatome des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Dianions durch andere Atome oder Moleküle ersetzt werden, wie zum Beispiel Halogenid, Pseudohalogenid- oder Hydroxid-Anionen. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird im Speziellen auf die partiell und vollständig hydroxylierten Spezies in $Cs_2[B_{12}H_{10,5}(OH)_{1,5}] \cdot 4 H_2O$, $Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 4 H_2O_2$ und $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O_2$ eingegangen. Während bei den Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten ihre gute Löslichkeit in Wasser die Synthesen und Kristallationsversuche beliebig erschweren kann und nur die Verbindung $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ als relativ schwerlöslich aufzufassen ist, verhalten sich die Dodekahydroxo-*closo*-Dodekaborate extrem gegensätzlich dazu. Die Verbindung $Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O$ ist zwar besser wasserlöslich als ihr zuvor genanntes *nicht*-hydroxyliertes Pendant, allerdings sind außer dem noch mäßig wasser-löslichen $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}]$ alle anderen Verbindungen dieser Art selbst in kochendem Wasser extrem schwerlöslich. Dementsprechend gestalten sich die Synthesen der perhydroxylierten Derivate zwar als überaus einfach, die Strukturaufklärungen dagegen dank der nur röntgenamorphen anfallenden Pulver als gleichermaßen schwierig. Im Falle der beiden hoch brisanten Verbindungen $Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 4 H_2O_2$ und $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O_2$ gelang die Synthese durch Kochen der perhydroxylierten Vorläuferverbindungen in 30%-iger Wasserstoffperoxid-Lösung.

$Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 4 H_2O_2$: triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2); $Z = 1$						
a / pm	b / pm	c / pm	α / grad	β / grad	γ / grad	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
715,14(1)	803,99(2)	899,19(1)	89,305(1)	87,861(1)	76,996(1)	303,19

$Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O_2$: orthorhombisch, $Cmce$ (Nr. 64), $Z = 4$			
a / pm	b / pm	c / pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1616,54(5)	814,30(9)	1260,11(8)	246,76

Abstract

The presented work deals with yet unknown salt-like compounds containing *closo*-dodecaborate anions.

$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ icosahedra are forming the skeletal structure of the first half of the described compounds. Due to its nature as sterical demanding molecule and having a relatively small charge-to-volume-ratio, it seems to be predestinated as a *non*-nucleophilic anion. According to *Lewis'* definition of acids and bases [1] and *Pearsons'* concept of "hard and soft acids and bases" [2], direct coordination will only appear between the soft anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ and cations, if they are also soft like in the compound $Cs_3[La(OH_2)_8][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 11 H_2O$. Therefore harder cations show less – in case of the compound $[Na_2(H_2O)_4][B_{12}H_{12}]$ – or no tendency – in case of the compounds $[Al_6(OH)_{10}(H_2O)_{14}][B_{12}H_{12}]_4 \cdot 28 H_2O$, $[Cu(H_2O)_6][B_{12}H_{12}] \cdot 4 H_2O$, $[Sc(H_2O)_7][HCO_3][B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$ and the La^{3+} -cations in the compound $Cs_3[La(OH_2)_8][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 11 H_2O$ – for a direct coordination to the hydridic H-atoms belonging to $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ clusters.

$Cs_3[La(OH_2)_8][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 11 H_2O$: monoclinic, $P2/c$ (No. 13), $Z = 4$

a / pm	b / pm	c / pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1727.71(4)	2390.53(5)	1232.37(3)	211.29

$[Al_6(OH)_{10}(H_2O)_{14}][B_{12}H_{12}]_4 \cdot 28 H_2O$: monoclinic, $P2_1/n$ (No. 14), $Z = 2$

a / pm	b / pm	c / pm	β / deg	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1719.31(5)	1361.17(5)	1944.88(1)	111.277(2)	1277.26

$[Cu(H_2O)_6][B_{12}H_{12}] \cdot 4 H_2O$: monoclinic, Cc (No. 9); $Z = 2$

a / pm	b / pm	c / pm	β / deg	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1293.75(3)	826.83(2)	1891.67(3)	106.110(1)	807.03

$Sc(H_2O)_7[HCO_3][B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$: monoclinic, $P2/c$ (No. 13), $Z = 2$

a / pm	b / pm	c / pm	β / deg	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
731.94(3)	771.81(3)	2100.98(9)	90.611(2)	714.70

Special attention was given to the compound $[Na_2(H_2O)_6][B_{12}H_{12}]$ although it is already known to literature [3]. As it crystallizes in space group $P4_2/nmc$ the crystal structure could be described as a tetragonal distorted variation of the well known *anti*- CaF_2 type with statistical

under-occupied oxygen sites of the water molecules. According to *K. A. Solntsev* and *N. T. Kuznetsov* below a phase transition at $-19,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ the compound crystallizes in the tetragonal non-centrosymmetric space group $P4_22_12$, though with apparently lower symmetry and higher under occupied oxygen sites. This fact left doubts about the correctness of the structure solution and refinement. Fortunately recent experimental data and new approaches in structure solution and refinement done in this thesis were able to solve the mentioned problems in the space group $P4_12_12$ with a doubled *c*-axis.

[Na ₂ (H ₂ O) ₆][B ₁₂ H ₁₂]: tetragonal, $P4_12_12$ (Nr. 91), $Z = 8$				
	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c</i> / <i>a</i>	V_m / cm ³ ·mol ⁻¹
r.t. phase:	1001,5(3)	1364,0(5)	1,362	205,96
l.t. phase:	996,37(4)	2682,54(9)	2,692	200,50

In case of the tetraphenyl-pnictonium-*closo*-dodecaborates [Ph₄E]₂[B₁₂H₁₂] · CH₃CN (Ph = C₆H₅; E = P, As, Sb) the central atoms of the complex cations are surrounded by four sterical demanding phenyl molecules. Therefore contrary to the previously mentioned compounds no direct coordination of the cations by the [B₁₂H₁₂]²⁻ clusters' hydridic H-atoms or zeolitic solvent molecules is possible. In addition to that, based on the phenyl ligands the crystal structure is enlarged along the *c*-axis.

[Ph ₄ E] ₂ [B ₁₂ H ₁₂] · CH ₃ CN: monoklin, $P2_1/n$ (No. 14), $Z = 4$					
<i>E</i>	<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	β / deg	V_m / cm ³ ·mol ⁻¹
P	1071.05(6)	1388.16(7)	3326.34(15)	95.389(5)	741.26
As	1080.42(5)	1393.68(7)	3359.31(15)	95.157(5)	761.66
Sb	1100.01(1)	1401.91(1)	3407.34(2)	95.020(4)	788.03

Besides the coordination around the cations by more or less participating *closo*-borate-clusters, hydrogen bonds play an important role for the structures' stability. Each compound was primarily synthesized from aqueous solution therefore water is not only able to act as ligand but it can fill out potentially occurring gaps in the structures, too. In doing so, common hydrogen bonds between the positively polarized aqueous H-atoms and the negatively polarized aqueous O-atoms were formed. In case of the compounds containing dodecahydro-*closo*-dodecaborates and their partially hydroxylated derivatives uncommon hydrogen bonds occur in addition to the previously mentioned common ones. These uncommon hydrogen bonds were formed by the positively polarized aqueous H-atoms and the negatively polarized H-atoms belonging to the [B₁₂H_{12-x}(OH)_x]²⁻-clusters (with $x = 1 - 11$).

The previously mentioned compounds contain only the dodecahydro-*closo*-dodecaborate dianion which can perform nucleophilic substitution reactions because of its three dimensional aromaticity [4-7]. So it is possible to replace the hydridic H-atoms from the $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -dianion with other atoms or molecules, e. g. halide ions, pseudohalide- or hydroxyl molecules. The second part of this PhD thesis concerns partially and completely hydroxylated derivatives namely $Cs_2[B_{12}H_{10,5}(OH)_{1,5}] \cdot 4 H_2O$, $Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 4 H_2O_2$ und $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O_2$. Since dodecahydro-*closo*-dodecaborates are very soluble in water and $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ could be described as hardly soluble in cold water, dodecahydroxo-*closo*-dodecaborates behave in contrast. Except of the soluble $Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O$ and the slightly less soluble $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O$, every dodecahydroxo-*closo*-dodecaborate is insoluble in water. This circumstance makes synthesis easy but structure solution and refinement very difficult or even impossible as the crude products – mainly powders – were amorphous to X-ray diffraction experiments.

In case of the high explosive compounds $Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 4 H_2O_2$ and $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O_2$ the synthesized products were obtained by boiling the perhydroxylated precursor compounds in 30% aqueous hydrogenperoxide solution.

$Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 4 H_2O_2$: triclinic, $P\bar{1}$ (No. 2); $Z = 1$

a / pm	b / pm	c / pm	α / deg	β / deg	γ / deg	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
715.14(1)	803.99(2)	899.19(1)	89.305(1)	87.861(1)	76.996(1)	303.19

$Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O_2$: orthorhombic, $Cmce$ (No. 64), $Z = 4$

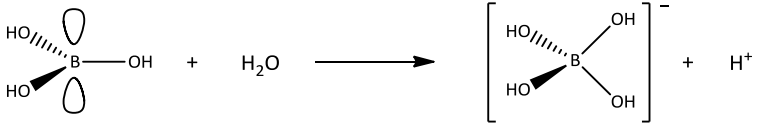
a / pm	b / pm	c / pm	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1616.54(5)	814.30(9)	1260.11(8)	246.76

1 Einleitung

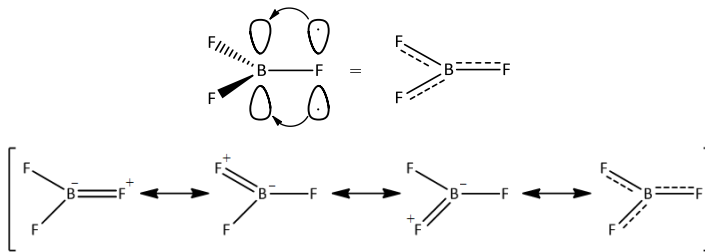
Während eine der wichtigsten Verbindungen des Bors, das Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), bereits im Mittelalter den arabischen Alchimisten bekannt war, gelang es dem Engländer *H. Davy* erst im Jahre 1808 bei elektrochemischen Experimenten das Element in elementarer Form zu erhalten. Noch im selben Jahre wurde es parallel auch in Paris von *J. Gay-Lussac* und *L. J. Thenard* nachgewiesen. Bor bietet in seinen Verbindungen ein weites Spektrum an möglichen Strukturen. Als Element der 3. Hauptgruppe in der 2. Periode verfügt das Bor über drei Außenelektronen und kann in seinen Verbindungen somit prinzipiell nicht der Oktettregel gehorchen. Seine Verbindungen stellen daher allesamt Elektronenmangel-Verbindungen dar, deren Strukturen, Bindungsverhältnisse und Elektronenbilanzen lange Zeit nicht oder nur unzureichend vorhersagbar waren.

Die Anfänge der Boran-Chemie liegen mittlerweile schon fast einhundert Jahre zurück, als *A. Stock* und Mitarbeiter zwischen 1912 und 1936 die Stöchiometrien der hoch reaktiven, toxischen, luft- und wasserempfindlichen Borane B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ bestimmen konnten [8]. Die Strukturbeschreibung dieser Borane entpuppte sich allerdings schon bald als ein Problem, da die bis dahin schon weit fortgeschrittene Kohlenwasserstoff-Chemie keine Hilfestellung für die Erklärung der Bindungsverhältnisse in Boranen lieferte. Während *ortho*-Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ und die Bortrihalogenide BX_3 ($\text{X} = \text{F} - \text{I}$) als stabile Monomere auftreten, liegt bereits das formal kleinste Boran BH_3 als Diboran B_2H_6 dimer vor. Es besitzt zwar die Stöchiometrie des Ethans C_2H_6 , weist aber zwei Elektronen weniger auf. Der erste Schritt in Richtung der heutigen Vorstellung der Bindungsverhältnisse in Diboran geht auf *W. Z. Dillthey* zurück [9]. Er beschrieb 1921 Diboran als $\text{B}_2\text{H}_4(\mu\text{-H})_2$ mit tetraedrisch von Wasserstoff koordinierten Boratomen, jedoch konnten erst Anfang der 1940er Jahre Infrarot-Spektren diese Theorie stützen [10, 11]. Dennoch gab es zu dieser Zeit, als die Vorstellung der chemischen Bindung noch nicht ganz den Kinderschuhen entwachsen war, auch prominente Beispiele von Zweiflern an dieser Theorie. So wollte *L. C. Pauling* weiter an der Idee festhalten, Diboran sei als $\text{H}_3\text{B}-\text{BH}_3$ analog zu Ethan aufgebaut [12]. Erst Mitte des 20. Jahrhunderts konnte durch *W. N. Lipscomb* und *V. Schomaker*, gestützt auf röntgenstrukturanalytische Beobachtungen, sowie auf Überlegungen von *H. C. Longuet-Higgins*, *M. de V. Roberts* und *K. S. Pitzer* die erstaunlich hohe Stabilität des Diborans durch das Modell der 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung plausibel erklärt werden [13-18]. Es gibt somit drei Möglichkeiten, durch die Bor in seinen Verbindungen eine zufriedenstellende elektronische Situation erreichen kann:

1. Die Anlagerung von Donoratomen oder Molekülen mit freiem Elektronenpaar gemäß der Säure-Base-Theorie nach *G. N. Lewis*. Hierbei wird durch die Bildung einer zusätzlichen σ -Bindung das Boratom von sp^2 auf sp^3 umhybridisiert. Ein solches Verhalten kann z. B. bei der Hydrolyse von *ortho*-Borsäure beobachtet werden.



2. Die Ausbildung von π -Bindungen im Falle von monomeren BX_3 -Verbindungen, wobei das freie Elektronenpaar am X -Liganden (z. B. $X = F, Cl, Br, NR_3$ und OR) das vierte, noch unbesetzte Orbital mit reinem p -Charakter am Boratom auffüllt. Dementsprechend ergibt sich bei der Bestimmung der Bindungslängen für BF_3 ein Wert von $d(B-F) = 130$ pm, welcher kürzer als eine theoretisch berechnete Einfachbindung ($d(B-F)_{theo} = 146$ pm) ist, aber länger als eine Doppelbindung ($d(B-F)_{theo} = 126$ pm) ausfällt [19].



3. Die Möglichkeit einer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung für BX_3 -Vertreter, bei denen der Ligand keine Elektronen in p -Orbitalen zur Verfügung stellen kann, um π -Bindungen auszubilden, also z. B. $X = H$ und B (Abbildung 1-1).

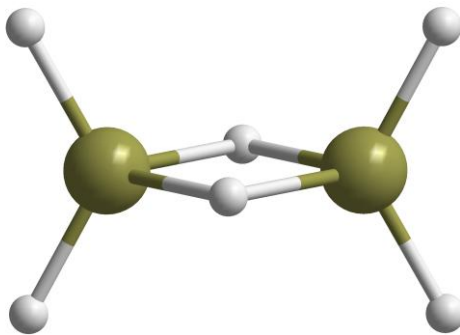


Abbildung 1-1: Molekülstruktur von Diboran B_2H_6 .

Zur Vorhersage der zu erwartenden Struktur der höheren Borane wurden 1954 von *W. N. Lipscomb* die Styx-Regeln entwickelt, für die er 1976 den *Nobel-Preis* erhielt [20]. Hiermit konnte eine konsistente Systematik in die Strukturvielfalt der neutralen Borane gebracht und zudem einen Aussage über deren Bindungsverhältnisse und Elektronenbilanzen gemacht werden. Dabei schlug *W. N. Lipscomb* vor, die Strukturen einiger Borane als Ausschnitte von B_{12} -Ikosaedern (Abbildung 1-2) zu betrachten, in denen die freien Valenzen an den Bruchkanten durch Wasserstoffatome abgesättigt wurden.

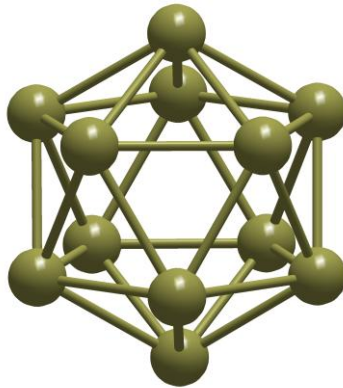


Abbildung 1-2: Struktur eines B_{12} -Ikosaeders

Weitere Untersuchungen am B_{12} -Ikosaeder konnten zeigen, dass zusätzlich zu den zwölf nach außen gerichteten, externen Orbitalen an jedem Boratom weitere dreizehn bindende Molekülorbitale zwischen den Boratomen das käfigförmige Ikosaeder zusammenzuhalten und dank ihrer anatomischen Gerüstwirkung auch als "Skelett-Orbitale" bezeichnet werden [15]. Da jedes Boratom 3 Atom-Orbitale mit einbringt, werden dementsprechend 26 Molekül-Orbitale gebildet und es fehlt zu den insgesamt 25 der beiden bereits beschriebenen Typen noch ein letztes Molekül-Orbital. Dieses kommt im Zentrum des Ikosaeders zu liegen und wird als "weißes Orbital" bezeichnet. Einer der wichtigsten Bausteine in der Boran-Chemie ist, außer in den niederen Boranen, eben dieses B_{12} -Ikosaeder, mit welchem sich die vorliegende Arbeit ausschließlich beschäftigt. Diese B_{12} -Ikosaeder mit – wie der griechische Name schon verrät – 20 gleichseitigen Dreiecksflächen bilden auch das Rückgrat der gesamten Strukturchemie des Elements Bor.

Als 1960 *M. F. Hawthorne* und *A. R. Pitochelli* durch die Umsetzung von Monoioddekaboran $B_{10}H_{13}I$ mit Triethylamin $(C_2H_5)_3N$ in Benzol zum ersten Mal die salzartige Verbindung $[(H_5C_2)_3NH]_2[B_{12}H_{12}]$ erhielten [21], konnte die Annahme bestätigt werden, dass ein Boran mit der Formel $B_{12}H_{12}$ aus den oben genannten Gründen nur als Dianion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ existieren kann.

Zudem bildete dieses dianionische $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder die obere Grenze einer Reihe von sogenannten "Deltaedern" der Formel $[B_nH_n]^{2-}$ mit konvexen sphärischen Polyedern aus gleichseitigen Dreiecksflächen ($\Delta = \text{Delta}$), die von $n = 6$ bis $n = 12$ reicht [22-27]. Als höchstsymmetrischer Vertreter dieser Reihe besitzt ein perfektes Ikosaeder die Idealsymmetrie I_h (entsprechend $\bar{5} \bar{3} 2/m$) allerdings nur in Lösung, da im Festkörper keine fünfzählige Drehachse realisiert sein kann. Somit muss in Festkörpern die Symmetrie durch Verzerrung leicht reduziert werden. Als Beleg hierfür können Schwingungsspektren dienen, die als logische Folgerung im Festkörper eine größere Zahl an Schwingungsbanden aufweisen als die hochsymmetrischen Ikosaeder in Lösung.

Die *Styx*-Regeln konnten bis dato zur Strukturvorhersage für ungeladenen Cluster dienen, allerdings versagten sie bei geladenen, meist anionischen Clustern. Einen Ausweg aus diesem Dilemma lieferten 1976 *K. Wade* und *D. M. P. Mingos*, die eine Beziehung zwischen der Struktur von Boranen und deren Anzahl an Gerüstelektronen in den Deltaedern finden konnten [28]. Für die *closo*-Reihe beträgt die Zahl der Gerüstelektronen $2n+2$. Entfernt man aus einer käfigförmigen *closo*-Struktur eine Ecke, so bleibt eine nestähnliche *nido*-Struktur zurück. Die verbleibende Lücke wird mit zwei Wasserstoffatomen abgesättigt, die zwei zusätzliche Elektronen mit sich bringen. Somit beträgt die Anzahl an Gerüstelektronen für die *nido*-Reihe $2n+4$. Beim Entfernen einer weiteren benachbarten Ecke des Deltaeders, gelangt man zu einer spinnennetzartigen *arachno*-Struktur, welche wie im Schritt zuvor zwei weitere Wasserstoffatome zur Valenzabsättigung erhält und somit $2n+6$ Gerüstelektronen aufweist.

Die in der Chemie wohl bekannten Schrägbeziehungen innerhalb des Periodensystems der Elemente helfen sehr oft beim Verständnis, wie sich Elemente bzw. deren Verbindungen verhalten. So ist es absolut naheliegend, dass ein Vergleich zwischen Bor und Kohlenstoff vollzogen wird. Wie bereits bei der Diskussion über das Diboran B_2H_6 , welches dieselbe Stöchiometrie wie Ethan C_2H_6 besitzt, erkannt wurde, begrenzen sich die Gemeinsamkeiten dann aber doch nur auf sehr wenige Dinge. Allerdings ist es übergreifenderen Theorien in manchen Fällen möglich, weitere und nicht ganz so offensichtliche Gemeinsamkeiten aufzudecken. So kann das Konzept der Aromatizität, ursprünglich für zweidimensionale, polygonale Moleküle und Ionen entwickelt, die herausragende Stabilität des Benzols C_6H_6 im Vergleich zu anderen Polyolefinen erklären. Dieses Konzept kann aber auch auf dreidimensionale, polyedrische Moleküle und Ionen übertragen werden, wodurch sich deren außergewöhnliche Stabilität erklären ließe. 1978 gelang es *J. Aihara*, jenes Konzept der dreidimensionalen Aromatizität für deltaedrische Borane anzuwenden [4]. Durch theoretischen Methoden wurden die Resonanzenergien der Anionen $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) bestimmt und es konnte innerhalb der Reihe von $n = 6$ bis $n = 12$ gezeigt werden, dass das hochsymmetrische $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion die weitaus höchste Resonanzenergie im Vergleich zu allen anderen *closo*-Hydroborat-Anionen besitzt. Damit konnte nicht nur die Stabilität dieses ikosaedrischen Polyeders gut erklärt werden, sondern auch dessen Fähigkeit, Substitutionsreaktionen ähnlich

wie organische Aromaten einzugehen. Schon Anfang der 1960er Jahre konnten *Muetterties* und Mitarbeiter die Substitutionschemie der Hydroborat-Cluster $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ untersuchen [29]. Es ist also durchaus möglich, die hydridischen Wasserstoffatome durch nukleophile Substitutionsreaktionen (S_N) gegen andere funktionelle Gruppen auszutauschen. Die Substitution gegen Halogenide [29-32], Hydroxyl- [33-38] und Methylgruppen [39] konnten bereits erfolgreich durchgeführt werden. Denkbar ist somit jede Substitution der hydridischen Wasserstoffatome gegen elektronenreiche Moleküle bzw. *Lewis*-basische Moleküle. Damit ergibt sich nicht nur eine enorme Strukturvielfalt an Derivaten, welche nun auch nach Jahrzehnten der intensiven Forschung immer weitere Überraschungen bereithält und noch keineswegs vollständig erschlossen ist, sondern auch ein sehr breites Feld an möglichen Anschlussreaktionen, die neue funktionelle Gruppen oder Verbrückungen schaffen können.

Elementares Bor findet zwar bislang keine große Verwendung, dagegen sind neben Boriden vor allem Oxoboratminerale von wirtschaftlicher Bedeutung. So werden Oxoborate für hitzebeständige Gläser und PorzellanemalLEN, für Reinigungsmittel, Seifen und Kosmetika sowie in Pestiziden und Düngemitteln eingesetzt.

Metallische Boride finden wegen ihrer mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit und ihrer thermischen Beständigkeit vielfach in der Montanindustrie Anwendung. So kommen sie in Schmelztiegeln, Verdampfungsgefäßen und als Auskleidung von Verbrennungsöfen zum Einsatz. Borcarbide werden überwiegend als Schleifmaterial, aber auch für Brems- und Kupplungsbeläge verwendet, während Berylliumborid neben Borcarbiden z. B. in kugelsicheren Westen und Flugzeugpanzerungen verarbeitet wird. Borosilicate erhöhen die chemische und thermische Beständigkeit von Gläsern erheblich und werden daher vor allem in der präparativen Chemie eingesetzt. Auch die im Haushalt als spülmaschinengeeignet gekennzeichneten Gläser verdanken ihre robusten Eigenschaften unter anderem den Borosilicaten.

Die Umsetzung von Boranen B_xH_y , speziell aber von Diboran B_2H_6 mit Sauerstoff zu Borsesquioxid B_2O_3 ist eine stark exotherme Reaktion. Durch ihre hohe Energiedichte weckte sie vor allem Interesse beim Militär für eine mögliche Verwendung als Raketentreibstoff. Nach 15 Jahren breit angelegter Untersuchungen wurden die Borane jedoch wegen unterschiedlicher Umstände für untauglich erklärt, denn die an der Reaktion beteiligten Stoffe sind meist instabil, geruchsintensiv, giftig und vor allem klebrig, was ihren effektiven und problemlosen Einsatz in Triebwerken ausschließt.

Auch wenn die Verwendung als Treibstoff derzeit nicht für konventionelle Triebwerkskonzepte geeignet scheint, ist die hohe Energiedichte vieler Borverbindungen und speziell die der Borane Grund genug, um von Hochenergie-Materialien ("high energy density materials") zu sprechen

[40]. Neben der Anwendung als Treibstoff käme somit auch ihre Nutzung in der Pyrotechnik oder als Treibladung für Projektile in Frage.

Ein durch die Energieproblematik der Welt neuerschlossenes Forschungsgebiet zieht die Verwendung von Boraten als mögliche Wasserstoffspeicher in Erwägung [41, 42].

Neben der intrinsischen Eigenschaft des Bors, dass sich seine beiden natürlich vorkommenden Isotope ^{10}B (ca. 20 %) und ^{11}B (ca. 80 %) als NMR-taugliche Kerne zu spektroskopischen Untersuchungen eignen, wird das Element auf Grund des großen Neutroneneinfangsquerschnitts von ^{10}B (10^6 mal größer als bei ^{11}B) unter anderem auch in der Kernenergietechnik als Bestandteil von Regelstäben in Nuklearreaktoren verwendet. Auch in der Medizin, speziell bei der Krebstherapie, werden Lösungen von Verbindungen mit ^{10}B -haltigen Clusteranionen wie z. B. $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{X}]^{2-}$ (mit $X = \text{OH}, \text{SH}$ und NH_2) eingesetzt. Dabei werden diese Lösungen bei der ^{10}B -Neutroneneinfang-Krebstherapie gezielt in das Tumorgewebe eingespritzt und anschließend Neutronen ausgesetzt. Bei dieser Bestrahlung fallen durch Kernreaktionen die *nicht*-radioaktiven Nuklide ^7Li und ^4He an, welche durch ihre kinetische Energie das umliegende Gewebe (sowohl krank als auch gesund) zerstören. Mit ihrer kurzen Reichweite von nur etwa 5 – 10 μm kann die Wirkung aber räumlich sehr gut kontrolliert und daher eine weitere Schädigung von gesundem Gewebe im Gegensatz zur klassischen Therapie mit Radionuklid-Präparaten weitestgehend verhindert werden [43-48].

Die Einsatzmöglichkeiten des Bors und seiner Verbindungen sind also nahezu grenzenlos und diese Arbeit soll weitere Ergebnisse für die Grundlagenforschung erbringen, um die noch unbeschriebenen Flecken innerhalb der Strukturchemie und Kristallographie von *closo*-Dodekaboraten auszufüllen.

2 Methoden

Im Folgenden sollen die verwendeten Arbeitstechniken und deren theoretische Grundlagen zum besseren Verständnis des Kapitels **Strukturen** kurz vorgestellt werden.

2.1 Präparation

Die Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen erfolgte aufgrund derer Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit meist in Bechergläsern oder Rundkolben ohne Verwendung einer Schutzgasatmosphäre. Typische Ansatzgrößen für die Präparation benötigter Edukte lagen im Bereich von 0,5 – 5,0 g pro Ansatz. Für die Zielverbindungen wurden dagegen eher Ansatzgrößen von 0,1 – 0,5 g gewählt. Dies erschien als Kompromiss zwischen Einsatzmenge an Edukten und der Ausbeute an messbarem Produkt am sinnvollsten.

2.1.1 Mikroskopie

Die Größe der bei der Synthese anfallenden Einkristalle der Reaktionsprodukte differierte zwischen den verschiedenen Ansätzen stark. Einerseits traten sowohl zentimeterlange, dicke Kristalle, aber auch Kristalle im Submillimeterbereich sowie allen dazwischenliegenden Größen auf. Somit konnte nicht auf die Verwendung eines Mikroskops zur Probenpräparation verzichtet werden. Zur Verfügung stand ein Stereomikroskop des Typs SZX9 der Firma OLYMPUS (Abbildung 2-1).

Das Mikroskop ist zusätzlich mit einer externen Schwanenhalslampe für Arbeiten im Auflicht und zwei Polarisationsfiltern (Polarisator und Analysator) für die Präparation im Durchlicht ausgestattet. Letztere erleichterten die Auswahl und Präparation von Einkristallen durch die im Dunkelfeld auftretenden Interferenzfarben und das Auslöschungsverhalten. Eventuelle Verwachsungen, Verzwilligungen oder mikrokristalline Agglomerate können so besser erkannt werden.



Abbildung 2-1: Stereomikroskop vom Typ SZX9 der Firma OLYMPUS mit Polarisationsfilter und externer Schwanenhals-Auflichteinheit.

Ausgewählte Kristalle wurden mit Hilfe eines Glasfadens und Siliconfett in Glaskapillaren (*Markröhrchen*) überführt und fixiert. Die Kristallposition wurde anschließend markiert und die Kapillare auf ca. 2 cm gekürzt und ihre Enden mit einer Feuerzeugflamme gasdicht verschmolzen. Die so präparierten Kristalle wurden danach zur Messung auf den Goniometerköpfen der Röntgendiffraktometer (Kapitel 2.2.1.1) mit Klebewachs fixiert.

2.1.2 Verwendete Chemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 2.1 aufgelistet und allesamt kommerziell erhältlich.

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien

Substanz	Reinheit	Anbieter
Cäsium-Dodekahydro-closo-Dodekaborat, $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	98 %	ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe
Stark saurer Ionentauscher, DOWEX-50 WX8	–	Acros Organics, Geel / Belgien
Wasserstoffperoxid, H_2O_2	30 %	Acros Organics, Geel / Belgien

Fortsetzung von Tabelle 2.1:

Substanz	Reinheit	Anbieter
Basisches Kupfercarbonat, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	purum	Acros Organics, Geel / Belgien
Natriumhydroxid, NaOH	p. a.	Acros Organics, Geel / Belgien
Aluminiumchlorid-Hexahydrat, $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99%	Acros Organics, Geel / Belgien
Lanthanchlorid-Heptahydrat, $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	p. a.	Sigma-Aldrich, Steinheim
Basisches Scandiumcarbonat, $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$	p. a.	Acros Organics, Geel / Belgien
Rubidiumsulfat, Rb_2SO_4	p. a.	Sigma-Aldrich, Steinheim
Tetraphenylphosphoniumhydroxid, $(\text{Ph}_4\text{P})\text{OH}$	p. a.	Acros Organics, Geel / Belgien
Tetraphenylstiboniumhydroxid, $(\text{Ph}_4\text{Sb})\text{OH}$	p. a.	Acros Organics, Geel / Belgien
Tetraphenylarsoniumhydroxid, $(\text{Ph}_4\text{As})\text{OH}$	p. a.	Acros Organics, Geel / Belgien
Acetonitril, CH_3CN	99,8%	Sigma-Aldrich, Steinheim

2.2 Strukturanalyse

2.2.1 Allgemeine Grundlagen der Röntgenbeugung

2.2.1.1 Röntgenstrahlung

Als Röntgenstrahlung werden elektromagnetische Wellen einer Photonenenergie zwischen ungefähr 100 eV und 250 keV und einer Wellenlänge zwischen 10^{-8} und 10^{-12} m bezeichnet. Sie liegen somit im elektromagnetischen Spektrum zwischen dem ultravioletten Licht und der Gammastrahlung. Die Röntgenstrahlung wurde erstmals von *W. C. Röntgen* 1895 untersucht und dieser daraufhin mit dem ersten Nobel-Preis in Physik ausgezeichnet. Aus diesem Grund trägt sie ihren Namen im deutschsprachigen Raum zu seinen Ehren. Im Gegensatz dazu wird

sie im Ausland häufig mit dem von *Röntgen* ursprünglich selbst verwendeten Begriff *X-Strahlen* (englisch: X-rays) bezeichnet.

Röntgenstrahlung entsteht bei starker Beschleunigung von Elektronen. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung werden sogenannte Röntgenröhren benutzt. Sie bestehen meist aus einer evakuierten Glaskapsel in die eine Glühwendel (Kathode) und eine – gegebenenfalls rotierende – Metallscheibe (Anode) eingebracht sind. Dabei wird die Kathode durch Anlegen von Spannung zum Glühen gebracht, woraufhin durch die Anlegung einer sekundären Spannung zwischen Kathode und Anode Elektronen die Glühwendel verlassen und in Richtung der Anode beschleunigt werden. Diese Beschleunigung ist allerdings nicht stark genug, dass daraus Röntgenstrahlung entsteht. Erst wenn die Elektronen auf die Atome der Anode treffen, erfahren sie durch das abrupte Abbremsen eine ausreichende (negative) Beschleunigung, um Röntgenstrahlung zu emittieren. Die hierbei entstehende Bremsstrahlung beschreibt ein kontinuierliches Spektrum. Dabei wird nur ungefähr 1 % der eingesetzten Energie in Strahlung umgesetzt, die restlichen 99 % werden in Wärme umgewandelt und müssen meist durch Flüssigkeits-Kühlkreisläufe abtransportiert werden.

Treffen die beschleunigten Elektronen mit ausreichender Energie auf die Atome des Anodenmaterials, so werden aus den inneren Schalen der Atome Elektronen herausgeschlagen. Die verbleibende Fehlstelle wird dann durch ein Elektron einer höheren Schale gefüllt, wobei eine, je nach Anodenmaterial, charakteristische Strahlung – ebenfalls im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung – emittiert wird und die Bremsstrahlung überlagert.

2.2.1.1 Röntgenbeugung

Elektromagnetische Strahlung kann an Gittern gebeugt werden, deren Gitterkonstanten im Bereich der Wellenlänge der einfallenden Strahlung liegt. Die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung ist vergleichbar mit den Netzebenenabständen in Kristallen, welche somit als mehrdimensionales optisches Gitter wirken. Dieses von *M. von Laue* im Jahr 1912 postulierte Phänomen der Röntgenbeugung konnte später durch die Arbeiten von *W. Friedrich* und *P. Knipping* bestätigt werden. *Von Laue* erhielt 1914 hierfür den Nobel-Preis in Physik. Zudem konnte die damals noch ungeklärte Frage, ob es sich bei der 1895 von *Röntgen* entdeckten Strahlung um Wellen oder Teilchen handelte, durch diese beobachtete Beugung nun beantwortet werden.

Auf Grundlage der Arbeiten von *M. von Laue* begannen *W. H. Bragg* und sein Sohn *W. L. Bragg* die Röntgenbeugung als Verfahren zur Strukturaufklärung von Kristallen einzusetzen. Es gelang ihnen unter anderem, die Kristallstrukturen von Steinsalz (NaCl) [49], Diamant (C) [50], Zinkblende (ZnS), Flussspat (CaF₂) [51] und Calcit (CaCO₃) aufzuklären, wofür beide im Jahre 1915 ebenfalls den Nobel-Preis für Physik verliehen bekamen.

Röntgenbeugung an Netzebenen

W. L. Bragg führte die Röntgenbeugung auf eine selektive Reflexion an einer Netzebene zurück (Abbildung 2-2). Aufgrund des dreidimensional periodischen Aufbaus des Kristallgitters existiert zu jeder bestimmten Netzebene ein Schar von parallel angeordneten Atomschichten, die alle Punkte des Gitters enthält. Die räumliche Lage der Netzebenenchar kann durch ihre Schnittpunkte mit den Basisvektoren der Elementarzelle (a , b und c) als deren reziproke Achsenabschnitte ($1/h'$, $1/k'$ und $1/l'$) eindeutig bestimmt werden. Durch ganzzahlige Vielfache dieser Achsenabschnitte, den *Müller'schen* Indizes, kann jede Netzebene als hkl -Wert beschrieben werden. Bestrahlt man nun einen Kristall, dessen betrachtete Netzebenenchar mit ihrem Netzebenenabstand d_{hkl} parallel zur Oberfläche liegt, mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ , so werden Strahlungsanteile des Teilstrahles 1 reflektiert. Die Reflexion findet dabei immer im kernnahen Bereich der Atome statt und entsprechend dem Reflexionsgesetz sind dabei Einfallswinkel und Ausfallwinkel gleich. Röntgenstrahlung dringt zudem auf Grund ihrer hohen Energie auch in den Kristall ein. So kann der eindringende Teilstrahl 2 in gleicher Weise wie Teilstrahl 1, aber an einer tiefer liegenden Netzebene reflektiert werden. Hierbei legt dieser im Vergleich zu Teilstrahl 1 einen um die Strecke \overline{ADC} längeren Weg zurück. Die reflektierten Teilstrahlen 1 und 2 überlagern sich und sind auf Grund des Wegunterschieds phasenverschoben.

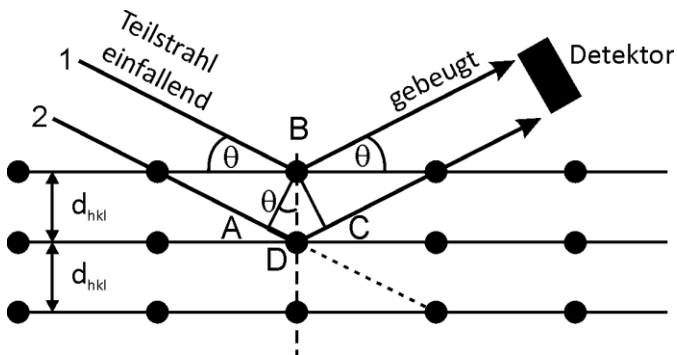


Abbildung 2-2: Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen.

Entspricht nun die längere Wegstrecke \overline{ADC} des Teilstrahles 2 einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ , dann kommt es zu einer konstruktiven Interferenz beider Teilstrahlen. Beträgt der Weglängenunterschied kein ganzzahliges Vielfaches der Weglänge, so wird die Strahlung nur sehr schwach verstärkt oder sogar ganz ausgelöscht. Die konstruktiv verstärkende Interferenz findet also nur dann statt, wenn der Winkel θ zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene d_{hkl} ganz bestimmte Werte annimmt, die vom

Netzebenenabstand d_{hkl} des Kristalls und der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung abhängen. Dieser Zusammenhang wird durch die *Bragg'sche*-Gleichung beschrieben:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

- d_{hkl} : Abstand der Netzebenen [in pm],
 θ : Beugungswinkel (*Bragg*-Winkel) [in grad],
 λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung [in pm],
 n : Beugungsordnung.

Reziprokes Gitter

Wird eine Netzebenenchar durch ihren Normalenvektor d^* dargestellt, so entspricht dessen Länge dem reziproken Abstand der einzelnen Netzebenen zueinander als $1/d_{hkl}$. Der Abstand zwischen den einzelnen Netzebenen innerhalb einer Schar kann durch die Achsenabschnitte berechnet werden. Die Endpunkte aller Normalenvektoren bilden das reziproke Gitter mit den Basisvektoren a^* ($= (b \times c)/V$), b^* ($= (a \times c)/V$) und c^* ($= (a \times b)/V$), welche orthogonal zur (100)-Ebene (a^*), der (010)-Ebene (b^*) und der (001)-Ebene (c^*) stehen. Daher beträgt das Volumen der reziproken Elementarzelle $V^* = 1/V$.

Somit gilt für die Netzebenenabstände in rechtwinkligen Systemen:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = d^{*2} = (ha^* + kb^* + lc^*)^2$$

Der Röntgenstrahl wird an dieser Netzebenenchar mit dem Winkel θ gebeugt, während der Primärstrahl die Probe ungehindert durchdringt. Dabei kann mit Hilfe der *Ewald*-Kugel ein Zusammenhang zwischen dem reziproken Gitter und den Reflexen der Röntgenbeugung dargestellt werden (Abbildung 2-3).

Um den Beugungspunkt des Röntgenstrahls an einer Netzebenenchar im realen Gitter wird eine Kugel mit dem Radius $1/\lambda$ konstruiert. Der Abstand zwischen dem Schnittpunkt der Kugel mit dem Primärstrahl (Punkt O, der Ursprung des reziproken Gitters) und mit dem gebeugten Strahl (Punkt A) entspricht dem Vektor d^* des reziproken Gitters.

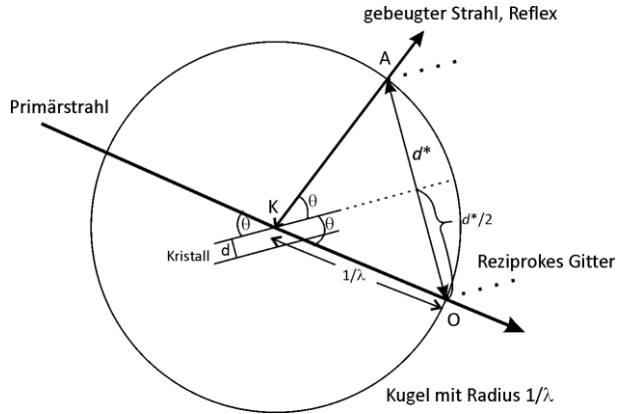


Abbildung 2-3: Konstruktion der Ewald-Kugel zur Röntgenbeugung.

Nach Umformung der *Bragg'schen* Gleichung und bei Betrachtung der ersten Beugungsordnung ($n = 1$) kann dieser Zusammenhang bestätigt werden:

$$\sin\theta = \frac{1}{1/\lambda} \cdot \frac{d^*}{2} = \frac{d^*}{2} \cdot \frac{1}{\lambda}$$

So kann d^* analog dazu für jede Netzebenenschar bestimmt werden, die bei der Drehung des Kristalls im Röntgenstrahl nach und nach in Reflexionsstellung gelangt

2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Das im Arbeitskreis *Schleid* zur Verfügung gestellte Einkristall-Röntgendiffraktometer der Firma *Nonius* (Tabelle 2.3) arbeitet mit Molybdän- K_α -Strahlung, einem CCD-Flächendetektor und mit der sogenannten κ -Geometrie. Diese Geometrie erlaubt es, mit relativ wenig Aufwand Tieftemperatur-Messungen durchzuführen. Da alle Messungen ausschließlich an diesem Gerät durchgeführt wurden, beschränkt sich dieser theoretische Teil auch nur auf die κ -Geometrie und lässt andere (z. B. die Eulerwiegen-Geometrie) außen vor.

Ein großer Vorteil eines Vierkreis-Diffraktometers ist die entfallende exakte Orientierung des zu vermessenden Kristalls. Einzig die Position im Röntgenstrahl muss durch Zuhilfenahme eines Goniometerkopfes genau eingestellt, der Einkristall also exakt zentriert werden. Hierauf beruht im Wesentlichen die Genauigkeit der späteren Bestimmung der Gitterkonstanten und der Intensitätsmessungen.

Ist der Kristall nun auf dem Gerät befestigt, lässt man ihn zu Beginn lediglich in der Nullstellung des Goniometers um einen kleinen Winkelbetrag um die vertikale Achse rotieren. Typischerweise liegt dieser bei dem hier verwendeten CCD-System bei 0,3 bis 1,0°. Damit kann die sogenannte Orientierungsmatrix durch diese orientierenden Aufnahmen bestimmt werden. Hierzu wird für das Goniometer ein orthogonales Achsensystem definiert, dessen x -Achse entgegengesetzt zum einfallenden Röntgenstrahl, die y -Achse in der horizontalen Ebene um 90° im Uhrzeigersinn gedreht und die z -Achse senkrecht dazu nach oben stehen (Abbildung 2-4).

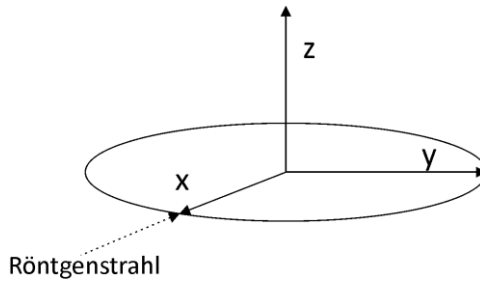


Abbildung 2-4: Definition des Goniometer-Achsensystems.

Somit ergibt sich eine 3x3-Matrix, die sogenannte Orientierungsmatrix, welche die Komponenten der drei reziproken Achsen jeweils in den drei Richtungen des Goniometer-Achsensystems in reziproken Längeneinheiten [\AA^{-1}] angibt. Sie enthält also Informationen über die Abmessungen der reziproken Elementarzelle und ihre Orientierung im Raum. Nun muss ein Satz von Referenzreflexen ermittelt werden, der möglichst gut im reziproken Raum verteilt sein sollte. Aufgrund der optimierten Winkelpositionen dieser Reflexe wird dann die Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Dazu wurde in der vorliegenden Arbeit durch automatische Reflexsuchprogramme der Raum nach Reflexen abgesucht, die dann als Basis für dieses Indizierungsprogramm genutzt werden können. Auf der Basis der damit gewonnenen Orientierungsmatrix werden die Lagen aller weiteren Reflexe berechnet und zur Intensitätsmessung angefahren. Anschließend erfolgt die Zuordnung des *Bravais*-Gitters über die Analyse der reduzierten Zelle durch *Delaunay*-Reduktion. Durch die so erhaltene Metrik kann man auf das Kristallsystem schließen.

Der nächste Schritt der Strukturanalyse besteht im Ermitteln der nötigen Messparameter, die bei dem für diese Arbeit verwendeten Gerät durch eine Automatik errechnet werden und sich gegebenenfalls noch von Hand korrigieren lassen. Hierbei werden die Belichtungszeit anhand der Reflexintensitäten und der Abstand des Detektors zum Kristall, also die Auflösung, anhand der Zellabmessungen des Kristalls geprüft. Das Anfahren der Reflexe wird der Prüfroutine überlassen, allerdings mit Restriktionen. So muss die Aufnahme mindestens 99 % aller

erwarteten Reflexe enthalten und dabei eine fünffache Redundanz für 95 % aller gemessenen Reflexe aufweisen.

Nach erfolgreich abgeschlossener Aufnahme der Beugungsmuster schließt sich die eigentliche Intensitätsmessung an. Hierzu wird nochmals eine genauere Orientierungsmatrix aus den erstellten Beugungsexperimenten errechnet. Somit können für jeden Reflex die Koordinaten hkl ermittelt werden. Nun wird über die Intensitäten aller Reflexe mit denselben hkl -Koordinaten für alle Beugungsbilder integriert. Durch die Ermittlung von Standardabweichungen und durch bilden der Richtungscosinusse anhand der Lage der Peakmaxima können die Gitterkonstanten nochmals verfeinert und Fehler bei der Kristallzentrierung oder Gerätefehler weitgehend ausgemittelt werden.

2.2.3 Strukturlösung und -verfeinerung

Aus den gesammelten und anschließend integrierten Reflexen kann aufgrund eventuell auftretender systematischer Auslöschung von Reflexen auf das Kristallsystem und die möglichen Raumgruppen geschlossen werden. Durch die Strukturlösung und -verfeinerung sind nun noch die Atomlagen in der asymmetrischen Einheit zu ermitteln.

Dabei wird für jedes Element j in der Elementarzelle einer zuvor als wahrscheinlich angenommenen chemischen Summenformel eine gebeugte Welle berechnet:

$$F_c(\text{Atom } j) = f_j \cdot \{2\pi \cdot \cos(hx_j + ky_j + lz_j) + i \cdot 2\pi \cdot \sin(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

f_j : Atomformfaktor in Abhängigkeit von Element und Einfallswinkel der Röntgenstrahlung,

h, k, l : *Miller'sche* Indizes aus den Reflexmessungen,

x_j, y_j, z_j : Koordinaten der Atomlagen.

Aus den Streuwerten der einzelnen Atomsorten j kann nun eine integrale Streuwelle für die Gesamtstruktur berechnet werden.

$$F_c = \sum_j^N f_j \cdot \{2\pi \cdot \cos(hx_j + ky_j + lz_j) + i \cdot 2\pi \cdot \sin(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

N : Anzahl der unterschiedlichen Atomsorten,

f_j : Atomformfaktor,

h, k, l : *Miller'sche* Indizes aus den Reflexmessungen,

x_j, y_j, z_j : Koordinaten der Atomlagen.

Aus den Reflexintensitäten wird nun durch *Fourier-Transformation* die Verteilung der Elektronendichte innerhalb der Elementarzelle ermittelt. Auf der so entstehenden Elektronendichte-Karte entspricht jeweils ein Peak auch einem atomaren Baustein in der Kristallstruktur. Hierdurch werden der Strukturfaktor F_o und dessen Betrag $|F_o|$ zugänglich. Aus dem Vergleich des berechneten Strukturfaktors F_c (c = calculated) mit dem in der Messung beobachteten Strukturfaktor F_o (o = observed) kann nun durch numerische mathematische Verfahren (*Patterson-Synthesen* oder *Direkte Methoden*) ein Strukturmodell erstellt werden [52], bei dem möglichst viel Elektronendichte auf die in der Struktur enthaltenen Atome zu verteilen ist. Dementsprechend sollte vor der Strukturlösung und -verfeinerung schon eine grobe, formale Zusammensetzung bekannt sein, um zumindest die Schweratome ihren Lagen zuordnen zu können.

Da bei der verwendeten Methode der Beugungsexperimente neben der Intensität allerdings keine Information über eine Phasenverschiebung der Wellen gesammelt werden kann, führt es mitunter zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung vor allem von *nicht-zentrosymmetrischen* Strukturen. Dieser Umstand kann allerdings ebenfalls mit Hilfe von numerischer Verfahren behoben und korrigiert werden [52].

Da bei Beugungsexperimenten jedoch niemals ideale, sondern mehr oder weniger gute, reale Kristalle vorliegen und etwaige Messfehler auftreten, sind die bei der Strukturlösung gefundenen Atomparameter stets mit Fehlern behaftet. Diese Fehler können aber unter Zuhilfenahme der *Methode der kleinsten Fehlerquadrate* während der Strukturverfeinerung minimiert werden. Zudem lassen sich währenddessen aus der eventuell vorhandenen Restelektronendichte zusätzliche Leichtatome in der Kristallstruktur bestimmen.

Zur Optimierung der Atomparameter bieten die gängigen Lösungs- und Verfeinerungsprogramme diverse Möglichkeiten, wie z. B. die Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren sowie die einer Absorptions- und Extinktionskorrektur.

Die Qualität der Übereinstimmung des ermittelten Strukturmodells mit der tatsächlichen Struktur lässt sich über verschiedene Gütefaktoren, den sogenannten R-Werten (engl.: residuals) abschätzen.

Für eine Aussage über die Qualität der Messung und der Auswahl der dazugehörigen Raumgruppe werden die Residual-Werte R_{int} (interner R-Wert) und R_o betrachtet. Anhand dieser Werte kann die Abweichung der Messung vom Mittelwert symmetrieäquivalenter Reflexe in der entsprechenden *Laue-Klasse* abgeschätzt werden [53]:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_o^2 - \overline{F_o^2}|}{\sum_{i=1}^n F_o^2}$$

- n : Anzahl der symmetrieabhängigen Reflexe,
 F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,
 $\overline{F_o^2}$: aus symmetrieäquivalenten Reflexen ermitteltes Quadrat der Strukturamplitude;

$$R_{\sigma} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma(F_o^2)}{\sum_{i=1}^n F_o^2}$$

- n : Anzahl der symmetrieabhängigen Reflexe,
 F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,
 $\sigma(F_o^2)$: Standardabweichung des Quadrats der beobachteten Strukturamplitude.

Zur Abschätzung der mittleren Abweichung zwischen den beobachteten ($|F_o|$) und berechneten Strukturamplituden ($|F_c|$) dient der konventionelle R -Wert [52]:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

- $|F_o|$: beobachtete Strukturamplitude,
 $|F_c|$: berechnete Strukturamplitude.

Unter Berücksichtigung der bei den Strukturverfeinerungen eingehenden minimalen Fehlerquadrate sollten geringere Abweichungen möglichst höher oder besser gewichtet werden. Hierzu dient der gewichtete R -Wert (wR_2):

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

- w : Gewichtungsfunktion (programmabhängig),
 F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,
 F_c^2 : Quadrat der berechneten Strukturamplitude.

Ein weiterer Gütefaktor, in dessen Berechnung die Differenz aus der Anzahl der gemessenen Reflexe und der Anzahl der verfeinerten Parameter einfließen, ist die sogenannte *Goodness of Fit* (GooF = S) [54]:

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

- w : Gewichtungsfunktion (programmabhängig),
 F_o^2 : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,
 F_c^2 : Quadrat der berechneten Strukturamplitude,
 n : Zahl der berücksichtigten Reflexe aus der Messung,
 p : Zahl der verfeinerten Parameter.

Grundlegend kann gesagt werden, dass je kleiner die R -Werte ausfallen, desto besser das Strukturmodell ist. Idealerweise nehmen diese den Wert 0 an, der allerdings einerseits aufgrund der numerischen Annäherung bei der Strukturlösung und -verfeinerung sowie durch Gitterfehler und sonstige Defekte in realen Kristallen andererseits in der Praxis nie erreicht werden kann. Der Gütefaktor S (= GooF) liegt dagegen idealerweise bei dem Wert 1. Die kristallographisch richtige Lösung muss anschließend jedoch noch auf ihre chemische Plausibilität überprüft werden, da diese programmseitig keinerlei Kontrolle während der Strukturlösung und -verfeinerung erfährt.

Alle zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen verwendeten Computerprogramme sind in der Tabelle 2.4 angegeben.

2.2.4 Weissenberg-Kamera

Um die Auslastung des zuvor beschriebenen Vierkreis-Einkristall-Röntgendiffraktometers möglichst am Optimum zu halten und nicht mit unmessbaren Proben zu überlasten, wurden die Einkristalle der nachfolgend vorgestellten Verbindungen auf einer *Weissenberg*-Kamera angeschwenkt und danach vorab überprüft. Dabei konnte eine erste Abschätzung der Kristallgüte getroffen und eine Entscheidung über den Sinn einer weiterführenden Messung auf dem Vierkreis-Einkristall-Röntgendiffraktometer gefällt werden.

Durch die Translationsinvarianz der *Ewald*-Konstruktion kann ein solches Beugungsexperiment mit vergleichsweise einfachen Mitteln aufgebaut werden (Abbildung 2-5). Es bleibt somit bei konstanter Wellenlänge des Röntgenstrahls nur die Drehung des Kristalls als Freiheitsgrad. In diesem Fall drehen sich die Netzebenenscharen und damit die reziproken Gittervektoren mit genau dieser Schwenkbewegung um den reziproken Nullpunkt. Die einfachste Möglichkeit besteht in einer Drehung um eine kristallographische Achse senkrecht zum Primärstrahl. Dabei beschreibt ein reziproker Gitterpunkt, der auf der *Ewald*-Kugel liegt, bei dieser Drehung um eine Achse in Richtung des Primärstrahls eine Kreisbahn auf der *Ewald*-Kugel. Gitterpunkte, die nicht auf der *Ewald*-Kugel liegen, kommen somit auch nie dazu. Aus dieser Durchführung ergibt sich der gebräuchliche Methodenname "Drehkristallverfahren".

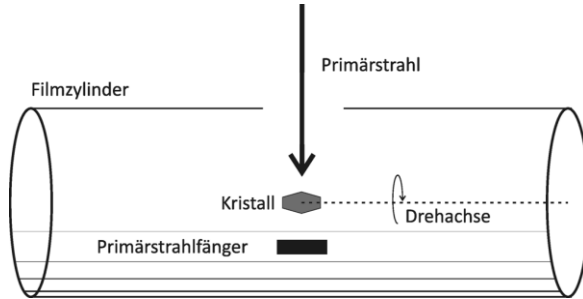


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung einer *Weissenberg*-Kamera.

Für das Experiment wird ein in einer Glaskapillare (Markröhrchen) fixierter Kristall auf einen Goniometerkopf, der auf eine motorbetriebene Drehvorrichtung geschraubt werden soll, mit Klebewachs befestigt. Dabei ist der Kristall nach Möglichkeit so zu justieren, dass morphologisch ausgezeichnete Kanten und damit bevorzugte Gittergeraden parallel zu dessen Drehachse verlaufen. Der Kristall wird anschließend mit monochromatischer *Röntgen*-Strahlung senkrecht zur Drehachse bestrahlt. Aufgrund der rotationssymmetrischen Versuchsanordnung ist ein röntgenempfindlicher Film senkrecht zum Primärstrahl zylindrisch gerollt.

Bei Drehbewegungen des Kristalls um die Achse, die parallel zu einer Gittergeraden des Kristalls verläuft, entsteht auf dem koaxial zylindrischen feststehenden Film ein Bild, das nach dem Abrollen in die Ebene und entsprechender photographischer Entwicklung ausgewertet werden kann (Abbildung 2-6).

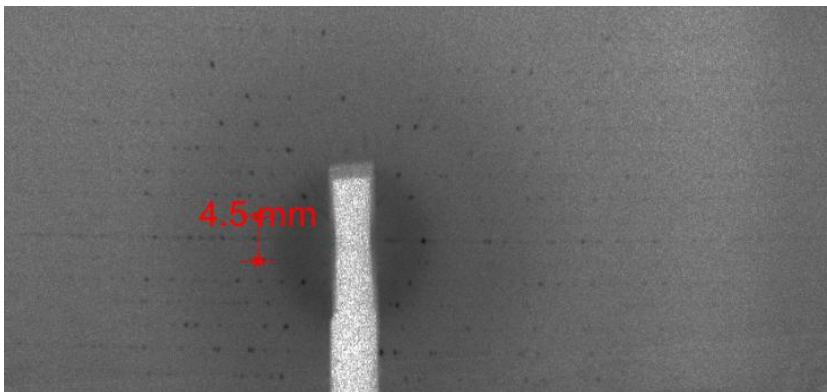


Abbildung 2-6: Entwickelter Film einer *Weissenberg*-Aufnahme.

Darauf zu erkennen sind Schwärzungspunkte, die auf parallelen Linien – den sogenannten “Schichtlinien“ – liegen. Der Abstand der Linien zueinander wächst paarweise nach außen hin an. Somit liegen die Beugungsstrahlen auf Kegeloberflächen koaxial zur Drehachse, was sich aus dem Modell des reziproken Gitters einfach herleiten lässt.

Liegt in Richtung der Drehachse ein Basisvektor des Kristallgitters, z. B. c , dann stehen die Basisvektoren a^* und b^* des reziproken Gitters und die von ihnen aufgespannte Netzebene senkrecht auf c . Betrachtet man nun das reziproke Gitter, welches durch Parallelverschiebung um ganzzahlige Vielfache des Basisvektors c^* vollständig aus dieser Netzebene entsteht, dann liegen die Reflexe $(hk0)$ in der Ausgangsebene, $(hk1)$ bzw. $(hk\bar{1})$ in der Ebene darüber bzw. darunter und so weiter. Bei der Drehung des Kristalls um c geschieht das gleiche auch mit dem reziproken Gitter. Dabei existiert für jede Ebene ein Schnittkreis auf der *Ewald-Kugel*, in dem die reziproken Gitterpunkte dieser Ebene die *Ewald-Kugel* treffen. Somit liegen alle gebeugten Strahlen einer Netzebene - vom Mittelpunkt der *Ewald-Kugel* zum Umfang des Schnittkreises - auf einem Kegel, dessen Achse parallel zur Drehachse liegt. Mit $n \cdot d^*$ als Abstand zwischen der n -ten Netzebene des reziproken Gitters und der nullten (in \AA^{-1}) gilt für die Translationsperiode auf der zugeordneten Gittergeraden des Kristallgitters $c = 1/d^*$. Nach Einsetzen in die benötigten Gleichungen und Umformen kann aus dem gemessenen Schichtlinienabstand d_n die Translationsperiode t berechnet werden:

$$t = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \left[\arctan \left(\frac{d_n}{D} \right) \right]}$$

- t : Translationsperiode,
 n : betrachtete Netzebene (hkn) ,
 λ : Wellenlänge der genutzten *Röntgen*-Strahlung,
 d_n : Schichtlinienabstand der betrachteten Netzebene,
 D : Kamera-Durchmesser.

Aus den erhaltenen Daten können somit schon Rückschlüsse gezogen werden, ob eine noch unbekannt Verbindung vorliegt und ob die Kristalle dieser von ausreichender Güte für eine weitere Messung sind. Durch die Verwendung einer elektronischen Auswertungsapparatur und dem zugehörigen wiederverwendbaren Bildplattendetektor (“Image Plate“) kann innerhalb von wenigen Minuten eine solche Entscheidung getroffen werden.

2.2.5 Pulverdiffraktometrie

Bei Verbindungen, die mikrokristallin anfallen oder bei denen eine detaillierte Phasenanalyse notwendig ist, eignet sich die einfache Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie.

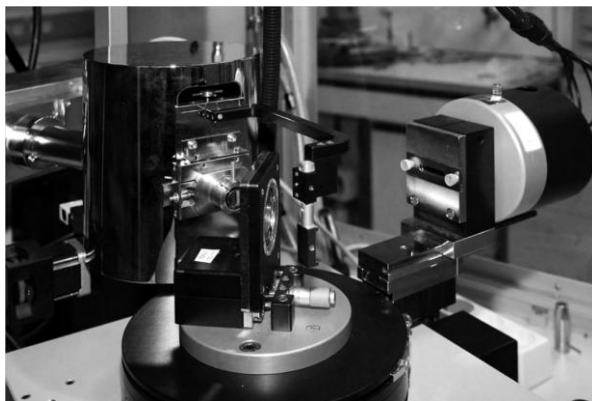


Abbildung 2-7: Pulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe: Röntgenröhre mit Monochromator (*links*), Probenhalterung mit Nullstrahlfänger (*mitte*) und Detektor (*rechts*).

Die Proben werden hierfür mit dem verwendeten Pulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe (Abbildung 2-7) in Transmissionsstellung gemessen, d. h. der Röntgenstrahl durchdringt die Probe und wird an den im Idealfall homogen verteilten Kristalliten gebeugt. Besteht die Probe aus zu großen Kristalliten, muss bei Bedarf fein zermörsert werden. Anschließend wird das Pulver auf einen röntgenamorphen Haftfilm aufgebracht. Zusätzlich rotiert der Probenträger, um eine möglichst vollständige Isotropie zu erreichen. Die Messanordnung entspricht der einer typischen *Debye-Scherrer*-Aufnahme und erzeugt somit Beugungskegel, welche in Ausschnitten auf dem Detektor registriert werden.

Als Anodenmaterial dient Kupfer, wobei durch einen Germanium-Monochromator schließlich reine $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 154,06 \text{ pm}$ genutzt werden kann. Mit der verwendeten Geometrie wird im Verlauf der Messung die Probe um eine Achse senkrecht zur Richtung der Primärstrahls um den Winkel θ gedreht, während der Detektor sich um den doppelten Winkel 2θ bewegt.

Aus den gemessenen Daten einen Struktur Lösungsvorschlag zu erhalten, liefert gerade bei noch unbekannt Strukturen oft falsche Lösungen, wäre aber prinzipiell möglich, wenn andere Verfahren gänzlich scheitern. Der für diese Arbeit weit wichtigere Verwendungszweck ist die Indizierung der erhaltenen Verbindungen sowie die Überprüfung ihrer Phasenreinheit. Hierzu wird das erhaltene Diffraktogramm mit anderen gemessenen Proben oder mit aus Einkristalldaten simulierten Beugungsmustern der Edukte und gegebenenfalls bekannten Nebenprodukten verglichen.

2.2.6 Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)

Theoretische Grundlagen

Das Prinzip der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR = Nuclear Magnetic Resonance) beruht auf der Wechselwirkung von Atomen mit Kernen, die einen Kernspin von $I \neq 0$, also ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ besitzen, welches mit externen oder internen Magnetfeldern wechselwirken kann [55]. Eine Aussage über den Kernspin eines Isotops kann durch seine Zusammensetzung, also der Anzahl an Protonen und Neutronen im Kern, getroffen werden. So haben Atomkerne mit einer geraden Anzahl sowohl an Protonen als auch an Neutronen einen Kernspin von $I = 0$ (z. B. $I(^1_6\text{O}) = 0$). Weist der Kern in Summe eine ungerade Zahl an Protonen und Neutronen auf, so ergibt sich ein Kernspin von $I = 1$ (z. B. $I(^{14}_7\text{N}) = 1$), während Kerne mit einer ungeraden Anzahl an Protonen und einer geraden Anzahl an Neutronen oder umgekehrt immer einen halbzahligen Kernspin (z. B. $I(^{11}_5\text{B}) = 1/2$, $I(^{115}_{50}\text{Sn}) = 1/2$) besitzen.

In einem homogenen, statischen Magnetfeld können das magnetische Moment $\vec{\mu}$ und der Kernspin \vec{I} nur bestimmte Orientierungen m_I einnehmen. Die Anzahl dieser sogenannten *Zeeman-Niveaus* lässt sich mit Hilfe der Formel $2I + 1$ berechnen. Für ein Proton, also den Kern eines Wasserstoffatoms mit $I = 1/2$, ergeben sich somit zwei Möglichkeiten der Orientierung ($m_I = +1/2$ und $-1/2$, Abbildung 2-8), während für Deuterium mit Kernspin $I = 1$ demnach drei Möglichkeiten ($m_I = +1, 0, -1$) bestehen. Die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Niveaus lässt sich durch eine einfache Formel berechnen:

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$$

- ΔE : Energiedifferenz zwischen zwei *Zeeman-Niveaus*,
 γ : gyromagnetisches Moment des betrachteten Atomkerns,
 \hbar : Planck'sches Wirkungsquantum ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$),
 B_0 : Feldstärke des äußeren Magnetfelds.

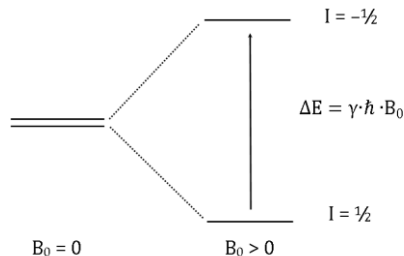


Abbildung 2-8: Energie-Niveaus eines Kerns mit Kernspin $I = 1/2$ im äußeren magnetischen Feld.

Wird also ein starkes Magnetfeld mit Flussdichten B im Bereich von gewöhnlich 2 – 14 T angelegt, so richten sich die Kernspins der in der Probe enthaltenen Atome mit den unterschiedlichen Einstellungsmöglichkeiten daran aus und präzessieren mit der sogenannten *Larmor-Frequenz* um den Feldvektor (Abbildung 2-9).

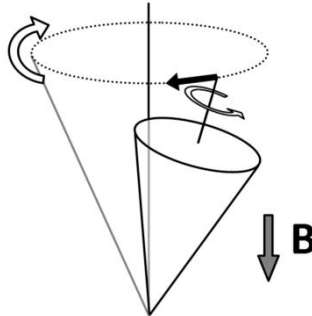


Abbildung 2-9: Ein sich drehender Körper weicht einer Kraft B durch Präzession aus.

Für eine beispielhaft angenommene Probe, bestehend aus Protonen bei einer Flussdichte $B = 5 \text{ T}$, liegt das Verhältnis der Spinpopulationen bei Raumtemperatur nach der *Boltzmann-Verteilung* in den *Zeeman-Niveaus* bei $n_{\text{oben}}/n_{\text{unten}} \approx 0,999975$. Aus spektroskopischer Sicht erzielt die Kernresonanz somit nur einen sehr schwachen Effekt.

Die zuvor beschriebene *Larmor-Frequenz* f_L beträgt etwa 42 MHz/T für Protonen und liegt somit im Bereich von Radiowellen. Werden nun durch eine äußere Induktionsspule Radiowellen senkrecht zum angelegten Magnetfeld eingestrahlt, so können Übergänge zwischen den unterschiedlichen *Zeeman-Niveaus* induziert werden, wobei es zur Resonanz kommt, wenn die eingestrahlte Frequenz gleich der *Larmor-Frequenz* ist. Die für diese Übergänge benötigte Energie kann mit Hilfe von *Hamilton-Operatoren* berechnet werden [56], welche sich vereinfacht als Summe der Einzelbeiträge beschreiben lassen:

$$\hat{H}_{\text{gesamt}} = \hat{H}_{\text{Zeeman}} + \hat{H}_{\text{cs}} + \hat{H}_{\text{dipolar}} + \hat{H}_{\text{quadrupolar}} + \hat{H}_{JJ}$$

Hierbei steht der Term \hat{H}_{Zeeman} für die oben beschriebene Aufspaltung der Zustände im Magnetfeld und \hat{H}_{cs} für die im Anschluss beschriebene chemische Verschiebung (= **chemical shift**). Der Term \hat{H}_{dipolar} beschreibt die Wechselwirkung des betrachteten Atomkerns mit dem magnetischen Moment eines direkt benachbarten Kerns [57], während \hat{H}_{JJ} die indirekte Kopplung der Kernspins zweier Atome beschreibt, die durch Bindungselektronen übertragen werden. Die auftretende Energieaufspaltung durch quadrupolare Wechselwirkungen bei Kernen mit einem Kernspin $I > 1/2$ wird durch den Term $\hat{H}_{\text{quadrupolar}}$ berücksichtigt.

Die chemische Verschiebung

Zusätzlich zu einem äußeren Magnetfeld können auch *lokale* Magnetfelder das magnetische Moment eines Atomkerns subtil beeinflussen. Diese relativ kleinen Magnetfelder δB hängen dabei hauptsächlich von der chemischen Umgebung der Atome in der Verbindung ab. Durch die geänderte *Larmor*-Frequenz der einzelnen Atome ändert sich auch die Frequenz des Resonanzfalls, wodurch Rückschlüsse auf den Aufbau des untersuchten Objekts gezogen werden können [55].

Somit ist es prinzipiell möglich, aus der Anzahl und Positionen der Peaks gute Hinweise auf die Struktur eines Moleküls bei der NMR-Spektroskopie zu erhalten. Bessere Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn chemisch eindeutige Positionen mit bestimmten Isotopen besetzt werden können. Durch eine Kopplung der Spins zwischen *nicht*-äquivalenten, magnetisch aktiven Kernen kommt es zu Aufspaltungen in zwei oder mehrere Signale, die sogenannten Multiplets. Je nach Anzahl der Atomkerne, die möglicherweise miteinander wechselwirken, wird eine Interpretation jedoch mehr oder weniger schwierig. Dieses Problem lässt sich glücklicherweise durch entkoppelte Messungen umgehen. Hierbei wird mit der spezifischen Resonanzfrequenz der zu entkoppelnden Spezies dauerhaft auf die Probe eingestrahlt, was einen ständigen Wechsel zwischen den möglichen Spin-Orientierungen zur Folge hat. Demnach erfährt ein dazu benachbarter Atomkern einer anderen Spezies nur noch ein einfaches durchschnittliches Feld und das Aufspaltungsmotiv vereinfacht sich meist drastisch. Können die Aufspaltungslinien auch mit den bereits genannten Verfahren der eindimensionalen NMR-Spektroskopie (1D-NMR) nicht ausgewertet werden, so kann auch auf mehrdimensionale Verfahren erweitert werden, welche z. B. in der Medizin (Kernspin-Tomographie) [55] zum Einsatz kommen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten eindimensionalen ^{11}B -NMR-Messungen in Lösung wurden mit einem Spektrometer des Typs AM 400 der Firma Bruker durchgeführt, welches mit einem Multikernprobenkopf und einer Breitbandentkopplungseinheit ausgestattet ist. Hierbei diente D_2O sowohl als Lösungsmittel als auch als internes Locksignal und Bortrifluorid-Etherat ($\text{BF}_3(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$) als interner Standard für die chemische Verschiebung. Alle Messungen wurden der Einfachheit halber bei Raumtemperatur durchgeführt.

2.2.7 Thermische Analyse (DTA/TG/DSC)

Bei der Temperaturänderung eines Systems treten thermodynamisch bedingte Veränderungen der Stoffe auf, wie z. B. Schmelzen, Verdampfen, Phasenumwandlungen, Zersetzungen und Reaktionen mit der umgebenden Gasatmosphäre. Diese Transformationen sind durch die Änderung physikalischer und chemischer Eigenschaften der beteiligten Stoffe charakterisiert. Unter dem Begriff "Thermoanalyse" versteht man alle experimentellen Methoden, bei denen

jeweils mindestens eine bestimmte Eigenschaft des untersuchten Systems bei einer sich kontinuierlich oder in Schritten verändernden Temperatur messend verfolgt wird [26]. Sie umfasst also eine Reihe von Messmethoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemenges oder einer Reaktionsmischung als Funktion der Temperatur oder der Zeit aufgezeichnet werden. Eine dieser Messmethoden ist die dynamische Kalorimetrie (DSC = Differential Scanning Calorimetry), bei der die Änderung der Wärmeflussrate einer Probe gegen eine Referenzprobe über die Zeit zur Aufzeichnung kommt. Dabei wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz zu jedem Zeitpunkt der Messung bestimmt, was nach geeigneter kalorimetrischer Kalibrierung direkte Aussagen über die Differenz des Wärmeflusses liefert, und zwar entsprechend folgender Gleichung [27]:

$$\Delta T = T_{rm} - T_{sm} = R \left(\frac{dT}{dt} \right) (C_s - C_r)$$

- T_{rm} : gemessene Temperatur der Referenz,
 T_{sm} : gemessene Temperatur der Probe,
 R : Konstante des Messgeräts (über Kalibrierung bestimmbar),
 dT/dt : Wärmefluss,
 C_s : Wärmekapazität der Probe (einschließlich Tiegel),
 C_r : Wärmekapazität der Referenz (einschließlich Tiegel).

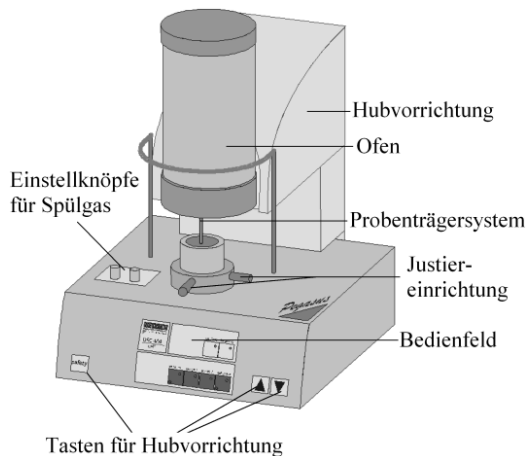


Abbildung 2-10: Schematischer Aufbau der Apparatur DSC 404 (Fa. Netzsch).

Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur der Firma Netzsch (DSC 404, Abbildung 2-10) verfügt über einen elektrisch beheizbaren Pt/PtRh-Ofen, der Temperaturverläufe von Raumtemperatur bis 1500 °C erlaubt. Dabei ist die Heizrate sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen frei wählbar, ebenso wie isotherme Programmstufen. Mit dem verwendeten DSC-Proben-träger (Abbildung 2-11) können Tiegel aus Platin, aber auch anderen möglichen Tiegelmaterien, wie Sinterkorund (Al_2O_3), Kieselglas (SiO_2) oder Aluminium genutzt werden, je nach gewünschtem Temperaturprofil oder in Abhängigkeit der Reaktivität der Probe. Die Messung kann unter verschiedenen Gasatmosphären (Luft oder Argon) und sogar Vakuum durchgeführt werden.

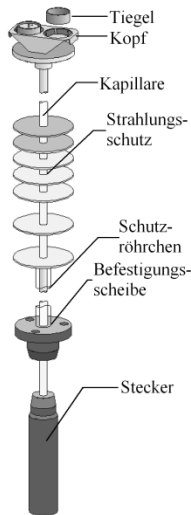


Abbildung 2-11: Schematischer Aufbau eines DSC-Proben-trägers.

Ziel der thermischen Analysen in dieser Arbeit war es, Informationen über Schmelz- und Evaporier- bzw. Zersetzungspunkt der erhaltenen Verbindungen zu gewinnen. Dazu wurde üblicherweise in einem offenen Tiegel aus Al_2O_3 gearbeitet. Die Temperaturkalibrierung fand ebenfalls in solchen Tiegeln mit den in

Tabelle 2.2 aufgeführten Substanzen statt. Die bei den Messungen genutzten Aufheiz- und Abkühlraten sowie die Start- und Endtemperaturen sind jeweils in den betreffenden Messdiagrammen angegeben.

Tabelle 2.2: Auflistung der zur Kalibrierung benutzten Substanzen.

Substanz	Reinheit	Anbieter
Indium	99,999 %	Heraeus, Karlsruhe
Zinn	99,9995 %	Balzers, Bingen
Bismut	99,99 %	Heraeus, Karlsruhe
Aluminium	99,999 %	Balzers, Bingen
Silber	99,99 %	Aldrich, Deisenhofen
Gold	99,99 %	Heraeus, Karlsruhe
Kupfer	99,999 %	Riedel-deHaën, Seelze

2.3 Verwendete Geräte und Programme

Die zur Analyse und Strukturuntersuchung verwendeten Geräte sowie die zur Auswertung der Daten benötigten Computerprogramme sind in den Tabellen 4 und 5 aufgelistet und im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Thomas Schleid* sofern erforderlich als *Lizenzversionen* vorhanden. Die Datenauswertung und Strukturberechnungen sowie die Erstellung von Graphiken und Texten erfolgten auf einem handelsüblichen Personalcomputer.

Tabelle 2.3: Auflistung der verwendeten Geräte.

Gerätetyp	Modell	Hersteller
Stereopolarisationsmikroskop	SZX-9	Olympus, Hamburg
Pulverdiffraktometer	STADI-P	STOE & Cie, Darmstadt
Einkristalldiffraktometer	κ -CCD	NONIUS, Delft / Niederlande
DTA/TG-Apparatur	STA 449	Netzsch, Selb
DSC-Apparatur	DSC 404 Phoenix	Netzsch, Selb
<i>Weissenberg</i> -Kamera	102	Huber, Rimsting
Entwickler- und Löschkombination für Image Plates	BAS-5000	Raytest GmbH, Straubenhardt

Tabelle 2.4: Übersicht der verwendeten Computerprogramme und deren Funktionen.

Programm	Funktion
STOE Win X-POW [58]	Programmpaket zur Auswertung und Simulation von Pulverdiffraktogrammen und zur Steuerung der Pulverdiffraktometers STADI P (Fa. STOE)
SHELXS-86 [59]	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen mittels <i>Patterson-Synthese</i> oder <i>Direkten Methoden</i> aus <i>Röntgen-Beugungsdaten</i>
SHELXL-93 [53]	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen
SHELX-97 [54]	Weiterentwicklung von SHELXS-86 und SHELXL-93
X-RED [60]	Programm zur Raumgruppenbestimmung sowie zur numerischen Absorptionskorrektur
X-RED32 [61]	Weiterentwicklung von X-RED für <i>32-bit-basierte Windows-Betriebssysteme</i>
X-SHAPE [62]	Programm zur Berechnung eines möglichen Kristallhabitus mittels <i>symmetrieäquivalenter Reflexe</i>
X-STEP32 [63]	Arbeitsoberfläche für <i>32-bit-basierte Windows-Betriebssysteme</i> zur Nutzung des Programmpakets SHELX -97 und früherer Versionen
MAPLE 4.0 [64]	Programm zur Berechnung von Teilchenabständen und Bindungswinkeln aus Strukturdaten
PLATON 1.13 [65, 66]	Programm zur Überprüfung der Symmetrie aus Strukturdaten
DIAMOND 3.2e [67]	Programm zur graphischen Darstellung von Koordinationspolyedern und Kristallstrukturen oder Strukturabschnitten
Raytest	Schnittstellenprogramm für Kommunikation und Datentransfer zwischen PC und BAS-5000
AIDA Image Analyzer	Programm zur Bearbeitung und Auswertung von <i>Weissenberg-Aufnahmen</i>

3 Strukturen

3.1 Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate mit Hauptgruppenmetall-Kationen

Vorwort

Bereits zu Beginn der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts konnte in den ersten Alkalimetall-Hydroboraten durch *J. A. Wunderlich* und *W. N. Lipscomb* die quasi-ikosaedrische Struktur des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anions im Festkörper durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden [68]. Die gefundenen Daten aus Untersuchungen aus Einkristallen von $K_2[B_{12}H_{12}]$ wurden fünfzehn Jahre später durch die Aufklärung der Kristallstruktur von $Rb_2[B_{12}H_{12}]$ durch *N. T. Kuznetsov* et al. bestätigt [69]. Beide Verbindungen kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}$. Auch die Cäsium-Verbindung $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ konnte durch röntgenographische Pulveruntersuchungen als isotyp befunden werden. Dementsprechend konnte man davon ausgehen, dass auch die Ammonium-Verbindung $(NH_4)_2[B_{12}H_{12}]$ auf Grund der ähnlichen Kationenradien strukturell verwandt kristallisiert. Die Strukturdaten aus röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen mit einer zuverlässigen Aussage über die in der Struktur vorhandenen hydridischen Wasserstoffatome des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Ikosaederanions für $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ waren erstmals seit dem Jahre 2000 durch *I. Tiritiris* et al. zugänglich [70].

Begibt man sich nun in Richtung der analogen Verbindungen mit den leichteren Alkalimetall-Kationen, so stellt man fest, dass keine ausschließlich hydridische Koordination dieser Kationen ($A^+ = Li^+$ und Na^+) durch die $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen mehr auftritt. Dies kann sowohl durch die kleineren Ionenradien erklärt werden, die eine zwölfwache-Koordination der Kationen wie in den $A_2[B_{12}H_{12}]$ -Phasen ($A^+ = K^+$, Rb^+ und Cs^+) nun sterisch unmöglich machen, als auch durch das *Pearson-Konzept* [2]. Die sterisch anspruchsvollen $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen sind verhältnismäßig gering geladen und durch ihre dreidimensionale Aromatizität leicht polarisierbar. Dahingegen sind Li^+ - und Na^+ -Kationen klein, schlecht polarisierbar und verglichen mit ihrer Größe recht hoch geladen. Nach dem *Pearson-Konzept*, im Allgemeinen auch *HSAB-Prinzip* (für: "*Hard and Soft Acids and Bases*") genannt, sind Verbindungen der Kombinationen *hart-hart* und *weich-weich* stabiler und schwerlöslicher als eine Mischverbindung (*hart-weich* oder *weich-hart*). Da alle bereits genannten $A_2[B_{12}H_{12}]$ -Verbindungen aus wässriger Lösung stammen, ist es nicht verwunderlich, dass sich ein Teil oder im Fall der Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der leichten Alkalimetalle die gesamte Koordinationssphäre aus dem härteren Molekül H_2O aufbaut. So konnten *K. A. Solntsev* und *N. T. Kuznetsov* et al. im Jahre 1991 das Tetrahydrat $Na_2(H_2O)_4[B_{12}H_{12}]$ [3] anhand röntgenographischer Untersuchungen am Einkristall charakterisieren.

Beim Übergang zum Lithium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat erscheint es bei der Beachtung des *Pearson*-Konzeptes durchaus plausibel, dass dieses im Vergleich zum Natrium-Salz mit einem noch höheren Gehalt an Hydratwasser kristallisieren muss, da das harte Li^+ -Kation als kleinstes der Alkalimetall-Kationen die größte Tendenz zur Solvatation besitzt. Erste literaturbekannte Befunde über die Zusammensetzung eines Lithium-dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrats beruhten nur auf elementaranalytischen Untersuchungen, da die Präparation dieses sehr gut wasserlöslichen und gegen Luftfeuchtigkeit extrem instabilen Feststoffs für die röntgenographische Einkristalluntersuchung einige Probleme mit sich brachte. So ergaben jene ersten Analysen die Zusammensetzung $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [71], welche erst 2002 von *I. Tiritiris* zu $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ korrigiert werden konnte [72]. Als wichtigstes Strukturelement finden sich hier neben den *quasi*-ikosaedrischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clustern zwei $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Tetraeder, die über Ecke zu einem diskreten Tetraederdoppel $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ verknüpft sind.

Durch Forschungen auf dem Gebiet alternativer Energien und Antriebe für Kraftfahrzeuge, im Speziellen die Speicherung von elementarem Wasserstoff für die Verwendung in Brennstoffzellen, erfahren die Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate der leichten Alkalimetalle seit Kurzem wieder ein verstärktes Interesse, da sie als mögliche Zwischenstufe des thermischen Abbaus von Hydridboraten des Formeltyps $A[\text{BH}_4]$ ($A = \text{Li}$ und Na) auftreten sollen. In diesem Zusammenhang konnten sowohl die Strukturen der wasserfreien Verbindungen $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [41] und $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [73] als auch des wasserärmeren Hydrats $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [74] von *J.-H. Her* und *T. J. Udovic* et al. aus röntgenographischen Untersuchungen an kristallinen Pulverproben gelöst und verfeinert werden.

Weitere Studien an Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten mittels schwingungsspektroskopischer Methoden, speziell IR- und *Raman*-Spektroskopie, von *N. T. Kuznetsov* et al. zeigten, dass nur in (wässriger) Lösung unverzerrte Ikosaeder der Idealsymmetrie I_h ($\bar{5} \bar{3} 2/m$) vorliegen können, die sich durch sehr bandenarme Spektren auszeichnen [75]. Da im kristallinen Festkörper keine fünfzählige Drehachse auftreten kann, muss die Symmetrie der Ikosaeder durch Verzerrungen verringert werden. Dieser Sachverhalt lässt sich auch in den Schwingungsspektren wiederfinden.

Ebenfalls von *N. T. Kuznetsov* et al. wurde der thermische Abbau der schweren Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate ($A_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, $A = \text{K} - \text{Cs}$) sowie der Hydrate von Natrium- und Lithium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat mittels thermoanalytischer Methoden (DTA/TG) untersucht. Dabei ließ sich die durchaus hohe thermische Stabilität dieser Verbindungsklasse zwar zweifelsfrei belegen, dennoch führte die qualitative Analyse der erhaltenen Abbauprodukte zum Schluss, dass es sich dabei um Oxidationsprodukte handelte, die mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit durch die Reaktion der *closo*-Dodekaborate mit Luftsauerstoff entstanden sind, da alle bisherigen thermoanalytischen Studien unter Luftatmosphäre und nicht etwa unter Inertgasbedingungen durchgeführt wurden [71].

3.1.1 Na₂(H₂O)₄[B₁₂H₁₂] (Tiefemperatur-Phase)

Vorwort und Darstellung

Die wasserhaltige Natrium-Verbindung Na₂(H₂O)₄[B₁₂H₁₂] wurde erstmals 1991 von K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov et al. röntgenographisch am Einkristall charakterisiert [3]. Die seit längerem in der Literatur bekannte Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur in der tetragonalen Raumgruppe *P4₂/nmc* ($a = 1002,4(4)$, $c = 1368,8(6)$ pm, $c/a = 1,366$, $Z = 4$). Bei der Strukturlösung fällt jedoch auf, dass die Atomlagen der Na⁺-Kationen statistisch teilbesetzt sind und sich die Sauerstoff-Atome auf ebenfalls unterbesetzten Splitlagen befinden. Erste Problemlösungsansätze diesbezüglich sahen die Begründung hierfür in einer meroedrigen Verzwilligung der untersuchten Kristalle. Diese Vermutung ließ sich bislang jedoch nicht bestätigen.

Der Röntgenstrukturanalyse zur Folge besetzen die zwei röntgenographisch unabhängigen Na⁺-Kationen sowohl eine teilspezielle (Na1 auf *8g*) als auch eine allgemeine Lage (Na2 auf *16j*). Des Weiteren befinden sich die an Na⁺ koordinierenden Wassermoleküle, welche auf zwei Positionen verteilt fehlgeordnet sind (O1A und O1B jeweils mit halbbesetzten Lagen), sowie B1 und H1 ebenfalls auf allgemeinen Lagen der *Wyckoff*-Notation *16j*. Die restlichen Bor- und Wasserstoffatome (B2 – B5 und H2 – H5) kommen dagegen auf Spiegelebenen zu liegen und besetzen somit teilspezielle Lagen. Wie schon zuvor angemerkt, werden die Positionen von (Na1)⁺ statistisch nur etwa zur Hälfte und jene von (Na2)⁺ nur zu rund einem Viertel besetzt. Beide Na⁺-Kationen sind in erster Koordinationssphäre von vier Sauerstoffatomen ($d(\text{Na}-\text{O}) = 236 - 247$ pm) der fehlgeordneten Kristallwassermoleküle umgeben. Die damit in der Kristallstruktur vorhandenen [Na(H₂O)₄]⁺-Einheiten (CN = 4) weisen eine recht irreguläre Gestalt auf. Dabei befinden sich die O–Na–O-Winkel im Bereich zwischen 78 und 178° und weichen somit vom idealen Tetraederwinkel (109,5°), der bei CN = 4 zu erwarten ist, sehr stark ab. Zusätzlich zu den Kristallwassermolekülen greifen zwei hydridische Wasserstoffatome zweier [B₁₂H₁₂]²⁻-Anionen mit relativ kurzen Abständen ($d(\text{Na}^{\delta+} \cdots \delta\text{-H}) = 253 - 263$ pm) über die Ikosaeder-Ecken an (Na1)⁺ und (Na2)⁺ an und verleihen beiden röntgenographisch unterschiedlichen Na⁺-Kationen eine Gesamtkoordinationszahl von sechs (CN = 6) in Form von verzerrten Oktaedern. Weitere Natrium-Wasserstoff-Abstände befinden sich jenseits von 300 pm ($d((\text{Na1})^{\delta+} \cdots \delta\text{-H}) = 350 - 358$ pm bzw. $d((\text{Na2})^{\delta+} \cdots \delta\text{-H}) = 311 - 336$ pm) und können auf Grund dessen wohl nicht mehr als koordinativ wirksam gezählt werden.

Die eben beschriebenen [Na(H₂O)₄]⁺-Einheiten liegen in der Kristallstruktur zudem nicht isoliert vor, sondern verknüpfen über gemeinsame Kanten aus Sauerstoffatomen (O1A und O1B) zu eindimensional unendlichen Strängen entlang [010]. Bei Mitbetrachtung der zusätzlich koordinativ wirksamen Wasserstoffatome der [B₁₂H₁₂]²⁻-Cluster verknüpfen verzerrt oktaedrische [NaO₄H₂]-Einheiten entlang [010] sowohl über gemeinsame Flächen (1 × H1 +

$1 \times O1B + 1 \times O1A$) als auch über gemeinsame Kanten ($1 \times O1B + 1 \times O1A$) in alternierender Abfolge.

Betrachtet man die Koordinationsumgebung beider $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Kationen in zweiter Sphäre, so werden diese von vier $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die quasi-ikosaedrischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster selbst sind von insgesamt acht Kationen ($4 \times (\text{Na}1)^+ + 4 \times (\text{Na}2)^+$) in Form eines verzerrten Würfels koordiniert, wobei Na^+ stets über Dreiecksflächen aus Wasserstoffatomen zu liegen kommt. Dementsprechend handelt es sich bei der Kristallstruktur von $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ um eine tetragonale Verzerrungsvariante des *anti*- CaF_2 -Strukturtyps, indem die $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen das Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung bilden und sämtliche Tetraederlücken mit $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Kationen besetzt sind.

DSC-Messungen und Röntgendiffraktometrie-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturvorschüben zeigen, dass die Verbindung bei einer reversiblen Phasenumwandlung durchläuft (Abbildung 3-1). Wobei der Phasenumwandlungspunkt bedingt durch Hysterese im Bereich zwischen $-17,4 \text{ }^\circ\text{C}$ und $-19,8 \text{ }^\circ\text{C}$ zu liegen kommt. Hierbei geht die beschriebene Hochtemperaturphase in eine Tieftemperaturphase über. Erste Strukturlösungsansätze ergaben einen Abstieg in die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $P4_22_12$ ($a = 998,0(3)$, $c = 1356,7(4)$ pm, $c/a = 1,359$, $Z = 4$) mit den gleichen kristallographischen Problemen wie bei der zentrosymmetrischen Hochtemperaturphase [3].

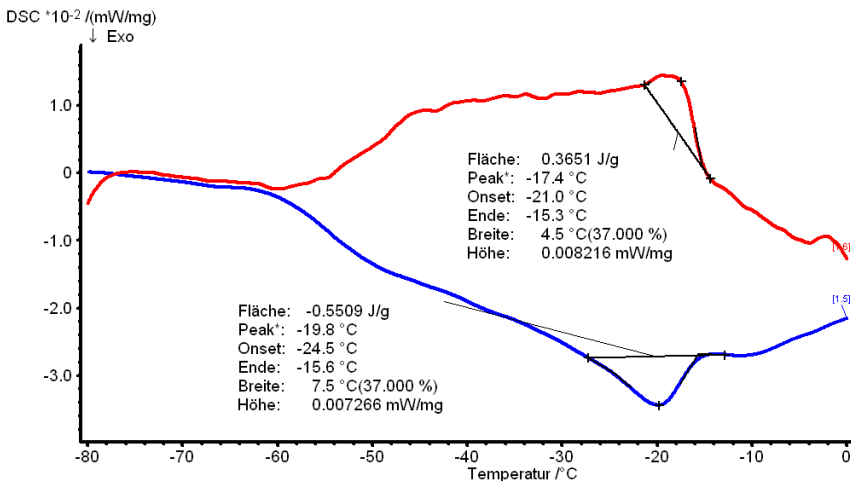


Abbildung 3-1: Differenz-Thermoanalyse von $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ im Temperaturbereich von -80 bis $0 \text{ }^\circ\text{C}$. (Aufheizkurve rot, Abkühlkurve blau)

Hierbei wurden die aus der Raumtemperatur-Phase bekannten, unendlichen Ketten aus $[\text{NaO}_4\text{H}_2]^+$ -Oktaedern in diskrete Dreiereinheiten unterteilt. Von den nun drei kristallographisch unterschiedlichen Natrium-Kationen sind zwei Positionen nur zu 25 % und die dritte zu 50 % besetzt. Die vier kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatome sind zu je 50 % besetzt. Weiterhin liegen die $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder mit ihrem Schwerpunkt auf der teilspeziellen Lage $4d$ ($x/a = 0$, $y/b = 1/2$, $z/c \approx 0,881$) und werden durch sechs kristallographisch unterschiedliche Boratome gebildet. Die Vermutung, dass die Tieftemperatur-Struktur der vorliegende A_2B -Verbindung auf Grund der höheren Fehlbesetzung und den Bruch der unendlichen Oktaederketten so nicht stimmen kann, wurde nun durch neueste Röntgendiffraktometrie-Experimente bestätigt. So kann die Verbindung $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ unterhalb von -20°C nun in der Raumgruppe $P4_12_12$ ($a = 996,37(3)$, $c = 2682,53(6)$ pm, $c/a = 2,692$, $Z = 8$) mit einer verdoppelten c -Achse *ohne* teilbesetzte oder gesplittete Punktlagen korrekt beschrieben werden.

Synthese

Bei der Umsetzung einer frisch hergestellten, wässrigen Lösung der Säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [76] mit Natronlauge und anschließendem isothermen Verdampfen von Wasser, fallen farblose, zentimeterlange Kristalle mit der Summenformel $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als Solvensaddukt von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ an. Die hydratisierte Verbindung kristallisiert in farblosen Nadeln, die unempfindlich gegen Luft sind, aber bei hoher Luftfeuchtigkeit wieder zerfließen. Große Mengen der Verbindung können in kurzer Zeit durch Einengen und Trocknen in Exsikkatoren mit Orange-Gel dargestellt werden, wohingegen für Kristalle hoher Güte ausschließlich die langsame Methode des isothermen Verdampfens des Wassers vorzuziehen ist.

Strukturbeschreibung

In Folge einer Verdoppelung der c -Achse kann die Struktur durch eine 4_1 -Schraubenachse wieder die gewohnte unendliche Oktaederkette entlang $[001]$ ausbilden und kristallisiert nun korrekterweise in der klassengleichen Untergruppe $P4_12_12$ mit $a = 996,37(4)$, $c = 2682,54(9)$ pm und $Z = 8$ (Tabelle 3.1). Die Anzahl der kristallographisch unterschiedlichen Natriumkationen und Sauerstoffatomen ändert sich gegenüber der Hochtemperaturphase in $P4_2/nmc$ nicht, jedoch sind nun alle Positionen vollständig besetzt (Tabelle 3.2). Die *quasi*-ikosaedrischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusteranionen sitzen mit ihrem Schwerpunkt auf der allgemeinen Lage $8b$ und werden so symmetriefrei durch zwölf unterschiedliche Boratome gebildet, wobei die Abstände ($d(\text{B}-\text{B}) = 176,9 - 178,8$ pm, $d(\text{B}-\text{H}) = 104,5 - 110,9$ pm) innerhalb der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Einheiten in den wohlbekanntesten und typischen Bereichen liegen. Die Struktur baut sich nun wiederum analog zur zentrosymmetrischen Hochtemperaturphase auf, indem sich die entlang der c -Achse erstreckenden, endlosen Ketten der natriumzentrierten Oktaeder (Abbildung 3-2) in der (001) -Ebene mit den zueinander um 58° verkippten *quasi*-idealen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaedern abwechseln (Abbildung 3-3, rechts).

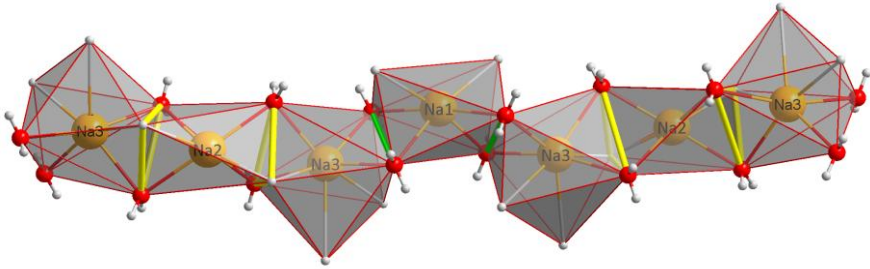


Abbildung 3-2: Ausschnitt der unendlichen Kette aus kanten- (*grün*) und flächenverknüpften (*gelb*) $[\text{NaO}_6\text{H}_2]$ -Oktaedern entlang $[001]$.

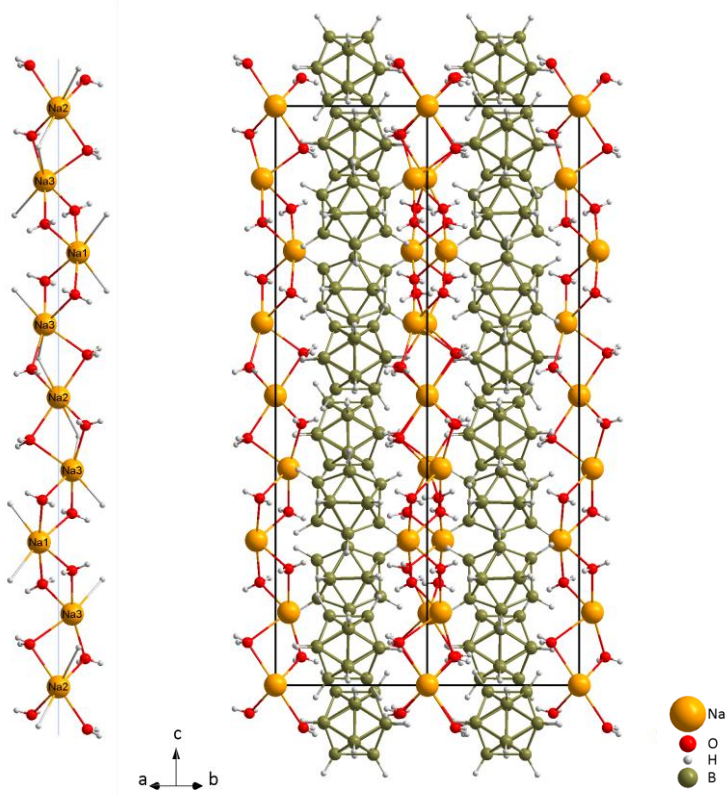


Abbildung 3-3: Blick auf die Elementarzelle entlang $[110]$ (*rechts*) mit schichtartigem Aufbau der Verbindung $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ und freigestellte 4_2 -Schraubenachse (*links*).

In der so gebildeten tetragonalen Stabpackung entlang der c -Achse (Abbildung 3-4, *links*) werden die einzelnen Oktaederstränge sowohl durch direkte $\text{Na}^{\delta+}$ -H-Wasserstoffbrückenbindungen zu den $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Icosaedern verknüpft, wobei jedes $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Icosaeder quadratisch planar von vier $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Doppeln umgeben ist (Abbildung 3-4, *rechts*). Die Bindungslängen zwischen den Na^+ -Kationen und den hydridischen Wasserstoffatomen der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Icosaeder liegen mit $d(\text{Na}^{\delta+}\cdots\delta\text{-H}) = 240,5 - 250,3$ pm im typischen Bereich der Hochtemperaturphase, obgleich auf Grund der tieferen Messtemperatur (100 K) etwas unterhalb. Ebenso liegen die der *nicht*-klassischen Wasserstoffbrücken („Dihydrogen Bonds“ [77]) zwischen protonischem Wasserstoff der Wassermoleküle und hydridischem Wasserstoff der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusteranionen mit $d(\text{H}^{\delta+}\cdots\delta\text{-H}) = 197,6 - 230,1$ pm auf Grund der geringeren Größe der beteiligten Atome innerhalb bekannter Grenzen [78].

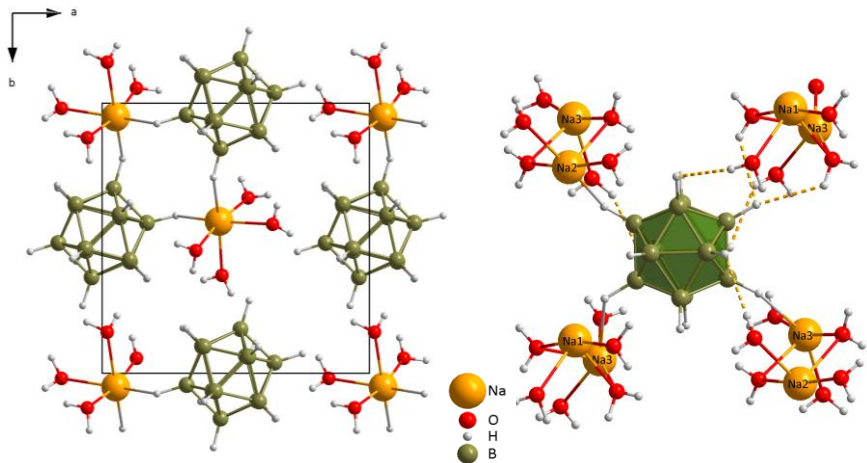


Abbildung 3-4: Tetragonale Stabpackung entlang $[001]$ (*links*) und quadratisch planare Koordination der *quasi*-ikosaedrischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Dianionen durch vier $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Doppel (*rechts*).

Dabei kommt es zusätzlich zu einer Erhöhung der Koordinationszahl für $(\text{Na}3)^+$ von 6 auf 6+1 (Abbildung 3-5) mit Abständen $d(\text{Na}3-\text{O}) = 236,8 - 241,2$ pm und $d(\text{Na}3-\text{H}) = 247,5 - 250,3$ plus 293,5 pm.

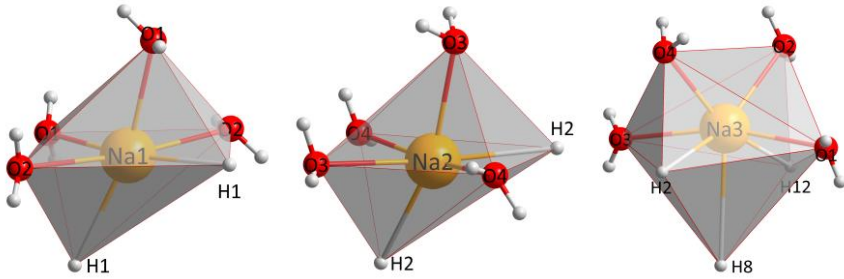


Abbildung 3-5: Koordinative Umgebung der drei kristallographisch unterschiedlichen Na⁺-Kationen in der Tieftemperaturform von Na₂(H₂O)₄[B₁₂H₁₂].

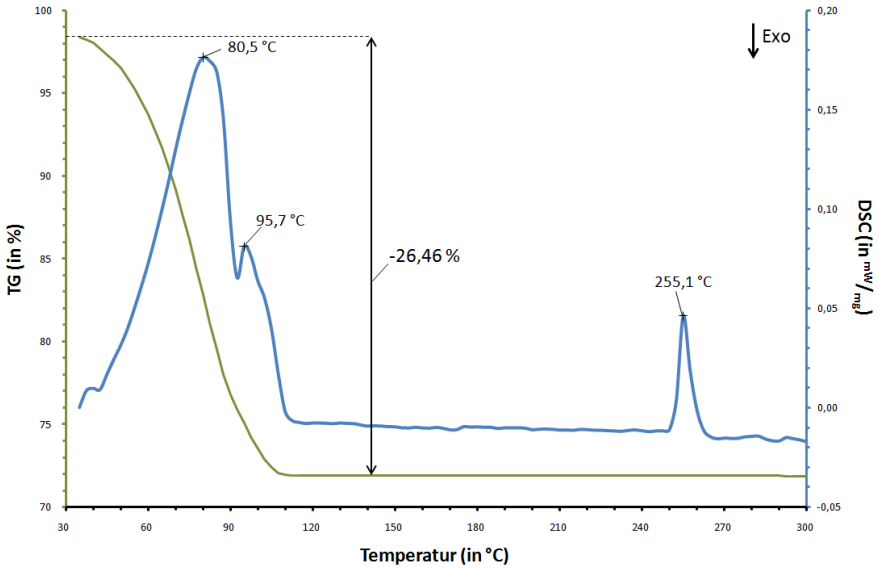


Abbildung 3-6: Differenz-Thermoanalyse von [Na₂(H₂O)₄][B₁₂H₁₂] im Temperaturbereich von 30 bis 300 °C.

Wie weiter aus den Daten der Differenz-Thermoanalyse (Abbildung 3-6) ersichtlich ist, kann das Kristallwasser aus dem Tetrahydrat Na₂(H₂O)₄[B₁₂H₁₂] thermisch entfernt werden, ohne dass die Stammverbindung dabei hydrolytisch zerstört wird.

Die wasserfreie Verbindung Na₂[B₁₂H₁₂] ist stark diskutiert, indem sie als mögliche Zwischenstufe der thermischen Zersetzung von Na[BH₄] erwähnt und als mögliche H₂-Speicher Verbindung diskutiert wird. *J.-H. Her und T. J. Udovic et al.* konnten in ihren neuesten

Arbeiten hierzu die Strukturdaten der wasserfreien Phase $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ aus röntgendiffraktometrischen Pulverdaten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ verfeinern [73]. In der Kristallstruktur liegen die $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Icosaeder, wie schon aus der wasserhaltigen Phase bekannt, im Winkel von 58° gegeneinander verkippt vor. Dadurch liegen die dianionischen Cluster im Vergleich zur wasserhaltigen Verbindung näher zusammen und umschließen die Na^+ -Kationen zum Ladungsausgleich ohne Lücken. Die Na^+ -Kationen selbst werden daher nun von vier $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Icosaederanionen über deren hydridische Wasserstoffatome in Form eines verzerrten Tetraeders koordiniert. Dabei verbrücken zweimal je drei und einmal nur ein und zwei hydridische Wasserstoffatome zwischen den beteiligten Bor-Ikosaedern und dem singulären Na^+ -Kation. Somit wird hier eine weitere Koordinationszahlerhöhung auf $CN = 9$ erreicht, was nur auf Grund der sterisch weniger anspruchsvollen Wasserstoffatome und einer Aufweitung der Koordinationsabstände ($d(\text{Na}^{\delta-}\text{H}) = 222,3 - 306,4 \text{ pm}$) [73] möglich ist.

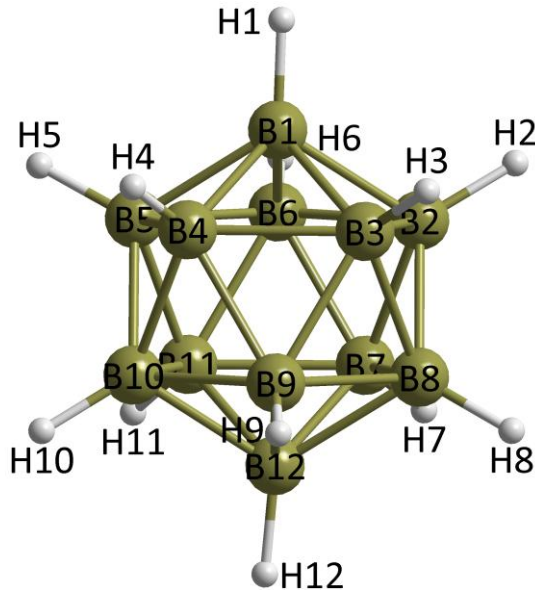


Abbildung 3-7: Quasi-ikosaedrisches $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Dianion in $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

Tabelle 3.1: Kristallographische Daten der Tieftemperatur-Phase von $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

Formel	$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_12_12$ (Nr. 91)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	8
Gitterparameter, a / pm	996,37(4)
c / pm	2682,54(9)
c/a	2,692
berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,296
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	200,50
Messtemperatur (T / K)	100
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius); Mo- K_α : $\lambda = 71,07$ pm
Messbereich ($\pm h / \pm k / \pm l$)	13 / 13 / 35
Messgrenze (Θ_{max} / grd)	28,33
$F(000)$	1072
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [62]
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	0,14
Zahl der gemessenen Reflexe	19080
Symmetrieunabhängige Reflexe	3326
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	3003
R_{int} / R_σ	0,112 / 0,055
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [54]
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [79]
R_1 / R_2 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,059 / 0,054
wR_2	0,140
Goodness of Fit (GooF)	1,113
Extinktionskoeffizient (g)	0,0137(19)
Flack-x-Parameter	0,2(3)
Restelektronendichte, $max.$	0,46
(ρ in $e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$) $min.$	-0,36

Tabelle 3.2: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} und U_{iso} in pm²) für die Tieftemperatur-Phase von Na₂(H₂O)₄[B₁₂H₁₂]

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{\text{eq}} / U_{\text{iso}}$
Na1	4a	0,05069(7)	0,05069(7)	0	230(2)
Na2	4a	0,43753(7)	0,43753(7)	0	201(2)
Na3	8b	0,96172(7)	0,04867(7)	0,12588(2)	224(2)
O1	8b	0,05167(14)	0,13746(11)	0,20061(5)	173(2)
H11w	8b	0,120(3)	0,155(3)	0,1973(9)	516(88)
H12w	8b	0,018(2)	0,203(2)	0,2117(8)	279(61)
O2	8b	0,95404(12)	0,85051(11)	0,17748(4)	174(2)
H21w	8b	0,880(3)	0,840(2)	0,1850(8)	418(72)
H22w	8b	0,979(3)	0,782(3)	0,1653(9)	444(73)
O3	8b	0,84800(12)	0,01895(13)	0,04851(5)	199(3)
H31w	8b	0,787(3)	0,055(3)	0,0408(11)	792(116)
H32w	8b	0,811(3)	0,942(4)	0,0427(11)	856(114)
O4	8b	0,12835(11)	0,94447(12)	0,07357(4)	162(2)
H41w	8b	0,211(3)	0,952(3)	0,0847(9)	601(84)
H42w	8b	0,113(2)	0,868(3)	0,0740(8)	390(71)
B1	8b	0,33258(16)	0,94312(17)	0,18474(6)	107(3)
H1	8b	0,2246(17)	0,9164(18)	0,1840(6)	127(43)
B2	8b	0,45663(17)	0,81620(15)	0,18266(6)	101(3)
H2	8b	0,4238(18)	0,7050(17)	0,1820(6)	129(45)
B3	8b	0,43277(16)	0,92255(15)	0,13037(6)	113(3)
H3	8b	0,3944(18)	0,8812(18)	0,0952(6)	152(45)
B4	8b	0,10413(17)	0,58672(16)	0,09701(6)	108(3)
H4	8b	0,167(2)	0,651(2)	0,1147(7)	288(53)
B5	8b	0,10173(16)	0,58019(16)	0,03080(6)	102(3)
H5	8b	0,1687(17)	0,6473(17)	0,0077(6)	142(43)
B6	8b	0,43514(17)	0,91259(16)	0,2563822(6)	121(3)
H6	8b	0,396(2)	0,8687(19)	0,2710(7)	286(56)
B7	8b	0,59992(16)	0,87382(16)	0,21600(6)	121(3)
H7	8b	0,6673(19)	0,8033(18)	0,2368(6)	165(46)
B8	8b	0,90156(16)	0,37937(16)	0,10030(6)	109(3)
H8	8b	0,8344(19)	0,3142(19)	0,1221(7)	259(51)
B9	8b	0,93934(16)	0,54689(16)	0,11884(6)	119(3)
H9	8b	0,9022(20)	0,5850(19)	0,1524(7)	231(51)
B10	8b	0,96067(17)	0,64448(16)	0,06379(6)	120(3)
H10	8b	0,9274(18)	0,7496(17)	0,0615(6)	108(41)

Fortsetzung von Tabelle 3.2:

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq} / U_{iso}
B11	8b	0,93629(16)	0,53808(16)	0,01138(6)	117(3)
H11	8b	0,8889(15)	0,5752(15)	0,9778(6)	20(36)
B12	8b	0,83638(17)	0,51751(16)	0,06570(7)	113(3)
H12	8b	0,7309(19)	0,550(2)	0,0642(7)	220(48)

a) Für Na, B und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp [-8\pi^2 (U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

Tabelle 3.3: Anisotrope äquivalente Auslenkungsparameter^{b)} für die Tieftemperatur-Phase von $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na1	281(3)	281(3)	129(4)	-8(3)	8(3)	-44(4)
Na2	234(3)	234(3)	137(4)	-19(3)	19(3)	-14(4)
Na3	287(4)	259(4)	128(3)	6(3)	20(3)	19(3)
O4	125(5)	135(6)	226(6)	14(5)	-40(4)	-7(4)
O3	127(6)	226(6)	243(6)	-10(5)	-20(5)	24(5)
O1	164(6)	108(5)	247(6)	-22(5)	-3(5)	1(5)
O2	146(6)	125(5)	250(6)	-29(5)	38(5)	-14(5)
B1	81(7)	95(7)	144(8)	-19(7)	9(6)	-1(6)
B2	112(7)	72(7)	120(8)	-12(6)	-14(6)	9(6)
B3	99(7)	107(7)	133(7)	-10(6)	4(6)	20(5)
B4	119(7)	83(7)	121(7)	-4(6)	0(6)	-26(5)
B5	103(7)	89(7)	115(7)	19(6)	6(6)	-10(5)
B6	129(8)	120(8)	114(7)	4(6)	13(6)	3(6)
B7	103(7)	99(8)	160(8)	-1(6)	-28(6)	17(6)
B8	94(7)	89(7)	145(8)	13(6)	-3(6)	2(6)
B9	131(7)	107(7)	119(7)	-12(6)	24(6)	3(6)
B10	108(7)	93(7)	158(8)	4(6)	-3(6)	-9(6)
B11	102(7)	94(7)	154(8)	13(6)	-8(6)	-7(6)
B12	96(7)	97(7)	147(8)	15(6)	9(6)	4(6)

b) definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.4: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

	Na1	Na2	Na3	CN
O1	0/0	2/1	1/1	2
O2	0/0	2/1	1/1	2
O3	2/1	0/0	1/1	2
O4	2/1	0/0	1/1	2
H1	0/0	2/1	0/0	2
H2	2/1	0/0	1/1	2
H8	0/0	0/0	1/1	1
H12	0/0	0/0	1/1	1
CN	6	6	7	

Tabelle 3.5: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel ($^\circ/\text{grad}$) in der Tieftemperatur-Phase von $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

Abstände für die Na^+ -Kationen:					
Na1	-O4 (2x)	236,9	Na3	-O1	236,8
	-O3 (2x)	239,9		-O3	238,3
	-H2 (2x)	242,3		-O4	240,9
				-O2	241,3
Na2	-O2 (2x)	238,8		-H2	247,8
	-O1 (2x)	239,5		-H12	250,3
	-H1 (2x)	240,5		-H8	293,6
Winkel für die Na^+ -Kationen:					
O3-Na1-O3'	94,1	O1-Na2-O1'	103,4	O1-Na3-O2	80,3
O4-Na1-O4'	170,3	O1-Na2-O2 (2x)	95,2	O1-Na3-O3	164,6
O4-Na1-O3 (2x)	76,5	O1-Na2-O2' (2x)	80,3	O1-Na3-O4	113,2
O4-Na1-O3' (2x)	96,8	O2-Na2-O2'	172,8	O2-Na3-O3	112,5
H2-Na1-H2'	116,2	H1-Na2-H1'	115,1	O2-Na3-O4	90,2
				O3-Na3-O4	76,5
				H2-Na3-H8	67,1
				H2-Na3-H12	138,8
				H8-Na3-H12	71,7

Fortsetzung von Tabelle 3.5:

Abstände in den $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen:

B1	-B2	176,9	B2	-B1	176,9	B3	-B1	177,9
	-B3	177,9		-B3	177,4		-B2	177,4
	-B4	178,1		-B6	178,6		-B4	178,3
	-B5	177,4		-B7	178,0		-B8	178,3
	-B6	178,8		-B8	178,2		-B9	177,7
	-H1	110,9		-H2	115,5		-H3	109,9
B4	-B1	178,1	B5	-B1	177,4	B6	-B1	178,8
	-B3	178,3		-B4	177,8		-B2	178,6
	-B5	177,8		-B6	178,4		-B5	178,4
	-B9	178,8		-B10	178,0		-B7	178,9
	-B10	178,0		-B11	177,9		-B11	179,0
	-H4	101,3		-H5	113,0		-H6	105,6
B7	-B2	178,0	B8	-B2	178,2	B9	-B3	177,7
	-B6	178,9		-B3	178,3		-B4	178,8
	-B8	178,0		-B7	178,0		-B8	178,2
	-B11	178,2		-B9	178,2		-B10	178,1
	-B12	178,2		-B12	178,3		-B12	178,0
	-H7	112,1		-H8	110,1		-H9	104,5
B10	-B4	178,0	B11	-B5	177,9	B12	-B7	178,2
	-B5	178,0		-B6	179,0		-B8	178,3
	-B9	178,1		-B7	178,2		-B9	178,0
	-B11	177,8		-B10	177,8		-B10	177,1
	-B12	177,1		-B12	177,7		-B11	177,7
	-H10	110,0		-H11	108,2		-H12	110,0

Winkel innerhalb der $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion:

B2-B1-B5	108,0	B1-B2-B3	60,3	B2-B3-B9	108,1
B2-B1-B3	60,0	B1-B2-B7	108,3	B2-B3-B1	59,7
B2-B1-B4	108,2	B1-B2-B8	108,5	B2-B3-B8	60,1
B2-B1-B6	60,3	B1-B2-B6	60,4	B2-B3-B4	107,8
B5-B1-B3	108,0	B3-B2-B7	108,2	B9-B3-B1	108,2
B5-B1-B4	60,0	B3-B2-B8	60,2	B9-B3-B8	60,1
B5-B1-B6	60,1	B3-B2-B6	108,8	B9-B3-B4	60,3

Fortsetzung von Tabelle 3.5:

B3-B1-B4	60,1	B7-B2-B8	60,0	B1-B3-B8	108,0
B3-B1-B6	108,5	B7-B2-B6	60,2	B1-B3-B4	60,0
B4-B1-B6	108,6	B8-B2-B6	108,6	B8-B3-B4	108,3
B5-B4-B10	60,1	B1-B5-B4	60,2	B5-B6-B2	106,8
B5-B4-B1	59,8	B1-B5-B11	108,2	B5-B6-B1	59,6
B5-B4-B3	107,7	B1-B5-B10	108,0	B5-B6-B7	107,2
B5-B4-B9	107,9	B1-B5-B6	60,3	B5-B6-B11	59,7
B10-B4-B1	107,7	B4-B5-B11	108,3	B2-B6-B1	59,4
B10-B4-B3	107,5	B4-B5-B10	60,0	B2-B6-B7	59,7
B10-B4-B9	59,9	B4-B5-B6	108,8	B2-B6-B11	107,2
B1-B4-B3	59,9	B11-B5-B10	59,9	B1-B6-B7	107,1
B1-B4-B9	107,7	B11-B5-B6	60,3	B1-B6-B11	107,2
B8-B7-B2	60,1	B7-B8-B2	60,0	B3-B9-B12	107,9
B8-B7-B12	60,1	B7-B8-B9	108,1	B3-B9-B10	107,8
B8-B7-B11	108,1	B7-B8-B12	60,0	B3-B9-B8	60,1
B8-B7-B6	108,6	B7-B8-B3	107,8	B3-B9-B4	60,0
B2-B7-B12	107,8	B2-B8-B9	107,6	B12-B9-B10	59,6
B2-B7-B11	107,8	B2-B8-B12	107,7	B12-B9-B8	60,1
B2-B7-B6	60,1	B2-B8-B3	59,7	B12-B9-B4	107,7
B12-B7-B11	59,8	B9-B8-B12	59,9	B10-B9-B8	107,8
B12-B7-B6	108,2	B9-B8-B3	59,8	B10-B9-B4	59,8
B11-B7-B6	60,2	B12-B8-B3	107,6	B8-B9-B4	108,1
B12-B10-B11	60,1	B12-B11-B10	59,8	B10-B12-B11	60,1
B12-B10-B4	108,4	B12-B11-B5	107,8	B10-B12-B9	60,2
B12-B10-B5	108,0	B12-B11-B7	60,1	B10-B12-B7	108,1
B12-B10-B9	60,2	B12-B11-B6	108,4	B10-B12-B8	108,2
B11-B10-B4	108,2	B10-B11-B5	60,1	B11-B12-B9	108,4
B11-B10-B5	60,0	B10-B11-B7	107,8	B11-B12-B7	60,1
B11-B10-B9	108,3	B10-B11-B6	108,3	B11-B12-B8	108,2
B4-B10-B5	59,9	B5-B11-B7	107,7	B9-B12-B7	108,0
B4-B10-B9	60,3	B5-B11-B6	60,0	B9-B12-B8	60,0
B5-B10-B9	108,1	B7-B11-B6	60,1	B7-B12-B8	59,9

3.1.2 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$

Vorwort und Darstellung

Wie bei vielen Verbindungen des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Dianions mit dreiwertigen Kationen wurde hier anfangs der Syntheseweg über das Metalloxid gewählt. Obwohl bekannt ist, dass Al_2O_3 eine äußerst inerte Verbindung darstellt, wurde die Synthese in Analogie zur Umsetzung der "freien" Säure des Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Dianions mit anderen Metalloxiden durchgeführt. Selbst die Umsetzung wässriger Lösungen von $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ mit elementarem Metall gelingt in einigen Fällen, z. B. mit Nickel. Wegen der schon genannten Problematik scheint es aber wenig verwunderlich, dass diese Experimente keine Früchte tragen wollten. Als alternative Darstellungsmethode wurde dann die Umsetzung mit frisch gefälltem $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Betracht gezogen. Hierzu wurde AlCl_3 in demineralisiertem Wasser gelöst und mit gerade so viel Natronlauge versetzt, bis kein weiterer weißer Niederschlag von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mehr ausfiel. Der Niederschlag wurde sofort abzentrifugiert und dreimal mit H_2O gewaschen, um ein möglichst reines Produkt zu erhalten. Anschließend wurde das saubere Aluminiumhydroxid mit der "freien" Säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ bis zu einem pH-Wert von 7 neutralisiert. Während der Neutralisation wurde der pH-Wert der farblosen, klaren Reaktionslösung mit Universalindikator-Papier getestet. Somit ist auch nicht zunächst wie vermutet, die binäre Verbindung $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ entstanden, sondern ein hydratisiertes Hydroxid-Hydroborat des Aluminiums. Grund hierfür ist der amphotere Charakter von Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$. Um vollständig hydratisierte $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Komplekkationen zu erhalten, ist ein pH-Wert von <3 in Wasser nötig. Bei höheren Werten bilden sich über $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ durch Wasserabspaltung höhere Aggregate wie $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\mu\text{-OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{5+}$ und $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ [19, 80].

Strukturbeschreibung

Die farblosen Einkristalle von $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ entstanden beim isothermen Eindampfen der oben beschriebenen Reaktionslösung. Dabei bildeten sich Inseln einer röntgenamorphen Phase aus, an deren Rand farblose Einkristalle der genannten Verbindung zu finden waren. Diese neue Verbindung kristallisiert monoklin mit den Zellparametern $a = 1719,31(5)$, $b = 1361,17(5)$, $c = 1944,88(1)$ pm, $\beta = 111,277(2)^\circ$ und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Genauere Informationen zur Strukturbestimmung und den kristallographischen Einzelheiten der Verbindung können der Tabelle 3.6 und entnommen werden. Lageparameter der Atome und deren thermische Auslenkungsparameter zweier Datensätze von Messungen bei Raum- bzw. Tieftemperatur sind in Tabelle 3.7, 3.8, 3.9 und 3.10 sowie ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Tabelle 3.12 hinterlegt. Die Motive gegenseitiger Zuordnung sind in Tabelle 3.11 zu finden.

Grundgerüst der Kristallstruktur von $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ sind neben den beiden kristallographisch unterschiedlichen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder, die symmetriefrei aus jeweils zwölf kristallographisch unterschiedlichen Boratomen gebildet werden, die drei verschiedenen Aluminium-Kationen (Abbildung 3-9). Diese werden jeweils leicht verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Die insgesamt acht kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffliganden bilden ihrerseits mit Wasserstoffatomen fünf Hydroxid- und drei Wassermoleküle aus, die die Al^{3+} -Kationen allesamt in oktaedrischer Form koordinieren. Bei $(\text{Al}1)^{3+}$ besteht die Koordinationssphäre aus vier Wassermolekülen und zwei Hydroxid-Anionen. Der hydroxidische Anteil der Koordinationssphäre wächst über vier im Falle von $(\text{Al}2)^{3+}$ auf fünf bei $(\text{Al}3)^{3+}$ weiter an. Die Bindungslängen liegen mit $d(\text{Al}-\text{O}) = 184,7 - 200,4 \text{ pm}$ im typischen Bereich für die beteiligten Atome, wobei die Bindungslänge mit der Zahl der zu Verbrückenden Kationen zunimmt. So besitzt etwa das zwischen drei Al^{3+} -Kationen verbrückende, im Cluster innenliegende Sauerstoffatom $\mu_3\text{-O}5\text{H}$ mit $d(\text{Al}-\text{O}) = 200,4 \text{ pm}$ die größte Bindungslänge im Gegensatz zu $d(\text{Al}-\text{O}) = 184,7 - 184,9 \text{ pm}$ der beiden Sauerstoffatomen $\mu_2\text{-O}1\text{H}$ und $\mu_2\text{-O}2\text{H}$; welche ihrerseits nur zwischen zwei Aluminiumkationen verbrücken.

Die so entstandenen aluminium-zentrierten Sauerstoff-Oktaeder sind nun über Kanten und Ecken zu einem Cluster verbunden, dessen Schwerpunkt auf den Ecken und der Raummitte der Elementarzelle zu liegen kommt. Somit besteht der Cluster auf Grund dessen, dass er mit seinem Schwerpunkt auf der *Wyckoff*-Lage $2a$ – einem Inversionszentrum also – liegt, aus insgesamt sechs, genauer gesagt je zweimal drei $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern. Auffällig, aber auch logisch ist, dass die Kondensation ausschließlich über die Hydroxid-Anionen erfolgt und die Wasserliganden am Cluster stets die terminalen Stellen besetzen. Der exakte Aufbau des Clusters lässt sich wie folgt beschreiben: Das in seiner Koordinationssphäre hydroxidreichste Kation $(\text{Al}3)^{3+}$ verknüpft auf Grund des auf einer Kante liegenden Inversionszentrums, mit seinem Inversionspartner über diese gemeinsame Kante. An die dadurch aufgespannten "Tetraederlücken" lagert sich das Kation $(\text{Al}2)^{3+}$ über zwei cis-ständige Hydroxis-Kanten an. Somit sind von den bereits verwendeten zehn Hydroxid-Anionen sechs bereits von je drei Al^{3+} -Kationen koordinativ abgesättigt. Die übrigen vier, an jedem Ende zwei, verknüpfen letztendlich zum hydroxidärmsten Kation $(\text{Al}1)^{3+}$ und vervollständigen den Cluster, der jetzt mitsamt der vierzehn terminalen Wassermoleküle mit der Summenformel $^0_2\{[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{8+}\}$ beschrieben werden kann. Motive der gegenseitigen Zuordnung können der Tabelle 3.11 entnommen werden.

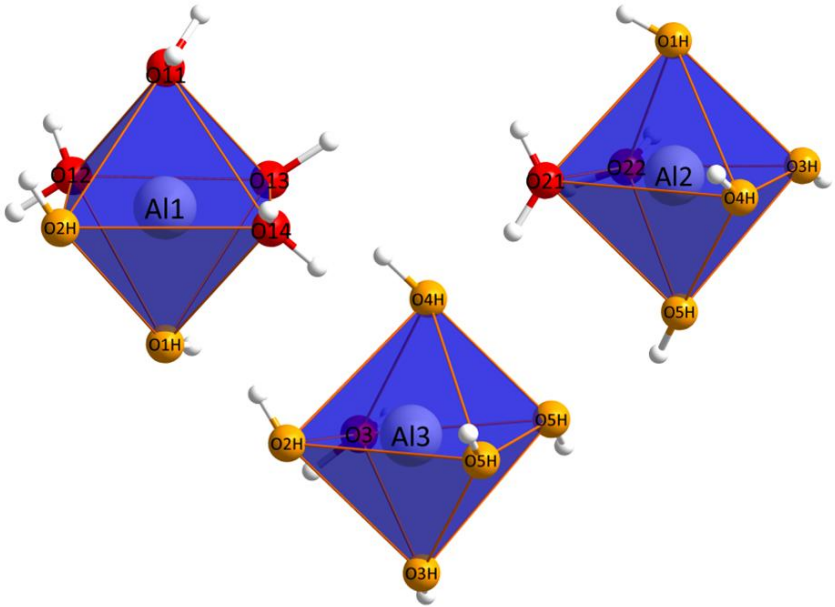


Abbildung 3-8: Oktaedrische Sauerstoff-Umgebung der Al³⁺-Kationen mit farblicher Abgrenzung der anionischen Hydroxid- (*orange*) und der neutralen Wasser-Liganden (*rot*).

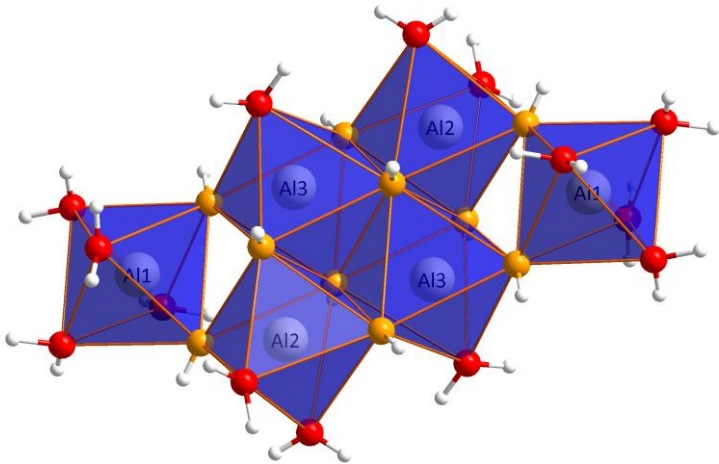


Abbildung 3-9: [Al₆(OH)₁₀(H₂O)₁₄]⁸⁺-Cluster mit farblicher Abgrenzung der anionischen Hydroxid- (*orange*) und der neutralen Wasser-Liganden (*rot*).

Dieser kationische Cluster ist von insgesamt zehn $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaedern umgeben, wovon sechs (dunkelgrün in Abbildung 3-10) als verzerrtes Hexagon um 30° verkippt äquatorial liegen und jeweils acht (hellgrün in Abbildung 3-10) die Endkappen bilden. Sowohl die B–B-Bindungslänge, als auch deren B–B–B-Bindungswinkel liegen typischerweise im Bereich von $d(\text{B–B}) = 175,7 - 180,8 \text{ pm}$ und $\angle(\text{B–B–B}) = 59,3 - 60,9^\circ$, wodurch die beiden vorhandenen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder nur leicht verzerrt erscheinen.

Die so entstehenden Lücken zwischen den großen Teilstrukturen werden durch "zeolithisches" Kristallwasser, im vorliegenden Fall von 14 kristallographisch unterschiedlichen Wassermolekülen (O4w – O17w), gefüllt, wobei keine Vereinfachung der strukturellen Anordnung beobachtet werden kann. Fest steht jedoch, dass die Gesamtstruktur durch typische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den "zeolithischen" Wassermolekülen und den, an den Aluminium-Kationen koordinativ tätigen Hydroxid- bzw. Wasserteilchen sowie *nicht*-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen selbiger mit den hydridischen Wasserstoffatomen der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder zu Stande kommt.

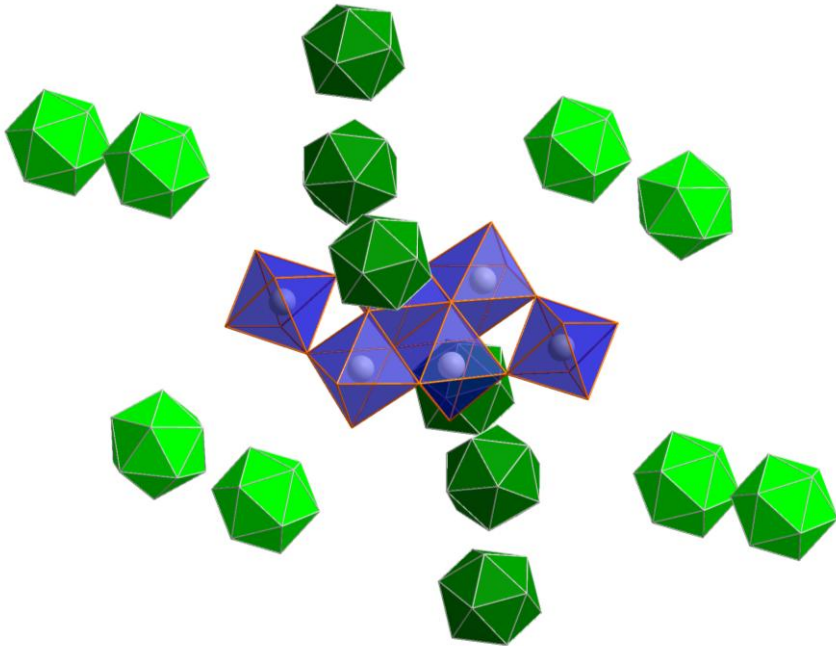


Abbildung 3-10: $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Umgebung um den $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{8+}$ -Cluster.

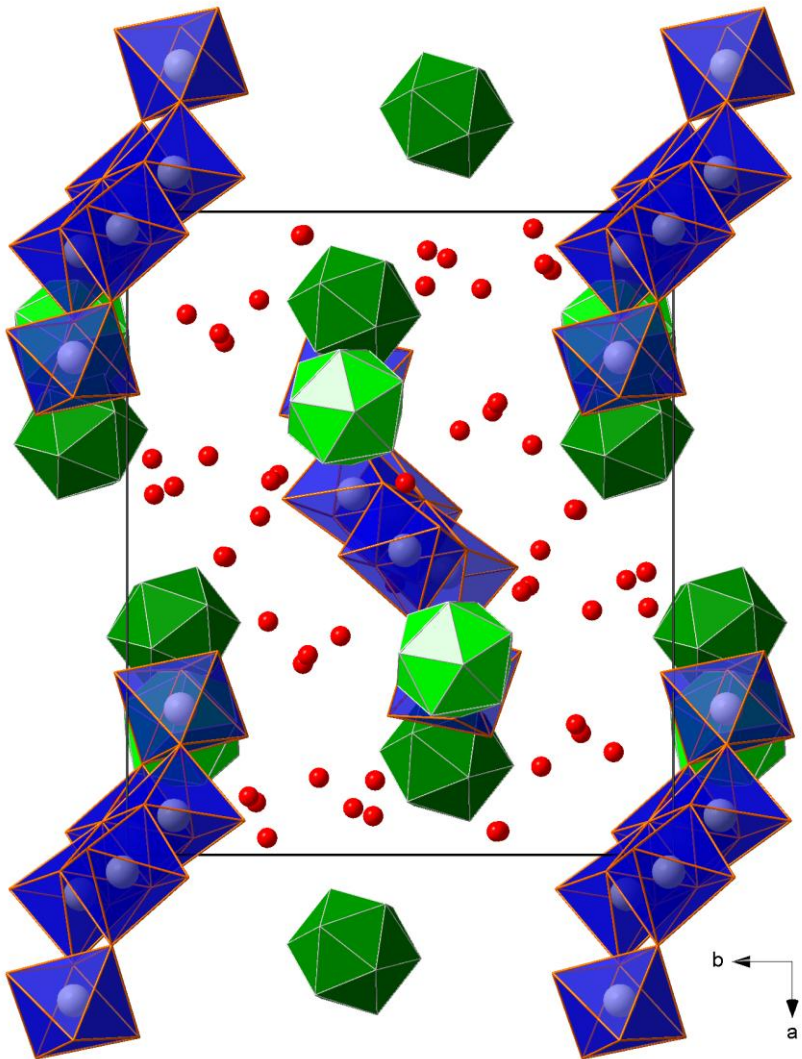


Abbildung 3-11: Blick auf die Kristallstruktur von $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[001]$ mit rot eingezeichneten "zeolithischen" Wassermolekülen (reduziert auf deren Sauerstoffatome).

Tabelle 3.6: Kristallographische Daten für $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ und deren Bestimmung

Formel	$[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	
Zahl der Formeleinheiten (Z)	2	
Gitterparameter, a / pm	1719,31(5)	1694,89(4)
b / pm	1361,17(5)	1372,33(4)
c / pm	1944,88(1)	1924,09(3)
β / grad	111,277(2)	111,179(1)
berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,297	1,318
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	1277,26	1265,51
Messtemperatur (T / K)	298	100
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius); Mo- K_α : $\lambda = 71,07$ pm	
Messbereich ($\pm h / \pm k / \pm l$)	19 / 15 / 21	22 / 18 / 25
Messgrenze (Θ_{max} / grad)	28,3	28,2
$F(000)$	17522	
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [62]	
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	0,16	
Zahl der gemessenen Reflexe	11210	52750
Symmetrieunabhängige Reflexe	6071	9934
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	4550	7909
R_{int} / R_σ	0,025 / 0,033	0,076 / 0,045
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [54]	
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [79]	
R_I / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,073 / 0,053	0,080 / 0,062
wR_2	0,164	0,171
Goodness of Fit (Goof)	1,082	1,050
Extinktionskoeffizient (g)	0,0031(9)	0,0036(8)
Restelektronendichte, <i>max.</i>	0,58	1,58
(ρ in $\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$) <i>min.</i>	-0,34	-0,67

Tabelle 3.7: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für $[Al_6(OH)_{10}(H_2O)_{14}][B_{12}H_{12}]_4 \cdot 28 H_2O$ aus Raumtemperaturmessung.

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Al1	4e	0,22681(5)	0,09763(7)	0,97118(5)	309(3)
Al2	4e	0,06126(5)	0,08558(7)	0,02940(5)	271(3)
Al3	4e	0,02667(5)	0,00856(7)	0,88029(5)	284(3)
O1H	4e	0,14100(12)	0,02808(16)	0,90078(11)	326(5)
O2H	4e	0,17143(12)	0,09794(16)	0,03808(11)	315(5)
O3H	4e	0,02547(12)	0,12265(15)	0,93135(11)	311(5)
O4H	4e	0,94869(11)	0,04512(15)	0,02055(10)	267(5)
O5H	4e	0,07835(12)	0,03144(16)	0,12117(11)	321(5)
O11	4e	0,31659(14)	0,16623(19)	0,04187(13)	452(6)
O12	4e	0,18391(14)	0,22086(17)	0,92795(12)	407(6)
O13	4e	0,28363(14)	0,97767(17)	0,00981(13)	419(6)
O14	4e	0,28858(14)	0,09836(18)	0,90746(13)	437(6)
O21	4e	0,05305(14)	0,21521(16)	0,05992(12)	377(5)
O22	4e	0,99043(14)	0,07323(18)	0,78808(12)	413(6)
O3	4e	0,03513(14)	0,88768(17)	0,83486(12)	405(6)
B101	4e	0,6113(3)	0,8532(3)	0,6109(2)	494(11)
B102	4e	0,5523(3)	0,8725(4)	0,6674(2)	514(11)
B103	4e	0,6389(3)	0,7923(3)	0,6973(3)	561(12)
B104	4e	0,7179(3)	0,8444(3)	0,6689(2)	461(10)
B105	4e	0,6793(3)	0,9555(3)	0,6220(2)	428(10)
B106	4e	0,5764(3)	0,9732(3)	0,6206(2)	419(10)
B107	4e	0,5825(3)	0,9869(4)	0,7127(2)	459(10)
B108	4e	0,6203(3)	0,8746(4)	0,7601(2)	513(12)
B109	4e	0,7236(3)	0,8577(4)	0,7620(2)	458(10)
B110	4e	0,7484(3)	0,9576(3)	0,7157(2)	426(10)
B111	4e	0,6613(3)	0,0381(3)	0,6858(2)	444(10)
B112	4e	0,6893(3)	0,9779(4)	0,7718(2)	473(11)
B201	4e	0,1861(3)	0,9983(4)	0,5569(3)	579(12)
B202	4e	0,1273(3)	0,0141(4)	0,6149(3)	525(11)
B203	4e	0,2362(3)	0,9948(4)	0,6548(3)	605(13)
B204	4e	0,2837(3)	0,0573(4)	0,5998(4)	671(15)
B205	4e	0,2044(3)	0,1157(4)	0,5262(3)	610(13)

Fortsetzung von Tabelle 3.7:

B206	4e	0,1067(3)	0,0886(4)	0,5355(3)	552(12)
B207	4e	0,1082(3)	0,1411(4)	0,6190(2)	494(11)
B208	4e	0,1887(3)	0,0833(4)	0,6934(3)	532(12)
B209	4e	0,2852(3)	0,1108(4)	0,6841(3)	632(14)
B210	4e	0,2644(3)	0,1854(4)	0,6045(3)	581(13)
B211	4e	0,1553(3)	0,2045(4)	0,5649(3)	531(11)
B212	4e	0,2054(3)	0,2010(3)	0,6622(3)	514(11)
O4w	4e	0,7024(2)	0,6764(3)	0,88480(20)	767(10)
O5w	4e	0,4274(2)	0,9141(3)	0,7720(2)	847(10)
O6w	4e	0,4639(3)	0,1766(3)	0,6138(3)	1072(15)
O7w	4e	0,3403(2)	0,3908(3)	0,7119(2)	898(12)
O8w	4e	0,91826(20)	0,7640(3)	0,7537(2)	885(11)
O9w	4e	0,0781(3)	0,9905(3)	0,35238(19)	1028(13)
O10w	4e	0,1157(4)	0,4541(4)	0,6057(4)	1452(22)
O11w	4e	0,0263(3)	0,2565(4)	0,3732(3)	1241(16)
O12w	4e	0,3628(4)	0,2581(3)	0,8817(4)	1724(29)
O13w	4e	0,4398(6)	0,9506(8)	0,0916(7)	2140(66)
O14w	4e	0,4631(3)	0,1815(6)	0,0326(4)	2105(38)
O15w	4e	0,09053(19)	0,2228(2)	0,78222(15)	598(8)
O16w	4e	0,68955(18)	0,6692(2)	0,53154(19)	696(9)
O17w	4e	0,62001(19)	0,14868(20)	0,49900(15)	599(8)

^{a)} Für Al, B und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos\beta)]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-8\pi^2(U_{iso}\sin^2\theta/\lambda^2)]$

Tabelle 3.8: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter^{b)} für die kristallographischen Daten aus der Raumtemperaturmessung von $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Al1	264(5)	358(6)	299(5)	3(4)	94(4)	-26(4)
Al2	257(5)	311(5)	227(5)	-11(4)	65(4)	-14(4)
Al3	276(5)	348(5)	212(5)	-10(4)	69(4)	-16(4)
O1H	277(11)	406(13)	303(11)	-29(10)	116(9)	-17(9)
O2H	255(11)	440(13)	222(11)	-28(9)	52(9)	-34(9)
O3H	317(11)	321(12)	267(11)	47(9)	72(9)	35(9)
O4H	237(10)	301(11)	243(10)	-1(9)	64(8)	7(9)
O5H	270(11)	446(14)	209(11)	10(9)	42(9)	-22(9)

Fortsetzung von Tabelle 3.8:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O11	347(13)	544(16)	436(14)	-104(12)	106(11)	-106(11)
O12	478(14)	346(13)	393(13)	23(10)	155(11)	6(11)
O13	322(12)	422(14)	496(14)	83(11)	127(11)	32(10)
O14	403(13)	517(15)	473(14)	7(12)	258(11)	-51(11)
O21	427(13)	321(13)	391(13)	-51(10)	158(10)	-34(10)
O22	443(13)	495(15)	256(11)	69(10)	74(10)	-5(11)
O3	391(13)	434(14)	418(13)	-116(11)	181(11)	-73(10)
B101	450(24)	503(27)	381(22)	-127(20)	-25(19)	5(20)
B102	364(22)	650(30)	425(24)	19(22)	19(19)	-111(21)
B103	519(26)	402(25)	593(28)	33(22)	1(22)	-74(21)
B104	426(23)	469(26)	406(23)	18(19)	52(19)	114(19)
B105	436(23)	525(26)	324(21)	11(19)	139(18)	73(19)
B106	401(22)	507(26)	304(20)	37(18)	72(17)	79(19)
B107	464(24)	565(28)	357(22)	30(20)	160(18)	75(20)
B108	394(23)	718(32)	367(23)	128(21)	66(19)	-76(21)
B109	412(23)	564(27)	303(21)	75(19)	17(17)	-9(20)
B110	360(21)	485(25)	368(21)	-5(19)	55(17)	-68(18)
B111	531(25)	355(23)	441(23)	-18(19)	168(20)	-3(19)
B112	475(24)	548(27)	330(21)	-72(19)	66(18)	-81(20)
B201	699(31)	483(28)	591(29)	-179(23)	277(25)	-95(23)
B202	490(25)	553(28)	509(26)	-18(22)	152(21)	-81(21)
B203	558(28)	467(27)	674(31)	-15(24)	85(24)	21(22)
B204	513(28)	561(31)	1007(42)	-204(29)	356(29)	-25(23)
B205	746(33)	573(30)	641(31)	-93(25)	409(27)	-59(25)
B206	559(27)	638(31)	438(25)	-48(22)	154(21)	-76(23)
B207	472(25)	572(28)	455(24)	28(21)	186(20)	34(21)
B208	549(27)	507(28)	481(26)	-20(21)	118(22)	6(21)
B209	473(27)	562(30)	710(33)	-93(25)	34(24)	-35(22)
B210	507(27)	502(28)	815(35)	-106(25)	337(26)	-89(22)
B211	591(28)	513(28)	522(26)	13(22)	242(22)	58(22)
B212	594(28)	445(26)	531(26)	-114(21)	236(22)	-32(21)
O4w	915(25)	672(22)	760(22)	-37(19)	358(21)	17(17)
O5w	753(22)	881(25)	972(26)	-85(20)	390(20)	-22(19)
O6w	1026(29)	650(23)	1899(46)	137(26)	960(31)	-15(20)
O7w	1074(27)	779(23)	1200(30)	-277(21)	841(25)	-349(20)
O8w	615(20)	905(26)	970(26)	-233(21)	89(18)	-102(18)
O9w	1105(30)	1342(36)	573(20)	-285(22)	229(20)	-47(26)

Fortsetzung von Tabelle 3.8:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O10w	2231(62)	940(34)	1747(51)	-171(35)	1395(50)	-378(37)
O11w	1377(39)	1200(38)	1089(34)	-85(29)	381(30)	-69(30)
O12w	2098(60)	687(29)	3193(88)	233(40)	1924(65)	-90(33)
O13w	789(39)	1564(73)	3084(147)	-100(91)	-475(73)	68(40)
O14w	929(34)	3046(91)	2671(78)	-1541(71)	1049(44)	-1016(46)
O15w	883(21)	525(17)	481(15)	11(13)	360(15)	-1(15)
O16w	590(18)	571(18)	924(23)	-306(17)	269(16)	-94(14)
O17w	794(20)	453(16)	533(16)	50(13)	220(15)	74(14)

b) definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$ **Tabelle 3.9:** Atomlagen und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} und U_{iso} in pm²) für $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{ H}_2\text{O}$ aus Tieftemperaturmessung.

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Al1	4e	0,77003(4)	0,09645(5)	0,02863(4)	149(2)
Al2	4e	0,97292(4)	0,00949(5)	0,12082(3)	154(2)
Al3	4e	0,06201(4)	0,91541(5)	0,03022(3)	160(2)
O1H	4e	0,85733(11)	0,02837(13)	0,10044(9)	167(3)
O2H	4e	0,17365(10)	0,90350(12)	0,03922(8)	167(3)
O3H	4e	0,94826(10)	0,95499(12)	0,02094(8)	202(4)
O4H	4e	0,07956(10)	0,97005(13)	0,12248(8)	176(3)
O5H	4e	0,02664(10)	0,87721(12)	0,93105(8)	172(3)
O11	4e	0,68048(11)	0,16387(14)	0,95496(10)	230(4)
O12	4e	0,71343(10)	0,97712(14)	0,99074(9)	206(4)
O13	4e	0,70615(11)	0,09772(13)	0,09287(9)	202(4)
O14	4e	0,81249(11)	0,21912(13)	0,07181(9)	202(4)
O21	4e	0,96455(11)	0,88931(13)	0,16647(9)	208(4)
O22	4e	0,01008(11)	0,07388(13)	0,21386(9)	210(4)
O3	4e	0,05361(11)	0,78710(13)	0,06097(9)	194(4)
B101	4e	0,11038(18)	0,3524(2)	0,10398(15)	214(6)
H101	4e	0,087(2)	0,317(3)	0,0484(19)	331(87)
B102	4e	0,04916(18)	0,3652(2)	0,16174(15)	234(6)
H102	4e	0,983(2)	0,338(2)	0,1450(19)	313(86)
B103	4e	0,13840(19)	0,2854(2)	0,18965(16)	246(6)

Fortsetzung von Tabelle 3.9:

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
H103	4e	0,130(2)	0,210(3)	0,1909(18)	296(83)
B104	4e	0,21815(18)	0,3423(2)	0,16334(15)	207(6)
H104	4e	0,263(2)	0,293(2)	0,1427(18)	302(84)
B105	4e	0,17881(18)	0,4553(2)	0,11946(14)	188(5)
H105	4e	0,2021(20)	0,486(2)	0,0766(18)	255(79)
B106	4e	0,07402(18)	0,4691(2)	0,11864(14)	196(5)
H106	4e	0,025(2)	0,510(2)	0,0740(18)	266(80)
B107	4e	0,07938(19)	0,4761(2)	0,21281(15)	226(6)
H107	4e	0,036(2)	0,526(2)	0,2281(18)	303(84)
B108	4e	0,11893(18)	0,3621(2)	0,25636(15)	234(6)
H108	4e	0,099(2)	0,331(3)	0,3014(20)	380(94)
B109	4e	0,22433(18)	0,3484(2)	0,25788(15)	220(6)
H109	4e	0,272(2)	0,308(2)	0,2994(18)	290(82)
B110	4e	0,24881(18)	0,4525(2)	0,21419(14)	198(5)
H110	4e	0,317(2)	0,481(2)	0,2341(18)	262(79)
B111	4e	0,15952(18)	0,5322(2)	0,18695(14)	198(5)
H111	4e	0,1689(18)	0,606(2)	0,1883(16)	186(71)
B112	4e	0,18787(18)	0,4662(2)	0,27230(14)	214(6)
H112	4e	0,216(2)	0,501(2)	0,3288(18)	274(81)
B201	4e	0,68447(19)	0,4951(2)	0,05728(16)	234(6)
H201	4e	0,676(2)	0,432(3)	0,0238(18)	297(83)
B202	4e	0,62532(19)	0,5130(2)	0,11688(15)	223(6)
H202	4e	0,5785(19)	0,460(2)	0,1260(17)	226(75)
B203	4e	0,73626(20)	0,4917(2)	0,15626(16)	239(6)
H203	4e	0,759(2)	0,420(2)	0,1873(18)	302(84)
B204	4e	0,78474(19)	0,5529(2)	0,10004(17)	243(6)
H204	4e	0,840(3)	0,528(3)	0,089(2)	526(113)
B205	4e	0,70334(19)	0,6121(2)	0,02599(16)	219(6)
H205	4e	0,7069(20)	0,622(2)	0,9723(18)	264(79)
B206	4e	0,60470(18)	0,5873(2)	0,03613(15)	214(6)
H206	4e	0,548(2)	0,579(2)	0,9903(19)	298(84)
B207	4e	0,60765(19)	0,6399(2)	0,12133(15)	216(6)
H207	4e	0,553(2)	0,667(2)	0,1323(18)	292(83)

Fortsetzung von Tabelle 3.9:

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
B208	4e	0,68976(20)	0,5815(2)	0,19577(15)	234(6)
H208	4e	0,6833(18)	0,572(2)	0,2495(16)	176(69)
B209	4e	0,78832(19)	0,6061(2)	0,18622(16)	249(6)
H209	4e	0,849(2)	0,611(2)	0,2360(19)	312(85)
B210	4e	0,76704(19)	0,6802(2)	0,10516(16)	233(6)
H210	4e	0,8163(20)	0,740(2)	0,1030(18)	263(79)
B211	4e	0,65590(18)	0,7015(2)	0,06549(15)	211(6)
H211	4e	0,6312(18)	0,774(2)	0,0358(16)	190(71)
B212	4e	0,70807(19)	0,6976(2)	0,16442(15)	221(6)
H212	4e	0,712(2)	0,760(2)	0,2007(18)	273(80)
O4w	4e	0,70679(13)	0,32262(14)	0,88558(10)	289(4)
O5w	4e	0,92621(14)	0,40497(17)	0,27135(13)	315(5)
O6w	4e	0,97342(12)	0,67264(14)	0,12365(11)	280(4)
O7w	4e	0,63015(17)	0,25995(17)	0,11510(16)	344(5)
O8w	4e	0,08013(12)	0,76527(15)	0,25128(10)	297(4)
O9w	4e	0,08960(13)	0,01422(16)	0,35845(10)	319(5)
O10w	4e	0,12742(13)	0,65468(14)	0,00475(10)	622(8)
O11w	4e	0,53061(14)	0,74795(16)	0,87516(11)	275(4)
O12w	4e	0,80949(12)	0,83059(14)	0,97171(11)	563(7)
O13w	4e	0,83435(14)	0,89090(15)	0,20727(12)	167(3)
O14w	4e	0,53740(17)	0,1942(2)	0,96947(18)	149(2)
O15w	4e	0,90787(13)	0,21903(14)	0,21715(10)	154(2)
O16w	4e	0,55546(16)	0,9331(2)	0,93654(17)	160(2)
O17w	4e	0,17365(10)	0,90350(12)	0,03922(8)	167(3)

a) Für Al, B und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp [-8\pi^2 (U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

Tabelle 3.10: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter^{b)} für die kristallographischen Daten aus der Tieftemperaturmessung von $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{ H}_2\text{O}$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Al1	176(3)	171(4)	101(3)	-3(3)	12(3)	5(3)
Al2	172(3)	165(4)	75(3)	0(2)	3(2)	6(3)
Al3	176(3)	183(4)	71(3)	-4(2)	6(2)	11(3)
B1	221(13)	309(16)	123(11)	2(11)	32(10)	7(12)
B2	220(14)	245(15)	250(14)	-29(11)	68(11)	18(11)
B3	234(13)	232(15)	159(12)	3(10)	60(10)	4(11)
B4	229(13)	251(15)	120(11)	-1(10)	15(10)	-6(11)
B5	246(14)	195(14)	132(11)	11(10)	13(10)	23(11)
B6	296(15)	237(15)	147(12)	2(10)	53(11)	-6(12)
B7	229(13)	249(15)	135(11)	44(10)	9(10)	14(11)
B8	219(13)	297(16)	158(12)	51(11)	36(10)	-20(12)
B9	217(13)	203(14)	118(11)	14(10)	30(10)	10(10)
B10	202(13)	223(14)	132(11)	6(10)	15(10)	-25(11)
B11	223(13)	246(15)	211(13)	-45(11)	58(11)	-13(11)
B12	199(13)	304(16)	151(12)	9(11)	7(10)	-33(12)
B13	235(13)	193(14)	126(11)	-5(10)	18(10)	12(11)
B14	222(13)	217(14)	136(11)	-27(10)	-16(10)	2(11)
B15	219(14)	263(15)	193(13)	-19(11)	-11(11)	-14(11)
B16	261(14)	215(14)	162(12)	-18(10)	46(11)	-7(11)
B17	240(14)	249(15)	156(12)	8(10)	42(10)	-42(11)
B18	204(13)	250(14)	93(11)	11(10)	3(9)	9(11)
B19	226(13)	261(15)	157(12)	-1(11)	64(10)	-12(11)
B20	261(14)	222(14)	180(12)	-26(11)	88(11)	-13(11)
B21	248(14)	215(15)	218(13)	22(11)	15(11)	-33(11)
B22	261(14)	243(15)	169(12)	-34(11)	41(11)	-24(12)
B23	229(13)	273(15)	100(11)	2(10)	11(10)	-3(11)
B24	280(15)	208(14)	176(13)	-7(11)	19(11)	0(11)
O1h	164(8)	167(8)	94(7)	-10(6)	4(6)	8(6)
O2h	231(9)	210(9)	164(8)	1(7)	69(7)	6(7)
O3h	196(8)	206(9)	106(7)	18(6)	21(6)	-4(7)
O4h	167(8)	233(9)	77(7)	18(7)	-17(6)	-16(6)
O5h	211(0)	195(0)	177(0)	-31(0)	26(1)	-18(0)
O11	209(8)	186(9)	82(7)	-23(6)	7(6)	-14(7)
O12	167(8)	233(9)	77(7)	-16(6)	-17(6)	19(7)
O13	219(9)	242(10)	189(8)	53(7)	25(7)	37(7)

Fortsetzung von Tabelle 3.10:

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O21	242(9)	182(9)	140(7)	0(6)	47(7)	3(7)
O22	237(9)	184(9)	160(8)	-23(6)	40(7)	-9(7)
O3	229(9)	231(9)	138(8)	47(7)	36(7)	49(7)
O4w	284(10)	248(10)	318(10)	-108(8)	61(8)	-33(8)
O5w	402(12)	284(11)	351(11)	-100(8)	232(9)	-107(9)
O6w	354(11)	388(12)	161(9)	43(8)	43(8)	3(9)
O7w	345(11)	402(13)	391(12)	-52(10)	145(9)	-3(9)
O8w	413(12)	365(12)	242(10)	36(8)	103(9)	35(9)
O9w	372(14)	761(20)	788(20)	322(16)	276(14)	228(14)
O10w	610(16)	244(12)	800(19)	-63(12)	464(15)	-34(11)
O11w	318(12)	489(16)	725(18)	-118(14)	-1(12)	-12(11)
O12w	241(9)	262(10)	85(7)	-24(6)	8(6)	19(7)
O13w	426(11)	242(10)	180(8)	-12(7)	136(8)	-8(8)
O14w	373(11)	248(10)	180(8)	-3(7)	60(8)	7(8)
O15w	269(10)	255(10)	309(10)	5(8)	106(8)	-5(8)
O16w	406(11)	204(10)	231(9)	43(7)	115(8)	49(8)
O17w	257(10)	321(11)	245(9)	40(8)	35(8)	-2(8)

^{b)} definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.11: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$.

	Al1	Al2	Al3	CN
O1H	1/1	1/1	0/0	2
O2H	1/1	0/0	1/1	2
O3H	0/0	1/1	1/1	2
O4H	0/0	1/1	1/1	2
O5H	0/0	1/1	2/2	3
O11	1/1	0/0	0/0	1
O12	1/1	0/0	0/0	1
O13	1/1	0/0	0/0	1
O14	1/1	0/0	0/0	1
O21	0/0	1/1	0/0	1
O22	0/0	1/1	0/0	1
O3	0/0	0/0	1/1	1
CN	6	6	6	

Tabelle 3.12: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\ast /grad) in $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_4 \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$.

Abstände im $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{8+}$ -Kation:								
Al1	-O1H	186,6	Al2	-O3H	184,7	Al3	-O2H	184,7
	-O2H	187,1		-O5H	187,7		-O3H	184,9
	-O11	189,9		-O1H	187,7		-O4H	195,9
	-O12	190,1		-O321	188,9		-O5H (2x)	185,3
	-O14	190,3		-O311	189,8		-O31	188,3
	-O13	191,1		-O4H	196,0			
Winkel im $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{8+}$ -Kation:								
O1H-Al1-O2H	92,6	O3H-Al2-O4H	93,1	O3H-Al2-O5H	93,1			
O1H-Al1-O11	178,2	O3H-Al2-O1H	89	O2H-Al3-O3H	90,9			
O1H-Al1-O14	92,7	O3H-Al2-O22	93,1	O2H-Al3-O4H	98,6			
O1H-Al1-O13	90,3	O3H-Al2-O21	175,3	O2H-Al3-O3	94,5			
O1H-Al1-O12	90,6	O3H-Al2-O5H	79,9	O2H-Al3-O5H	168,9			
O2H-Al1-O11	88,9	O4H-Al2-O1H	166,4	O2H-Al3-O5H	91,7			
O2H-Al1-O14	95,3	O4H-Al2-O22	97,9	O3H-Al3-O4H	168,2			
O2H-Al1-O13	176,9	O4H-Al2-O21	88,7	O3H-Al3-O3	92			
O2H-Al1-O12	92,6	O4H-Al2-O5H	76,7	O3H-Al3-O5H	92,2			
O11-Al1-O14	88,2	O1H-Al2-O22	95,4	O3H-Al3-O5H	78,7			
O11-Al1-O13	88,2	O1H-Al2-O21	88,3	O4H-Al3-O3	94,2			
O11-Al1-O12	88,3	O1H-Al2-O5H	90,5	O4H-Al3-O5H	77,2			
O14-Al1-O13	85,8	O22-Al2-O21	90,9	O4H-Al3-O5H	94			
O14-Al1-O12	171,3	O22-Al2-O5H	170,8	O3-Al3-O5H	96,1			
O13-Al1-O12	86,2	O21-Al2-O5H	96,3	O3-Al3-O5H	168,9			
				O5H-Al3-O5H	78,5			
Abstände in den $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen:								
B101	- B102	176,7	B102	- B108	176,7	B103	- B108	177,8
	- B106	177,8		- B101	177,1		- B102	177,1
	- B104	177,7		- B107	177,2		- B109	178,8
	- B103	178,1		- B103	177,0		- B101	176,7
	- B105	177,3		- B106	175,8		- B104	177,7
	- H101	118,2		- H102	120,1		- H103	115,5

Fortsetzung von Tabelle 3.12:

Abstände in den $[B_{12}H_{12}]^2$ -Anionen:								
B104	- B105	177,7	B105	- B104	178,1	B106	- B107	177,3
	- B110	178,8		- B110	176,8		- B102	177,2
	- B101	176,8		- B106	178,0		- B101	178,0
	- B109	178,6		- B101	177,7		- B105	176,7
	- B103	177,1		- B111	178,5		- B111	178,4
	- H104	108,0		- H105	117,0		- H106	105,9
B107	- B111	177,0	B108	- B102	175,8	B109	- B110	177,7
	- B106	176,7		- B103	176,7		- B108	178,6
	- B102	176,7		- B109	178,2		- B112	177,3
	- B112	176,6		- B107	177,3		- B103	177,2
	- B108	177,9		- B112	180,0		- B104	177,4
	- H107	120,3		- H108	105,9		- H109	105,5
B110	- B112	177,1	B111	- B112	178,5	B112	- B110	177,9
	- B111	177,7		- B107	178,4		- B111	180,0
	- B104	177,2		- B110	176,6		- B109	177,4
	- B109	177,1		- B106	177,1		- B107	176,3
	- B105	176,3		- B105	176,4		- B108	176,4
	- H110	97,6		- H111	110,5		- H112	98,1
B201	- B206	177,9	B202	- B207	177,9	B203	- B208	178,3
	- B205	178,3		- B203	177,1		- B202	177,1
	- B204	177,2		- B206	177,2		- B204	177,3
	- B202	177,1		- B208	176,8		- B209	177,1
	- B203	177,0		- B201	177,7		- B201	178,2
	- H201	116,4		- H202	99,7		- H203	107,7
B204	- B205	177,2	B205	- B204	177,1	B206	- B207	177,0
	- B201	177,3		- B201	176,9		- B201	177,2
	- B203	176,9		- B210	178,6		- B202	178,6
	- B210	178,7		- B206	177,5		- B211	177,0
	- B209	178,5		- B211	178,9		- B205	178,0
	- H204	102,9		- H205	104,0		- H206	116,8

Fortsetzung von Tabelle 3.12:

Abstände in den $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen:								
B207	- B202	176,8	B208	- B209	177,7	B209	- B212	178,2
	- B211	177,0		- B203	177,1		- B208	178,7
	- B206	178,3		- B212	178,3		- B210	177,0
	- B212	176,9		- B202	177,0		- B203	177,8
	- B208	177,9		- B207	177,1		- B204	176,8
	- H208	107,6		- H208	107,8		- H209	105,3
B210	- B211	178,5	B211	- B210	178,9	B212	- B209	177,9
	- B205	177,5		- B207	178,0		- B208	177,1
	- B212	177,8		- B212	176,9		- B211	176,8
	- B209	176,8		- B206	176,8		- B210	177,6
	- B204	177,6		- B205	177,3		- B207	177,3
	- H210	114,7		- H211	112,5		- H212	109,4
Winkel im $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion:								
B102-B101-B104	108,0	B108-B102-B101	108,8	B102-B103-B108	59,7			
B102-B101-B106	60,2	B108-B102-B103	60,2	B102-B103-B101	59,7			
B102-B101-B103	59,8	B108-B102-B107	60,6	B102-B103-B109	107,5			
B102-B101-B105	108,0	B108-B102-B106	108,7	B102-B103-B104	107,3			
B104-B101-B106	107,8	B101-B102-B103	60,5	B108-B103-B101	107,8			
B104-B101-B103	60,6	B101-B102-B107	108,1	B108-B103-B109	60,2			
B104-B101-B105	59,6	B101-B102-B106	60,2	B108-B103-B104	108,1			
B106-B101-B103	108,2	B103-B102-B107	108,6	B101-B103-B109	107,7			
B106-B101-B105	60,0	B103-B102-B106	108,8	B101-B103-B104	59,6			
B103-B101-B105	108,2	B107-B102-B106	59,7	B109-B103-B104	60,0			
B105-B104-B101	60,4	B104-B105-B110	59,9	B107-B106-B101	107,8			
B105-B104-B109	108,0	B104-B105-B101	60,1	B107-B106-B105	107,9			
B105-B104-B103	108,2	B104-B105-B111	107,9	B107-B106-B111	59,6			
B110-B104-B101	108,3	B106-B105-B110	107,7	B102-B106-B101	59,6			
B110-B104-B109	59,6	B106-B105-B101	59,9	B102-B106-B105	107,6			
B110-B104-B103	107,6	B106-B105-B111	60,0	B102-B106-B111	107,6			
B101-B104-B109	107,5	B110-B105-B101	107,6	B101-B106-B105	60,1			
B101-B104-B103	59,8	B110-B105-B111	59,8	B101-B106-B111	108,1			
B109-B104-B103	59,6	B101-B105-B111	107,7	B105-B106-B111	60,2			

Fortsetzung von Tabelle 3.12:

Winkel im $[B_{12}H_{12}]^2$ -Anion:					
B111-B107-B106	60,6	B102-B108-B103	60,1	B110-B109-B112	59,6
B111-B107-B102	108,6	B102-B108-B109	107,9	B110-B109-B108	108,3
B111-B107-B108	108,5	B102-B108-B107	60,0	B110-B109-B103	108,2
B111-B107-B112	59,7	B102-B108-B112	107,7	B110-B109-B104	59,7
B106-B107-B12	60,3	B103-B108-B109	60,2	B112-B109-B108	60,9
B106-B107-B108	108,2	B103-B108-B107	108,0	B112-B109-B103	108,5
B106-B107-B112	108,4	B103-B108-B112	107,8	B112-B109-B104	107,7
B102-B107-B108	59,3	B109-B108-B107	107,2	B108-B109-B103	59,6
B102-B107-B112	108,0	B109-B108-B112	59,4	B108-B109-B104	107,8
B108-B107-B112	60,7	B107-B108-B112	59,6	B103-B109-B104	60,3
B112-B110-B109	60,4	B107-B111-B112	60,7	B110-B112-B101	60,3
B112-B110-B104	109,0	B107-B111-B110	107,8	B110-B112-B109	60,1
B112-B110-B111	59,9	B107-B111-B106	59,7	B110-B112-B107	107,6
B112-B110-B105	108,4	B107-B111-B105	107,7	B110-B112-B108	107,5
B109-B110-B104	60,7	B112-B111-B110	59,6	B111-B112-B109	108,3
B109-B110-B111	108,1	B112-B111-B106	108,4	B111-B112-B107	59,8
B109-B110-B105	108,3	B112-B111-B105	108,1	B111-B112-B108	107,7
B104-B110-B111	108,1	B110-B111-B106	107,7	B109-B112-B107	107,4
B104-B110-B105	59,7	B110-B111-B105	60,0	B109-B112-B108	59,5
B111-B110-B105	60,2	B106-B111-B105	59,8	B107-B112-B108	59,7
B206-B201-B204	108,3	B207-B202-B203	108,0	B208-B203-B202	60,4
B206-B201-B205	60,7	B207-B202-B206	59,9	B208-B203-B204	108,3
B206-B201-B202	60,0	B207-B202-B208	60,4	B208-B203-B209	59,9
B206-B201-B203	107,7	B207-B202-B201	107,6	B208-B203-B201	108,5
B204-B201-B205	59,8	B203-B202-B206	108,0	B202-B203-B204	108,1
B204-B201-B202	107,8	B203-B202-B208	59,8	B202-B203-B209	108,1
B204-B201-B203	60,1	B203-B202-B201	60,3	B202-B203-B201	60,2
B205-B201-B202	108,4	B206-B202-B208	108,3	B204-B203-B209	60,2
B205-B201-B203	107,9	B206-B202-B201	59,6	B204-B203-B201	59,7
B202-B201-B203	59,5	B208-B202-B201	108,0	B209-B203-B201	107,9
B205-B204-B201	60,1	B204-B205-B210	60,5	B207-B206-B201	108,1
B205-B204-B203	108,3	B204-B205-B201	60,1	B207-B206-B202	59,8
B205-B204-B210	59,9	B204-B205-B206	107,6	B207-B206-B211	59,7

Fortsetzung von Tabelle 3.12:

Winkel im $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion:					
B205–B204–B209	108,0	B204–B205–B211	107,8	B207–B206–B205	107,9
B201–B204–B203	60,3	B210–B205–B201	108,2	B201–B206–B202	60,4
B201–B204–B210	107,7	B210–B205–B206	107,4	B201–B206–B211	108,0
B201–B204–B209	108,1	B210–B205–B211	59,5	B201–B206–B205	59,7
B203–B204–B210	107,5	B201–B205–B206	59,5	B202–B206–B211	107,7
B203–B204–B209	59,9	B201–B205–B211	107,4	B202–B206–B205	108,0
B210–B204–B209	59,7	B206–B205–B211	59,6	B211–B206–B25	60,2
B202–B207–B211	108,7	B203–B208–B209	60,4	B208–B209–B212	60,0
B202–B207–B206	60,3	B203–B208–B212	108,2	B208–B209–B210	108,0
B202–B207–B212	108,2	B203–B208–B202	59,8	B208–B209–B203	59,7
B202–B207–B208	60,1	B203–B208–B207	107,3	B208–B209–B204	107,8
B211–B207–B26	60,5	B209–B208–B212	60,1	B212–B209–B210	60,0
B211–B207–B212	60,0	B209–B208–B202	108,1	B212–B209–B23	107,6
B211–B207–B208	108,1	B209–B208–B207	107,7	B212–B209–B24	108,0
B206–B207–B212	108,5	B212–B208–B202	107,7	B210–B209–B23	107,7
B206–B207–B208	108,4	B212–B208–B207	59,8	B210–B209–B24	60,1
B212–B207–B208	59,8	B202–B208–B207	59,5	B203–B209–B204	59,8
B211–B210–B205	60,8	B207–B211–B210	108,2	B211–B212–B207	59,8
B211–B210–B212	59,9	B207–B211–B212	60,2	B211–B212–B208	108,3
B211–B210–B209	108,0	B207–B211–B206	59,8	B211–B212–B209	108,1
B211–B210–B204	108,1	B207–B211–B205	107,9	B211–B212–B210	59,8
B205–B210–B212	108,6	B210–B211–B212	60,3	B207–B212–B208	60,4
B205–B210–B209	108,2	B210–B211–B206	107,9	B207–B212–B209	108,0
B205–B210–B204	59,6	B210–B211–B205	59,7	B207–B212–B210	107,5
B212–B210–B209	59,9	B212–B211–B206	108,0	B208–B212–B209	59,9
B212–B210–B204	108,0	B212–B211–B205	108,0	B208–B212–B210	108,0
B209–B210–B204	60,2	B206–B211–B205	60,2	B209–B212–B210	60,1

3.2 Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate mit Nebengruppenmetall-Kationen

3.2.1 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Vorwort und Darstellung

Die Synthese der Titelverbindung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gestaltete sich analog zu den bisherigen. Dazu wurde eine wässrige Lösung der "freien" Säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ mit einem leichten Überschuss einer Suspension von basischem Kupfercarbonat $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ in Wasser vermischt und unter ständigem Rühren bis zum Sieden erhitzt. Ungelöstes $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ wurde noch heiß abfiltriert und das Filtrat erneut etwa 5 Minuten aufgekocht. Anschließend wurde die wässrige Lösung bei Raumtemperatur isotherm eingedampft. Dabei fielen quantitativ stäbchenförmige, blaue Einkristalle des Dekahydrats von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ mit der strukturierten Formel $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ an.

Die Verbindung ist empfindlich gegen erhöhte Luftfeuchtigkeit bei warmen Temperaturen so dass sie über die Sommermonate nicht ohne Hilfsmittel kristallisierbar ist, da sie im eigenen Kristallwasser regelrecht aufschmilzt.

Versuche zur analogen Umsetzung von Cu^{2+} -Salzen mit dem Dekahydro-*closo*-Dekaborat-Fianion $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ ergaben ausnahmslos die bereits bekannte Verbindung $\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [81] mit Cu^+ -Kationen. Grund hierfür muss also das im Vergleich zu $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ redox-instabilere $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Dianion sein.

Strukturbeschreibung

Das blaue Kupfer(II)-Salz $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin in der *nicht*-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cc* mit den Gitterkonstanten $a = 1293,75(6)$, $b = 826,83(4)$, $c = 1891,67(9)$ pm, $\beta = 106,1(3)^\circ$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Genauere Informationen zur Strukturbestimmung und den kristallographischen Eigenschaften dieser Verbindung können der

Tabelle 3.13 entnommen werden. Die Lageparameter der Atome und deren thermische Auslenkungsparameter sind den Tabellen 3.12 und 3.13 hinterlegt. Nach Ausweis der Röntgenstrukturanalyse verfügt die Kristallstruktur über zwölf Boratome, ein Kupfer(II)-Kation, zehn Sauerstoffatome und insgesamt 32 Wasserstoffatome, welche allesamt kristallographisch singulär sind. Alle Atome kommen auf der allgemeinen Lage $4a$ (x/a , y/b , z/c ; Lagesymmetrie: 1) zu liegen und bilden somit ein *quasi*-ikosaedrisches $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Dianion, ein zur tetragonalen Bipyramide elongiertes $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2+}$ -Oktaeder und vier Moleküle zeolithisches Kristallwasser.

Im Gegensatz zur wasserärmeren Verbindung $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ [82], die ebenfalls monoklin, in der *nicht*-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pm* mit $a = 768,23(5)$, $b = 1434,48(9)$,

$c = 777,31(5)$ pm, $\beta = 90,894(6)^\circ$ und $Z = 2$ als monokline Verzerrungsvariante des CsCl-Typs kristallisiert, sind in der Titelverbindung statt dimeren $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{4+}$ -Kationen, welche im stumpfen Winkel $\angle(\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}) = 160^\circ$ über eine gemeinsame Ecke verknüpfen, nun diskrete $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder vorhanden.

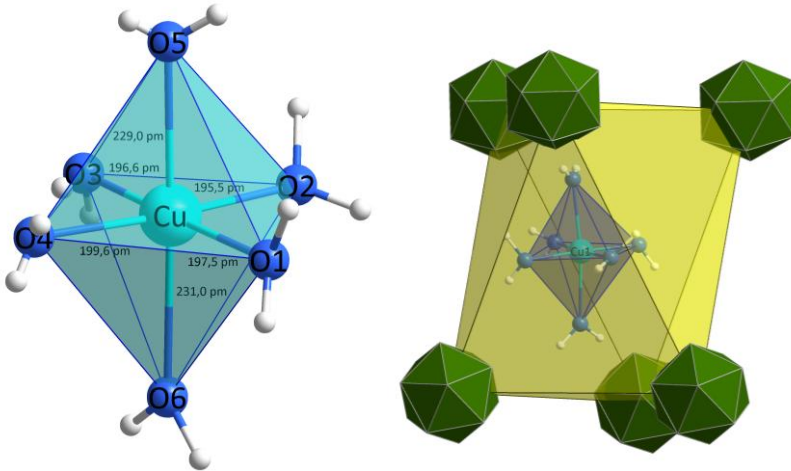


Abbildung 3-12: *Jahn-Teller-Verzerrung des $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4+2}]^{2+}$ -Oktaeders in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (links) und dessen Einbettung in eine ebenfalls verzerrt oktaedrische Umgebung aus $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen (rechts).*

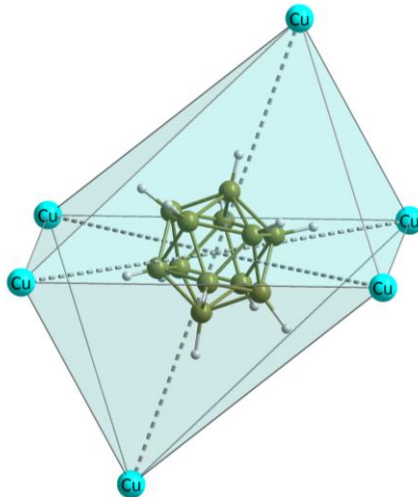


Abbildung 3-13: *Verzerrt oktaedrische Koordination von Cu^{2+} -Kationen um ein quasi-ikosaedrisches $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Dianion.*

Diese diskreten Oktaeder zeigen gemäß $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_{4+2}]^{2+}$ die für zweiwertiges Kupfer als d^9 -Kation typische *Jahn-Teller-Verzerrung* [83] mit Bindungslängen von $d(\text{Cu} - \text{O}_{\text{eq}}) = 193 - 201$ pm für die equatorialen Liganden und mit $d(\text{Cu} - \text{O}_{\text{ax}}) = 229$ bzw. 231 pm deutlich elongierte für die axialen Liganden (Abbildung 3-12). Damit liegen sie unauffällig im Vergleich mit bereits literaturbekannten Verbindungen wie $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4+2}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [36], $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [84] oder die bereits erwähnte Verbindung $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{5,5}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ [82] in gleichen Bereichen. Selbes gilt für die intramolekularen Winkel im $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4+2}$ -Kation mit $\ast(\text{O}-\text{Cu}-\text{O}) = 86,0 - 94,6^\circ$ bzw. $172,9 - 174,9^\circ$. Die $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4+2}]^{2+}$ -Oktaeder werden ihrerseits von sechs ikosaedrischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Dianionen in Form eines stark verzerrten Oktaeders koordiniert, was im Vergleich zur bereits genannten wasserärmeren Verbindung einer Absenkung der Koordinationszahl von CN = 8 auf CN = 6 im Sinne einer verzerrten NaCl-Struktur bedeutet.

Dementsprechend verringert sich auch die Zahl der $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder, welche sich um ein $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion gruppieren von CN = 8 auf CN = 6 in ein ebenfalls stark verzerrtes Oktaeder (Abbildung 3-13). Während sich $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ von der CsCl-Struktur ableiten lässt, stellt die Struktur der wasserreicheren Verbindung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ somit also eine Verzerrungsvariante des NaCl-Typs dar.

Bei der Betrachtung der erweiterten Elementarzelle entlang [100] ist eine Schichtstruktur erkennbar (Abbildung 3-14), wobei die $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder zur *ab*-Ebene parallele Schichten auf Höhe $z/c = 0$ und $z/c = 1/2$ ausbilden. Die $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ -Oktaeder kommen dabei in den verzerrten Oktaederlücken der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaederpackung mit kubisch-dichtestem Motiv zu liegen (Abbildung 3-14) und das übrige Totvolumen wird von Lösungsmittelmolekülen aufgefüllt.

Zu den elektrostatischen Wechselwirkungen der beteiligten Kationen und Anionen treten zudem noch Wasserstoffbrückenbindungen in klassischer ($\text{O}-\text{H}^{\delta+} \cdots \delta-\text{O}$) und *nicht*-klassischer Form ($\text{B}-\text{H}^{\delta+} \cdots \delta-\text{H}-\text{O}$) auf. Die hierbei auftretenden Bindungslängen liegen mit $d(\text{O}^{\delta-} \cdots \delta+\text{H}) = 189 - 209$ pm und $d(\text{H}^{\delta+} \cdots \delta-\text{H}) = 192 - 207$ pm im üblichen Bereich für solche Wasserstoffbrückenbindungen. Dabei bilden die äquatorial koordinierenden Wassermoleküle des $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4+2}]^{2+}$ -Komplekkations Wasserstoffbrücken zu fünf zeolithischen Wassermolekülen aus, während von den beiden axialen und durch *Jahn-Teller-Verzerrung* weiter entfernten Wassermolekülen nur eines durch *nicht*-klassische Wasserstoffbrückenbindungen an zwei $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Dianionen gebunden ist (Abbildung 3-15).

Die klassischen Wasserstoff-Brücken verknüpfen die $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder einerseits über vier Wassermoleküle entlang [010] zu Strängen und über ein weiteres Wassermolekül entlang [100] zu Schichten (Abbildung 3-16), welche sich in der Kristallstruktur schichtartig in Richtung der *c*-Achse stapeln (Abbildung 3-14).

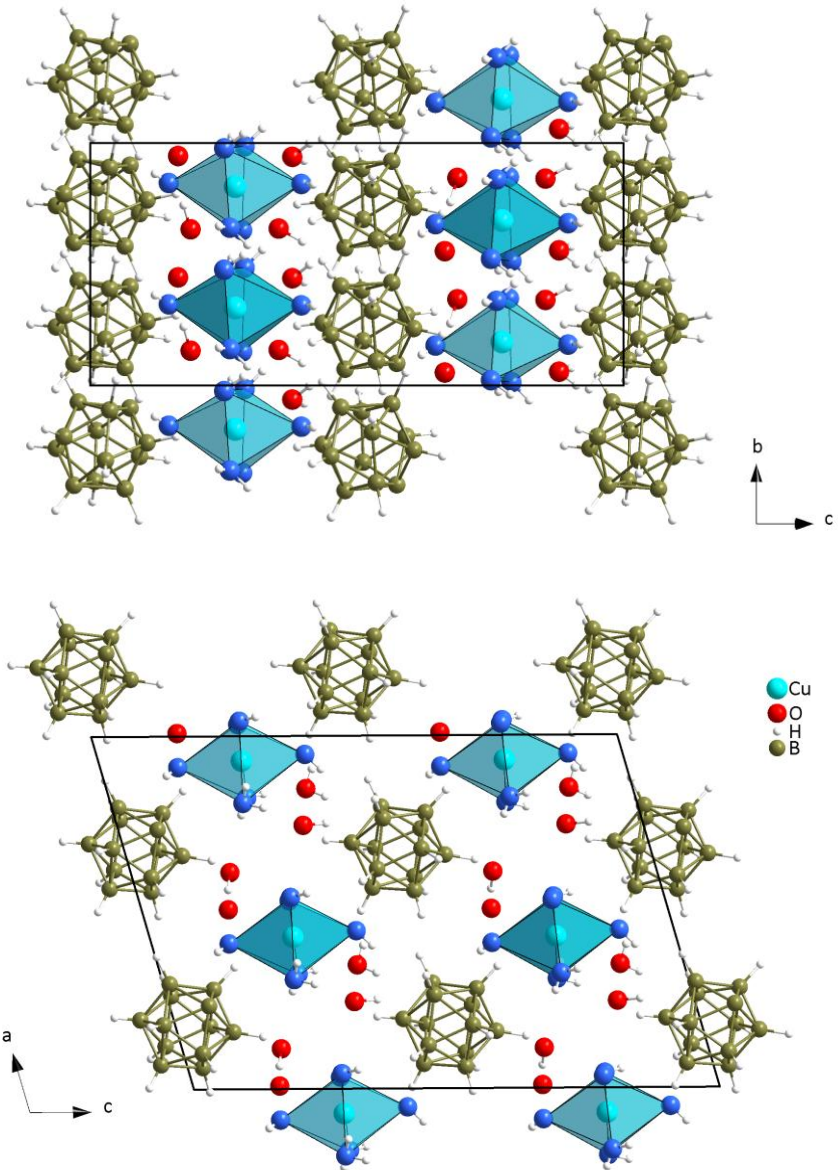


Abbildung 3-14: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[100]$ (oben) und entlang $[010]$ (unten).

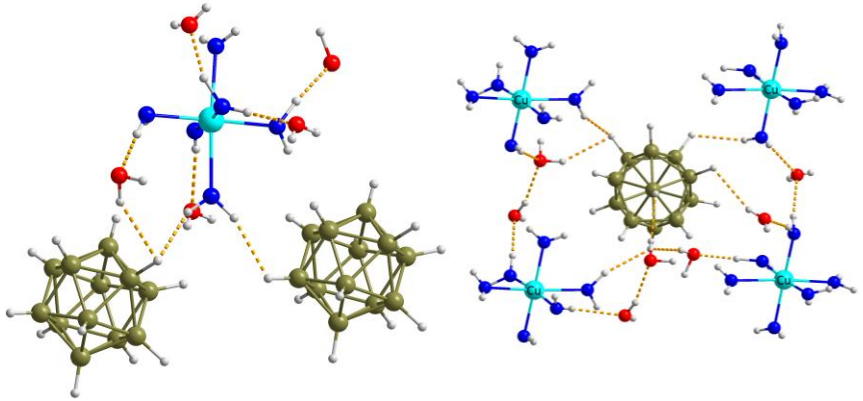


Abbildung 3-15: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Oktaedern zu $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ -Ikosaedern in der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

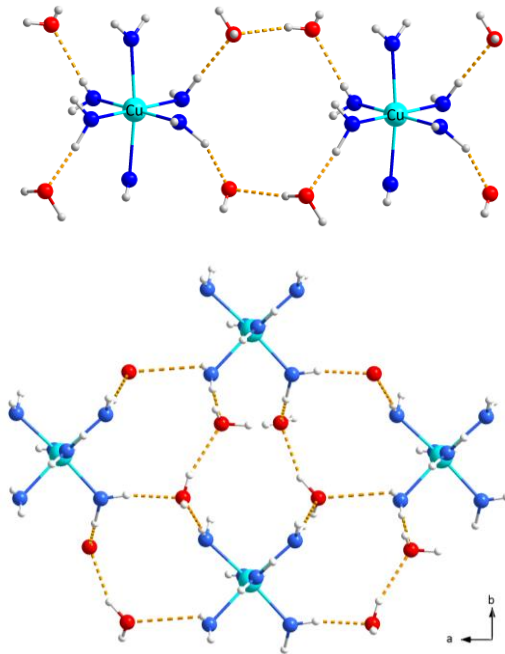


Abbildung 3-16: Wasserstoffbrückenbindungssystem der $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Oktaeder untereinander über zeolithische Wassermoleküle in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 3.13: Kristallographische Daten für $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und deren Bestimmung

Formel	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i> (Nr. 9)
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	2
Gitterparameter, <i>a</i> / pm	1293,75(6)
<i>b</i> / pm	826,83(4)
<i>c</i> / pm	1891,67(9)
β / grad	106,109(3)
berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,317
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	807,03
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius); Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm
Messbereich ($\pm h / \pm k / \pm l$)	19 / 15 / 21
Messgrenze (Θ_{max} / grad)	28,28
$F(000)$	804
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [62]
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	1,15
Zahl der gemessenen Reflexe	16872
symmetrieunabhängige Reflexe	4635
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	4414
R_{int} / R_σ	0,080 / 0,046
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [54]
Streufaktoren	nach <i>International Tables</i> , Vol. C [79]
R_1 / R_2 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,033 / 0,032
wR_2	0,092
Goodness of Fit (GooF)	1,122
Extinktionskoeffizient (g)	0,0179(12)
Restelektronendichte, <i>max.</i>	1,03
(ρ / $\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$) <i>min.</i>	-0,47

Tabelle 3.14: Atomlagen und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} und U_{iso} in pm²) für [Cu(H₂O)₆][B₁₂H₁₂] · 4 H₂O

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Cu	4a	0,0000(8)	0,31984(2)	0,25000(5)	100(1)
O1	4a	0,1061(3)	0,1458(5)	0,26462(18)	133(7)
H11	4a	0,1017(12)	0,1143(19)	0,2370(9)	160(0)
H12	4a	0,1500(13)	0,1751(11)	0,2822(13)	160(0)
O2	4a	0,8938(3)	0,1451(5)	0,23609(18)	188(8)
H21	4a	0,8225(14)	0,1525(9)	0,2131(12)	226(0)
H22	4a	0,9016(9)	0,0653(19)	0,2725(9)	226(0)
O3	4a	0,8835(3)	0,4801(5)	0,23150(17)	239(9)
H31	4a	0,8846(11)	0,537(3)	0,2112(12)	286(0)
H32	4a	0,8653(16)	0,508(2)	0,2567(9)	286(0)
O4	4a	0,1180(2)	0,4844(4)	0,27009(15)	121(6)
H41	4a	0,1317(10)	0,550(2)	0,3051(8)	146(0)
H42	4a	0,1313(11)	0,5420(18)	0,2358(8)	146(0)
O5	4a	0,0160(3)	0,3385(4)	0,37337(19)	206(9)
H51	4a	0,9812(11)	0,352(2)	0,3892(5)	247(0)
H52	4a	0,0723(16)	0,355(3)	0,4021(8)	247(0)
O6	4a	0,9842(3)	0,3346(4)	0,12563(16)	150(8)
H61	4a	0,0240(13)	0,2981(18)	0,1105(4)	180(0)
H62	4a	0,9514(16)	0,4065(18)	0,0906(9)	180(0)
O7w	4a	0,9220(3)	0,9493(4)	0,35634(17)	172(7)
H71	4a	0,8997(5)	0,0063(10)	0,3913(6)	207(0)
H72	4a	0,9969(12)	0,9340(5)	0,3791(4)	207(0)
O8w	4a	0,0780(2)	0,9492(4)	0,14391(15)	126(7)
H81	4a	0,1020(7)	0,9698(6)	0,1255(5)	151(0)
H82	4a	0,0318(12)	0,9486(4)	0,1362(2)	151(0)
O9w	4a	0,1772(2)	0,6485(4)	0,16543(17)	169(7)
H91	4a	0,1625(4)	0,7107(15)	0,16310(19)	203(0)
H92	4a	0,1647(4)	0,5936(15)	0,1363(7)	203(0)
O10w	4a	0,8206(2)	0,6532(4)	0,33458(17)	131(7)
H101	4a	0,8552(2)	0,7408(4)	0,34796(18)	157(0)
H102	4a	0,8261(2)	0,6039(4)	0,3809(2)	157(0)
B1	4a	0,8576(2)	0,7072(4)	0,0719(2)	87(9)
H1	4a	0,92740(0)	0,67958(0)	0,11873(0)	104(0)
B2	4a	0,8704(4)	0,1897(6)	0,4934(3)	105(12)
H2	4a	0,94954(0)	0,15031(0)	0,48887(0)	126(0)
B3	4a	0,8345(4)	0,3989(6)	0,4876(3)	135(10)

Fortsetzung von Tabelle 3.14:

H3	4a	0,88929(0)	0,49455(0)	0,47956(0)	162(0)
B4	4a	0,2481(4)	0,0716(7)	0,0442(2)	115(10)
H4	4a	0,24676(0)	0,95559(0)	0,07241(0)	138(0)
B5	4a	0,2304(4)	0,2613(6)	0,0864(2)	111(10)
H5	4a	0,21778(0)	0,26846(0)	0,14147(0)	133(0)
B6	4a	0,8094(4)	0,9091(6)	0,0519(2)	113(9)
H6	4a	0,84788(0)	0,01303(0)	0,08528(0)	136(0)
B7	4a	0,7556(4)	0,0723(6)	0,4565(2)	110(9)
H7	4a	0,75900(0)	0,95747(0)	0,42796(0)	132(0)
B8	4a	0,7679(4)	0,2623(7)	0,4154(2)	113(10)
H8	4a	0,77931(0)	0,27011(0)	0,35999(0)	135(0)
B9	4a	0,1920(4)	0,9087(6)	0,4455(2)	109(9)
H9	4a	0,15462(0)	0,01038(0)	0,41006(0)	131(0)
B10	4a	0,1269(5)	0,1905(6)	0,0087(3)	112(12)
H10	4a	0,04801(0)	0,15233(0)	0,01410(0)	135(0)
B11	4a	0,1679(3)	0,3974(6)	0,0145(2)	92(9)
H11	4a	0,11433(0)	0,49357(0)	0,02374(0)	111(0)
B12	4a	0,1421(3)	0,7076(4)	0,4279(3)	134(11)
H12	4e	0,07197(0)	0,67949(0)	0,38133(0)	161(0)

^{a)} für Cu, B und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp [-8\pi^2 (U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

Tabelle 3.15: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter^{b)} (U_{ij} / pm²) für [Cu(H₂O)₆][B₁₂H₁₂] · 4 H₂O

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cu	99(1)	109(1)	90(1)	-4(3)	23(1)	-6(2)
O1	94(15)	144(14)	157(16)	-7(14)	27(13)	-57(13)
O2	168(17)	240(17)	116(16)	-72(16)	-30(14)	36(14)
O3	322(18)	300(21)	122(14)	108(16)	108(14)	62(14)
O4	154(13)	91(14)	114(13)	-92(12)	30(11)	-25(11)
O5	213(19)	220(18)	218(17)	-91(13)	116(16)	-35(12)
O6	177(17)	243(19)	21(13)	70(12)	14(13)	18(10)
O7w	125(15)	205(19)	196(16)	11(13)	58(13)	-18(13)
O8w	120(14)	152(17)	93(13)	-41(12)	9(12)	3(11)
O9w	190(17)	140(14)	151(15)	-13(13)	3(13)	-33(13)
O10w	128(15)	152(15)	121(14)	2(12)	48(13)	-5(12)
B1	27(21)	161(21)	48(19)	-6(18)	-29(18)	-7(18)

Fortsetzung von Tabelle 3.15:

B2	74(22)	144(28)	99(20)	18(15)	29(17)	-17(14)
B3	179(20)	92(26)	124(19)	11(18)	26(16)	-31(16)
B4	75(18)	159(24)	91(20)	43(17)	-12(15)	17(18)
B5	93(19)	140(26)	80(18)	14(18)	-10(16)	12(17)
B6	138(20)	106(22)	86(16)	-39(18)	16(15)	-27(16)
B7	135(20)	99(22)	103(20)	49(17)	47(16)	-1(17)
B8	124(20)	146(27)	86(18)	17(19)	59(17)	17(17)
B9	87(19)	139(23)	101(16)	-19(18)	25(15)	-7(17)
B10	121(24)	126(27)	85(20)	3(16)	21(18)	-14(14)
B11	33(15)	167(26)	77(17)	16(16)	16(14)	-31(15)
B12	174(28)	110(21)	119(22)	13(21)	43(22)	-16(19)

^{b)} definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.16: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Abstände und Winkel im $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kation:								
Cu	-O1	195,5		O1-Cu-O2				85,1
	-O2	196,1		O1-Cu-O4				90,3
	-O3	196,4		O2-Cu-O3				89,9
	-O4	200,1		O3-Cu-O4				94,7
	-O5	230,8		O3-Cu-O5				89,1
	-O6	229,0		O5-Cu-O6				173,1
Abstände in den $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen:								
B1	-B2	176,0	B2	-B1	176,0	B3	-B1	177,1
	-B3	177,1		-B3	178,7		-B2	178,7
	-B4	176,8		-B6	173,3		-B4	176,6
	-B5	179,8		-B7	174,9		-B8	179,8
	-B6	178,6		-B8	179,2		-B9	179,6
	-H1	110,0		-H2	110,0		-H3	110,0
B4	-B1	176,8	B5	-B1	179,8	B6	-B1	178,6
	-B3	176,6		-B4	180,4		-B2	173,3
	-B5	180,4		-B6	182,5		-B5	182,5
	-B9	181,4		-B10	179,0		-B7	175,1
	-B10	181,4		-B11	177,8		-B11	177,3
	-H4	110,0		-H5	110,0		-H6	110,0

Fortsetzung von Tabelle 3.16:

B7	- B2	174,9	B8	- B2	179,2	B9	- B3	179,6
	- B6	175,1		- B3	179,8		- B4	181,4
	- B8	178,0		- B7	178,0		- B8	175,0
	- B11	180,0		- B9	175,0		- B10	183,7
	- B12	180,4		- B12	176,7		- B12	178,1
	- H7	110,0		- H8	110,0		- H9	110,0
B10	- B4	181,4	B11	- B5	177,8	B12	- B7	180,4
	- B5	179,0		- B6	177,3		- B8	176,7
	- B9	183,7		- B7	180,0		- B9	178,1
	- B11	178,5		- B10	178,5		- B10	180,4
	- B12	180,4		- B12	180,1		- B11	180,1
	- H10	110,0		- H11	110,0		- H12	110,0
<hr/>								
Winkel im $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion:								
B2-B1-B4	109,9	B1-B2-B6	60,7	B9-B3-B4	60,3			
B2-B1-B5	109,3	B1-B2-B7	108,0	B9-B3-B1	107,5			
B2-B1-B6	59,9	B1-B2-B3	60,3	B9-B3-B8	60,3			
B2-B1-B3	61,1	B1-B2-B8	107,2	B9-B3-B2	109,0			
B4-B1-B5	61,1	B6-B2-B7	60,3	B4-B3-B1	59,4			
B4-B1-B6	109,8	B6-B2-B3	108,9	B4-B3-B8	108,6			
B4-B1-B3	60,2	B6-B2-B8	108,0	B4-B3-B2	107,2			
B5-B1-B6	60,7	B7-B2-B3	107,1	B1-B3-B8	107,9			
B5-B1-B3	109,1	B7-B2-B8	59,4	B1-B3-B2	58,6			
B6-B1-B3	109,0	B3-B2-B8	59,0	B8-B3-B2	61,5			
B1-B4-B3	60,5	B10-B5-B1	107,6	B2-B6-B1	59,4			
B1-B4-B9	107,8	B10-B5-B11	60,1	B2-B6-B7	60,7			
B1-B4-B10	106,8	B10-B5-B6	108,5	B2-B6-B5	107,8			
B1-B4-B5	59,6	B10-B5-B4	60,2	B2-B6-B11	108,5			
B3-B4-B9	59,7	B1-B5-B11	107,6	B1-B6-B7	107,3			
B3-B4-B10	108,3	B1-B5-B6	59,8	B1-B6-B5	59,5			
B3-B4-B5	108,2	B1-B5-B4	59,3	B1-B6-B11	106,9			
B9-B4-B10	61,0	B11-B5-B6	60,3	B7-B6-B5	107,9			
B9-B4-B5	108,0	B11-B5-B4	108,0	B7-B6-B11	60,1			

Fortsetzung von Tabelle 3.16:

B6-B7-B11	60,2	B3-B8-B9	59,3	B3-B9-B4	60,0
B6-B7-B2	59,0	B3-B8-B12	107,7	B3-B9-B8	60,3
B6-B7-B8	108,5	B3-B8-B7	107,3	B3-B9-B12	108,5
B6-B7-B12	108,2	B3-B8-B2	59,5	B3-B9-B10	107,4
B11-B7-B2	107,3	B9-B8-B12	60,2	B4-B9-B8	108,4
B11-B7-B8	107,7	B9-B8-B7	108,0	B4-B9-B12	108,4
B11-B7-B12	59,8	B9-B8-B2	106,7	B4-B9-B10	59,5
B2-B7-B8	61,4	B12-B8-B7	60,6	B8-B9-B12	60,2
B2-B7-B12	108,4	B12-B8-B2	107,4	B8-B9-B10	107,8
B8-B7-B12	59,7	B7-B8-B2	59,2	B12-B9-B10	60,2
B5-B10-B11	60,8	B10-B11-B5	59,1	B9-B12-B8	59,7
B5-B10-B4	60,9	B10-B11-B7	108,6	B9-B12-B11	107,4
B5-B10-B12	109,1	B10-B11-B6	107,4	B9-B12-B10	60,2
B5-B10-B9	108,4	B10-B11-B12	60,8	B9-B12-B7	106,9
B11-B10-B4	109,0	B5-B11-B7	107,8	B8-B12-B11	107,5
B11-B10-B12	60,2	B5-B11-B6	59,9	B8-B12-B10	107,5
B11-B10-B9	107,8	B5-B11-B12	108,2	B8-B12-B7	59,7
B4-B10-B12	107,9	B7-B11-B6	59,7	B11-B12-B10	59,0
B4-B10-B9	59,5	B7-B11-B12	60,7	B11-B12-B7	59,5
B12-B10-B9	59,6	B6-B11-B12	108,5	B10-B12-B7	106,3

3.3 Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate mit Tetraphenylpniktonium-Kationen

3.3.1 $[\text{Ph}_4\text{E}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit $E = \text{P, As und Sb}$

Vorwort und Darstellung

Auf der Suche nach verwendbaren *nicht*-elektrophilen Kationen zur Kristallisation von Salzen mit dem $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion wurde schon sehr früh das Ammonium-Ion NH_4^+ eingesetzt. Durch den Nichtmetall-Charakter ist es zudem in der Lage, seine Wasserstoffatome gegen andere (meist organische) Gruppen austauschen zu können. So wurde z. B. Triethylammonium $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+$ zur ersten Darstellung einer salzartigen Verbindung mit dem $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion genutzt [85]. Auch die höheren Homologen in der 5. Hauptgruppe sind dazu in der Lage. In dieser Arbeit wurden Tetraphenylphosphonium-Hydroxid, Tetraphenylarsonium-Hydroxid und Tetraphenylstibonium-Hydroxid $[\text{Ph}_4\text{E}]\text{OH}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$; $E = \text{P, As und Sb}$) verwendet. Der Vorteil dieser Verbindungen aus der Familie der Pniktogene ist, dass ihre Vorstufensalze – die Hydroxide – gut bis sehr gut wasserlöslich und damit starke Basen sind. Werden diese Vorläufer in wässriger Lösung mit der freien Säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ neutralisiert, so fällt schlagartig ein weißer bis blassgelber, feinkristalliner Niederschlag bestehend aus dem betreffenden Tetraphenylpniktonium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat $[\text{Ph}_4\text{E}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ aus. Dieser Niederschlag ist sehr gut in polaren, aber aprotischen Lösungsmitteln, wie z. B. Acetonitril CH_3CN löslich und wurde für die vorliegende Arbeit auch daraus umkristallisiert.

Strukturbeschreibung

Die Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{E}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($E = \text{P, As und Sb}$) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit Gitterkonstanten von $a = 1071,05 - 1100,01$, $b = 1388,16 - 1401,91$, $c = 3326,34 - 3407,34$ pm, $\beta = 95,002 - 95,389^\circ$ und $Z = 4$. Genauere Informationen zu Strukturbestimmung und den kristallographischen Eigenschaften der Verbindung können der

Tabelle 3.17 entnommen werden. Die Lageparameter der Atome sind in den Tabellen 3.16, 3.17 und 3.18 und deren thermische Auslenkungsparameter in den Tabellen 3.19, 3.20 und 3.21 hinterlegt.

Bei der Betrachtung der Elementarzelle fällt auf, dass die Struktur sehr stark von den $[\text{Ph}_4\text{E}]^+$ -Kationen geprägt wird und sowohl die $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaederanionen als auch die Acetonitril-Moleküle nur in den verfügbaren Lücken zu liegen kommen (Abbildung 3-17).

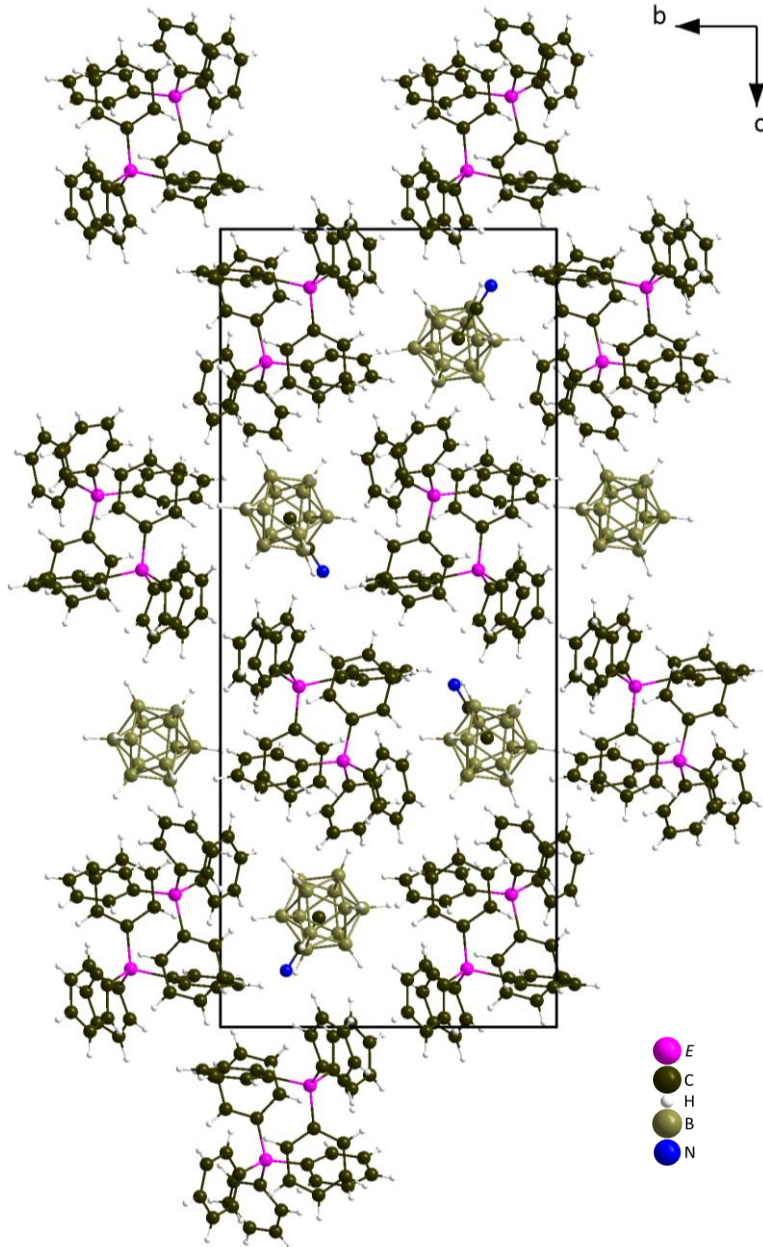


Abbildung 3-17: Ansicht der erweiterten Elementarzelle der Salze $[\text{Ph}_4E]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($E = \text{P, As und Sb}$) mit Blick entlang $[100]$.

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Pniktogen-Atome $E1$ und $E2$ (Abbildung 3-18) können auf Grund ihrer sterisch anspruchsvollen Abschirmung durch jeweils vier Phenyl-Reste nicht von negativ polarisierten Atomen – also den hydridischen Wasserstoffatomen der $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder – direkt koordiniert werden.

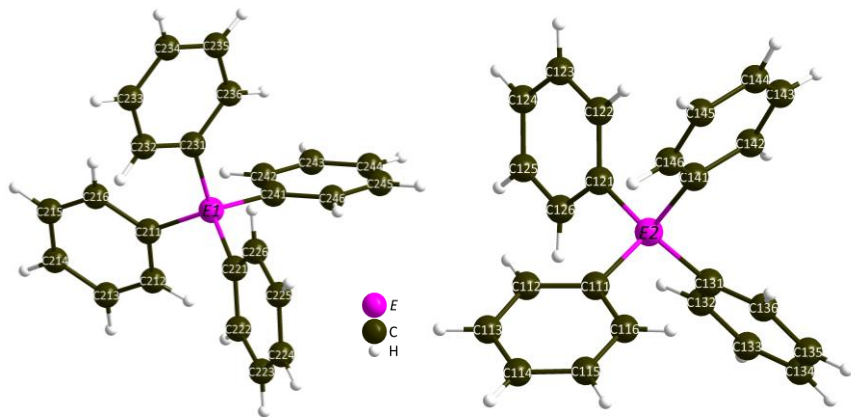


Abbildung 3-18: Die beiden kristallographisch unterschiedlichen $[Ph_4E]^+$ -Kationen in den Salzen $[Ph_4E]_2[B_{12}H_{12}] \cdot CH_3CN$.

Um den Raumbedarf so weit wie möglich zu minimieren, ordnen sich die zwei kristallographisch unterschiedlichen $[Ph_4E]^+$ -Kationen relativ zu einander in einer gestaffelten Konformation an (Abbildung 3-19, *links*) und bilden dadurch Zick-Zack-Ketten entlang der a -Achse (Abbildung 3-21). Die Abstände zwischen den Pniktonium-Kationen verhalten sich innerhalb der homologen Reihe wie erwartet. So wachsen die Element-Element-Abstände mit den Atomradien der Pniktonium-Ionen von $d(P \cdots P) = 627,8 - 661,5$ pm über $d(As \cdots As) = 628,4 - 670,6$ pm zu $d(Sb \cdots Sb) = 634,5 - 687,1$ pm. Dieser Umstand wird durch agostische Wechselwirkungen zwischen den schwach positiv polarisierten Phenylwasserstoffatomen und dem delokalisierten π -Elektronensystem der jeweils gegenüberliegenden Phenylresten der beiden Tetraphenylpniktonium-Kationen stabilisiert. Die Bindungslängen der agostischen Wechselwirkungen liegen im Bereich $d(H \cdots C) = 286,6 - 348,8$ pm für alle drei vorgestellten Tetraphenylpniktonium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate und somit innerhalb bereits bekannter Tetraphenylpniktonium-Verbindungen wie z. B. bei Tetraphenylphosphoniumchlorid [86] und Tetraphenylphosphonium-Tetrachloro-oxovanadate(V) [87].

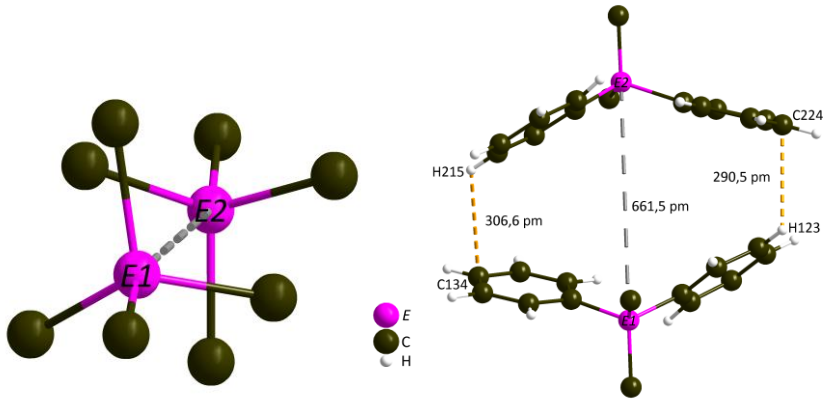


Abbildung 3-19: Sägebock-Projektion der *gestaffelten*-Konformation der beiden $[\text{Ph}_4\text{E}]^+$ -Kationen mit *E1* und *E2* mit gestrichelter *E*...*E*-Kernverbindungsline in $[\text{Ph}_4\text{E}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (*links*) und zwei ausgewählte Abstände der agostischen Wechselwirkungen zwischen den Phenylreste (*rechts*) am Beispiel der Phosphorverbindung.

Während die $[\text{Ph}_4\text{E}]^+$ -Kationen wie bereits beschrieben, den größten Einfluss auf die Kristallstrukturbildung haben, rücken die symmetriefrei aus 12 kristallographisch unterschiedlichen Bor-Atomen aufgebauten $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaederanionen und die Solvens-Moleküle abwechselnd in die entlang $[100]$ auftretenden tetragonale Kanäle der Struktur (Abbildung 3-20).

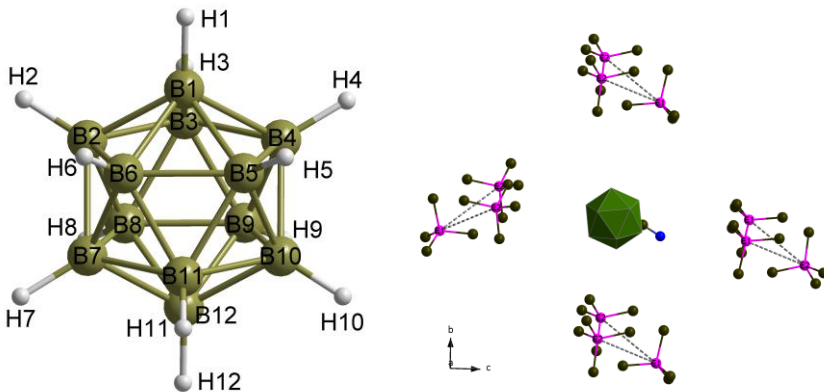


Abbildung 3-20: Symmetriefreies $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaederanion (*links*) und dessen Platzierung in den tetragonalen Kanälen entlang $[100]$ abwechselnd mit Acetonitril CH_3CN (*rechts*) in $[\text{Ph}_4\text{E}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ am Beispiel der Phosphorverbindung.

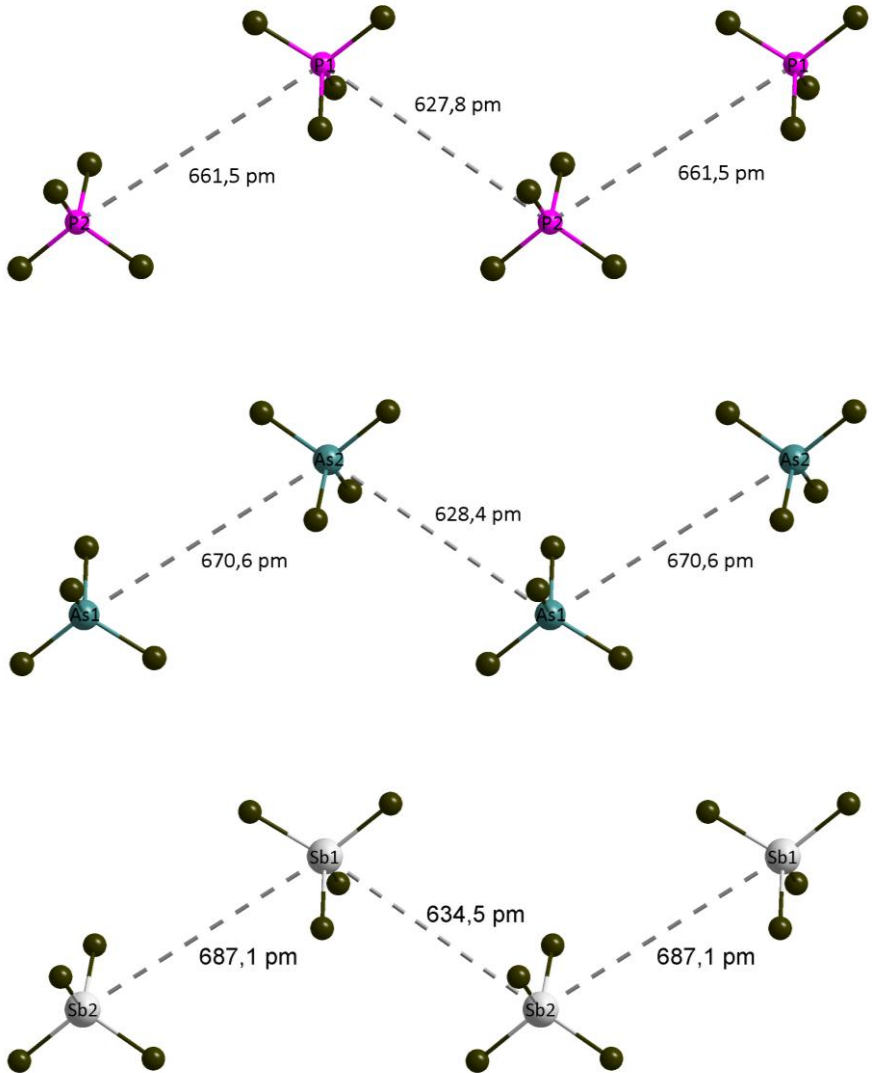


Abbildung 3-21: Zick-Zack-Ketten der Tetraphenylpniktonium-Kationen $[\text{Ph}_4\text{E}]^+$ ($E = \text{P}, \text{As}$ und Sb) im direkten Vergleich.

Tabelle 3.17: Kristallographische Daten der Salze $[\text{Ph}_4\text{E}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (mit $E = \text{P, As}$ und Sb) und deren Bestimmung.

Formel	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{E}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$			
	$E =$	P	As	Sb
Kristallsystem			monoklin	
Raumgruppe			$P2_1/n$ (Nr. 14)	
Zahl der Formeleinheiten (Z)			4	
Gitterparameter, a / pm		1071,05(6)	1080,43(6)	1100,02(6)
b / pm		1388,16(7)	1393,68(7)	1401,90(6)
c / pm		3326,34(15)	3359,32(15)	3407,33(15)
β / grd		95,389(4)	95,157(4)	95,021(4)
berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)		1,158	1,248	1,324
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)		741,26	761,66	788,03
Diffraktometer, Wellenlänge		κ -CCD (Fa. Nonius); Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm		
Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / $\pm l$)		13 / 16 / 40	14 / 18 / 44	14 / 18 / 44
Messgrenze (Θ_{max} / grd)		25,7	28,22	27,98
$F(000)$		1796	1940	2096
Datenreduktion		Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren		
Absorptionskorrektur		numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [62]		
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})		0,12	1,36	1,07
Zahl der gemessenen Reflexe		47456	63154	99331
symmetrieunabhängige Reflexe		8242	12299	11972
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$		5834	8102	9072
R_{int} / R_σ		0,078 / 0,058	0,092 / 0,073	0,087 / 0,042
Strukturlösung und -verfeinerung		Programmpaket <i>SHELX-97</i> [54]		
Strefaktoren		nach <i>International Tables, Vol. C</i> [79]		
R_1 / R_2 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$		0,096 / 0,058	0,104 / 0,058	0,077 / 0,052
wR_2		0,123	0,131	0,176
Goodness of Fit (GooF)		1,061	1,040	0,774
Extinktionskoeffizient (g)		0,0019(3)	0,0000(5)	0,0036(3)
Restelektronendichte, $max.$		0,29	0,84	1,13
(ρ / $e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$) $min.$		-0,24	-0,43	-0,79

Tabelle 3.18: Lageparameter und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} und U_{iso} in pm²) in $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq} / U_{iso}
P1	4e	0,16430(6)	0,73347(4)	0,07304(2)	331(2)
C111	4e	0,0314(2)	0,66375(17)	0,05297(8)	382(6)
C112	4e	0,9607(3)	0,6098(2)	0,07716(11)	614(9)
H112	4e	0,984(3)	0,607(2)	0,1034(9)	611(93)
C113	4e	0,8606(3)	0,5559(3)	0,05986(14)	810(11)
H113	4e	0,811(3)	0,519(2)	0,0766(10)	939(118)
C114	4e	0,8308(3)	0,5566(3)	0,01884(13)	744(11)
H114	4e	0,767(3)	0,518(2)	0,0095(10)	738(102)
C115	4e	0,8972(3)	0,6125(3)	0,99480(12)	731(10)
H115	4e	0,873(3)	0,611(3)	0,9655(12)	1047(127)
C116	4e	0,9981(3)	0,6648(2)	0,01157(9)	595(8)
H116	4e	0,045(3)	0,700(2)	0,9947(10)	874(117)
C121	4e	0,1855(2)	0,72207(16)	0,12689(7)	326(6)
C122	4e	0,1709(2)	0,8028(2)	0,15077(8)	405(6)
H122	4e	0,151(2)	0,8633(18)	0,1395(7)	433(72)
C123	4e	0,1843(3)	0,7949(2)	0,19233(8)	472(7)
H123	4e	0,172(3)	0,850(2)	0,2086(9)	701(92)
C124	4e	0,2156(3)	0,7081(2)	0,21025(9)	495(8)
H124	4e	0,225(3)	0,705(2)	0,2387(10)	688(91)
C125	4e	0,2313(3)	0,6281(2)	0,18687(8)	482(7)
H125	4e	0,255(2)	0,569(2)	0,1987(8)	537(81)
C126	4e	0,2142(2)	0,6340(2)	0,14526(8)	404(6)
H126	4e	0,221(2)	0,5779(18)	0,1298(7)	427(71)
C131	4e	0,3001(2)	0,69641(17)	0,04928(7)	369(6)
C132	4e	0,3878(3)	0,63217(19)	0,06656(9)	471(7)
H132	4e	0,382(2)	0,6071(19)	0,0946(9)	606(82)
C133	4e	0,4828(3)	0,6013(2)	0,04421(11)	619(9)
H133	4e	0,539(3)	0,562(2)	0,0561(9)	656(100)
C134	4e	0,4912(3)	0,6338(2)	0,00571(11)	628(9)
H134	4e	0,557(3)	0,612(2)	0,9916(9)	714(93)
C135	4e	0,4053(3)	0,6978(2)	0,98860(9)	567(8)
H135	4e	0,410(3)	0,7218(19)	0,9602(9)	659(85)
C136	4e	0,3103(3)	0,7302(2)	0,01012(8)	488(7)
H136	4e	0,250(3)	0,776(2)	0,9977(9)	631(88)
C141	4e	0,1362(2)	0,85792(17)	0,06156(7)	369(6)

Fortsetzung von Tabelle 3.18:

C142	4e	0,2365(3)	0,9218(2)	0,06477(8)	511(7)
H142	4e	0,319(3)	0,8965(18)	0,0699(8)	486(79)
C143	4e	0,2125(4)	0,0202(2)	0,06094(9)	592(9)
H143	4e	0,279(3)	0,058(2)	0,0629(9)	608(95)
C144	4e	0,0928(4)	0,0531(3)	0,05383(9)	642(9)
H144	4e	0,077(3)	0,122(2)	0,0521(10)	837(104)
C145	4e	0,9946(4)	0,9906(2)	0,05023(9)	587(9)
H145	4e	0,913(3)	0,013(2)	0,0456(9)	672(98)
C146	4e	0,0151(3)	0,8928(2)	0,05408(8)	453(7)
H146	4e	0,950(2)	0,8510(18)	0,0522(8)	466(81)
P2	4e	0,71045(6)	0,86504(4)	0,16627(2)	336(2)
C211	4e	0,6691(2)	0,89176(17)	0,11404(7)	378(6)
C212	4e	0,6318(3)	0,9844(2)	0,10253(10)	576(8)
H212	4e	0,633(3)	0,033(2)	0,1213(9)	668(95)
C213	4e	0,6080(3)	0,0082(3)	0,06238(10)	705(10)
H213	4e	0,583(3)	0,074(3)	0,0550(11)	1063(127)
C214	4e	0,6229(3)	0,9407(3)	0,03332(10)	694(10)
H214	4e	0,609(3)	0,961(2)	0,0060(11)	929(113)
C215	4e	0,6609(3)	0,8498(3)	0,04369(10)	659(9)
H215	4e	0,671(3)	0,803(2)	0,0243(11)	857(112)
C216	4e	0,6846(3)	0,8246(2)	0,08387(9)	514(7)
H216	4e	0,712(2)	0,763(2)	0,0915(8)	528(82)
C221	4e	0,5843(2)	0,88187(17)	0,19756(7)	377(6)
C222	4e	0,5058(3)	0,9603(2)	0,19335(11)	594(9)
H222	4e	0,514(3)	0,001(2)	0,1732(9)	664(95)
C223	4e	0,4173(3)	0,9752(2)	0,22038(12)	690(10)
H223	4e	0,367(3)	0,029(2)	0,2171(10)	895(116)
C224	4e	0,4069(3)	0,9132(2)	0,25122(10)	623(9)
H224	4e	0,343(3)	0,923(2)	0,2692(9)	715(91)
C225	4e	0,4847(3)	0,8358(3)	0,25603(10)	625(9)
H225	4e	0,476(3)	0,793(2)	0,2748(11)	855(117)
C226	4e	0,5732(3)	0,8189(2)	0,22928(9)	527(8)
H226	4e	0,627(3)	0,765(2)	0,2319(9)	712(97)
C231	4e	0,7574(2)	0,74159(16)	0,17196(7)	355(6)
C232	4e	0,6752(3)	0,6687(2)	0,15786(9)	490(7)
H232	4e	0,599(3)	0,683(2)	0,1453(8)	579(89)
C233	4e	0,7069(3)	0,5735(2)	0,16373(10)	531(8)
H233	4e	0,650(3)	0,528(2)	0,1530(8)	544(81)

Fortsetzung von Tabelle 3.18:

C234	4e	0,8192(3)	0,5507(2)	0,18459(10)	546(8)
H234	4e	0,843(3)	0,488(2)	0,1887(8)	622(87)
C235	4e	0,9003(3)	0,6212(2)	0,19913(11)	595(9)
H235	4e	0,974(3)	0,610(2)	0,2134(9)	720(102)
C236	4e	0,8703(3)	0,7170(2)	0,19283(9)	482(7)
H236	4e	0,926(2)	0,7640(19)	0,2040(8)	517(78)
C241	4e	0,8366(2)	0,94414(16)	0,18396(7)	334(6)
C242	4e	0,9158(3)	0,98262(19)	0,15742(9)	462(7)
H242	4e	0,903(3)	0,969(2)	0,1308(9)	621(89)
C243	4e	0,0137(3)	0,0411(2)	0,17176(10)	542(8)
H243	4e	0,068(3)	0,0631(19)	0,1546(8)	596(85)
C244	4e	0,0339(3)	0,0605(2)	0,21222(9)	516(8)
H244	4e	0,101(3)	0,103(2)	0,2206(9)	723(95)
C245	4e	0,9571(3)	0,0225(2)	0,23868(9)	531(8)
H245	4e	0,973(3)	0,038(2)	0,2663(10)	803(103)
C246	4e	0,8581(3)	0,9649(2)	0,22461(8)	476(7)
H246	4e	0,801(3)	0,9390(19)	0,2420(9)	618(84)
B1	4e	0,0852(3)	0,9222(2)	0,35106(9)	354(7)
H1	4e	0,0655(19)	0,0013(16)	0,3468(6)	356(60)
B2	4e	0,2373(3)	0,8711(2)	0,35085(10)	450(8)
H2	4e	0,321(2)	0,9184(18)	0,3482(8)	553(73)
B3	4e	0,1619(3)	0,8712(2)	0,39585(9)	461(8)
H3	4e	0,195(2)	0,917(2)	0,4219(9)	665(82)
B4	4e	0,9993(3)	0,8507(2)	0,38276(9)	417(8)
H4	4e	0,925(2)	0,8826(16)	0,4012(7)	484(68)
B5	4e	0,9744(3)	0,8381(2)	0,32964(9)	374(7)
H5	4e	0,883(2)	0,8606(17)	0,3126(8)	563(74)
B6	4e	0,1225(3)	0,8505(2)	0,31006(9)	427(8)
H6	4e	0,129(2)	0,8828(17)	0,2790(8)	570(74)
B7	4e	0,2202(3)	0,7553(2)	0,32926(9)	463(8)
H7	4e	0,296(3)	0,7216(19)	0,3107(8)	673(82)
B8	4e	0,2448(3)	0,7669(2)	0,38230(9)	423(7)
H8	4e	0,333(2)	0,7429(18)	0,3997(8)	556(74)
B9	4e	0,0980(3)	0,7548(2)	0,40189(9)	470(8)
H9	4e	0,089(2)	0,7227(18)	0,4313(9)	644(81)
B10	4e	0,9829(3)	0,7342(2)	0,36091(11)	493(8)
H10	4e	0,901(3)	0,6873(19)	0,3638(8)	639(80)
B11	4e	0,0594(3)	0,7347(2)	0,31586(10)	480(8)

Fortsetzung von Tabelle 3.18:

H11	4e	0,024(2)	0,6900(18)	0,2893(8)	610(78)
B12	4e	0,1345(3)	0,6835(2)	0,36056(10)	457(8)
H12	4e	0,152(2)	0,6008(17)	0,3631(7)	500(69)
N	4e	0,1499(3)	0,8045(3)	0,92910(10)	1031(11)
C31	4e	0,1373(3)	0,7614(3)	0,90037(12)	724(10)
C32	4e	0,1211(4)	0,7071(3)	0,86253(13)	1158(16)
C31	4e	0,1373(3)	0,7614(3)	0,90037(12)	724(10)
C32	4e	0,1211(4)	0,7071(3)	0,86253(13)	1158(16)

a) Für P, B, C und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-8\pi^2(U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

Tabelle 3.19: Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} und U_{iso} in pm²) in $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq} / U_{iso}
As1	4e	0,16144(3)	0,73219(2)	0,07341(1)	359(1)
C111	4e	0,0219(3)	0,6585(2)	0,05180(10)	434(7)
C112	4e	0,9562(4)	0,6008(3)	0,07565(14)	680(11)
H112	4e	0,983(3)	0,596(2)	0,1016(10)	556(105)
C113	4e	0,8585(4)	0,5466(4)	0,05861(19)	895(15)
H113	4e	0,818(4)	0,512(3)	0,0758(13)	860(141)
C114	4e	0,8267(4)	0,5503(3)	0,01884(18)	819(14)
H114	4e	0,757(4)	0,516(3)	0,0041(12)	804(120)
C115	4e	0,8886(4)	0,6093(4)	0,99477(15)	825(14)
H115	4e	0,883(4)	0,605(3)	0,9672(14)	1094(150)
C116	4e	0,9875(4)	0,6635(3)	0,01126(12)	633(10)
H116	4e	0,046(4)	0,701(3)	0,9941(13)	987(141)
C121	4e	0,1827(3)	0,7203(2)	0,13011(8)	359(7)
C122	4e	0,1640(3)	0,8007(2)	0,15327(10)	451(8)
H122	4e	0,141(3)	0,861(2)	0,1432(9)	466(90)
C123	4e	0,1773(3)	0,7936(3)	0,19425(10)	541(9)
H123	4e	0,162(3)	0,845(2)	0,2100(10)	586(100)
C124	4e	0,2116(3)	0,7076(3)	0,21215(11)	569(10)
H124	4e	0,226(3)	0,706(2)	0,2417(11)	586(96)
C125	4e	0,2317(3)	0,6289(3)	0,18922(11)	532(9)
H125	4e	0,254(3)	0,574(3)	0,2016(11)	693(115)
C126	4e	0,2155(3)	0,6339(2)	0,14796(10)	448(8)
H126	4e	0,225(3)	0,580(2)	0,1324(10)	648(108)

Fortsetzung von Tabelle 3.19:

C131	4e	0,3049(3)	0,6933(2)	0,04818(9)	397(7)
C132	4e	0,3916(3)	0,6299(2)	0,06572(12)	523(9)
H132	4e	0,383(3)	0,608(2)	0,0898(10)	462(93)
C133	4e	0,4868(4)	0,6000(3)	0,04375(14)	677(12)
H133	4e	0,544(3)	0,562(2)	0,0540(10)	591(108)
C134	4e	0,4956(4)	0,6331(3)	0,00586(14)	688(12)
H134	4e	0,559(3)	0,620(2)	0,9925(11)	659(110)
C135	4e	0,4101(4)	0,6967(3)	0,98868(12)	653(11)
H135	4e	0,415(3)	0,723(2)	0,9625(12)	708(116)
C136	4e	0,3147(4)	0,7277(3)	0,00981(10)	537(9)
H136	4e	0,252(3)	0,770(2)	0,9977(10)	592(104)
C141	4e	0,1317(3)	0,8649(2)	0,06156(9)	413(7)
C142	4e	0,2311(4)	0,9275(3)	0,06512(11)	554(9)
H142	4e	0,314(3)	0,907(2)	0,0701(9)	439(88)
C143	4e	0,2064(5)	0,0252(3)	0,06122(11)	665(11)
H143	4e	0,274(3)	0,061(2)	0,0634(10)	555(103)
C144	4e	0,0897(5)	0,0583(3)	0,05410(11)	668(11)
H144	4e	0,065(3)	0,133(2)	0,0508(10)	662(102)
C145	4e	0,9899(5)	0,9956(3)	0,04981(11)	645(10)
H145	4e	0,900(4)	0,017(3)	0,0461(12)	890(131)
C146	4e	0,0122(4)	0,8979(3)	0,05388(10)	513(8)
H146	4e	0,944(3)	0,858(2)	0,0505(9)	423(90)
As2	4e	0,71078(3)	0,86464(2)	0,16589(1)	375(1)
C211	4e	0,6688(3)	0,8936(2)	0,11074(9)	420(7)
C212	4e	0,6321(4)	0,9849(3)	0,09991(13)	635(11)
H212	4e	0,623(4)	0,021(3)	0,1178(12)	765(142)
C213	4e	0,6090(4)	0,0087(4)	0,06035(14)	779(13)
H213	4e	0,583(3)	0,064(3)	0,0519(11)	726(125)
C214	4e	0,6242(4)	0,9423(4)	0,03137(14)	797(14)
H214	4e	0,611(3)	0,951(3)	0,0054(12)	772(126)
C215	4e	0,6615(4)	0,8512(4)	0,04194(13)	736(12)
H215	4e	0,669(3)	0,805(3)	0,0263(12)	704(132)
C216	4e	0,6849(4)	0,8265(3)	0,08122(12)	593(10)
H216	4e	0,709(3)	0,763(3)	0,0883(11)	679(115)
C221	4e	0,5774(3)	0,8839(2)	0,19879(10)	431(7)
C222	4e	0,4995(3)	0,9604(3)	0,19381(13)	599(10)
H222	4e	0,505(3)	0,998(2)	0,1748(10)	566(112)
C223	4e	0,4108(4)	0,9750(3)	0,22009(16)	759(14)

Fortsetzung von Tabelle 3.19:

H223	4e	0,366(4)	0,021(3)	0,2159(12)	750(139)
C224	4e	0,3999(4)	0,9144(3)	0,25062(13)	679(12)
H224	4e	0,342(4)	0,927(3)	0,2679(13)	964(141)
C225	4e	0,4775(4)	0,8378(3)	0,25608(13)	684(11)
H225	4e	0,477(3)	0,799(3)	0,2771(12)	724(123)
C226	4e	0,5671(4)	0,8210(3)	0,23035(11)	571(9)
H226	4e	0,621(4)	0,772(3)	0,2335(12)	749(127)
C231	4e	0,7594(3)	0,73362(19)	0,17228(10)	404(7)
C232	4e	0,6786(4)	0,6616(2)	0,15747(12)	537(9)
H232	4e	0,609(3)	0,677(2)	0,1431(10)	540(101)
C233	4e	0,7116(4)	0,5674(3)	0,16372(12)	625(11)
H233	4e	0,658(3)	0,522(3)	0,1556(11)	732(119)
C234	4e	0,8196(4)	0,5443(3)	0,18557(13)	631(10)
H234	4e	0,859(4)	0,477(3)	0,1916(12)	914(128)
C235	4e	0,8986(4)	0,6148(3)	0,20064(15)	724(12)
H235	4e	0,975(4)	0,595(3)	0,2174(12)	890(129)
C236	4e	0,8682(3)	0,7100(3)	0,19392(13)	575(10)
H236	4e	0,921(3)	0,754(2)	0,2058(10)	540(99)
C241	4e	0,8446(3)	0,94749(18)	0,18470(9)	366(7)
C242	4e	0,9202(3)	0,9874(2)	0,15829(11)	493(8)
H242	4e	0,905(2)	0,9741(18)	0,1337(8)	282(77)
C243	4e	0,0180(3)	0,0461(2)	0,17280(12)	582(10)
H243	4e	0,075(3)	0,067(2)	0,1523(10)	698(104)
C244	4e	0,0382(4)	0,0636(3)	0,21272(12)	579(10)
H244	4e	0,102(4)	0,100(3)	0,2236(12)	848(131)
C245	4e	0,9635(4)	0,0230(3)	0,23905(12)	596(10)
H245	4e	0,980(3)	0,036(2)	0,2638(10)	532(103)
C246	4e	0,8658(3)	0,9647(2)	0,22496(10)	518(8)
H246	4e	0,809(4)	0,934(3)	0,2440(12)	1008(136)
B1	4e	0,0846(3)	0,9215(2)	0,35125(10)	369(8)
H1	4e	0,074(3)	0,002(2)	0,3477(9)	653(97)
B2	4e	0,2358(4)	0,8713(3)	0,35101(12)	490(9)
H2	4e	0,321(4)	0,922(3)	0,3466(12)	1019(132)
B3	4e	0,1604(4)	0,8718(3)	0,39557(12)	520(10)
H3	4e	0,192(3)	0,925(2)	0,4224(10)	685(100)
B4	4e	0,9996(4)	0,8506(3)	0,38303(11)	456(9)
H4	4e	0,932(3)	0,889(2)	0,4013(9)	655(97)
B5	4e	0,9754(3)	0,8367(2)	0,33025(11)	399(8)

Fortsetzung von Tabelle 3.19:

H5	4e	0,882(3)	0,8595(19)	0,3147(9)	491(85)
B6	4e	0,1211(4)	0,8503(3)	0,31052(11)	456(9)
H6	4e	0,134(3)	0,8779(19)	0,2803(9)	514(86)
B7	4e	0,2193(4)	0,7548(3)	0,32984(12)	488(9)
H7	4e	0,290(3)	0,7198(19)	0,3102(9)	467(82)
B8	4e	0,2436(4)	0,7682(3)	0,38225(12)	450(9)
H8	4e	0,328(3)	0,747(2)	0,3993(10)	579(94)
B9	4e	0,0981(4)	0,7557(3)	0,40197(12)	528(11)
H9	4e	0,087(3)	0,727(2)	0,4288(11)	643(101)
B10	4e	0,9840(4)	0,7342(3)	0,36150(14)	538(10)
H10	4e	0,903(3)	0,689(2)	0,3641(9)	577(91)
B11	4e	0,0594(4)	0,7340(3)	0,31677(12)	525(10)
H11	4e	0,021(3)	0,685(2)	0,2911(11)	744(104)
B12	4e	0,1349(4)	0,6836(3)	0,36097(11)	468(9)
H12	4e	0,148(2)	0,6005(19)	0,3639(8)	391(73)
N	4e	0,1496(4)	0,7975(4)	0,92930(14)	1163(16)
C31	4e	0,1373(4)	0,7572(3)	0,90066(15)	800(13)
C32	4e	0,1200(5)	0,7083(4)	0,86219(17)	1197(19)
C31	4e	0,1373(4)	0,7572(3)	0,90066(15)	800(13)
C32	4e	0,1200(5)	0,7083(4)	0,86219(17)	1197(19)

^{a)} Für P, B, C und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-8\pi^2(U_{iso}\sin^2\theta/\lambda^2)]$

Tabelle 3.20: Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} und U_{iso} in pm²) in [Ph₄Sb]₂[B₁₂H₁₂] · CH₃CN

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq} / U_{iso}
Sb1	4e	0,15685(2)	0,73053(2)	0,07337(1)	463(1)
C111	4e	0,0069(4)	0,6490(3)	0,04992(13)	550(10)
C112	4e	0,9731(5)	0,6558(4)	0,01044(16)	774(14)
H112	4e	0,013	0,698	0,994	1321(349)
C113	4e	0,8756(6)	0,5989(6)	0,9949(2)	1064(22)
H113	4e	0,85047(0)	0,60254(0)	0,968	1973(452)
C114	4e	0,8181(6)	0,5398(5)	0,0177(3)	1057(23)
H114	4e	0,75517(0)	0,50142(0)	0,007	1621(354)
C115	4e	0,8509(6)	0,5354(5)	0,0566(3)	1084(21)
H115	4e	0,80815(0)	0,49581(0)	0,072	1216(339)
C116	4e	0,9458(5)	0,5881(4)	0,07309(18)	842(15)

Fortsetzung von Tabelle 3.20:

H116	4e	0,96924(0)	0,58315(0)	0,100	1044(250)
C121	4e	0,1793(4)	0,7186(3)	0,13461(11)	466(9)
C122	4e	0,1543(4)	0,7984(3)	0,15721(13)	588(11)
H122	4e	0,131	0,856	0,145	731(207)
C123	4e	0,1642(5)	0,7919(4)	0,19740(14)	698(13)
H123	4e	0,145	0,844	0,212	1156(269)
C124	4e	0,2033(5)	0,7086(4)	0,21551(14)	775(15)
H124	4e	0,212	0,705	0,243	961(278)
C125	4e	0,2300(5)	0,6317(4)	0,19374(15)	716(13)
H125	4e	0,258	0,576	0,206	1047(269)
C126	4e	0,2163(4)	0,6354(3)	0,15283(13)	587(11)
H126	4e	0,232	0,582	0,138	1145(297)
C131	4e	0,3133(4)	0,6899(3)	0,04676(11)	497(9)
C132	4e	0,3973(4)	0,6275(3)	0,06406(15)	652(12)
H132	4e	0,390	0,605	0,089	1077(219)
C133	4e	0,4939(5)	0,5991(4)	0,04334(19)	846(16)
H133	4e	0,553	0,558	0,055	922(218)
C134	4e	0,5019(6)	0,6325(4)	0,00552(20)	869(18)
H134	4e	0,566	0,613	0,992	922(221)
C135	4e	0,4159(5)	0,6944(4)	0,98806(17)	807(15)
H135	4e	0,421	0,716	0,962	809(197)
C136	4e	0,3242(5)	0,7236(3)	0,00904(13)	644(12)
H136	4e	0,267	0,767	0,998	822(229)
C141	4e	0,1241(4)	0,8747(3)	0,06097(12)	532(10)
C142	4e	0,2199(5)	0,9383(3)	0,06541(14)	705(13)
H142	4e	0,300	0,917	0,071	1150(244)
C143	4e	0,1939(6)	0,0356(4)	0,06178(16)	811(15)
H143	4e	0,258	0,079	0,065	1163(266)
C144	4e	0,0788(7)	0,0674(4)	0,05391(15)	857(17)
H144	4e	0,064	0,133	0,052	1021(233)
C145	4e	0,9824(6)	0,0038(4)	0,04915(15)	791(15)
H145	4e	0,903	0,026	0,044	1037(251)
C146	4e	0,0052(5)	0,9073(3)	0,05255(14)	648(12)
H146	4e	0,941	0,864	0,049	597(149)
Sb2	4e	0,71054(2)	0,86586(2)	0,16551(1)	507(1)
C211	4e	0,5657(4)	0,8872(3)	0,20040(13)	534(10)
C212	4e	0,4879(4)	0,9627(3)	0,19398(17)	751(15)
H212	4e	0,495	0,004	0,173	967(227)

Fortsetzung von Tabelle 3.20:

C213	4e	0,3981(5)	0,9757(4)	0,2198(2)	944(20)
H213	4e	0,345	0,027	0,216	1002(228)
C214	4e	0,3866(5)	0,9167(4)	0,24958(19)	884(18)
H214	4e	0,325	0,927	0,266	820(199)
C215	4e	0,4627(6)	0,8423(5)	0,25606(17)	866(17)
H215	4e	0,454	0,801	0,277	1308(338)
C216	4e	0,5547(5)	0,8263(4)	0,23146(16)	737(13)
H216	4e	0,608	0,775	0,236	892(227)
C221	4e	0,7608(4)	0,7226(3)	0,17321(14)	536(10)
C222	4e	0,6862(5)	0,6506(3)	0,15702(16)	694(13)
H222	4e	0,615	0,666	0,141	915(256)
C223	4e	0,7160(5)	0,5567(4)	0,16369(16)	752(15)
H223	4e	0,666	0,508	0,153	943(261)
C224	4e	0,8185(5)	0,5353(4)	0,18676(19)	828(16)
H224	4e	0,840	0,472	0,191	845(210)
C225	4e	0,8912(5)	0,6043(4)	0,2037(2)	1036(21)
H225	4e	0,961	0,588	0,219	752(206)
C226	4e	0,8614(4)	0,6990(4)	0,19706(19)	839(17)
H226	4e	0,910	0,747	0,209	932(243)
C231	4e	0,8544(4)	0,9550(3)	0,18613(12)	485(9)
C232	4e	0,9274(4)	0,9976(3)	0,15997(14)	622(11)
H232	4e	0,913	0,987	0,133	670(159)
C233	4e	0,0228(4)	0,0558(3)	0,17475(17)	711(13)
H233	4e	0,073	0,085	0,158	849(188)
C234	4e	0,0437(4)	0,0710(3)	0,21422(16)	693(13)
H234	4e	0,107	0,111	0,223	1237(300)
C235	4e	0,9733(5)	0,0289(4)	0,24023(16)	757(14)
H235	4e	0,989	0,039	0,267	1234(288)
C236	4e	0,8776(4)	0,9702(3)	0,22618(13)	639(12)
H236	4e	0,829	0,941	0,244	778(233)
C241	4e	0,6681(4)	0,8974(3)	0,10574(13)	574(10)
C242	4e	0,6328(5)	0,9890(4)	0,09511(17)	812(15)
H242	4e	0,622	0,035	0,114	641(166)
C243	4e	0,6145(6)	0,0113(5)	0,0566(2)	1052(21)
H243	4e	0,592	0,073	0,049	886(219)
C244	4e	0,6287(6)	0,9459(6)	0,02851(20)	1063(22)
H244	4e	0,615	0,963	0,002	1581(330)
C245	4e	0,6626(6)	0,8533(5)	0,03799(18)	939(19)

Fortsetzung von Tabelle 3.20:

H245	4e	0,671	0,808	0,018	869(197)
C246	4e	0,6832(5)	0,8292(4)	0,07732(16)	743(14)
H246	4e	0,707	0,768	0,085	900(218)
B1	4e	0,4200(4)	0,4221(3)	0,14867(14)	507(11)
H1	4e	0,448(4)	0,505(3)	0,1535(13)	888(202)
B2	4e	0,2705(5)	0,3724(4)	0,14931(19)	650(14)
H2	4e	0,178(5)	0,408(4)	0,1655(17)	1114(247)
B3	4e	0,3427(6)	0,3739(4)	0,10536(17)	717(17)
H3	4e	0,320(4)	0,421(3)	0,0801(13)	914(201)
B4	4e	0,5012(5)	0,3516(4)	0,11712(16)	660(15)
H4	4e	0,594(4)	0,379(3)	0,1035(15)	794(181)
B5	4e	0,5251(5)	0,3366(3)	0,16837(15)	505(11)
H5	4e	0,608(4)	0,366(3)	0,1823(13)	607(152)
B6	4e	0,3826(5)	0,3507(4)	0,18863(15)	573(13)
H6	4e	0,378(4)	0,391(3)	0,2189(12)	665(159)
B7	4e	0,2849(5)	0,2573(4)	0,16976(16)	618(14)
H7	4e	0,212(4)	0,218(3)	0,1922(14)	757(177)
B8	4e	0,2610(5)	0,2706(4)	0,11860(16)	573(12)
H8	4e	0,180(5)	0,251(3)	0,1035(14)	780(193)
B9	4e	0,4041(6)	0,2577(4)	0,09836(17)	709(17)
H9	4e	0,421(6)	0,234(4)	0,073(2)	1558(500)
B10	4e	0,5152(6)	0,2343(4)	0,1375(2)	735(18)
H10	4e	0,593(5)	0,185(4)	0,1386(17)	1141(287)
B11	4e	0,4413(6)	0,2349(4)	0,18222(17)	644(14)
H11	4e	0,473(3)	0,179(3)	0,2072(12)	644(148)
B12	4e	0,3662(5)	0,1851(4)	0,13849(16)	601(13)
H12	4e	0,353(4)	0,108(3)	0,1385(12)	590(141)
N	4e	0,8509(7)	0,2177(6)	0,0694(2)	1540(31)
C31	4e	0,8626(7)	0,2512(5)	0,0989(2)	1045(21)
C32	4e	0,8767(8)	0,2915(6)	0,1377(2)	1410(30)
C31	4e	0,8626(7)	0,2512(5)	0,0989(2)	1045(21)
C32	4e	0,1211(4)	0,7071(3)	0,86253(13)	1410(30)

a) Für P, B, C und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{b2} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp [-8\pi^2 (U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

Tabelle 3.21: Anisotrope Auslenkungsparameter^{b)} (U_{ij} / pm²) für $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	365(4)	367(4)	264(3)	20(3)	43(3)	-15(3)
C111	361(14)	397(14)	384(15)	34(12)	9(12)	-67(12)
C112	536(20)	791(23)	507(21)	-185(17)	3(17)	35(18)
C113	573(22)	919(27)	935(31)	-301(21)	58(22)	66(23)
C114	488(21)	764(24)	949(32)	-100(19)	-108(22)	-264(23)
C115	592(22)	954(27)	608(23)	-82(20)	-151(20)	-251(21)
C116	580(20)	768(22)	425(18)	-80(18)	-18(16)	-70(16)
C121	325(13)	371(14)	288(13)	26(11)	52(11)	-20(11)
C122	454(16)	416(16)	345(15)	42(13)	48(12)	-43(13)
C123	535(18)	543(18)	338(16)	15(15)	43(13)	-114(14)
C124	488(18)	719(22)	278(15)	17(15)	40(13)	-7(15)
C125	513(18)	574(19)	365(16)	68(15)	72(14)	109(15)
C126	454(16)	416(16)	355(15)	42(13)	110(13)	8(13)
C131	395(15)	398(14)	317(14)	-18(12)	44(12)	-37(11)
C132	448(16)	485(16)	495(18)	53(14)	125(15)	49(14)
C133	509(19)	583(20)	792(25)	147(17)	198(19)	44(18)
C134	562(20)	648(21)	724(24)	22(18)	332(19)	-119(18)
C135	567(20)	770(22)	400(18)	-40(17)	241(16)	-63(16)
C136	476(17)	662(19)	331(15)	50(16)	63(14)	11(14)
C141	460(16)	378(14)	274(13)	1(13)	68(12)	-18(11)
C142	583(20)	525(19)	427(17)	-48(17)	49(15)	-36(13)
C143	909(28)	473(20)	401(17)	-199(21)	95(18)	-52(14)
C144	1089(32)	420(19)	422(18)	105(22)	100(19)	-36(14)
C145	791(25)	514(21)	454(18)	217(20)	56(17)	-7(14)
C146	520(19)	461(18)	380(16)	70(16)	60(14)	6(13)
P2	354(4)	306(4)	349(4)	-13(3)	33(3)	18(3)
C211	366(14)	404(15)	361(15)	-24(12)	12(12)	-14(12)
C212	764(22)	471(18)	490(19)	147(16)	51(17)	39(15)
C213	810(25)	769(24)	529(22)	210(20)	21(18)	221(19)
C214	625(21)	1068(31)	375(19)	83(20)	-28(17)	111(21)
C215	723(23)	844(26)	398(19)	-30(20)	-13(17)	-117(19)
C216	603(19)	494(18)	439(18)	-11(15)	20(15)	-34(15)
C221	381(14)	355(14)	399(15)	-64(12)	53(12)	15(12)
C222	597(20)	428(18)	801(24)	62(15)	301(18)	153(17)
C223	615(21)	480(19)	1040(29)	31(17)	428(21)	-24(19)
C224	568(20)	618(22)	740(24)	-187(18)	352(19)	-190(18)

Fortsetzung von Tabelle 3.21:

C225	688(22)	738(23)	478(20)	-165(20)	198(17)	78(17)
C226	540(19)	537(19)	518(19)	20(16)	128(15)	137(15)
C231	346(14)	309(13)	415(15)	-47(12)	65(12)	6(11)
C232	408(17)	436(17)	608(20)	-36(14)	-44(15)	5(14)
C233	562(20)	332(17)	695(21)	-108(15)	34(17)	-31(15)
C234	611(21)	303(16)	735(22)	49(16)	130(18)	44(15)
C235	437(18)	444(19)	882(25)	91(16)	-61(18)	100(16)
C236	369(16)	385(17)	681(20)	-29(14)	-13(15)	4(14)
C241	369(14)	278(13)	357(14)	-3(11)	39(12)	18(11)
C242	512(17)	486(17)	403(17)	-102(14)	116(15)	-49(14)
C243	505(18)	522(18)	615(21)	-175(15)	137(17)	31(15)
C244	518(18)	426(16)	583(21)	-121(15)	-64(16)	7(14)
C245	591(20)	557(18)	417(18)	-117(16)	-92(16)	-48(15)
C246	531(18)	540(17)	360(16)	-128(15)	53(14)	30(13)
B1	368(16)	304(16)	396(17)	22(13)	66(14)	-8(13)
B2	326(17)	426(18)	598(21)	38(15)	38(15)	79(15)
B3	539(20)	446(18)	376(18)	124(16)	-73(16)	-63(15)
B4	450(18)	468(18)	356(17)	144(15)	163(15)	48(14)
B5	365(17)	338(16)	415(17)	23(13)	11(14)	31(13)
B6	491(19)	485(18)	323(17)	137(15)	137(15)	70(14)
B7	565(20)	493(18)	348(17)	210(16)	131(16)	21(14)
B8	420(18)	440(18)	399(17)	158(15)	-12(15)	40(14)
B9	574(20)	515(19)	340(17)	168(16)	142(16)	152(15)
B10	422(18)	407(18)	648(22)	-31(15)	42(17)	151(16)
B11	633(22)	380(17)	405(18)	88(16)	-70(16)	-94(14)
B12	563(20)	333(17)	465(19)	84(15)	6(16)	20(14)
N	1103(27)	1238(29)	706(23)	415(22)	-154(20)	-172(21)
C31	615(22)	867(25)	667(24)	223(19)	-59(19)	23(20)
C32	1089(33)	1412(39)	941(32)	72(29)	-66(26)	-620(29)
C31	615(22)	867(25)	667(24)	223(19)	-59(19)	23(20)
C32	1089(33)	1412(39)	941(32)	72(29)	-66(26)	-620(29)

^{b)} definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.22: Anisotrope Auslenkungsparameter^{b)} (U_{ij} / pm²) für [Ph₄As]₂[B₁₂H₁₂] · CH₃CN

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
As1	415(2)	371(2)	293(2)	21(1)	44(1)	-17(1)
C111	386(17)	428(18)	489(19)	12(14)	44(14)	-91(15)
C112	668(27)	766(28)	603(28)	-166(21)	41(22)	-10(23)
C113	697(31)	923(35)	1057(42)	-333(26)	37(29)	31(31)
C114	503(25)	780(30)	1138(43)	-43(22)	-118(27)	-267(30)
C115	690(29)	1038(35)	710(30)	-34(25)	-147(25)	-278(29)
C116	614(24)	768(26)	493(23)	-69(20)	-85(18)	-106(20)
C121	422(17)	387(17)	266(15)	23(12)	28(12)	4(13)
C122	551(20)	395(18)	411(19)	45(15)	74(15)	-78(16)
C123	682(24)	562(22)	387(20)	34(18)	91(17)	-176(18)
C124	590(23)	808(28)	308(19)	19(19)	29(16)	-16(19)
C125	606(23)	561(23)	435(21)	76(17)	71(17)	152(19)
C126	544(20)	434(19)	382(18)	67(15)	122(15)	42(16)
C131	408(17)	449(17)	343(17)	4(14)	93(13)	-48(14)
C132	528(21)	520(21)	536(23)	40(16)	131(18)	69(18)
C133	545(25)	613(25)	898(33)	193(20)	198(23)	42(23)
C134	660(27)	662(26)	796(31)	-13(21)	361(25)	-175(23)
C135	745(28)	768(27)	486(23)	-45(22)	279(21)	-45(21)
C136	573(22)	641(23)	404(19)	31(18)	83(17)	13(17)
C141	579(20)	349(16)	316(16)	20(14)	68(14)	-21(13)
C142	637(25)	487(22)	536(22)	-85(18)	50(19)	22(17)
C143	967(35)	554(26)	470(22)	-285(25)	50(22)	-88(19)
C144	1129(38)	476(24)	399(21)	119(24)	76(22)	-6(18)
C145	873(31)	527(24)	533(23)	216(22)	47(21)	-22(18)
C146	604(24)	466(20)	474(21)	76(18)	72(17)	-18(17)
As2	396(2)	310(2)	420(2)	-18(1)	39(1)	14(1)
C211	438(18)	408(17)	408(18)	-6(14)	2(14)	19(15)
C212	840(29)	577(25)	482(24)	121(20)	22(21)	14(21)
C213	930(34)	773(31)	621(29)	217(25)	7(23)	259(26)
C214	714(29)	1205(44)	456(26)	60(26)	-39(22)	160(29)
C215	823(31)	904(36)	474(25)	-39(25)	26(21)	-157(26)
C216	658(25)	568(24)	551(24)	-23(19)	52(19)	-70(20)
C221	390(17)	409(17)	504(20)	-43(13)	100(14)	9(15)
C222	548(23)	477(22)	804(29)	27(17)	240(21)	111(21)
C223	675(28)	503(25)	1158(40)	44(21)	401(27)	-25(26)
C224	670(27)	608(26)	814(30)	-182(21)	374(24)	-199(23)

Fortsetzung von Tabelle 3.23:

C225	805(30)	730(29)	539(25)	-222(23)	185(22)	64(22)
C226	604(24)	587(24)	536(23)	-11(19)	126(19)	62(19)
C231	377(17)	295(15)	545(20)	-8(13)	69(14)	1(14)
C232	509(22)	399(20)	681(25)	-61(16)	-69(19)	7(17)
C233	706(27)	374(20)	801(29)	-162(19)	96(22)	-31(19)
C234	656(26)	357(20)	890(31)	74(18)	117(22)	100(20)
C235	548(25)	493(23)	1096(37)	66(19)	-119(24)	128(22)
C236	449(21)	396(20)	854(29)	-31(16)	-86(19)	4(19)
C241	418(17)	248(14)	427(18)	-14(12)	5(13)	-16(13)
C242	562(22)	496(20)	434(21)	-81(16)	120(17)	-48(17)
C243	549(22)	518(21)	695(27)	-181(17)	151(20)	41(19)
C244	564(23)	458(21)	691(27)	-136(17)	-79(20)	-5(19)
C245	722(26)	550(23)	490(23)	-88(18)	-96(20)	-68(19)
C246	606(22)	492(20)	456(20)	-113(16)	55(17)	29(17)
B1	383(19)	290(18)	429(20)	50(14)	18(15)	21(15)
B2	400(21)	459(22)	611(26)	33(16)	40(18)	41(19)
B3	643(26)	471(22)	420(22)	157(19)	-84(18)	-104(18)
B4	562(23)	459(21)	366(20)	180(17)	158(17)	62(17)
B5	385(19)	360(18)	443(21)	4(15)	-7(16)	30(16)
B6	541(23)	522(22)	324(19)	136(17)	136(17)	77(17)
B7	578(24)	474(22)	423(21)	193(18)	105(18)	4(17)
B8	453(21)	430(20)	454(21)	139(16)	-30(17)	-12(17)
B9	691(27)	518(23)	400(22)	213(19)	196(20)	167(19)
B10	492(24)	383(21)	737(30)	-21(17)	46(21)	172(20)
B11	721(28)	401(21)	435(22)	132(18)	-51(20)	-70(18)
B12	597(24)	340(20)	466(23)	101(17)	37(18)	6(17)
N	1262(39)	1328(39)	851(32)	521(30)	-172(28)	-155(28)
C31	803(32)	850(32)	725(31)	234(24)	-45(25)	-80(26)
C32	1175(45)	1361(46)	1021(44)	145(35)	-95(34)	-532(36)
C31	803(32)	850(32)	725(31)	234(24)	-45(25)	-80(26)
C32	1175(45)	1361(46)	1021(44)	145(35)	-95(34)	-532(36)

b) definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.23: Anisotrope Auslenkungsparameter^{b)} (U_{ij} / pm²) für [Ph₄Sb]₂[B₁₂H₁₂] · CH₃CN

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Sb1	540(2)	379(2)	-21(1)	478(2)	21(1)	65(1)
C111	560(28)	564(26)	-92(20)	535(24)	39(19)	35(20)
C112	825(45)	637(32)	-47(27)	920(38)	-82(28)	-90(26)
C113	819(49)	914(46)	-429(44)	1379(59)	185(43)	-276(36)
C114	676(44)	1592(74)	-444(48)	903(46)	-98(32)	15(45)
C115	861(58)	1341(65)	3(45)	1039(50)	-301(37)	24(43)
C116	727(39)	873(39)	34(31)	897(39)	-151(30)	85(30)
C121	541(26)	362(20)	-35(16)	505(22)	46(17)	107(17)
C122	732(35)	518(25)	-70(20)	529(23)	77(21)	85(21)
C123	853(40)	464(26)	-189(23)	761(31)	94(27)	102(24)
C124	835(41)	370(24)	-20(26)	1080(41)	54(32)	57(24)
C125	804(40)	553(28)	138(24)	738(32)	116(25)	103(26)
C126	732(35)	481(24)	-12(19)	563(26)	79(21)	106(21)
C131	534(25)	443(22)	-87(18)	537(23)	-35(19)	133(18)
C132	681(34)	660(30)	74(22)	604(28)	50(22)	174(24)
C133	677(38)	1185(49)	8(33)	721(33)	201(26)	257(32)
C134	837(45)	1058(47)	-175(32)	770(35)	-72(29)	583(36)
C135	902(45)	657(35)	-43(30)	937(39)	-68(33)	357(31)
C136	739(37)	440(24)	33(21)	761(32)	3(24)	126(22)
C141	714(32)	428(22)	-25(18)	485(23)	6(20)	88(20)
C142	850(42)	697(31)	31(24)	632(29)	-60(25)	30(25)
C143	1063(54)	697(33)	-95(26)	622(32)	-253(31)	-37(32)
C144	1424(71)	553(30)	-5(23)	532(29)	158(35)	145(34)
C145	1058(55)	701(33)	27(26)	660(32)	225(31)	28(29)
C146	754(37)	626(28)	16(22)	562(27)	67(23)	67(24)
Sb2	515(2)	590(2)	3(1)	418(2)	-30(1)	71(1)
C211	580(29)	585(25)	-33(20)	511(23)	-62(19)	120(20)
C212	1015(51)	1032(40)	186(27)	585(28)	70(23)	305(29)
C213	1212(66)	1491(60)	-64(36)	673(33)	54(26)	477(38)
C214	951(56)	1086(47)	-137(34)	751(36)	-183(31)	523(35)
C215	930(53)	734(36)	37(30)	886(40)	-306(34)	309(33)
C216	804(41)	810(35)	82(26)	623(29)	-60(25)	174(28)
C221	510(26)	733(30)	10(19)	424(22)	-25(17)	96(21)
C222	723(39)	921(36)	48(24)	494(26)	-57(21)	-72(26)
C223	766(44)	931(40)	-8(25)	515(29)	-146(24)	24(30)
C224	970(53)	1128(45)	75(29)	507(28)	32(27)	170(34)

Fortsetzung von Tabelle 3.23:

C225	1056(55)	1623(64)	81(37)	628(33)	129(29)	-343(39)
C226	795(41)	1313(50)	-13(30)	552(28)	-25(24)	-208(31)
C231	467(25)	549(24)	22(17)	359(19)	-13(17)	60(19)
C232	616(33)	537(26)	1(21)	633(27)	-74(23)	144(22)
C233	831(43)	852(37)	107(26)	639(29)	-193(24)	130(26)
C234	866(44)	863(38)	64(25)	549(26)	-130(22)	-104(26)
C235	726(43)	624(30)	-10(25)	733(32)	-54(28)	-109(27)
C236	661(39)	505(25)	61(21)	660(28)	-144(23)	38(22)
C241	564(26)	554(25)	-6(21)	596(26)	-28(20)	46(20)
C242	709(34)	724(35)	61(27)	696(33)	123(29)	20(30)
C243	668(36)	884(47)	219(39)	969(47)	237(40)	38(41)
C244	698(35)	705(40)	245(46)	1582(71)	63(44)	-58(32)
C245	894(43)	647(37)	-164(35)	1264(56)	-80(38)	31(31)
C246	746(35)	752(36)	-73(27)	735(34)	-59(26)	57(27)
B1	575(31)	536(27)	12(20)	390(23)	-14(20)	-15(22)
B2	543(33)	838(40)	-124(27)	540(30)	-35(23)	8(28)
B3	953(50)	577(32)	186(25)	568(31)	-295(29)	-210(30)
B4	801(42)	518(29)	-77(25)	727(34)	-300(28)	232(27)
B5	561(30)	561(28)	-28(21)	420(23)	-38(20)	-8(22)
B6	676(35)	462(26)	-123(22)	599(29)	-202(24)	175(24)
B7	722(40)	504(29)	-73(23)	642(31)	-206(26)	134(26)
B8	583(33)	571(30)	29(23)	581(30)	-182(23)	-24(24)
B9	911(49)	459(30)	-188(26)	728(35)	-351(31)	235(30)
B10	644(40)	1057(51)	-335(31)	564(32)	-38(25)	140(33)
B11	858(45)	560(31)	72(23)	479(28)	-173(26)	-70(28)
B12	742(38)	607(31)	-44(22)	419(27)	-111(24)	101(26)
N	1491(79)	1130(54)	-382(51)	1877(74)	798(54)	-360(48)
C31	1001(58)	957(52)	-164(41)	1131(50)	416(39)	-149(41)
C32	1582(92)	1054(58)	-475(52)	1521(69)	279(59)	-81(53)
C31	1001(58)	957(52)	-164(41)	1131(50)	416(39)	-149(41)
C32	1582(92)	1054(58)	-475(52)	1521(69)	279(59)	-81(53)

b) definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.24: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle/grad) in $[\text{Ph}_4E]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($E = \text{P}, \text{As}$ und Sb)

Abstände in den $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kationen:								
P1	- C111	179,7	P2	- C211	179,1			
	- C121	179,1		- C221	179,7			
	- C131	179,4		- C231	179,1			
	- C141	178,8		- C241	179,7			
Abstände in den $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ -Kationen:								
As1	- C111	191,6	As2	- C211	191,2			
	- C121	190,7		- C221	191,2			
	- C131	191,2		- C231	190,5			
	- C141	191,5		- C241	190,9			
Abstände in den $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ -Kationen:								
Sb1	- C111	210,6	Sb2	- C211	209,7			
	- C121	208,6		- C221	209,1			
	- C131	209,3		- C231	209,3			
	- C141	209,0		- C241	208,8			
Abstände in den $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen:								
B1	-B2	177,5	B2	- B1	177,5	B3	- B1	177,5
	-B3	177,5		- B3	176,7		- B2	176,7
	-B4	177,1		- B6	177,9		- B4	177,2
	-B5	177,2		- B7	177,6		- B8	178,1
	-B6	176,0		- B8	177,9		- B9	177,5
	-H1	113,3		- H2	117,0		- H3	117,9
B4	- B1	177,1	B5	- B1	177,2	B6	- B1	176,0
	- B3	177,2		- B4	178,2		- B2	177,9
	- B5	178,2		- B6	177,0		- B5	177,0
	- B9	178,0		- B10	177,3		- B7	178,5
	- B10	177,9		- B11	177,3		- B11	117,4
	- H4	111,7		- H5	112,7		- H6	109,2

Fortsetzung von Tabelle 3.24:

B7	- B2	177,6	B8	- B2	177,9	B9	- B3	177,5
	- B6	178,5		- B3	178,1		- B4	178,0
	- B8	176,8		- B7	176,8		- B8	176,9
	- B11	176,5		- B9	176,9		- B10	177,2
	- B12	175,6		- B12	176,6		- B12	177,7
	- H7	117,4		- H8	107,8		- H9	101,5
B10	- B4	177,9	B11	- B5	177,3	B12	- B7	175,6
	- B5	177,3		- B7	176,5		- B8	176,6
	- B9	177,2		- B6	176,9		- B9	177,7
	- B11	177,9		- B10	177,9		- B10	178,0
	- B12	178,0		- B12	177,6		- B11	177,6
	- H10	107,5		- H11	117,2		- H12	114,0

Abstände im Acetonitril-Molekül:			Winkel im Acetonitril-Molekül:	
C31	- C32	146,6	C32 - C31 - N	177,6
	- N	109,8		

Winkel im $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion:					
B6-B1-B4	108,3	B3-B2-B6	107,5	B2-B3-B1	60,2
B6-B1-B3	108,0	B3-B2-B1	60,1	B2-B3-B4	108,4
B6-B1-B5	60,2	B3-B2-B7	107,8	B2-B3-B9	108,0
B6-B1-B2	60,3	B3-B2-B8	60,3	B2-B3-B8	60,2
B4-B1-B3	60,0	B6-B2-B1	59,3	B1-B3-B4	60,0
B4-B1-B5	60,1	B6-B2-B7	60,1	B1-B3-B9	107,8
B4-B1-B2	108,1	B6-B2-B8	107,9	B1-B3-B8	108,2
B3-B1-B5	107,9	B1-B2-B7	107,5	B4-B3-B9	60,0
B3-B1-B2	59,7	B1-B2-B8	108,2	B4-B3-B8	108,3
B5-B1-B2	108,3	B7-B2-B8	59,7	B9-B3-B8	59,9
B1-B4-B3	60,0	B10-B5-B11	60,1	B1-B6-B11	108,3
B1-B4-B5	60,0	B10-B5-B6	108,0	B1-B6-B5	60,5
B1-B4-B9	107,9	B10-B5-B1	108,1	B1-B6-B7	60,4
B1-B4-B10	107,5	B10-B5-B4	60,4	B11-B6-B5	108,3
B3-B4-B5	107,9	B11-B5-B6	60,0	B11-B6-B2	59,9
B3-B4-B9	60,2	B11-B5-B1	107,6	B11-B6-B7	108,0
B3-B4-B10	107,6	B11-B5-B4	108,2	B5-B6-B2	59,6
B5-B4-B9	107,4	B6-B5-B1	59,4	B5-B6-B7	108,6

Fortsetzung von Tabelle 3.24:

B5-B4-B10	59,5	B6-B5-B4	107,6	B2-B6-B7	107,8
B9-B4-B10	59,6	B1-B5-B4	59,9	B1-B6-B11	60,1
B12-B7-B11	60,1	B7-B8-B12	59,5	B10-B9-B12	60,1
B12-B7-B8	60,4	B7-B8-B9	107,4	B10-B9-B4	60,3
B12-B7-B2	108,5	B7-B8-B2	60,1	B10-B9-B8	108,2
B12-B7-B6	108,1	B7-B8-B3	107,4	B10-B9-B3	107,9
B11-B7-B8	108,4	B12-B8-B9	60,0	B12-B9-B4	108,2
B11-B7-B2	108,0	B12-B8-B2	107,7	B12-B9-B8	59,9
B11-B7-B6	59,9	B12-B8-B3	107,8	B12-B9-B3	107,8
B8-B7-B2	60,2	B9-B8-B2	107,5	B4-B9-B8	108,3
B8-B7-B6	108,1	B9-B8-B3	60,0	B4-B9-B3	59,8
B2-B7-B6	59,8	B2-B8-B3	59,5	B8-B9-B3	60,1
B5-B10-B9	108,4	B7-B11-B12	59,9	B7-B12-B11	60,1
B5-B10-B11	60,0	B7-B11-B5	108,6	B7-B12-B10	108,0
B5-B10-B12	108,1	B7-B11-B10	108,1	B7-B12-B8	60,1
B5-B10-B4	60,1	B7-B11-B6	60,5	B7-B12-B9	107,9
B9-B10-B11	108,0	B12-B11-B5	108,5	B11-B12-B10	59,9
B9-B10-B12	60,3	B12-B11-B10	60,3	B11-B12-B8	108,1
B9-B10-B4	60,2	B12-B11-B6	108,3	B11-B12-B9	107,6
B11-B10-B12	59,8	B5-B11-B10	59,9	B10-B12-B8	108,0
B11-B10-B4	108,0	B5-B11-B6	60,1	B10-B12-B9	59,7
Winkel in den [Ph ₄ P] ⁺ -Kationen:					
C121-P1-C131	112,5	C231-P2-C241	110,8		
C121-P1-C141	107,6	C231-P2-C221	106,4		
C121-P1-C111	110,2	C231-P2-C211	110,0		
C131-P1-C141	108,1	C241-P2-C221	108,3		
C131-P1-C111	108,7	C241-P2-C211	107,5		
C141-P1-C111	109,2	C221-P2-C211	113,8		
Winkel in den [Ph ₄ As] ⁺ -Kationen:					
C121-As1-C131	112,8	C231-As2-C241	110,9		
C121-As1-C141	107,3	C231-As2-C221	106,1		
C121-As1-C111	110,8	C231-As2-C211	110,6		
C131-As1-C141	107,9	C241-As2-C221	108,3		
C131-As1-C111	108,7	C241-As2-C211	107,3		
C141-As1-C111	109,2	C221-As2-C211	113,7		

Fortsetzung von Tabelle 3.24:

Winkel in den $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$ -Kationen:

C121-Sb1-C131	112,4	C231-Sb2-C241	110,4
C121-Sb1-C141	106,4	C231-Sb2-C221	105,8
C121-Sb1-C111	110,9	C231-Sb2-C211	111,0
C131-Sb1-C141	108,0	C241-Sb2-C221	108,4
C131-Sb1-C111	109,5	C241-Sb2-C211	107,4
C141-Sb1-C111	109,4	C221-Sb2-C211	114,0

Die Abstände zwischen den C-Atomen der $[\text{Ph}_4\text{E}]^+$ -Kationen liegen Phenyl-typisch zwischen 132,9 und 139,9 pm und werden nicht detailliert aufgeführt.

3.4 Ternäre Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate mit Seltenerdmetall-Kationen

3.4.1 Cs₃[La(H₂O)₈][B₁₂H₁₂]₃ · 11 H₂O

Vorwort und Darstellung

Gemischtanionische Verbindungen mit [B₁₂H₁₂]²⁻-Beteiligung sind mit dem Formeltyp Cs₃X[B₁₂H₁₂] (X = Cl, Br und I) schon seit *E. L. Muetterties* und *N. T. Kuznetsov* et al. bekannt. [31, 71]. Erstmals strukturell charakterisiert von *I. Tiritiris* [88, 89] konnte er in seinen folgenden Arbeiten auch komplexe Anionen (X = NO₃⁻, BF₄⁻ und BH₄⁻) in die anti-Perowskitartigen Kristallstrukturen einbauen [76]. Dagegen sind gemischtkationische Verbindungen weit weniger bekannt. So konnte erstmals im Laufe der Arbeiten von *I. Tiritiris* 2001 die Verbindung Cs[N(CH₃)₄]₂[B₁₂H₁₂] synthetisiert und strukturell charakterisiert werden [90].

2009 fanden weitere gemischtkationische Verbindungen ihren Weg in die Literatur, als durch *Ng.-D. Van* die Verbindungen der Summenformel [M(H₂O)₆](H₃O)₂[B₁₂H₁₂]₂ · 6 H₂O (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Cd) synthetisiert und charakterisiert werden konnten [36, 91].

In dieser Arbeit konnte bei der Umsetzung einer wässrigen Lösung von Cs₂[B₁₂H₁₂] mit ebenfalls in Wasser gelöstem LaCl₃ und anschließendem isothermen Abdampfen des Solvens ebenfalls eine gemischtkationische Verbindung synthetisiert und anschließend röntgenographisch charakterisiert werden. Die Verbindung mit der Summenformel Cs₃[La(H₂O)₈][B₁₂H₁₂]₃ · 11 H₂O fällt dabei in Form farbloser, zentimeterlanger und lattenförmiger Einkristalle an, welche unempfindlich gegen Luft und Luftfeuchtigkeit sind.

Strukturbeschreibung

Diese neue Verbindung mit der Summenformel Cs₃[La(H₂O)₈][B₁₂H₁₂]₃ · 11 H₂O kristallisiert orthorhombisch (*a* = 1727,71(7), *b* = 2390,53(9), *c* = 1232,37(5) pm und *Z* = 4) in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe C222₁. Genauere Informationen zur Strukturbestimmung und den kristallographischen Eigenschaften der Verbindung können der Tabelle 3.25 entnommen werden. Die Lageparameter der Atome und deren thermische Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 3.24 und 3.25 hinterlegt. Die Kristallstruktur von Cs₃[La(H₂O)₈][B₁₂H₁₂]₃ · 11 H₂O weist zwei kristallographisch unterschiedliche [B₁₂H₁₂]²⁻-Icosaederanionen auf, wobei der Schwerpunkt des einen auf der *a*-Achse und demnach auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 4*a* zu liegen kommt. Aufgrund dessen wird dieses [B₁₂H₁₂]²⁻-Icosaeder nur durch sechs kristallographisch unabhängige Boratome aufgebaut, während das andere [B₁₂H₁₂]²⁻-Anion mit Schwerpunkt auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage 8*c* aus zwölf unterschiedlichen Boratomen gebildet wird (Abbildung 3-22).

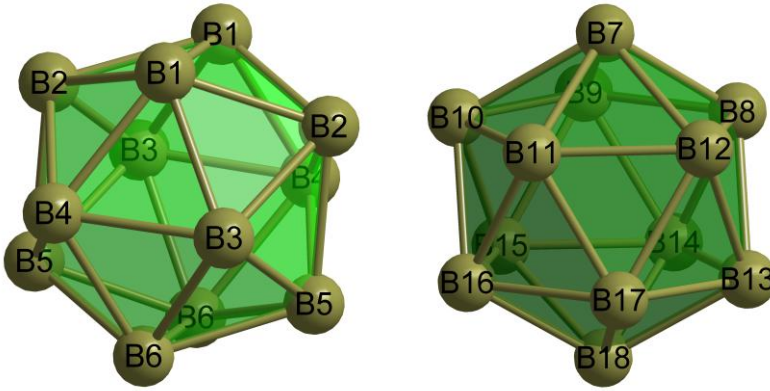


Abbildung 3-22: Die zwei kristallographisch unterschiedlichen $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Icosaederanionen in $Cs_3[La(H_2O)_8][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 11 H_2O$, gebildet aus einmal sechs (*links*) und einmal zwölf Boratomen (*rechts*).

Weiterhin sind in der Kristallstruktur auch zwei kristallographisch unabhängige Cs^+ -Kationen vorhanden, wovon $(Cs1)^+$ auf der speziellen *Wyckoff*-Lage *4b* und $(Cs2)^+$ auf der allgemeinen Position *8c* zu liegen kommt. So wird der räumliche Aufbau auch hauptsächlich durch die leicht verzerrt-ikosaedrischen $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen ($d(B-B) = 173 - 182$ pm, $d(B-H) = 92 - 107$ pm) und deren Koordination an die Cs^+ -Kationen bestimmt, wobei jedes Cs^+ -Kation ganz analog wie in $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ [70, 76] von je vier $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Icosaedern in Form eines verzerrten Tetraeders umgeben ist (Abbildung 3-23).

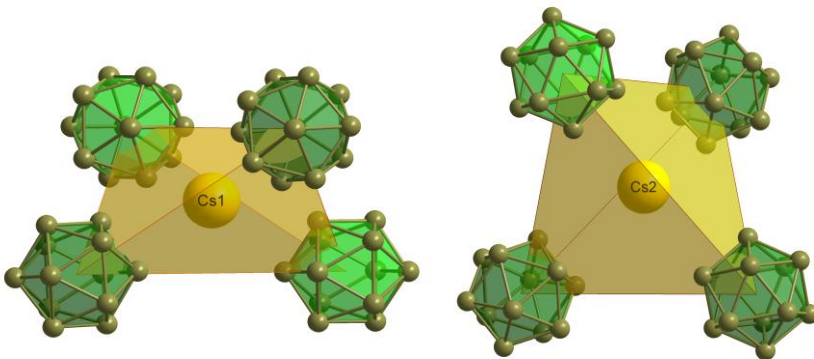


Abbildung 3-23: Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Cs^+ -Kationen in $Cs_3[La(H_2O)_8][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 11 H_2O$, beide in jeweils tetraedrischer Koordination von vier $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Icosaedern.

Durch diese Vernetzung über jeweils zwölf Cs–H-Kontakte ($d(\text{Cs–H}) = 279 - 332 \text{ pm}$; zum Vergleich: $d(\text{Cs–H}) = 313 \text{ pm}$ in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$) entstehen entlang der c -Achse mit ihrer 2_1 -Schraube sehr große Kanäle mit einem Durchmesser von rund 1090 pm (Abbildung 3-24).

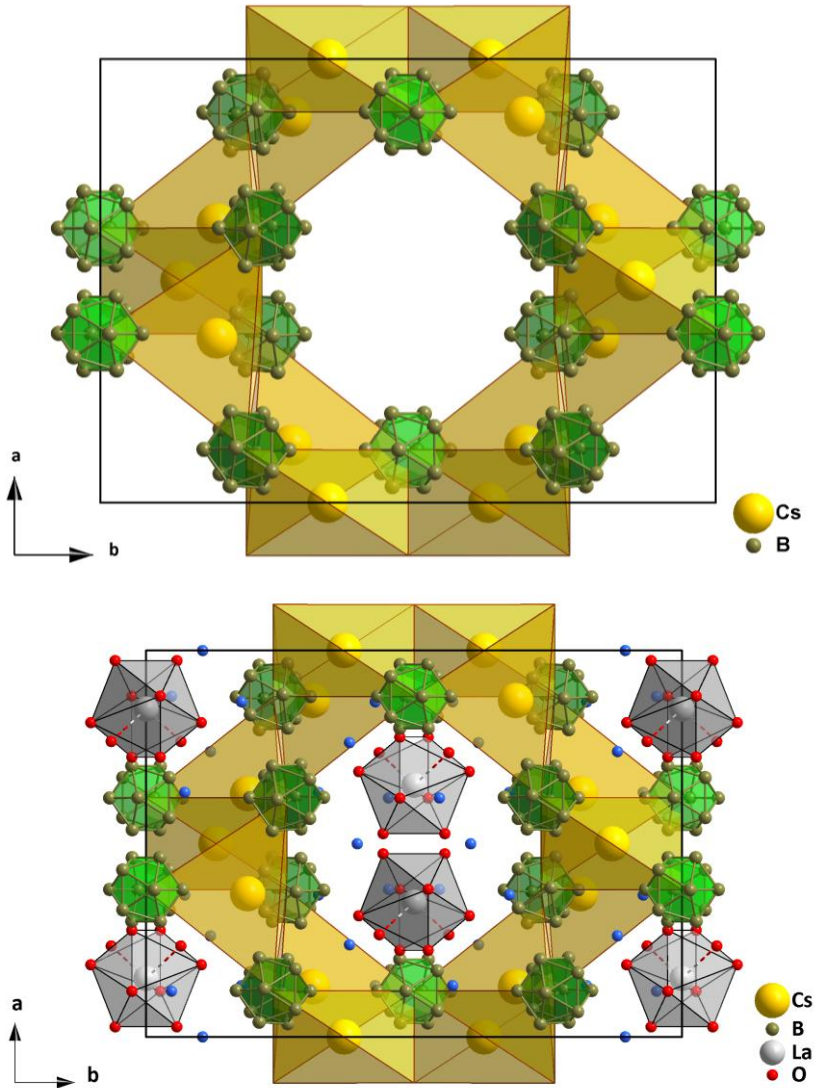


Abbildung 3-24: Die durch Cs^+ - und $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ionen aufgebaute Kanalstruktur in $\text{Cs}_3[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ mit Blick entlang $[001]$ (*oben*) und die mit $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ -Kationen aufgefüllte Zelle (*unten*).

Das kristallographisch singuläre La^{3+} -Kation besetzt die *Wyckoff*-Position $4a$ und ist in erster Sphäre von acht Sauerstoffatomen von Kristallwassermolekülen ($d_1(\text{La}-\text{O}) = 250 - 260 \text{ pm}$) und erst in zweiter Sphäre von zwei Weiteren ($d_2(\text{La}-\text{O}5) = 323 \text{ pm}, 2x$) koordiniert (Abbildung 3-25).

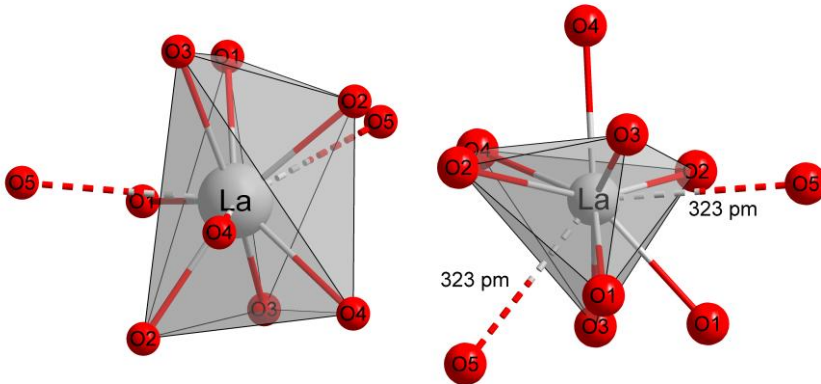


Abbildung 3-25: La^{3+} -Kation in 8+2-facher Koordination von Wassermolekülen in Form eines stark verzerrten vierfach überkappten trigonalen Prismas.

Dieses also nur von Wasserteilchen umgebene La^{3+} -Kation füllt gemäß $\text{Cs}_3[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ mit den restlichen ungebundenen Kristallwassermolekülen die bereits angesprochenen Kanäle in der Kristallstruktur auf (Abbildung 3-24). Es fällt auf, dass keine Mischkoordination der Kationen zustande kommt, denn die harten La^{3+} -Kationen werden wie in $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ [92] nur durch den Sauerstoff von Wassermolekülen ($d(\text{La}^{3+}-\text{O}) = 249,5 - 322,7 \text{ pm}$, $\text{CN} = 9$) und die weichen Cs^+ -Kationen nur durch den Wasserstoff von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaedern koordiniert. Zudem ist es auf den ersten Blick erstaunlich, dass sich die in der Reaktionslösung befindlichen Cl^- -Anionen nicht ebenfalls in die Struktur einbauen wie etwa bei $\text{Cs}_3\text{Cl}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [93] und $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{H}_3\text{O})\text{Cl}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [92, 94]. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich allerdings, dass die Ladungsabschirmung der Kationen durch die H_2O -Dipole einerseits und durch die $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen andererseits vollkommen ausreichend ist und die daraus resultierende Verknüpfung sämtlicher Strukturelemente offenbar stabil genug, um ohne weitere Anionen wie etwa Cl^- oder auch Kationen wie etwas H_3O^+ auszukommen.

Tabelle 3.25: Kristallographische Daten für $\text{Cs}_3[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Formel	$\text{Cs}_3[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$C222_1$ (Nr. 20)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4
Gitterparameter, a / pm	1727,71(7)
b / pm	2390,53(9)
c / pm	1232,37(5)
Berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,680
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	211,29
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius); Mo- K_{α} : $\lambda = 71,07$ pm
Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / $\pm l$)	22 / 31 / 16
Messgrenze (Θ_{max} / grad)	27,09
$F(000)$	2440
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [62]
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	3,00
Zahl der gemessenen Reflexe	35771
Symmetrieunabhängige Reflexe	6177
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	5413
R_{int} / R_{σ}	0,115 / 0,058
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [54]
Streufaktoren	nach <i>International Tables</i> , Vol. C [79]
R_I / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,062 / 0,071
wR_2	0,178
Goodness of Fit (GooF)	1,288
Extinktionskoeffizient (g)	0,0001(2)
<i>Flack-x</i> -Parameter	0,87(5)
Restelektronendichte, max.	2,29
(ρ / $e^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$) min.	-1,07

Tabelle 3.26: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} und U_{iso} / pm²) für Cs₃[La(H₂O)₈][B₁₂H₁₂]₃ · 11 H₂O

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{\text{eq}} / U_{\text{iso}}$
Cs1	4b	0	0,36950(3)	1/4	447(2)
Cs2	8c	0,12952(3)	0,31052(2)	0,63437(5)	471(2)
La	4a	0,65149(4)	1/2	1/2	445(2)
O1z	8c	0,7758(9)	0,5265(7)	0,5944(13)	1378(60)
O2z	8c	0,6179(16)	0,5265(13)	0,690(3)	1158(106)
O3z	8c	0,687(2)	0,6030(12)	0,553(3)	2624(148)
O4z	8c	0,5261(18)	0,5576(11)	0,465(3)	2863(162)
O5z	8c	0,735(3)	0,5650(15)	0,303(4)	2402(133)
B1	8c	0,12952(3)	0,31052(2)	0,63437(5)	334(17)
B2	8c	0,2010(5)	0,4735(4)	0,4466(8)	337(17)
B3	8c	0,1713(5)	0,4568(4)	0,5810(7)	317(16)
B4	8c	0,1192(5)	0,4849(3)	0,3653(7)	311(16)
B5	8c	0,1184(5)	0,4321(3)	0,4634(7)	320(17)
B6	8c	0,0678(6)	0,4566(4)	0,5799(7)	299(16)
B7	8c	0,0362(5)	0,4744(3)	0,4462(7)	307(16)
B8	8c	0,1755(5)	0,2785(4)	0,9175(7)	341(17)
B9	8c	0,2951(5)	0,2885(4)	0,4572(7)	326(16)
B10	8c	0,1242(5)	0,2200(3)	0,8664(7)	327(17)
B11	8c	0,9289(5)	0,2787(4)	0,5900(7)	322(16)
B12	8c	0,1190(5)	0,3066(3)	0,0288(7)	368(18)
B13	8c	0,2993(5)	0,2358(4)	0,5558(8)	339(17)
B14	8c	0,3338(5)	0,3053(4)	0,5881(7)	373(19)
B15	8c	0,1201(6)	0,1685(4)	0,9708(7)	340(18)
B17	8c	0,9618(5)	0,2111(4)	0,5569(7)	333(16)
B18	8c	0,1140(5)	0,2553(4)	0,1304(7)	387(19)
B19	8c	0,0341(5)	0,2645(4)	0,0426(7)	327(17)
O1w	4b	0	0,1058(4)	3/4	756(38)
O2w	8c	0,1328(5)	0,5722(4)	0,1397(7)	651(20)
O3w	8c	0,1184(6)	0,0475(5)	0,1257(9)	831(27)
O4w	8c	0,2385(7)	0,3797(3)	0,2335(9)	805(28)
O5w	8c	0,6326(5)	0,3221(5)	0,6107(10)	934(35)

^{a)} Für Na, B und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp [-8\pi^2 (U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

Tabelle 3.27: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter^{b)} (U_{ij} / pm²) für Cs₃[La(H₂O)₈][B₁₂H₁₂]₃ · 11 H₂O

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs1	747(6)	294(3)	302(3)	0	-43(4)	0
Cs2	348(3)	547(3)	517(3)	19(2)	31(2)	178(3)
La1	405(4)	442(4)	489(4)	0	0	-40(3)
B1	273(38)	342(40)	387(43)	2(32)	26(33)	-77(34)
B2	326(43)	363(41)	320(39)	-8(33)	-47(33)	36(34)
B3	379(40)	286(35)	286(36)	38(29)	53(34)	-8(30)
B4	366(43)	233(33)	334(39)	38(31)	-5(32)	-37(29)
B5	422(46)	271(35)	267(36)	6(33)	9(34)	14(31)
B6	327(39)	298(36)	271(37)	28(31)	-6(31)	-77(29)
B8	332(41)	377(41)	313(39)	105(34)	24(34)	-8(33)
B9	362(39)	329(37)	288(37)	38(32)	-20(36)	-32(32)
B10	241(38)	400(42)	341(42)	-87(32)	-20(30)	-36(34)
B11	350(39)	248(34)	369(40)	54(31)	-37(31)	94(31)
B12	310(41)	372(43)	421(46)	0(35)	61(36)	33(36)
B13	376(42)	349(41)	292(37)	92(35)	58(32)	-36(33)
B14	376(45)	360(41)	383(43)	107(35)	-29(35)	-54(35)
B15	329(42)	374(41)	317(41)	31(34)	1(33)	22(34)
B17	340(38)	358(39)	301(38)	57(31)	-7(33)	22(34)
B18	364(43)	378(45)	418(46)	54(38)	-38(37)	-3(39)
B19	323(39)	360(40)	300(37)	118(33)	68(31)	8(32)
O1W	1175(110)	322(43)	770(78)	0	272(87)	0
O2W	523(39)	748(48)	683(48)	-1(35)	67(45)	265(41)
O3W	719(58)	939(62)	836(64)	-31(48)	-28(55)	315(55)
O4W	1134(80)	548(40)	732(60)	209(50)	40(54)	31(41)
O5W	568(49)	1104(76)	1131(79)	-162(52)	-287(55)	458(69)
O1	1158(106)	1532(116)	1445(123)	531(92)	-474(92)	-731(101)

^{b)} definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.28: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (α / grad) in Cs₃[La(H₂O)₈][B₁₂H₁₂]₃ · 11 H₂O

Abstände um die Cs ⁺ -Kationen:					
Cs1	- Clusterzentrum 1 (2x)	484,3	Cs2	- Clusterzentrum 1 (2x)	482,6
	- Clusterzentrum 2 (2x)	487,9		- Clusterzentrum 2 (2x)	478,6
				- Clusterzentrum 2' (2x)	482,5
				- Clusterzentrum 2'' (2x)	492,6

Fortsetzung von Tabelle 3.28:

Winkel um die Cs ⁺ -Kationen:					
CZ 1–Cs1–CZ 1	99,8	CZ 2–Cs2–CZ 2	105,7		
CZ 1–Cs1–CZ 2	129,9	CZ 2–Cs2–CZ 1	98,0		
CZ 1–Cs1–CZ 2	101,1	CZ 2–Cs2–CZ 2	126,2		
CZ 1–Cs1–CZ 2	101,1	CZ 2–Cs2–CZ 1	131,2		
CZ 1–Cs1–CZ 2	129,9	CZ 2–Cs2–CZ 2	98,7		
CZ 2–Cs1–CZ 2	99,3	CZ 1–Cs2–CZ 2	100,7		
CZ 1–Cs1–CZ 1	99,8	CZ 2–Cs2–CZ 2	105,7		
Abstände um das La ³⁺ -Kation:					
La	– O2 (2x)	284,5	La	– O3 (2x)	261,8
	– O1 (2x)	288,9		– O5 (2x)	322,8
	– O4 (2x)	319,8			
Winkel um das La ³⁺ -Kation:					
O1–La–O1	63,3	O2–La–O2	153,1	O3–La–O3	153,2
O1–La–O4	130,8	O2–La–O1	134,0	O3–La–O5	99,3
O1–La–O4	139,8	O2–La–O1	72,6	O3–La–O5	68,3
O1–La–O3	56,8	O2–La–O4	77,5	O3–La–O5	68,3
O1–La–O3	98,8	O2–La–O4	80,2	O3–La–O5	99,3
O1–La–O5	52,5	O2–La–O3	121,7		
O1–La–O5	81,0	O2–La–O3	65,3	O4–La–O4	67,4
O1–La–O4	139,8	O2–La–O5	133,6	O4–La–O3	74,8
O1–La–O4	130,8	O2–La–O5	61,3	O4–La–O3	130,4
O1–La–O3	98,8	O2–La–O1	72,6	O4–La–O5	139,0
O1–La–O3	56,8	O2–La–O1	134,0	O4–La–O5	89,6
O1–La–O5	81,0	O2–La–O4	80,2	O4–La–O3	130,4
O1–La–O5	52,5	O2–La–O4	77,5	O4–La–O3	74,8
		O2–La–O3	65,3	O4–La–O5	89,6
O5–La–O5	126,6	O2–La–O3	121,7	O4–La–O5	139,0

Fortsetzung von Tabelle 3.28:

Abstände in den $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen:								
B11	- B11	182,7	B12	- B11	177,5	B13	- B11	175,3
	- B12	177,6		- B11'	176,7		- B12	178,5
	- B12'	177,9		- B13	177,9		- B14	174,8
	- B13	175,3		- B14	177,6		- B15	178,9
	- B14	174,7		- B15	177,9		- B16	176,5
	- H11	107,4		- H12	117,0		- H13	92,9
B14	- B11	174,7	B15	- B12	178,8	B16	- B13	176,5
	- B12	181,2		- B13	178,9		- B14	175,6
	- B13	174,8		- B14	178,0		- B15	176,9
	- B15	178,0		- B16	176,9		- B15'	178,7
	- B16	175,6		- B16'	178,7		- B16	180,6
	- H15	121,3		- H6	119,4		- H4	107,3
B201	- B202	175,0	B202	- B201	175,0	B203	- B201	177,1
	- B203	177,1		- B203	179,9		- B202	179,9
	- B204	180,5		- B206	175,2		- B204	175,9
	- B205	181,1		- B207	179,1		- B208	178,2
	- B206	179,2		- B208	179,7		- B209	177,4
	- H25	105,0		- H16	120,8		- H28	105,6
B204	- B201	180,5	B205	- B201	181,1	B206	- B201	179,2
	- B203	175,9		- B204	181,0		- B202	175,2
	- B205	181,0		- B206	176,9		- B205	176,9
	- B209	176,1		- B210	175,4		- B207	180,8
	- B211	178,8		- B211	178,7		- B210	177,0
	- H8	113,6		- H205	96,3		- H206	100,3
B207	- B202	179,1	B208	- B202	179,7	B209	- B203	177,4
	- B206	180,8		- B203	178,2		- B204	176,1
	- B208	176,5		- B207	176,5		- B208	177,6
	- B210	178,4		- B209	177,6		- B211	177,1
	- B212	174,6		- B212	173,5		- B212	176,3
	- H7	103,6		- H208	112,9		- H209	97,3

Fortsetzung von Tabelle 3.28:

B210	- B205	175,4	B211	- B204	178,8	B212	- B207	174,6
	- B206	177,0		- B205	178,7		- B208	173,5
	- B207	178,4		- B209	177,1		- B209	176,3
	- B211	176,7		- B210	176,7		- B210	179,7
	- B212	179,7		- B212	180,3		- B211	180,3
	- H210	127,8		- H211	103,8		- H212	122,0

Winkel in den $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen:

B14-B11-B13	59,9	B11-B12-B11	61,9	B14-B13-B11	59,9
B14-B11-B12	108,5	B11-B12-B13	59,0	B14-B13-B16	60,0
B14-B11-B12	61,9	B11-B12-B15	106,9	B14-B13-B12	108,1
B14-B11-B11	107,9	B11-B12-B14	107,3	B14-B13-B15	107,5
B13-B11-B12	60,7	B11-B12-B13	108,4	B11-B13-B16	108,0
B13-B11-B12	109,6	B11-B12-B15	106,4	B11-B13-B12	60,3
B13-B11-B11	107,6	B11-B12-B14	58,2	B11-B13-B15	107,9
B12-B11-B12	107,8	B13-B12-B15	60,1	B16-B13-B12	108,2
B12-B11-B11	59,1	B13-B12-B14	107,2	B16-B13-B15	59,7
B12-B11-B11	59,0	B15-B12-B14	59,3	B12-B13-B15	60,1
B11-B14-B13	60,2	B16-B15-B14	108,1	B14-B16-B13	59,5
B11-B14-B16	108,7	B16-B15-B16	61,0	B14-B16-B15	108,0
B11-B14-B15	108,1	B16-B15-B12	107,9	B14-B16-B15	60,3
B11-B14-B12	59,9	B16-B15-B13	59,5	B14-B16-B16	107,6
B13-B14-B16	60,5	B14-B15-B16	59,0	B13-B16-B15	60,8
B13-B14-B15	108,9	B14-B15-B12	61,0	B13-B16-B15	107,9
B13-B14-B12	108,3	B14-B15-B13	108,5	B13-B16-B16	108,5
B16-B14-B15	60,7	B16-B15-B12	108,2	B15-B16-B15	107,2
B16-B14-B12	108,5	B16-B15-B13	108,3	B15-B16-B16	60,0
B15-B14-B12	59,7	B12-B15-B13	59,9	B15-B16-B16	59,0
B202-B201-B203	61,4	B201-B202-B206	61,6	B204-B203-B201	61,5
B202-B201-B206	59,3	B201-B202-B207	110,3	B204-B203-B209	59,8
B202-B201-B204	107,8	B201-B202-B208	108,2	B204-B203-B208	108,0
B202-B201-B205	106,5	B201-B202-B203	59,8	B204-B203-B202	107,7
B203-B201-B206	108,0	B206-B202-B207	61,4	B201-B203-B209	108,9
B203-B201-B204	58,9	B206-B202-B208	108,2	B201-B203-B208	108,0
B203-B201-B205	107,0	B206-B202-B203	108,6	B201-B203-B202	58,7

Fortsetzung von Tabelle 3.28:

B206-B201-B204	107,0	B207-B202-B208	58,9	B209-B203-B208	59,9
B206-B201-B205	58,8	B207-B202-B203	107,2	B209-B203-B202	107,7
B204-B201-B205	60,1	B208-B202-B203	59,4	B208-B203-B202	60,2
B203-B204-B209	60,5	B210-B205-B206	60,3	B202-B206-B205	108,3
B203-B204-B211	108,3	B210-B205-B211	59,9	B202-B206-B210	108,0
B203-B204-B201	59,6	B210-B205-B204	107,3	B202-B206-B201	59,2
B203-B204-B205	107,6	B210-B205-B201	108,0	B202-B206-B207	60,4
B209-B204-B211	59,9	B206-B205-B211	108,3	B205-B206-B210	59,4
B209-B204-B201	108,0	B206-B205-B204	107,8	B205-B206-B201	61,1
B209-B204-B205	107,3	B206-B205-B201	60,1	B205-B206-B207	107,7
B211-B204-B201	108,0	B211-B205-B204	59,6	B210-B206-B201	108,1
B211-B204-B205	59,6	B211-B205-B201	107,8	B210-B206-B207	59,8
B201-B204-B205	60,1	B204-B205-B201	59,8	B201-B206-B207	107,7
B203-B204-B209	60,5	B210-B205-B206	60,3	B202-B206-B205	108,3
B212-B207-B208	59,2	B212-B208-B207	59,8	B204-B209-B212	109,5
B212-B207-B210	61,2	B212-B208-B209	60,2	B204-B209-B211	60,8
B212-B207-B202	107,7	B212-B208-B203	108,5	B204-B209-B203	59,7
B212-B207-B206	108,2	B212-B208-B202	107,9	B204-B209-B208	108,2
B208-B207-B210	107,5	B207-B208-B209	108,2	B212-B209-B211	61,3
B208-B207-B202	60,7	B207-B208-B203	109,1	B212-B209-B203	107,7
B208-B207-B206	107,2	B207-B208-B202	60,4	B212-B209-B208	58,7
B210-B207-B202	105,7	B209-B208-B203	59,8	B211-B209-B203	108,4
B210-B207-B206	59,1	B209-B208-B202	107,7	B211-B209-B208	108,2
B202-B207-B206	58,2	B203-B208-B202	60,4	B203-B209-B208	60,3
B205-B210-B211	61,0	B210-B211-B209	107,7	B208-B212-B207	60,9
B205-B210-B206	60,3	B210-B211-B205	59,1	B208-B212-B209	61,0
B205-B210-B207	109,4	B210-B211-B204	107,7	B208-B212-B210	108,2
B205-B210-B212	109,0	B210-B211-B212	60,4	B208-B212-B211	108,5
B211-B210-B206	109,2	B209-B211-B205	107,9	B207-B212-B209	109,7
B211-B210-B207	108,4	B209-B211-B204	59,3	B207-B212-B210	60,4
B211-B210-B212	60,7	B209-B211-B212	59,1	B207-B212-B211	108,5
B206-B210-B207	61,1	B205-B211-B204	60,8	B209-B212-B210	106,8
B206-B210-B212	107,6	B205-B211-B212	107,3	B209-B212-B211	59,6
B207-B210-B212	58,4	B204-B211-B212	106,6	B210-B212-B211	58,8

3.4.2 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Vorwort und Darstellung

Die gemischtanionische Verbindung $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde analog zu allen anderen in dieser Arbeit vorgestellten Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten synthetisiert. In einem Becherglas wurde zu 0,5 g $\text{Sc}_2[\text{CO}_3]_3$ so viel zuvor hergestellte freie Säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ gegeben, dass sich noch ein geringer Rückstand des Carbonats in der Reaktionsmischung befand und anschließend aufgekocht. Der ungelöste Rückstand von $\text{Sc}_2[\text{CO}_3]_3$ wurde abfiltriert und das Filtrat zur CO_2 -Entfernung nochmals aufgekocht und anschließend mit wenig freier Säure auf $\text{pH} = 7$ gebracht. Beim isothermen Eindampfen der Lösung fielen etwa 3 mm lange, farblose, transparente Nadeln an.

Strukturbeschreibung

Die farblose Verbindung $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2/c$ mit den Zellparametern $a = 731,94(3)$, $b = 771,81(3)$, $c = 2100,98(9)$ pm, $\beta = 90,612(3)^\circ$ und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Genauere Informationen zur Strukturbestimmung und den kristallographischen Eigenschaften dieser Verbindung können der Tabelle 3.29 entnommen werden. Die Lageparameter der Atome und deren thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.30 und 3.30 hinterlegt. Die Struktur enthält neben einem kristallographisch einzigartigen Sc^{3+} -Kation, das auf der teilspeziellen *Wyckoff-Lage* $2e$ zu liegen kommt, sechs kristallographisch unterschiedliche Boratome. Diese bilden aufgrund ihrer Lage um ein Inversionszentrum die $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen (Abbildung 3-26), welche sich dadurch mit ihren Schwerpunkten auf der *Wyckoff-Position* $2d$ auf der Flächenmitte der *ac*-Ebene ($x/a = 1/2$, $y/b = 0$, $z/c = 1/2$; Lagesymmetrie: $\bar{1}$) und auf der Kantenmitte der *a*-Achse ($x/a = 1/2$, $y/b = 0$, $z/c = 0$; Lagesymmetrie: $\bar{1}$) befinden (Abbildung 3-28).

Die von sieben Wassermolekülen (O1w – O4w) in Form einer pentagonalen Bipyramide hydratisierten Sc^{3+} -Kationen (Abbildung 3-26) liegen mit $d(\text{Sc}-\text{O}) = 209 - 219$ pm in der *bc*-Ebene und entlang der *a*-Achse betrachtet zwischen den Dodekaborat-Clustern ($d(\text{B}-\text{B}) = 177 - 179$ pm, $d(\text{B}-\text{H}) = 102 - 127$ pm; Abbildung 3-26) auf den Positionen $(0, 0,4619(1), 1/4)$ und $(0, 0,4619(1), 3/4)$.

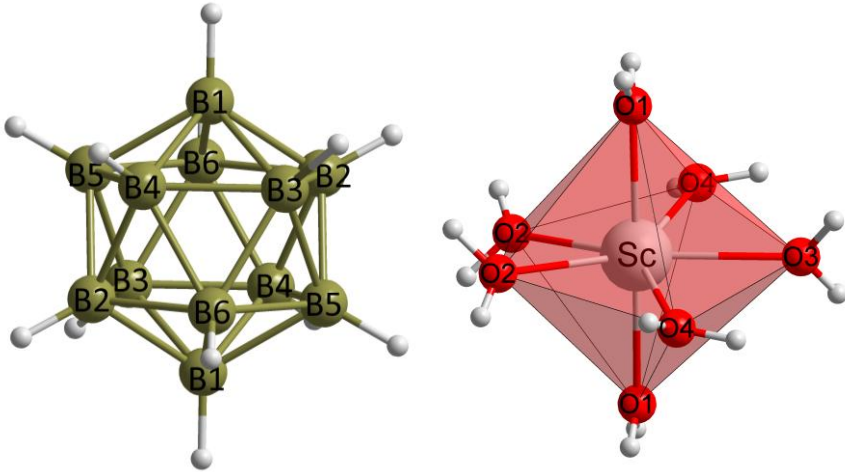


Abbildung 3-26: Quasi-ikosaedrisches [B₁₂H₁₂]²⁻-Dianion und Pentagonal-bipyramidale Sc³⁺-Umgebung aus sieben Wassermolekülen in Sc(H₂O)₇[HCO₃][B₁₂H₁₂] · 6 H₂O.

Die Hydrogencarbonat-Anionen lagern sich in die verbleibenden Lücken der Kristallstruktur, aber ebenfalls zwischen den Dodekaborat-Clustern auf den Positionen ($1/2, 0,9486(5), 1/4$) und ($1/2, 0,9486(5), 3/4$) für das Zentrale Kohlenstoffatom ein, leisten aber keinen koordinativen Beitrag für das Scandium(III)-Kation. Die restlichen Lücken werden durch die sechs zeolithischen Kristallwassermoleküle (O5z – O7z) gefüllt. Somit kann die Kristallstruktur bei der alleinigen Betrachtung der Clusterschwerpunkte der Dodekaborat-Anionen und der Sc³⁺-Kationen auf das Motiv der CsCl-Struktur reduziert werden.

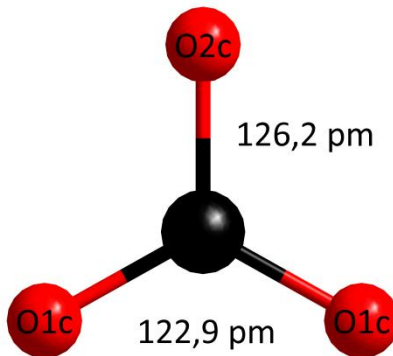


Abbildung 3-27: [HCO₃]⁻-Anion in Sc(H₂O)₇[HCO₃][B₁₂H₁₂] · 6 H₂O.

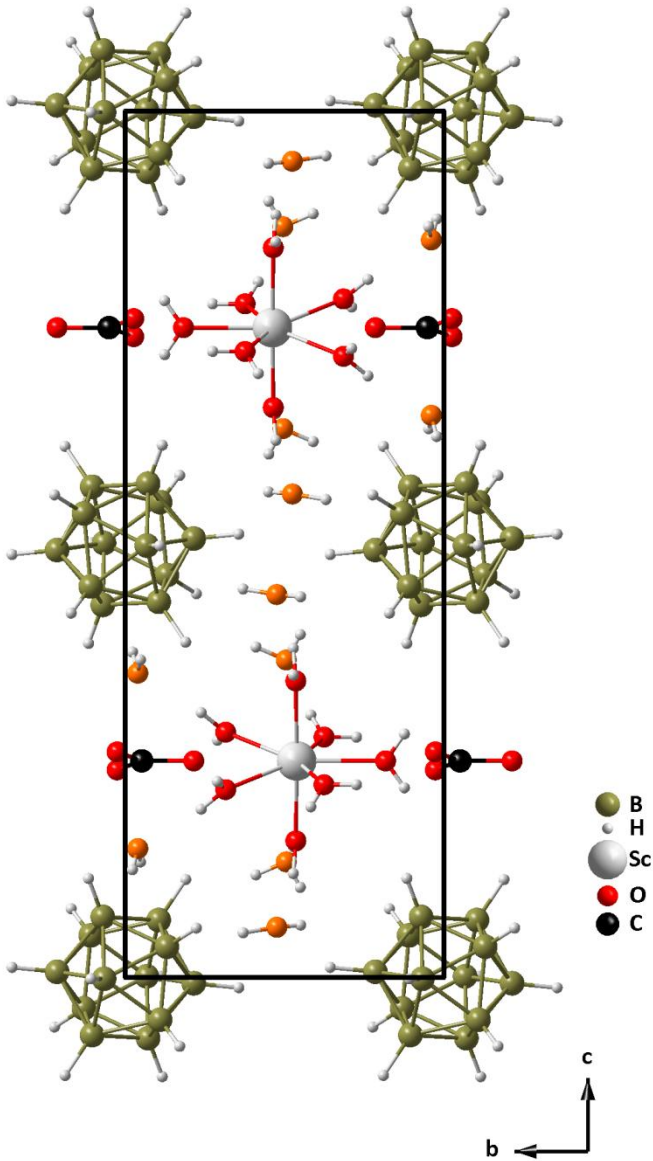


Abbildung 3-28: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[100]$.

Außer den zwischen den geladenen Teilchen wirkenden gewöhnlichen *Coulomb*'schen Kräften stabilisiert sich die neue Verbindung zusätzlich noch durch typische und atypische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anionen, Kationen und ungeladenen Wassermolekülen. Um das auf den ersten Blick verwirrend wirkende Verknüpfungsmuster zu verstehen, wird zunächst von den zuvor erwähnten Motiven ausgegangen. Die pentagonal-bipyramidalen $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ -Polyeder werden untereinander in Richtung der *b*-Achse durch zwei zeolithische Kristallwassermoleküle (*O7z*) zu Ketten verknüpft (Abbildung 3-29). Dabei fallen die Bindungslängen der Wasserstoffbrücken im Vergleich zu den in Eis auftretenden ($d(\text{O}\cdots\text{H}) \approx 180 \text{ pm}$) [19] etwas länger aus ($d(\text{O}\cdots\text{H}) = 194 - 198 \text{ pm}$).

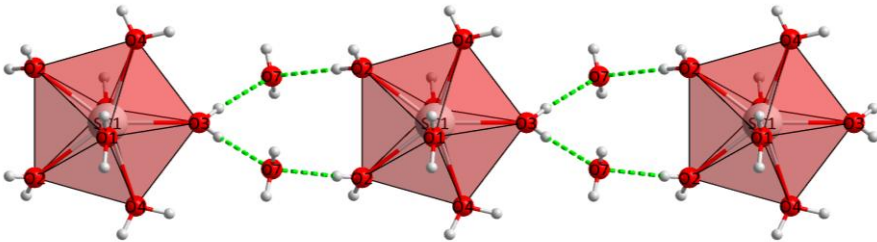


Abbildung 3-29: Verknüpfung der pentagonal-bipyramidalen $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ -Polyeder durch zeolithische Kristallwassermoleküle zu Endlosketten entlang $[010]$.

Dazu kommen weitere Wasserstoffbrücken zwischen den $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ -Polyedern und einem diese Polyeder umgebenden Gürtel aus sechs Wassermolekülen, der orthogonal zur zuvor beschriebenen Polyederverknüpfung entlang $[010]$, also parallel zur *ac*-Ebene, steht. Zusätzliche Wasserstoffbrücken können zudem zwischen den $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ -Polyedern und den vier Hydrogencarbonat-Anionen, die ebenfalls orthogonal zu den bisher beschriebenen Ebenen liegen (Abbildung 3-30), beobachtet werden. Mit Abständen von $d(\text{O}\cdots\text{H}) = 179 - 204 \text{ pm}$ zwischen den Protonen der direkt an Sc^{3+} koordinierten Wassermoleküle und den Sauerstoffatomen des umliegenden hexagonalen Rings sowie $d(\text{O}\cdots\text{H}) = 198 - 206 \text{ pm}$ für die Wasserstoffbrücken zwischen den Protonen der $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ -Polyeder und den $[\text{HCO}_3^-]$ -Anionen, liegen diese energetisch sicher ebenfalls etwas unterhalb dener im reinen Wasser.

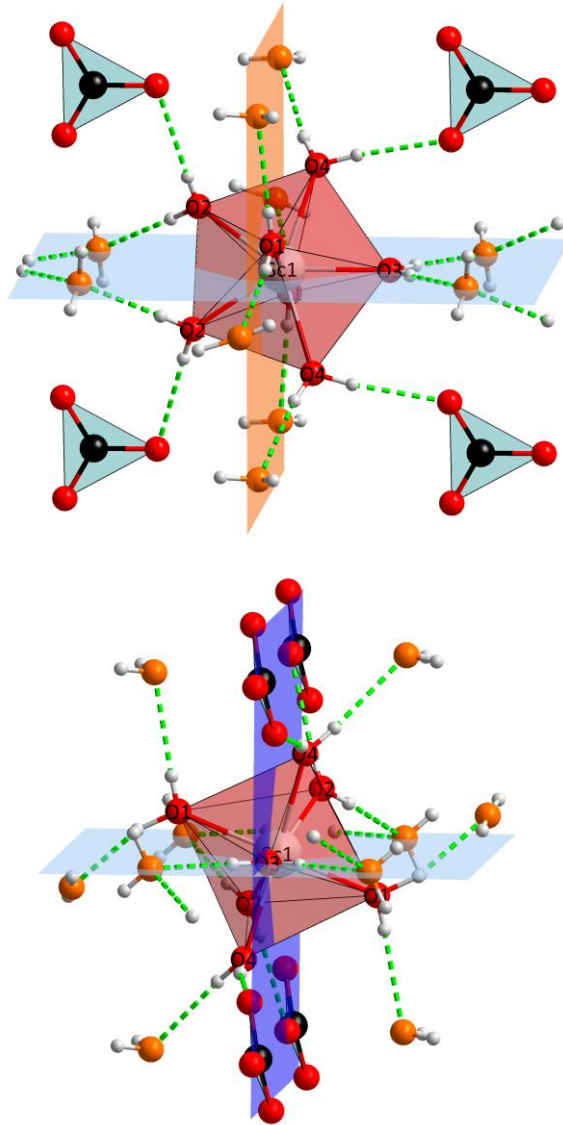


Abbildung 3-30: Erweiterte Koordinationssphäre aus Wasser um die $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ -Polyeder. Die Ebene der Polyeder-verknüpfenden Wassermoleküle, die Gürtel-Ebene und die Ebene der koordinierten $[\text{HCO}_3^-]$ -Anionen stehen jeweils orthogonal zueinander.

Die Verknüpfung zu den $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Icosaederanionen erfolgt über vier Wassermoleküle des Gürtels. Hierbei kommen durch die positiv polarisierten, protonischen Wasserstoffatome der Wassermoleküle und den negativ polarisierten, hydridischen Wasserstoffatomen des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusters *nicht*-klassische $\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrücken [77] zustande, die eine Bindungslänge von $d(\text{H}\cdots\text{H}) = 206 - 209$ pm aufweisen (Abbildung 3-31).

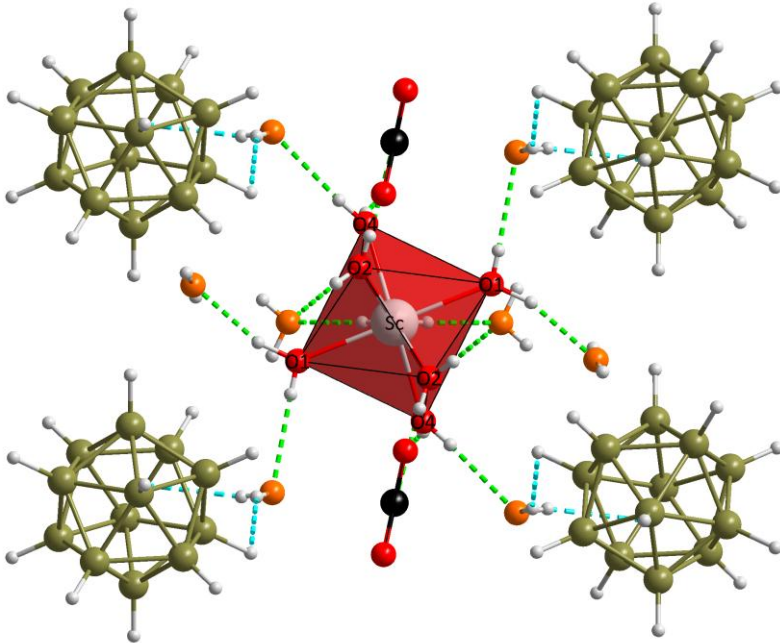


Abbildung 3-31: Koordination der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusteranionen an Wassermoleküle über *nicht*-klassische $\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindungen.

Alle Abstände sowohl im $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster als auch im $[\text{HCO}_3^-]$ -Anionen und in der koordinativen Umgebung des Sc^{3+} -Kations liegen in den jeweils typischen Bereichen und können bezüglich detaillierter Werte der Tabelle 3.32 entnommen werden.

Die Lokalisierung des Hydrogencarbonat-Protons stellt allerdings ein Problem bei der Strukturlösung dar, denn durch Röntgendiffraktometrie-Experimente kann das zum Ladungsausgleich nötige Proton nicht lokalisiert werden. Allerdings kann aus den leicht unterschiedlichen Bindungslängen im $[\text{HCO}_3^-]$ -Anion von $d(\text{C}-\text{O}1\text{c}) = 122,9$ pm und $d(\text{C}-\text{O}2\text{c}) = 126,2$ pm die Position des Protons am Sauerstoffatom $\text{O}2\text{c}$ vermutet werden (Abbildung 3-27).

Tabelle 3.29: Kristallographische Daten für $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und deren Bestimmung.

Formel	$\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$				
Kristallsystem	monoklin				
Raumgruppe	$P2/c$ (Nr. 13)				
Zahl der Formeleinheiten (Z)	2				
Gitterparameter, a / pm	731,94(3)				
b / pm	771,81(3)				
c / pm	2100,98(9)				
β / grd	90,612(3)				
berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,312				
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	357,35				
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius); Mo-K α ; $\lambda = 71,07$ pm				
Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / $\pm l$)	9 / 9 / 26				
Messgrenze (Θ_{max} / grd)	27,09				
$F(000)$	482				
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren				
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [62]				
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	0,37				
Zahl der gemessenen Reflexe	12550				
symmetrieunabhängige Reflexe	2609				
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1848				
R_{int} / R_σ	0,109 / 0,071				
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [54]				
Streufaktoren	nach <i>International Tables</i> , Vol. C [79]				
R_1 / R_2 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,057 / 0,097				
wR_2	0,134				
Goodness of Fit (GooF)	1,053				
Extinktionskoeffizient (g)	0,001(2)				
Restelektronendichte, $max.$	0,93				
(ρ / $e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$) $min.$	-0,34				

Tabelle 3.30: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} und U_{iso} in pm^2) für $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	Ueq
Sc1	2e	0	0,46197(10)	$1/4$	185(2)
O1w	4g	0,8960(4)	0,4645(4)	0,34225(11)	359(6)
H11	4g	0,804(7)	0,472(6)	0,349(2)	594(159)

Fortsetzung von Tabelle 3.30:

H12	4g	0,949(7)	0,473(6)	0,380(3)	809(163)
O2w	4g	0,1549(4)	0,6850(3)	0,28315(14)	344(6)
H21	4g	0,110(6)	0,762(6)	0,3058(19)	513(124)
H22	4g	0,240(6)	0,711(6)	0,274(2)	475(141)
O3w	2e	0	0,1826(4)	$1/4$	326(8)
H31	4g	0,001(6)	0,123(5)	0,2811(17)	466(117)
O4w	4g	0,2749(3)	0,3761(3)	0,27746(13)	347(6)
H41	4g	0,341(6)	0,417(6)	0,303(2)	567(137)
H42	4g	0,304(7)	0,274(7)	0,277(2)	777(166)
O5z	4g	0,9963(5)	0,9610(4)	0,14883(14)	426(6)
H51	4g	0,089(7)	0,953(6)	0,134(2)	551(149)
H52	4g	0,934(8)	0,977(8)	0,125(3)	889(233)
O6z	4g	0,8903(6)	0,5245(7)	0,05800(15)	737(11)
H61	4g	0,857(12)	0,630(11)	0,051(4)	1674(373)
H62	4g	0,923(9)	0,450(8)	0,060(3)	836(267)
O7z	4g	0,4684(4)	0,4949(4)	0,13349(13)	366(6)
H71	4g	0,480(7)	0,590(7)	0,119(2)	729(165)
H72	4g	0,479(10)	0,450(10)	0,104(4)	1395(322)
C	2f	$1/2$	0,9486(5)	$1/4$	165(7)
O1c	4g	0,3567(3)	0,0262(3)	0,26040(14)	465(7)
O2c	2f	$1/2$	0,7851(4)	$1/4$	403(9)
B1	4g	0,4653(6)	0,2147(5)	0,00662(18)	339(9)
H1	4g	0,443(5)	0,356(5)	0,0117(16)	406(96)
B2	4g	0,6446(6)	0,1090(5)	0,04863(19)	364(9)
H2	4g	0,732(5)	0,171(4)	0,0795(16)	378(92)
B3	4g	0,4139(6)	0,0711(5)	0,07001(19)	376(9)
H3	4g	0,359(5)	0,116(5)	0,1144(17)	433(98)
B4	4g	0,2799(5)	0,0671(5)	0,99853(20)	382(9)
H4	4g	0,139(5)	0,108(5)	0,9983(17)	456(99)
B5	4g	0,5702(5)	0,8955(5)	0,06638(19)	346(8)
H5	4g	0,635(5)	0,811(5)	0,1129(17)	533(110)
B6	4g	0,3453(6)	0,8696(5)	0,03557(19)	357(9)
H6	4g	0,244(5)	0,777(5)	0,0571(17)	514 (108)

a) Für Na, B und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp [-8\pi^2 (U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

Tabelle 3.31: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter^{b)} (U_{ij} / pm²) für $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sc1	163(4)	145(4)	246(4)	0	8(3)	0
O1w	258(13)	552(16)	268(13)	-40(11)	48(11)	-64(12)
O2w	247(13)	200(12)	587(16)	-106(11)	49(12)	-63(10)
O3w	320(18)	166(16)	491(22)	0	-93(16)	0
O4w	244(12)	217(12)	576(16)	-56(11)	-164(11)	50(10)
O5z	392(16)	470(16)	415(15)	33(13)	30(14)	-37(14)
O6z	686(24)	793(31)	727(24)	171(23)	-253(18)	123(23)
O7z	391(14)	341(15)	366(14)	57(11)	7(11)	6(11)
O1c	307(13)	259(12)	830(19)	-21(12)	101(12)	70(10)
O2c	298(17)	148(15)	765(24)	0	166(17)	0
B1	416(22)	244(20)	359(20)	40(15)	-17(17)	-38(16)
B2	420(22)	300(19)	368(21)	38(16)	-142(18)	-89(17)
B3	498(24)	311(21)	321(20)	3(16)	71(18)	-3(17)
aB4	306(20)	346(22)	494(23)	66(18)	-34(18)	6(16)
B5	346(8)	321(15)	360(20)	20(17)	-20(16)	-40(16)
B6	362(21)	327(21)	383(21)	80(17)	22(17)	-73(17)

^{b)} definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.32: Ausgewählte interatomare Abstände (d /pm) und Winkel (\angle /grad) in $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{HCO}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Abstände in den $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ -Kationen:			
- O1 (2x)	209,0	Sc	- O3 (1x) 215,6
- O2 (2x)	217,2		- O4 (2x) 219,0
Winkel in den $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ -Kationen:			
O1-Sc-O1	178,9	O2-Sc-O4	71,4
O1-Sc-O2	83,6	O2-Sc-O4	143,1
O1-Sc-O3	90,5	O3-Sc-O2	142,4
O1-Sc-O4	95,8	O3-Sc-O4	72,4
O2-Sc-O2	75,2	O4-Sc-O4	144,8

Fortsetzung von Tabelle 3.32:

Abstände und Winkel in den $[\text{HCO}]^-$ -Anionen:								
C	– O1c (2x)	122,9		O1c–C–O1c	121,7			
	– O2c (1x)	126,2		O1c–C–O2c	119,2			
Abstände im $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion:								
B1	– B2	177,4	B2	– B1	177,4			
	– B3	178,3		– B3	177,7			
	– B4	177,9		– B4	177,3			
	– B5	178,6		– B5	177,6			
	– B6	177,5		– B6	177,9			
	– H1	108,3		– H2	102,2			
B3	– B1	178,3	B4	– B1	177,9			
	– B2	177,7		– B2	177,3			
	– B4	177,0		– B3	177,0			
	– B5	177,6		– B5	177,6			
	– B6	177,4		– B6	177,7			
	– H3	126,8		– H4	111,0			
B5	– B1	178,6	B6	– B1	177,5			
	– B2	177,6		– B2	177,9			
	– B3	177,6		– B3	177,4			
	– B4	177,6		– B4	177,7			
	– B6	178,5		– B5	178,5			
	– H5	107,6		– H6	112,7			
Abstände in den $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen:								
B1	– B2	177,4	B2	– B1	177,4	B3	– B1	178,3
	– B3	178,3		– B3	177,7		– B2	177,7
	– B4	177,9		– B4	177,3		– B4	177,0
	– B5	178,6		– B5	177,6		– B5	177,6
	– B6	177,5		– B6	177,9		– B6	177,4
	– H1	108,3		– H2	102,2		– H3	126,8

Fortsetzung von Tabelle 3.32:

B4	- B1	177,9	B5	- B1	178,6	B6	- B1	177,5
	- B2	177,3		- B2	177,6		- B2	177,9
	- B3	177,0		- B3	177,6		- B3	177,4
	- B5	177,6		- B4	177,6		- B4	177,7
	- B6	177,7		- B6	178,5		- B5	178,5
	- H4	111,0		- H5	107,6		- H6	112,7

Winkel in den $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen:

B2-B1-B6	60,2	B4-B2-B1	107,9	B4-B3-B6	60,2
B2-B1-B4	107,6	B4-B2-B5	60,1	B4-B3-B5	108,4
B2-B1-B3	59,9	B4-B2-B3	107,7	B4-B3-B2	107,8
B2-B1-B5	108,2	B4-B2-B6	60,0	B4-B3-B1	60,1
B6-B1-B4	107,8	B1-B2-B5	108,6	B6-B3-B5	60,4
B6-B1-B3	108,0	B1-B2-B3	60,3	B6-B3-B2	108,3
B6-B1-B5	60,2	B1-B2-B6	59,9	B6-B3-B1	108,4
B4-B1-B3	59,6	B5-B2-B3	60,0	B5-B3-B2	60,0
B4-B1-B5	59,8	B5-B2-B6	108,5	B5-B3-B1	108,1
B3-B1-B5	107,7	B3-B2-B6	108,1	B2-B3-B1	59,8
B3-B4-B2	108,1	B3-B5-B4	107,6	B3-B6-B1	108,0
B3-B4-B5	108,7	B3-B5-B2	60,0	B3-B6-B4	59,8
B3-B4-B6	60,0	B3-B5-B6	59,7	B3-B6-B2	107,7
B3-B4-B1	60,3	B3-B5-B1	107,4	B3-B6-B5	59,9
B2-B4-B5	60,1	B4-B5-B2	59,9	B1-B6-B4	107,7
B2-B4-B6	60,2	B4-B5-B6	107,5	B1-B6-B2	59,9
B2-B4-B1	108,2	B4-B5-B1	59,9	B1-B6-B5	60,2
B5-B4-B6	108,6	B2-B5-B6	107,8	B4-B6-B2	59,8
B5-B4-B1	60,3	B2-B5-B1	107,8	B4-B6-B5	107,7
B6-B4-B1	108,4	B6-B5-B1	59,6	B2-B6-B5	107,9

3.5 Hydroxyderivatisierte *closo*-Dodekaborate

Vorwort

Bei genauerer Betrachtung der Molekülorbital-Situation des Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Dianions $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ kann eine dreidimensionale Aromatizität [4] angenommen werden. Dieser Umstand ließ sich schon mehrfach durch Reaktionen analog zu den aus der Organischen Chemie bekannten aromatischen Substitutionen bestätigen. So ist es möglich, die zwölf hydridischen Wasserstoffatome gezielt z. B. durch Halogenid [29], Pseudohalogenid oder – wie nachfolgend beschrieben – durch Hydroxid [33] zu ersetzen. Dabei besteht – wie in analogen organischen Pendants – die Möglichkeit der Substitution einer, mehrerer oder aller Positionen. Während bei den Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten deren sehr gute Löslichkeit in Wasser die Synthesen beliebig erschweren können und die Basisverbindung $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ als relativ schwerlöslich beschrieben wird, verhalten sich die analogen Dodekahydroxo-*closo*-Dodekaborate extrem gegensätzlich dazu. So ist die perhydroxylierte Verbindung $Cs_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O$ weitaus besser wasserlöslich als ihr zuvor genanntes *nicht*-hydroxyliertes Pendant. Allerdings sind außer dem noch mäßig gut wasser-löslichen $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O$ alle anderen bisher bekannten Verbindungen dieser Art selbst in kochendem Wasser extrem schlecht löslich. Selbst das monohydroxylierte Derivat der "freien Säure" $(H_3O)_2[B_{12}H_{11}(OH)] \cdot H_2O$ ist schwerlöslich und so konnte vor kürzlich durch Röntgendiffraktometrie am Einkristall dessen Kristallstruktur gelöst und verfeinert werden [36]. Dementsprechend sind die Synthesen der perhydroxylierten Derivate zwar überaus einfach, die Strukturaufklärungen dagegen dank der röntgenamorph anfallenden Pulver gleichermaßen schwierig.

3.5.1 $Cs_2[B_{12}H_{10,5}(OH)_{1,5}] \cdot 2 H_2O$

Vorwort und Darstellung

Wie soeben erwähnt, besteht auch die Möglichkeit einer partiellen Hydroxylierung des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Dianions. Im vorliegenden Fall wurden 3 ml einer 30%-igen, wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung zu 1 g $Cs_2B_{12}[H_{12}]$ gegeben und für 8 Stunden unter Reflux gerührt. Beim Abkühlen und dem anschließenden isothermen Eindampfen der Reaktionslösung fielen farblose, flächenreiche Kristalle an.

Strukturbeschreibung

Die partiell hydroxylierte Cäsium-Verbindung $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbcm* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle der Abmessung $a = 968,69(3)$, $b = 1385,92(3)$ und $c = 1055,32(4)$ pm (Abbildung 3-32). Genauere Informationen zur Strukturbestimmung und den kristallographischen Eigenschaften dieser Verbindung können der Tabelle 3.33 entnommen werden. Die Lageparameter der Atome und deren thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.34 und 3.34 dokumentiert.

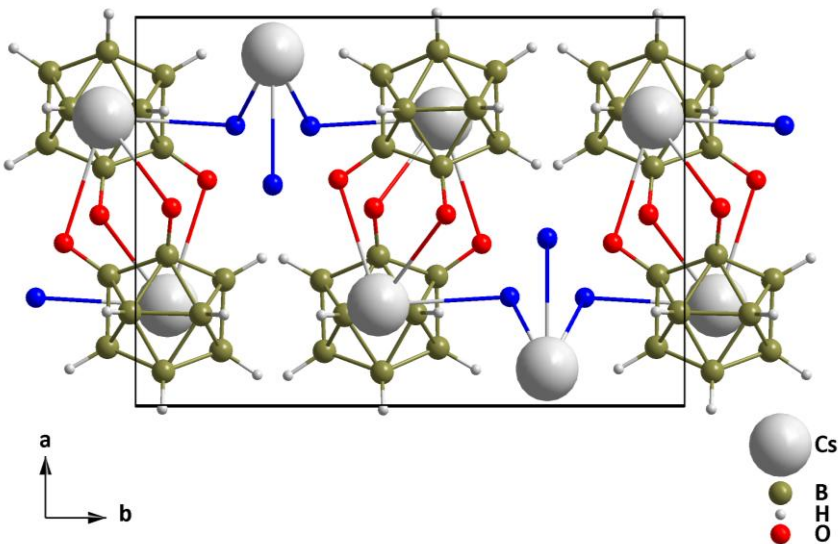


Abbildung 3-32: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[001]$.

Die in der Kristallstruktur enthaltenen Cs^+ -Kationen (Abbildung 3-33) kommen auf den beiden *Wyckoff*-Lagen 4d und 4c zu liegen. Dabei wird Cs1 von neun hydridischen Wasserstoff- und vier Sauerstoffatomen, Cs2 dagegen von zehn hydridischen Wasserstoff- und drei Sauerstoffatomen koordiniert, was aber jeweils eine Koordinationszahl von $\text{CN} = 13$ ergibt. Die Bindungslängen liegen mit $d(\text{Cs}-\text{O}) = 323 - 332$ pm und $d(\text{Cs}-\text{H}) = 309 - 353$ pm in typischen Bereichen, verglichen mit z. B. $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ($d(\text{Cs}-\text{H}) = 313$ pm) [70] oder $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($d(\text{Cs}-\text{H}) = 306 - 384$ pm) oder während es keine weiteren Sekundärkontakte gibt.

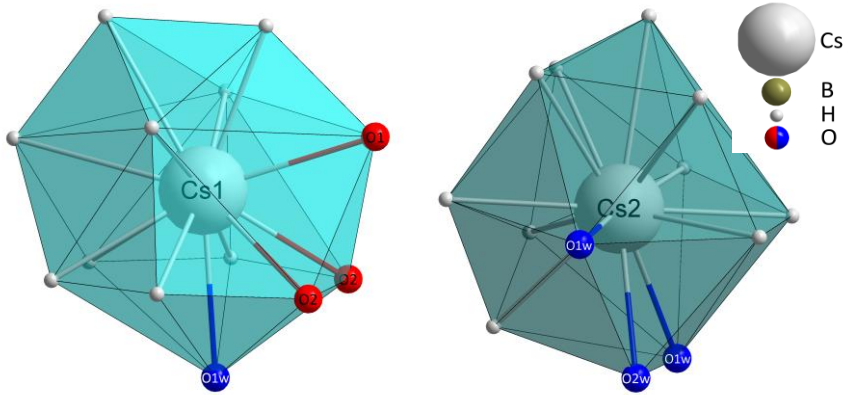


Abbildung 3-33: Koordinative Umgebung der beiden kristallographisch unterschiedlichen Cs⁺-Kationen in Cs₂[B₁₂H_{10,5}(OH)_{1,5}] · 2 H₂O.

Die Boratome B1 – B8 und Wasserstoffatome H1 – H8 besetzen ihrerseits die *Wyckoff*-Positionen 4*d* und 8*e* und bilden somit das Grundgerüst des dianionischen [B₁₂H_{10,5}(OH)_{1,5}]²⁻-Icosaederclusters, dessen Schwerpunkt ebenfalls auf der Position 4*d* ($x/a, y/b, z/c = 3/4$; Lagesymmetrie: ..*m*) liegt. An dem eben genannten B₁₂-Cluster werden allerdings zwei Positionen (8*e* und 4*d*) durch Hydroxylgruppen jeweils statistisch zu 50 % besetzt (Abbildung 3-34).

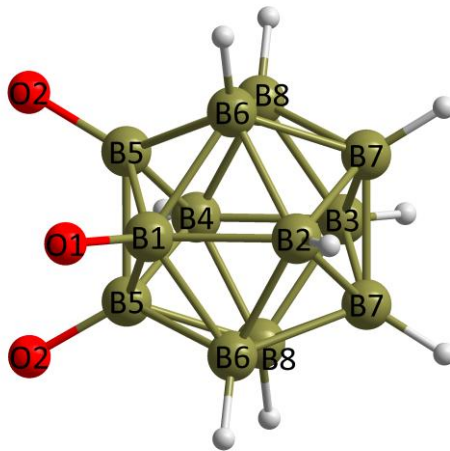


Abbildung 3-34: Die [B₁₂H_{10,5}(OH)_{1,5}]²⁻-Clusterdianionen in der Kristallstruktur von Cs₂[B₁₂H_{10,5}(OH)_{1,5}] · 2 H₂O. Die Positionen von O1 und O2 sind jeweils nur halb besetzt, so dass für die verbleibende Hälfte H-Atome angenommen werden müssen.

Zusätzlich zu den elektrostatischen koordinativen Wirkungen zwischen den Sauerstoffatomen und den Cäsium(I)-Kationen kommen in der Kristallstruktur auch noch unkonventionelle Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen des Wassermoleküls O2w und zweier hydridischer H-Atome des Dodekaborat-Clusters zustande. Aufgrund dessen, dass Protonen wegen ihrer fehlenden Elektronenhülle unsichtbar für Röntgenstrahlen sind, können auch in der vorliegenden Struktur die Protonen der Wassermoleküle und der Hydroxid-Gruppen an den Bor-Clustern kristallographisch *nicht* bestimmt werden. Somit sind Aussagen über Bindungslängen nicht einfach zu treffen. Im Fall der zuvor beschriebenen, *nicht*-klassischen $H^{\delta+} \cdots \delta^- H$ -Wasserstoffbrückenbindungen kann jedoch bei der Betrachtung der Bindungssituation in Abbildung 3-35 einfach auf die Bindungslängen dieser untypischen Wasserstoffbrücken rückgeschlossen werden. Der Abstand der hydridischen H-Atome des B_{12} -Clusters zum Sauerstoffatom O2w beträgt $d(O \cdots H) = 323$ pm, während die drei Atome einen im Vergleich zu freien Wassermolekülen in der Gasphase leicht aufgeweiteten Winkel von $\angle = 110,5^\circ$ aufspannen. Dementsprechend kann angenommen werden, dass sich die in der Darstellung fehlenden Protonen auf den Kern-Verbindungslinien bei einem typischen Abstand von $d(O-H) = 96$ pm befinden. Somit ist hier von einer atypischen Wasserstoffbrückenbindung mit einer Bindungslänge von $d(H^{\delta+} \cdots \delta^- H) = 227$ pm zwischen den auszugehen. Abzüglich des Ionenradius eines hochkoordinierten Hydridanions von $r(H^-) = 154$ pm [95], entspricht der resultierende Wert einer Wechselwirkung über eine Strecke von mindestens $d(H^{\delta+} \cdots \delta^- H) = 73$ pm Länge. Der Ionenradius des Protons kann in diesem Fall vernachlässigt werden, da er mit $r(H^+) = 0,8 \cdot 10^{-3}$ pm [96] sicher keinerlei sterischen Einfluss auf den Abstand ausübt.

Das Phänomen der statistisch halb besetzten Sauerstoff-Positionen in dem hier vorgestellten Cäsium(I)-Sesquihydroxo-*closo*-Dodekaborat-Dihydrat tauchte bislang nicht in der Literatur auf. Bekannt sind bisweilen Einfach-, Zweifach-, Dreifach- und Vierfachhydroxylierungen unter den partiell hydroxylierten Derivate [97]. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Verbindung $Cs_2[B_{12}H_{10,5}(OH)_{1,5}] \cdot 2 H_2O$ um eine Kokristallisation von nicht- und partiellhydroxylierten B_{12} -Clusterikosaedern handeln muss. Röntgendiffraktionsexperimente an diversen Einkristallen konnten jedoch keine weiteren Informationen liefern. Eine vielversprechende Alternative zur weiteren Strukturaufklärung stellte in diesem Fall die $^{11}B\{^1H\}$ NMR-Spektroskopie dar. Ausgehend von der Überlegung der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Boratome auf Grund der zunächst angenommenen statistischen Unterbesetzung der Sauerstoff-Positionen in den Cluster-Dianionen, sollte das NMR-Experiment ein kompliziertes Kopplungsmustern ergeben. Das erhaltene NMR-Spektrum (Abbildung 3-36) zeigt wie erwartet Signale, welche vermutlich von einer Mischung verschiedener partiell hydroxylierter Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Dianionen stammen.

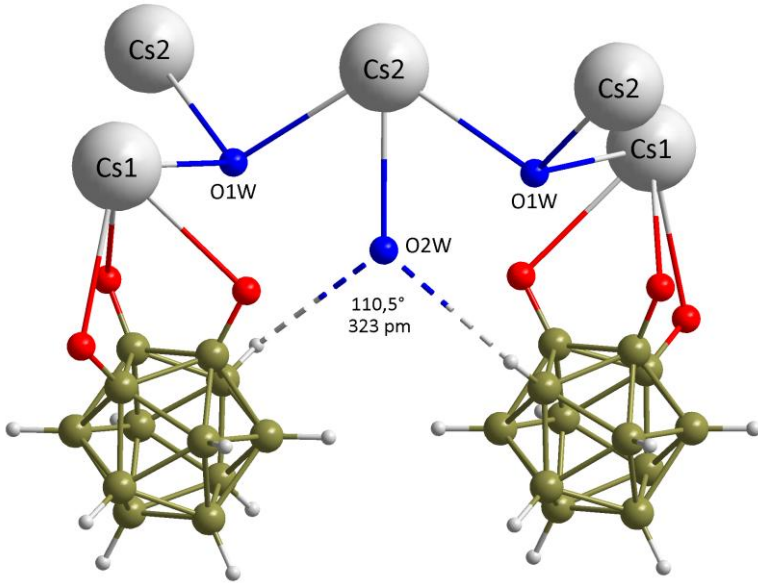


Abbildung 3-35: Nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindung ($\text{H}^{\delta+} \cdots \delta-\text{H}$) in der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Verbrückung der Cs^+ -Kationen über Hydratwassermoleküle.

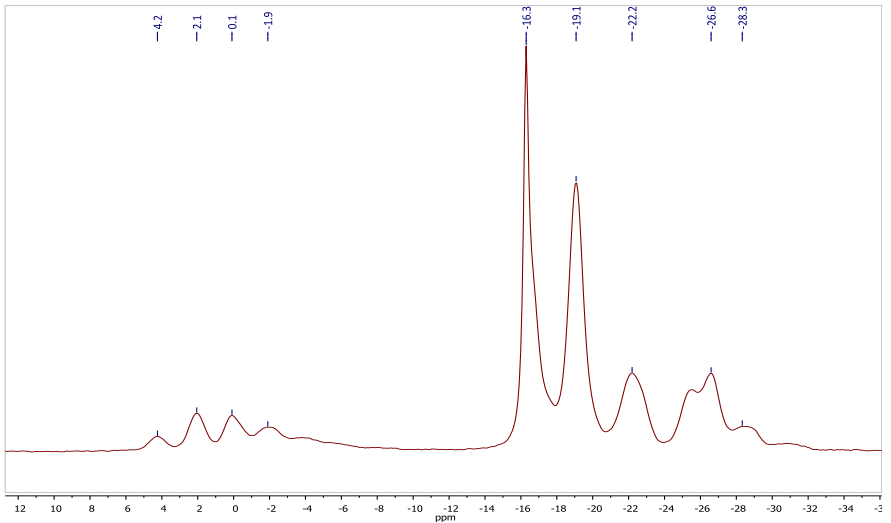


Abbildung 3-36: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gemessen in D_2O .

Problematisch ist zudem, dass in der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ die Hydroxyl-Gruppen an einer gemeinsamen Dreiecksfläche im Iksaederdianion zu sitzen scheinen – also ein 1,2,3- $[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}]^{2-}$ -Cluster – und nicht wie bei bereits bekannten mehrfach hydroxylierten Spezies 1,7- $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$, 1,7,9- $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_3]^{2-}$, 1,2,8,10- $[\text{B}_{12}\text{H}_8(\text{OH})_4]^{2-}$ durch dirigierende Effekte über den Cluster verteilt. Letztendlich bedarf es weiterer Klärung um die Verhältnisse in der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 3.33: Kristallographische Daten für $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und deren Bestimmung

Formel	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4
Gitterparameter, a / pm	968,69(3)
b / pm	1385,92(3)
c / pm	1055,32(4)
berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,155
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	588,14
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius); Mo-K α ; $\lambda = 71,07$ pm
Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / l)	12 / 18 / $-14 \leq l \leq 13$
Messgrenze (Θ_{max} in grad)	28,2
$F(000)$	840
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [62]
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	5,12
Zahl der gemessenen Reflexe	3306
Symmetrieunabhängige Reflexe	1828
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1516
R_{int} / R_σ	0,015 / 0,021
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [54]
Streufaktoren	nach <i>International Tables</i> , Vol. C [79]
R_1 / R_I mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,055 / 0,045
wR_2	0,128
Goodness of Fit (GooF)	1,052
Extinktionskoeffizient (g)	0,0007(6)
Restelektronendichte, $max.$	2,74
(ρ / $e^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$) $min.$	-1,53

Tabelle 3.34: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} und U_{iso} in pm²) für Cs₂[B₁₂H_{10,5}(OH)_{1,5}] · 2 H₂O

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U _{eq}
Cs1	4d	0,25923(5)	0,44198(4)	1/4	444(2)
Cs2	4c	0,90435(6)	1/4	0	423(2)
B1	4d	0,6654(9)	0,4518(5)	1/4	273(15)
B2	4d	0,8501(8)	0,4488(6)	1/4	285(16)
H2	4d	0,90685(0)	0,38007(0)	1/4	500
B3	4d	0,8592(9)	0,6559(6)	1/4	294(16)
H3	4d	0,92177(0)	0,72213(0)	1/4	500
B4	4d	0,6761(8)	0,6606(6)	1/4	280(15)
H4	4d	0,61988(0)	0,72957(0)	1/4	500
B5	8e	0,6141(6)	0,5576(4)	0,3345(6)	274(11)
B6	8e	0,7604(6)	0,4898(4)	0,3864(5)	273(11)
H6	8e	0,75878(0)	0,44789(0)	0,47491(0)	500
B7	8e	0,9123(5)	0,5508(4)	0,3344(6)	278(11)
H7	8e	0,00895(0)	0,54857(0)	0,38905(0)	500
B8	8e	0,7659(6)	0,6188(4)	0,3867(5)	293(11)
H8	8e	0,76771(0)	0,66053(0)	0,47530(0)	500
O1	4d	0,5818(14)	0,3689(11)	1/4	538(34)
O2	8e	0,4914(9)	0,5653(6)	0,3983(8)	462(20)
O1W	4d	0,7201(9)	0,1806(7)	1/4	766(24)
O2W	4c	0,5616(11)	1/4	0	354(20)

^{a)} Für Cs, B und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp [-8\pi^2 (U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

Tabelle 3.35: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm²) für Cs₂[B₁₂H_{10,5}(OH)_{1,5}] · 2 H₂O

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs1	405(3)	459(3)	471(4)	28(2)	0	0
Cs2	518(4)	348(3)	404(3)	0	0	14(2)
B1	316(35)	200(31)	317(38)	9(28)	0	0
B2	270(33)	230(33)	342(39)	65(29)	0	0
B3	359(37)	253(35)	285(37)	-48(31)	0	0
B4	313(35)	240(32)	296(37)	3(29)	0	0
B5	297(23)	229(22)	297(25)	31(19)	29(21)	-11(22)
B6	309(24)	253(23)	263(24)	23(20)	12(21)	15(20)
B7	247(23)	305(25)	290(25)	-1(20)	-33(20)	1(23)

Fortsetzung von Tabelle 3.35:

B8	347(26)	281(25)	252(24)	18(21)	-16(21)	-35(21)
O1	516(72)	533(76)	604(83)	-157(62)	0	0
O2	391(38)	529(46)	469(46)	11(38)	167(38)	-12(41)
O1W	583(43)	734(53)	1036(69)	32(43)	0	0
O2W	223(19)	149(17)	286(23)	0	0	0

b) definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.36: Reduzierte Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

	Cs1	Cs2	CN
O1	1/1	0/0	1
O2	2/1	0/0	1
O1w	1/1	2/2	3
O2w	0/0	1/1	1
H2	1/1	2/2	3
H3	1/1	2/2	3
H4	1/1	0/0	1
H6	2/1	2/1	2
H7	2/1	2/1	2
H8	2/1	2/1	2
CN	6	6	

Tabelle 3.37: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (φ/grad) in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{10,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Abstände zu den Cs^+ -Kationen:					
Cs1	- H2	352,8	Cs2	- H2	319,5
	- H3	351,5		- H3	315,8
	- H4	315,9		- H6	309,4
	- H7	319,1		- H7	314,2
	- H8	324,7		- H8	342,9
	- H6	327,7		- O1W	332,0
	- O1	328,5		- O2W	324,6
	- O1W	332,7			
	- O2	323,4			

Fortsetzung von Tabelle 3.37:

Abstände in den $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen:								
B1	- B2	177,9	B2	- B1	177,9	B3	- B4	176,3
	- B5 (2x)	178,9		- B6 (2x)	177,6		- B7 (2x)	178,2
	- B6 (2x)	179,0		- B7 (2x)	177,6		- B8 (2x)	177,3
	- O1	140,0		- H2	110,0		- H3	110,0
B4	- B3	176,3	B5	- B1	178,9	B6	- B1	179,0
	- B5 (2x)	179,0		- B4	179,0		- B2	177,6
	- B8 (2x)	177,3		- B5	177,5		- B5	179,2
	- H4	110,0		- B6	179,2		- B7	178,8
B7	- B2	177,6	B8	- B3	177,3			
	- B3	178,2		- B4	177,3			
	- B6	178,8		- B5	178,2			
	- B7	177,4		- B6	179,7			
	- B8	180,0		- B7	180,0			
	- H7	110,0		- H8	110,0			
Winkel im $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion:								
B2-B1-B5	107,4	B6-B2-B6	109,0	B4-B3-B8	60,2			
B2-B1-B5	107,4	B6-B2-B7	60,4	B4-B3-B8	60,2			
B2-B1-B6	59,7	B6-B2-B7	108,6	B4-B3-B7	109,1			
B2-B1-B6	59,7	B6-B2-B1	60,5	B4-B3-B7	109,1			
B5-B1-B5	59,5	B6-B2-B7	108,6	B8-B3-B8	108,6			
B5-B1-B6	60,1	B6-B2-B7	60,4	B8-B3-B7	108,7			
B5-B1-B6	107,6	B6-B2-B1	60,5	B8-B3-B7	60,8			
B5-B1-B6	107,6	B7-B2-B7	59,9	B8-B3-B7	60,8			
B5-B1-B6	60,1	B7-B2-B1	109,0	B8-B3-B7	108,7			
B6-B1-B6	107,7	B7-B2-B1	109,0	B7-B3-B7	59,7			
B3-B4-B8	60,2	B5-B5-B8	108,0	B2-B6-B7	59,8			
B3-B4-B8	60,2	B5-B5-B1	60,3	B2-B6-B1	59,9			
B3-B4-B5	107,8	B5-B5-B4	60,3	B2-B6-B5	107,4			
B3-B4-B5	107,8	B5-B5-B6	108,1	B2-B6-B8	107,7			
B8-B4-B8	108,6	B8-B5-B1	108,4	B7-B6-B1	108,0			
B8-B4-B5	107,8	B8-B5-B4	59,5	B7-B6-B5	107,8			
B8-B4-B5	60,0	B8-B5-B6	60,4	B7-B6-B8	60,3			
B8-B4-B5	60,0	B1-B5-B4	108,4	B1-B6-B5	59,9			

Fortsetzung von Tabelle 3.37:

B8-B4-B5	107,8	B1-B5-B6	60,0	B1-B6-B8	107,7
B5-B4-B5	59,5	B4-B5-B6	107,9	B5-B6-B8	59,5
B7-B7-B2	60,0	B4-B8-B3	59,6		
B7-B7-B3	60,1	B4-B8-B5	60,5		
B7-B7-B6	108,2	B4-B8-B6	108,4		
B7-B7-B8	107,9	B4-B8-B7	107,8		
B2-B7-B3	107,5	B3-B8-B5	107,7		
B2-B7-B6	59,8	B3-B8-B6	107,5		
B2-B7-B8	107,5	B3-B8-B7	59,8		
B3-B7-B6	107,5	B5-B8-B6	60,1		
B3-B7-B8	59,3	B5-B8-B7	107,7		
B6-B7-B8	60,1	B6-B8-B7	59,6		

3.5.2 Cs₂[B₁₂(OH)₁₂] · 4 H₂O₂

Vorwort und Darstellung

Wie schon an der Summenformel Cs₂[B₁₂(OH)₁₂] · 4 H₂O₂ zu erkennen ist, sind in der genannten Verbindung Oxidations- und Reduktionsmittel vereint. Deshalb muss sie mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden! Schon die noch leicht feuchte Verbindung explodiert bei Schlag- oder mäßiger Hitzeeinwirkung mit einer für Borverbindungen typisch grünen Feuerball-Erscheinung und lautem Knall. Im trockenen Zustand ist noch größere Vorsicht geboten! Mengen im zweistelligen Milligrammbereich reichen aus, um Hörschädigungen hervor zu rufen oder Glasgeräte zum Bersten zu bringen!

Das Perhydroladdukt Cs₂[B₁₂(OH)₁₂] · 4 H₂O₂ entstand zunächst als Nebenprodukt bei der Synthese des Radikalsalzes Cs[B₁₂(OH)₁₂] und wurde anschließend gezielt dargestellt. Dazu werden 500 mg Cs₂[B₁₂H₁₂] in 10 ml 30%-iger Wasserstoffperoxid-Lösung bei 120 °C für fünf Tage unter Reflux gekocht. Der während der Reaktion ausfallender Niederschlag wurde mit weiterer Zugabe von H₂O₂-Lösung in 1 ml Portionen wieder aufgelöst. Beim Abkühlen der Reaktionslösung im Kühlschrank oder Eisbad fällt das gewünschte Produkt stöchiometrisch als weißes, feinkristallines Pulver an. Farblose, lattenförmige Einkristalle hoher Güte können anschließend durch Umkristallisieren aus verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung erhalten werden.

Zur Überprüfung des Fortschrittes der Hydroxylierung eignet sich die ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie. Während bei partiell hydroxylierten Spezies vor allem im Reaktionsgemisch schwer zu deutende Signale auftreten, erhält man bei der vollständigen Hydroxylierung und dem damit verbundenen Wiedererhalt der höchst möglichen Punktsymmetrie des Ikosaeders (5 3 2/m) im NMR-Spektrum ein Signal bei δ = -17 ppm.

Wie zuvor erwähnt, wurde die neue Verbindung zunächst als Nebenprodukt der Synthese des dunkelgrünen Radikalsalzes Cs[B₁₂(OH)₁₂] erhalten. Bei weiteren Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass Cs₂[B₁₂(OH)₁₂] bei Anwesenheit von H₂O₂ die Tendenz besitzt, zum Radikalsalz zu reagieren und somit metastabil ist. Schon geringste Mengen an H₂O₂ lassen die Verbindung auch in Wasser schnell reagieren, was an einer Farbveränderung über gelb zu grün und im H₂O₂-reichen Fall zu grün-schwarz zu erkennen ist. Dieser Redoxprozess kann allerdings durch erneutes Aufkochen in Wasser bzw. wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung stets wieder umgekehrt werden.

Strukturbeschreibung

Das Cäsium-Salz $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]$ kristallisiert als Perhydroladdukt mit 4 H_2O_2 -Molekülen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 715,14(5)$, $b = 803,98(6)$, $c = 899,21(7)$ pm, $\alpha = 89,305(3)$, $\beta = 87,861(3)$ und $\gamma = 76,996(3)^\circ$ und einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Genauere Informationen zur Strukturbestimmung und den kristallographischen Eigenschaften dieser Verbindung können der Tabelle 3.38 entnommen werden. Die Lageparameter der Atome und deren thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.39 und 3.39 aufgelistet.

Die sechs kristallographisch unabhängigen Boratome bilden mit den zugehörigen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen *quasi*-ideale $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder, deren Schwerpunkte auf den Elementarzellenecken ($1a: 0, 0, 0$) und somit auf Inversionszentren liegen. Sowohl die Bindungslängen mit $d(\text{B}-\text{B}) = 178 - 181$ pm, $d(\text{B}-\text{O}) = 144 - 145$ pm und $d(\text{O}-\text{H}) = 73 - 84$ pm als auch die Bindungswinkel mit $\sphericalangle(\text{B}-\text{B}-\text{B}) = 59,5 - 60,7^\circ$ liegen im typischen Bereich für das Dodekahydroxy-*closo*-Dodekaborat-Dianion.

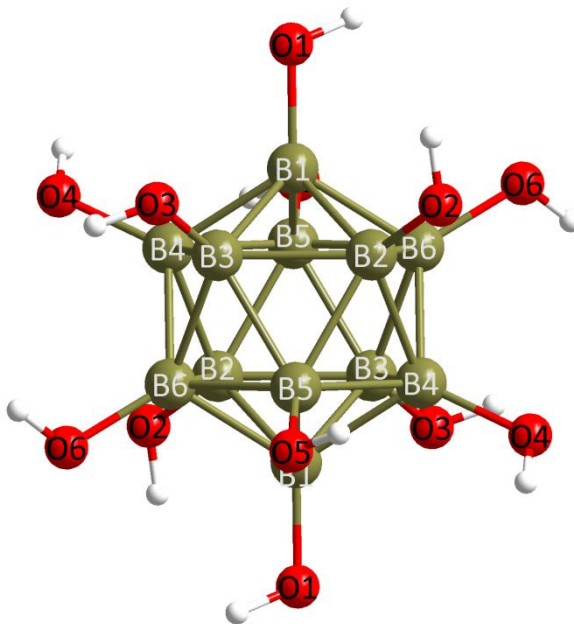


Abbildung 3-37: Inversionssymmetrischer *quasi*-idealer $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Ikosaedercluster in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$.

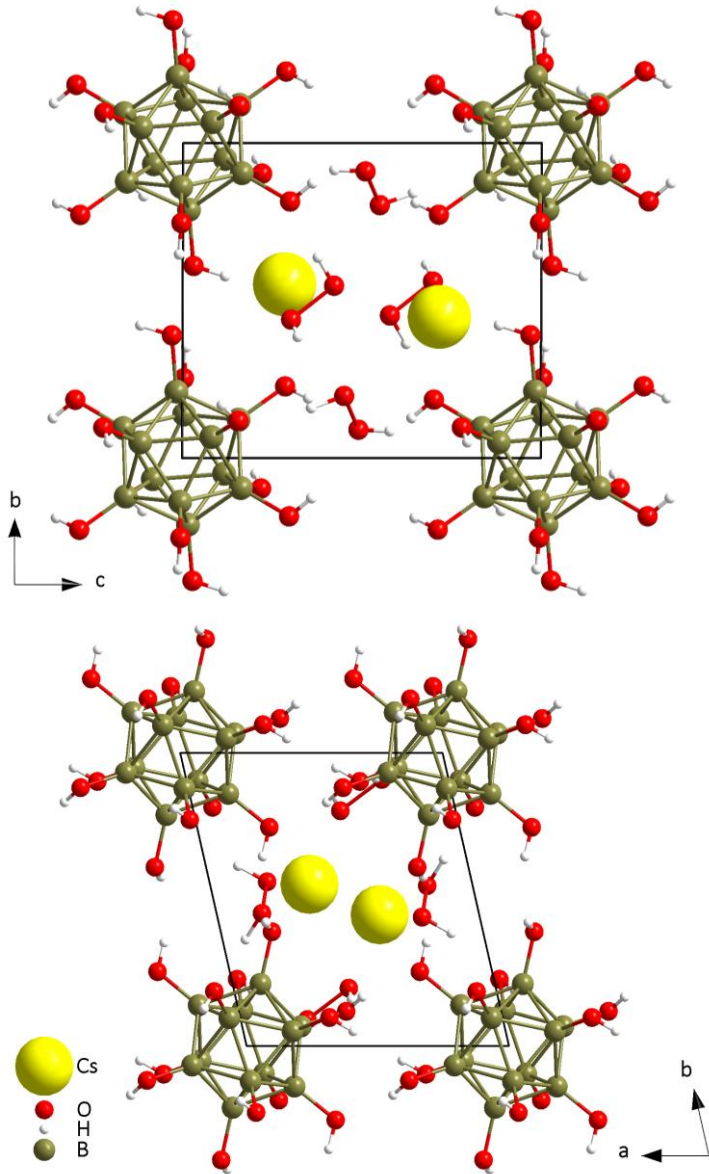


Abbildung 3-38: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[100]$ (oben) und $[001]$ (unten).

Das kristallographisch einzigartige Cs^+ -Kation füllt mit seinem Inversionspartner die Struktur zu einer verzerrten NaCl-Variante auf. Die noch verbleibenden kleinen Lücken werden durch je vier kristallographisch unabhängige Sauerstoff- und Wasserstoffatome gefüllt, die ihrerseits zwei Wasserstoffperoxid-Moleküle (H_2O_2) bilden und über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Ikosaederanionen verbrückend wirken (Abbildung 3-39). Hierfür koordinieren insgesamt acht H_2O_2 -Moleküle an jedes $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Ikosaederanion. Durch weitere Wasserstoffbrückenbindungen zwischen direkt benachbarten Clusterdianionen bilden sich eine stark verzerrte Oktaederlücke, in welche jeweils zwei Cs^+ -Kationen zu liegen kommen.

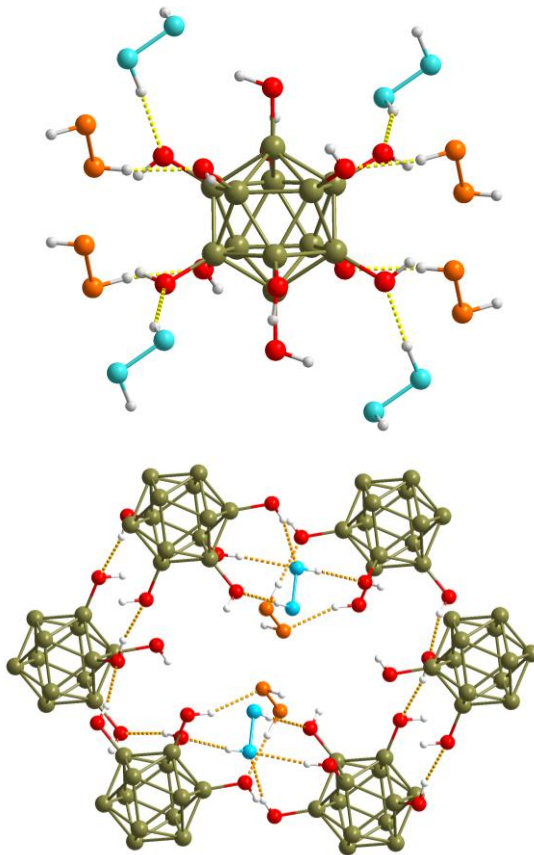


Abbildung 3-39: Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasserstoffperoxid-Molekülen um die $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Ikosaedercluster (*oben*) und die Verknüpfung der $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Ikosaedercluster über Wasserstoffbrücken untereinander zu einem stark verzerrten Oktaeder mit Lücken für insgesamt zwei Cs^+ -Kationen (*unten*), jeweils mit farblicher Abgrenzung der Sauerstoffatome.

Das Cs^+ -Kation wird mit einer Koordinationszahl von $\text{CN} = 9$ durch drei $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Clusterdianionen mit einmal einem und zweimal zwei Sauerstoffatomen auf einer Hemisphäre koordiniert. Auf der anderen Seite verbrücken vier Hydroperoxid-Moleküle zum nächsten Cs^+ -Kation, sodass ein $\{\text{Cs}(\text{H}_2\text{O}_2)_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]_3\}_2^{4-}$ -Doppel als Dimeranion entsteht. Wie in Abbildung 3-40 zu erkennen ist, verbrücken die beiden H_2O_2 -Moleküle auf unterschiedliche Weise zwischen den zwei Cs^+ -Kationen. Eines koordiniert mit je einem Ende zu beiden Cäsium(I)-Kationen (orange), das andere verbrückt beide Kationen dagegen nur über eines der Sauerstoffatome (blau). Die Bindungslängen innerhalb der H_2O_2 -Moleküle sind in der Kristallstruktur mit $d(\text{O}-\text{O}) = 137\text{-}146$ pm nur wenig kürzer als für H_2O_2 -Moleküle in der Gasphase $d(\text{O}-\text{O}) = 147$ pm während die Diederwinkel mit $\varphi = 89,2$ und $152,0^\circ$ auf Grund der sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen in der Kristallstruktur im Gegensatz zu der Gasphase mit $\varphi = 111,5^\circ$ deutlicher Torsion unterliegen [19].

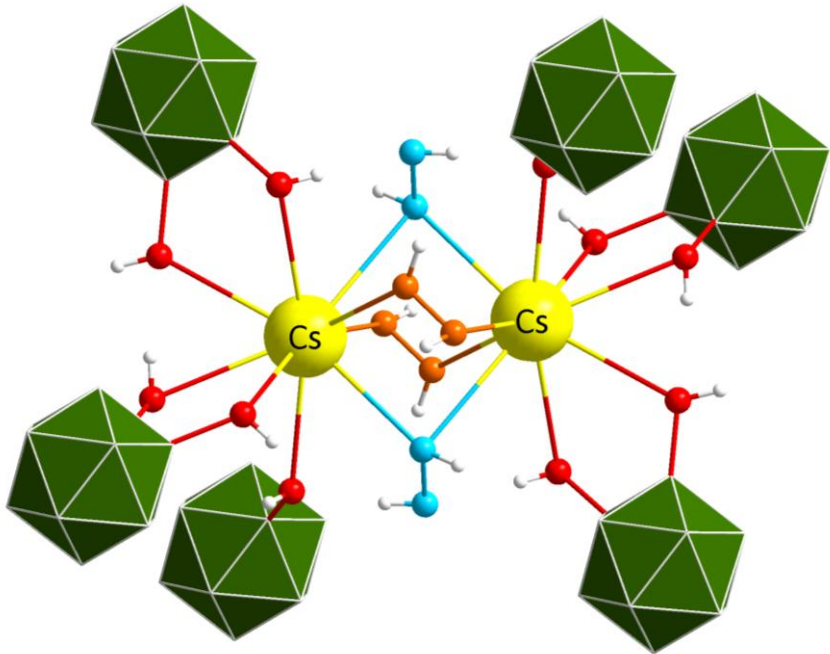


Abbildung 3-40: Einbettung der Cs^+ -Kationen in die verzerrte Oktaederlücke aus $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Clusterdianionen. Daraus resultieren formale $\{\text{Cs}(\text{H}_2\text{O}_2)_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]_3\}_2^{4-}$ -Doppel als Dimeranionen. Die Sauerstoffatome sind farblich nach ihrer Molekül-Zugehörigkeit aufgeteilt.

Tabelle 3.38: Kristallographische Daten für $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ und deren Bestimmung

Formel	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	1
Gitterparameter, a / pm	715,14(5)
b / pm	803,98(6)
c / pm	899,21(7)
α / grd	89,305(3)
β / grd	87,861(3)
γ / grd	76,996(3)
berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,427
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	303,19
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius); Mo- K_α : $\lambda = 71,07$ pm
Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / $\pm l$)	8 / 10 / 11
Messgrenze (Θ_{max} / grd)	28,205
$F(000)$	350
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [62]
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	3,72
Zahl der gemessenen Reflexe	17828
Symmetrieunabhängige Reflexe	2476
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	4550
R_{int} / R_σ	0,090 / 0,037
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [54]
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [79]
R_I / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,034 / 0,032
wR_2	0,069
Goodness of Fit (GooF)	1,056
Extinktionskoeffizient (g)	0,0137(19)
Restelektronendichte, $max.$	1,61
(ρ / $e^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$) $min.$	-1,26

Tabelle 3.39: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für Cs₂[B₁₂(OH)₁₂] · 4 H₂O₂

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Cs1	2i	0,37941(2)	0,44806(2)	0,71582(2)	266(1)
O11	2i	0,2548(3)	0,9105(3)	0,5088(2)	291(5)
H11	2i	0,265(6)	0,921(5)	0,424(5)	427(129)
O12	2i	0,4401(4)	0,8027(3)	0,5486(2)	357(5)
H12	2i	0,443(6)	0,840(5)	0,635(5)	514(141)
O21	2i	0,2201(4)	0,4397(4)	0,3027(3)	449(6)
H21	2i	0,12245	0,38535	0,32121	806
O22	2i	0,1730(6)	0,5473(4)	0,4226(4)	645(9)
H22	2i	0,08747	0,63712	0,37649	910
B1	2i	0,1068(3)	0,7887(3)	0,0168(3)	95(4)
O1	2i	0,1954(3)	0,6102(2)	0,02994(20)	173(4)
H1	2i	0,171(5)	0,577(5)	0,125(4)	258(84)
B2	2i	0,1478(3)	0,1393(3)	0,0052(3)	93(4)
O2	2i	0,2756(2)	0,2537(2)	0,00386(19)	142(3)
H2	2i	0,221(5)	0,356(5)	0,013(4)	181(78)
B3	2i	0,0147(3)	0,8784(3)	0,8430(3)	96(4)
O3	2i	0,0215(3)	0,7727(2)	0,71314(19)	161(3)
H3	2i	0,072(5)	0,816(5)	0,642(4)	268(93)
B4	2i	0,2250(3)	0,9327(3)	0,9182(3)	91(4)
O4	2i	0,5908(2)	0,1176(2)	0,15701(19)	144(3)
H4	2i	0,521(6)	0,164(6)	0,130(5)	535(133)
B5	2i	0,8127(3)	0,0497(3)	0,8824(3)	93(4)
O5	2i	0,3405(2)	0,9033(3)	0,2202(2)	134(4)
H5	2i	0,419(5)	0,952(4)	0,210(4)	240(94)
B6	2i	0,0417(3)	0,0949(3)	0,8362(3)	94(4)
O6	2i	0,0762(3)	0,1854(2)	0,70116(18)	158(3)
H6	2i	0,138(5)	0,124(4)	0,629(4)	250(83)

a) Für Cs, B und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp [-8\pi^2 (U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

Tabelle 3.40: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter^{b)} (U_{ij} / pm²) für Cs₂[B₁₂(OH)₁₂] · 4 H₂O₂

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs1	272(1)	217(1)	273(1)	46(1)	59(1)	5(1)
O11	291(10)	402(12)	156(9)	2(8)	26(9)	-30(11)
O12	377(11)	429(13)	201(10)	-46(9)	-26(11)	52(12)
O21	438(13)	533(16)	435(13)	130(11)	-73(13)	-232(14)
O22	845(22)	489(16)	536(16)	-29(13)	-256(19)	23(19)
B1	94(9)	89(10)	96(10)	-7(8)	4(10)	-8(10)
O1	226(8)	82(7)	187(8)	5(6)	-14(8)	17(8)
B2	82(9)	94(11)	102(10)	-10(8)	-7(9)	-16(10)
O2	128(7)	105(8)	204(8)	-9(6)	-15(7)	-49(8)
B3	99(10)	99(11)	92(10)	-17(8)	1(10)	-27(10)
O3	212(8)	170(8)	121(7)	-50(6)	22(7)	-84(8)
B4	61(9)	111(11)	93(10)	-9(8)	18(9)	-4(10)
O4	73(7)	200(9)	141(7)	8(7)	6(7)	5(8)
B5	80(9)	94(10)	101(10)	5(8)	-14(9)	-6(10)
O5	96(7)	184(9)	125(8)	24(6)	-30(7)	-38(8)
B6	87(9)	100(10)	95(10)	-10(8)	4(9)	-22(10)
O6	197(8)	164(8)	105(7)	32(6)	23(7)	-31(8)

^{b)} definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.41: Reduzierte Motive der gegenseitigen Zuordnung für Cs₂[B₁₂(OH)₁₂] · 4 H₂O₂

	Cs1	CN
O1	1/1	1
O2	1/1	1
O3	1/1	1
O5	1/1	1
O12	1/1	1
O21	1/1	1
O22	1/1	1
CN	7	

Tabelle 3.42: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel ($^\circ/\text{grad}$) in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Abstände für die Na^+ -Kationen:								
Cs	- O2	316,3	Cs	- O1	323,2			
	- O5	313,4		- O3	321,9			
	- O12	318,2		- O21	319,1			
	- O22	308,3						
Winkel um das Cs^+ -Kation:								
O22-Cs-O5	125,1	O5-Cs-O12	59,1	O2-Cs-O1	52,0			
O22-Cs-O2	132,7	O5-Cs-O21	80,0	O12-Cs-O21	84,6			
O22-Cs-O12	67,7	O5-Cs-O3	165,1	O12-Cs-O3	129,1			
O22-Cs-O21	108,7	O5-Cs-O1	108,3	O12-Cs-O1	164,9			
O22-Cs-O3	61,4	O2-Cs-O12	112,9	O21-Cs-O3	111,8			
O22-Cs-O1	121,4	O2-Cs-O21	118,5	O21-Cs-O1	102,0			
O5-Cs-O2	64,5	O2-Cs-O3	100,9	O3-Cs-O1	61,2			
Abstände in den $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen:								
B1	- B2	177,9	B2	- B1	177,9	B3	- B4	176,3
	- B5	178,9		- B6	177,6		- B7	178,2
	- B6	179,0		- B7	177,6		- B8	177,3
	- O1	140,0		- H2	110,0		- H3	110,0
B4	- B3	176,3	B5	- B1	178,9	B6	- B1	179,0
	- B5	179,0		- B4	179,0		- B2	177,6
	- B8	177,3		- B5	177,5		- B5	179,2
	- H4	110,0		- B6	179,2		- B7	178,8
				- B8	178,2		- B8	179,7
				- O2	137,0		- H6	110,0
B7	- B2	177,6	B8	- B3	177,3			
	- B3	178,2		- B4	177,3			
	- B6	178,8		- B5	178,2			
	- B7	177,4		- B6	179,7			
	- B8	180,0		- B7	180,0			
	- H7	110,0		- H8	110,0			

Fortsetzung von Tabelle 3.42:

Winkel im $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion:					
B2-B1-B5	107,4	B6-B2-B6	109,0	B4-B3-B8	60,2
B2-B1-B5	107,4	B6-B2-B7	60,4	B4-B3-B8	60,2
B2-B1-B6	59,7	B6-B2-B7	108,6	B4-B3-B7	109,1
B2-B1-B6	59,7	B6-B2-B1	60,5	B4-B3-B7	109,1
B5-B1-B5	59,5	B6-B2-B7	108,6	B8-B3-B8	108,6
B5-B1-B6	60,1	B6-B2-B7	60,4	B8-B3-B7	108,7
B5-B1-B6	107,6	B6-B2-B1	60,5	B8-B3-B7	60,8
B5-B1-B6	107,6	B7-B2-B7	59,9	B8-B3-B7	60,8
B5-B1-B6	60,1	B7-B2-B1	109,0	B8-B3-B7	108,7
B6-B1-B6	107,7	B7-B2-B1	109,0	B7-B3-B7	59,7
B3-B4-B8	60,2	B5-B5-B8	108,0	B2-B6-B7	59,8
B3-B4-B8	60,2	B5-B5-B1	60,3	B2-B6-B1	59,9
B3-B4-B5	107,8	B5-B5-B4	60,3	B2-B6-B5	107,4
B3-B4-B5	107,8	B5-B5-B6	108,1	B2-B6-B8	107,7
B8-B4-B8	108,6	B8-B5-B1	108,4	B7-B6-B1	108,0
B8-B4-B5	107,8	B8-B5-B4	59,5	B7-B6-B5	107,8
B8-B4-B5	60,0	B8-B5-B6	60,4	B7-B6-B8	60,3
B8-B4-B5	60,0	B1-B5-B4	108,4	B1-B6-B5	59,9
B8-B4-B5	107,8	B1-B5-B6	60,0	B1-B6-B8	107,7
B5-B4-B5	59,5	B4-B5-B6	107,9	B5-B6-B8	59,5
B7-B7-B2	60,0	B4-B8-B3	59,6		
B7-B7-B3	60,1	B4-B8-B5	60,5		
B7-B7-B6	108,2	B4-B8-B6	108,4		
B7-B7-B8	107,9	B4-B8-B7	107,8		
B2-B7-B3	107,5	B3-B8-B5	107,7		
B2-B7-B6	59,8	B3-B8-B6	107,5		
B2-B7-B8	107,5	B3-B8-B7	59,8		
B3-B7-B6	107,5	B5-B8-B6	60,1		
B3-B7-B8	59,3	B5-B8-B7	107,7		
B6-B7-B8	60,1	B6-B8-B7	59,6		

3.5.3 $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$

Vorwort und Darstellung

Ermutigt durch die Synthese der neuen Verbindung $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ war auch jene von $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ erstrebenswert. Dazu wurden 500 mg $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]$ in ca. 100 ml demineralisiertem Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 150 mg Rb_2SO_4 in 10 ml demineralisiertem Wasser versetzt. Dabei fällt sofort $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]$ als mikrokristalliner, weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit demineralisiertem Wasser gewaschen, um eventuelle Spuren der Edukte zu entfernen. Der anschließend in ein Becherglas überführte und in 20 ml 30%-iger Wasserstoffperoxid-Lösung gelöste Feststoff blieb für vier Tage bei Raumtemperatur zum isothermen Eindampfen stehen. Die anfangs farblose und klare Lösung färbte nach etwa zwei Stunden leicht gelblich. Je weiter das Volumen reduziert wurde, desto intensiver wurde die Farbe. Nach 36 Stunden konnten am Becherglasrand die ersten Einkristalle für Messungen entnommen werden. Die Lösung wurde anschließend bis zur Trockene eingeeengt und dabei fiel ein hellgelber pulverförmiger Niederschlag an, der sehr fest an der Glaswand haftete. Beim ersten Versuch, den Feststoff zur Kontrolle der Phasenreinheit durch Pulverdiffraktometrie zu präparieren, explodierte die gesamte Probe schon bei der Berührung mit einem Metallspatel!

Analog zur Verbindung $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ ist auch bei $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ an der Summenformel zu erkennen, dass in der genannten Verbindung Oxidations- und Reduktionsmittel in einer Kristallstruktur vereint sind. Deshalb gelten natürlich auch hier dieselben Warnhinweise. Die Verbindung muss mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden! Schon die noch leicht feuchte Verbindung explodiert bei Schlag- und mäßiger Hitzeeinwirkung mit einem für Borverbindungen typisch grünem Feuerball und lautem Knall. Im trockenen Zustand ist noch größere Vorsicht geboten. Mengen im zweistelligen Milligrammbereich reichen aus, um Hörschädigungen hervor zu rufen oder Glasgeräte zum Bersten zu bringen! Obwohl bei der Verbindung $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ weniger Wasserstoffperoxid eingelagert ist, so scheint es doch brisanter als das Cs^+ -Kationen enthaltende Pendant.

Strukturbeschreibung

Die Rubidium-Verbindung $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ kristallisiert als Addukt mit zwei Perhydroxol-Molekülen in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmce$ mit den Zellparametern $a = 1616,54(9)$, $b = 814,29(5)$, $c = 1260,12(7)$ pm und vier Formeleinheit pro Elementarzelle als leicht gelbliche, perlenförmige Einkristalle. Genauere Informationen zur Strukturbestimmung und den kristallographischen Eigenschaften dieser Verbindung können der Tabelle 3.43 entnommen werden. Die Lageparameter der Atome und deren thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.44 und 3.44 hinterlegt. Beim Vergleich der kristallographischen Daten des Perhydroxol-

Addukts mit dem bereits literaturbekannten Hydrat-Addukt $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [36, 98] fällt sofort der isostrukturelle Zusammenhang auf.

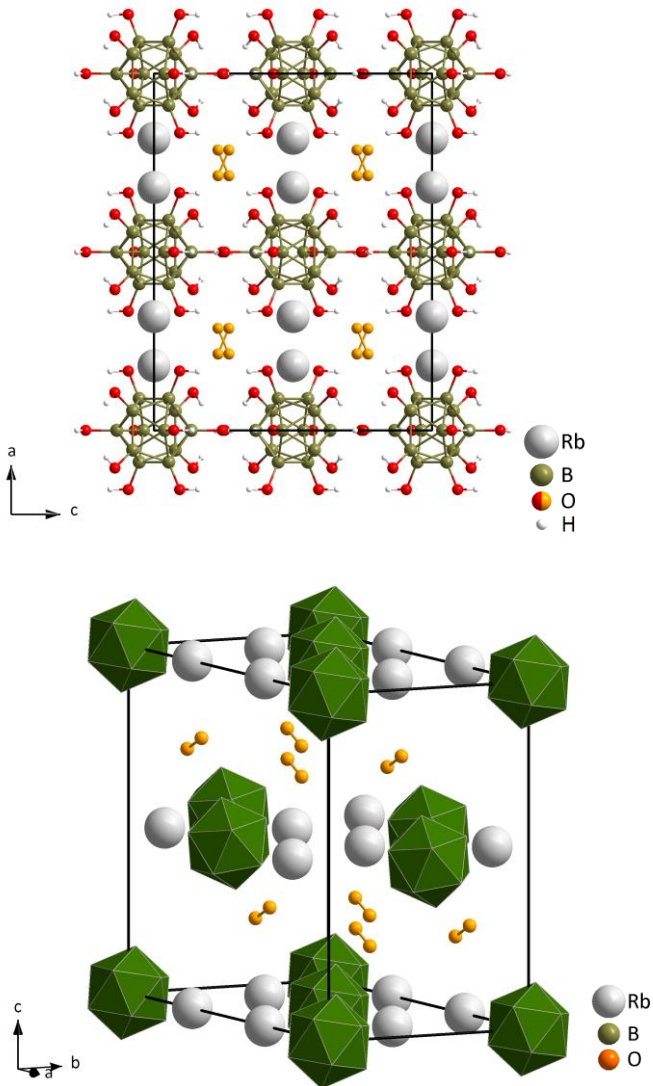


Abbildung 3-41: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ entlang $[010]$ (*oben*) und entlang der Flächendiagonalen $[110]$ (*unten*; $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ auf B_{12} -Ikosaeder reduziert).

Die leicht verzerrten $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ -Ikosaederdianionen bilden durch spezielle Lage ihrer Schwerpunkte auf der *Wyckoff*-Position 4a ($x/a = y/b = z/c = 0$; Lagesymmetrie: $2/m..$) das Motiv einer allseitig flächenzentrierten dichtesten Kugelpackung aus, in deren Lücken sowohl das kristallographisch einzigartige Ru^+ -Kation auf der *Wyckoff*-Position 8d ($x/a, y/b = 0, z/c = 1/2$; Lagesymmetrie: $2..$) als auch das ebenfalls einzigartige H_2O_2 -Molekül (*Wyckoff*-Position 16g; $x/a = 1/4, y/b, z/c = 3/4$; Lagesymmetrie: $.2.$) zu liegen kommen. Dabei wird jedes Rubidium(I)-Kation von zwei Wasserstoffperoxid-Molekülen *end-on* sowie von acht Sauerstoffatomen dreier $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder, also insgesamt zehn Sauerstoffatomen, koordiniert (Abbildung 3-42).

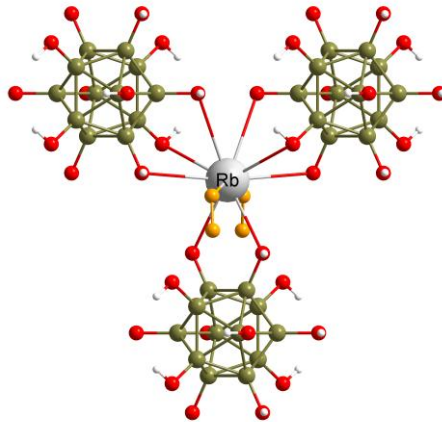


Abbildung 3-42: Koordinative Umgebung des kristallographisch singulären Rb^+ -Kations mit einer Koordinationszahl von zehn gegenüber Sauerstoff in der Kristallstruktur von $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O_2$.

Die Bindungslängen liegen im gewohnten Bereich der beteiligten Atomsorten $d(Rb-O) = 295,0 - 323,4$ pm. Jedes $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder ist von sechs Rb^+ -Kationen hexagonal planar über die Sauerstoffatome koordiniert (Abbildung 3-43). Die so entstehenden Schichten in der *ab*-Ebene werden über Wasserstoffperoxid-Moleküle zwischen den Rb^+ -Kationen entlang der *c*-Achse verknüpft (Abbildung 3-44). Dabei kommen die H_2O_2 -Moleküle – analog zu den H_2O -Molekülen in $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O$ – nicht auf der gedachten Rb^+-Rb^+ -Kernverbindungsline zu liegen sondern bilden gewellte Ketten entlang der *c*-Achse aus (Abbildung 3-45).

Sie orientieren sich hierbei so, dass die Kristallstruktur weiterhin so dicht wie möglich gepackt werden kann. Dazu sind die H_2O_2 -Moleküle um $\varepsilon = 38^\circ$ aus der *ab*-Ebene ausgelenkt. Zusammen mit der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungslänge von $d(O_p-O_p) = 126$ pm ergibt sich eine berechnete Aufweitung der *a*-Achse mit $\Delta x_{calc} = \sin(\varepsilon) \cdot \frac{1}{2}d(O_p-O_p) = 38,5$ pm im Vergleich zum Hydrat-Addukt. Dieser Wert stimmt mit der aus den röntgendiffraktometrischen Experimenten erhaltenen Aufweitung von $\Delta x_{obs} = 38,8$ pm gut überein. Wie zuvor bei der Verbindung

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ ist auch hier eine starke Verzerrung der Wasserstoffperoxid-Moleküle zu erkennen. Der Diederwinkel im H_2O_2 -Molekül in der Kristallstruktur liegt mit $\varphi = 83,7^\circ$ wiederum weit entfernt einerseits vom Diederwinkel in der Gasphase ($\varphi_{\text{gas}} = 118,6^\circ$) und in Lösung ($\varphi = 107,7^\circ$) [99].

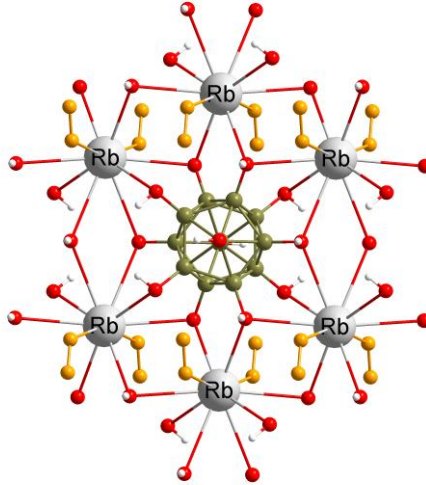


Abbildung 3-43: Koordinative Umgebung von sechs Rb^+ -Kationen um ein $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Icosaederanion in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$.

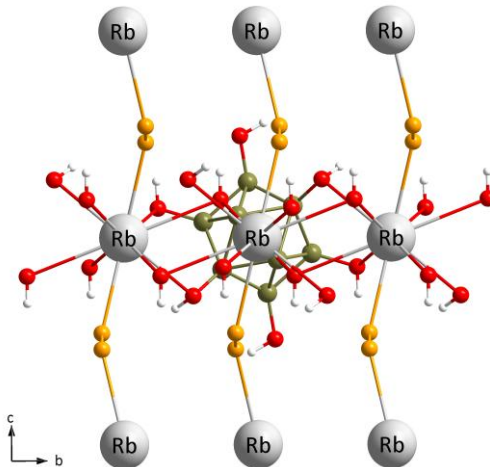


Abbildung 3-44: Verknüpfung der Schichten (Abbildung 3-42) entlang $[001]$ über H_2O_2 -Moleküle in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$.

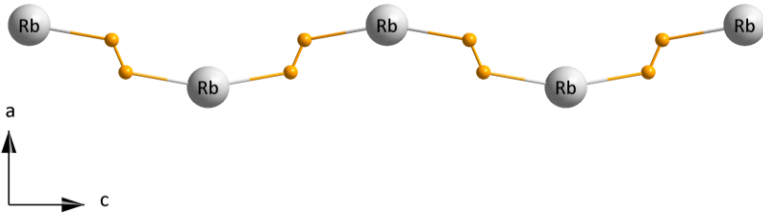


Abbildung 3-45: Unendliche, gewellte Ketten aus Rubidium-Kationen und H_2O_2 -Molekülen als Verknüpfungsmotiv von $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ entlang $[001]$ zwischen den Ebenen aus Abbildung 3-43.

Die Kristallstruktur lässt sich vereinfacht als Intercalations-Variante der α -Graphit-Struktur $[100]$ verstehen. Dabei bilden die Rubidium(I)-Kationen planare, hexagonale Schichten senkrecht zur c -Achse, wobei die Schicht auf Höhe $c = \frac{1}{2}$ (Abbildung 3-46, grau eingezeichnet) mit ihren Atomen auf Lücke mit der Basisschicht auf Höhe $c = 0$ und 1 liegt (Abbildung 3-46).

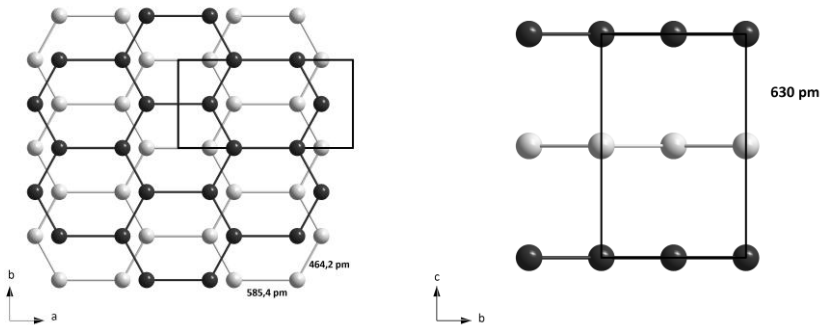


Abbildung 3-46: Reduzierung der Struktur von $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ auf eine verzerrte Variante des α -Graphit-Strukturtyps mit farblicher Hervorhebung der Rb^+ -Schichten.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, kommen im Gegensatz zur α -Graphit-Struktur hier immer zwei Atome der einen Schicht in den aufgespannten Lücken der anderen Schicht zu liegen. Dies geschieht auf Grund der Elongation der hexagonalen Anordnung um 120 pm entlang $[100]$. Die so entstandene, leicht ellipsenförmige Lücke mit den beiden Halbachsen $a = 698 \text{ pm}$ und $b = 727 \text{ pm}$ ist somit gerade groß genug, um als eng geschnallter Gürtel für das $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ -Ikosaederdianion zu wirken (Abbildung 3-47).

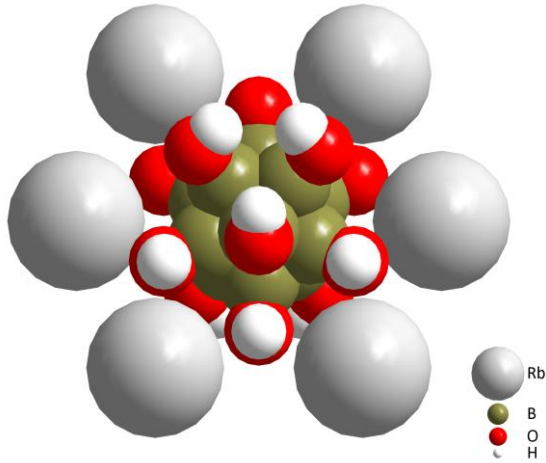


Abbildung 3-47: $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ -Icosaederdianion mit Gürtel aus Rb^+ -Kationen in Kristallstruktur von $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O_2$.

Daraus ergibt sich die zuvor angesprochene Intercallations-Variante der α -Graphit-Struktur. In jedes Hexagon kommt entsprechend der A_2B -Stöchiometrie ein $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ -Cianion zu liegen. Dabei sind diese auf Grund der fehlenden Symmetrie der zwanzig dreizähligen Drehachsen durch die Mittelpunkte gegenüberliegender Flächen im idealen Icosaeder leicht verzerrt. Sie liegen mit ihrer Gürtellinie zwar eben in der ab -Ebene, allerdings ist die einstmals senkrecht dazu stehende fünfzählige Drehachse nun um rund 10° in Richtung $[010]$ bzw. $[0\bar{1}0]$ gekippt (Abbildung 3-48). Zusätzlich werden diese ${}^2_{\infty}\{[B_{12}(OH)_{12}](Rb)_{3/6}\}$ -Schichten über die in die Struktur eingelagerten Wasserstoffperoxid-Moleküle entlang der c -Achse verbrückt.

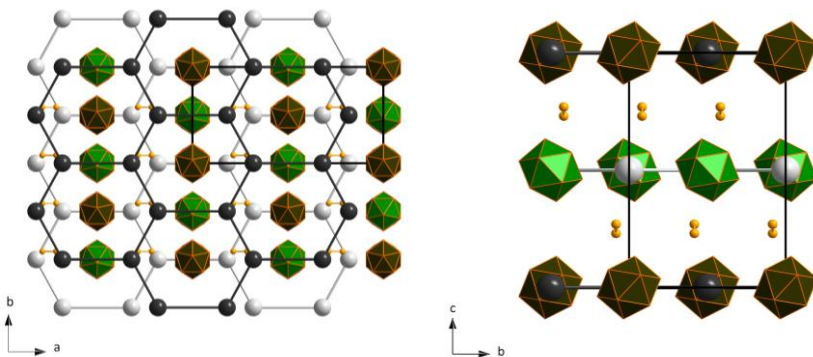


Abbildung 3-48: Auffüllung des α -Graphit-analogen Rb^+ -Teilgitters in der Kristallstruktur von $Rb_2[B_{12}(OH)_{12}] \cdot 2 H_2O_2$.

Tabelle 3.43: Kristallographische Daten für $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ und deren Bestimmung

Formel	$\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmce</i> (Nr. 64)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4
Gitterparameter, a / pm	1616,54(5)
b / pm	814,30(9)
c / pm	1260,11(8)
berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,294
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	246,76
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius); Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm
Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / $\pm l$)	21 / 10 / 15
Messgrenze (Θ_{max} / grd)	28,23
F(000)	1112
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch mit X-SHAPE
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	5,98
Zahl der gemessenen Reflexe	10844
Symmetrieunabhängige Reflexe	1064
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	4550
R_{int} / R_σ	0,1431 / 0,0596
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket SHELX-97 [54]
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C [79]
R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,104 / 0,056
w R_2	0,132
Goodness of Fit (GooF)	1,083
Extinktionskoeffizient (g)	0,3172(10)
Restelektronendichte, max.	0,77
(ρ in $\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$) min.	-0,92

Tabelle 3.44: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Rb1	8d	0,18107(5)	0	$1/2$	501(4)
B1	8f	0	0,2976(9)	0,5384(6)	139(14)
O1	8f	0	0,1282(6)	0,5712(4)	259(12)
H1	8f	0	0,12329	0,63617	500
B2	8f	0	0,0362(8)	0,1337(6)	141(15)
O2	8f	0	0,0647(6)	0,2457(4)	212(11)
H2	8f	0	0,97650	0,27708	500
B3	16g	0,4447(3)	0,1327(6)	0,5767(4)	132(10)
O3	16g	0,3942(2)	0,2409(4)	0,6407(3)	230(8)
H3	16g	0,42382	0,30755	0,67113	500
B4	16g	0,4109(3)	0,0741(6)	0,4469(4)	154(10)
O4	16g	0,3337(2)	0,1379(5)	0,4077(3)	278(9)
H4	16g	0,33453	0,13896	0,34259	500
O5	16g	0,2859(5)	0,0832(10)	0,7696(7)	1137(29)

^{a)} Für Na, B und O definiert als Temperaturfaktor der Form: $U_{eq} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$; für H als „isotroper“ Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-8\pi^2(U_{iso}\sin^2\theta/\lambda^2)]$

Tabelle 3.45: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rb1	242(4)	563(6)	698(7)	325(5)	0	0
B1	157(33)	147(34)	111(32)	-4(26)	0	0
O1	387(30)	132(23)	257(27)	35(19)	0	0
B2	195(34)	75(34)	152(35)	-3(25)	0	0
O2	308(26)	169(22)	159(23)	14(19)	0	0
B3	168(24)	106(22)	123(24)	-40(18)	3(20)	-9(20)
O3	252(18)	194(17)	243(18)	-74(14)	17(15)	24(16)
B4	171(25)	137(23)	156(24)	-11(20)	-3(21)	-7(20)
O4	240(20)	319(20)	274(20)	41(15)	-34(15)	60(16)
O5	1230(71)	1300(59)	882(60)	-15(51)	342(58)	-380(50)

^{b)} definiert im Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*a^*)]$

Tabelle 3.46: Reduzierte Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$

	Rb1	CN
O1	2/2	2
O2	2/1	1
O3	4/1	1
O5	2/1	1
CN	10	

Tabelle 3.47: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle/grd) in $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$

Abstände um das Rb^+ -Kation:					
Rb1	– O1 (2x)	323,5	Rb1	– O3 (4x)	318,2
	– O2 (2x)	313,4		– O5 (2x)	301,2
Abstände im $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion:					
B1	– B2 (2x)	179,9	B3	– B1	179,6
	– B3 (2x)	179,6		– B2	178,9
	– B4	180,9		– B2'	179,6
	– H1	187,7		– B3	180,3
				– B4	179,7
B2	– B1	179,9		– H3	187,4
	– B2	179,6			
	– B3	178,9	B4	– B1	180,9
	– B3'	179,6		– B2 (2x)	179,7
	– B4	179,7		– B3 (2x)	179,7
	– H2	188,7		– H4	186,6
Winkel im $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion:					
B3–B1–B3	107,5	B3–B2–B3	60,4	B2–B3–B2	107,8
B3–B1–B2	59,7	B3–B2–B2	107,9	B2–B3–B1	60,2
B3–B1–B2	107,5	B3–B2–B4	108,5	B2–B3–B4	108,4
B3–B1–B4	59,8	B3–B2–B1	60,1	B2–B3–B3	60,0
B3–B1–H1	111,9	B3–B2–H2	136,3	B2–B3–H3	140,2
B3–B1–B2	107,5	B3–B2–B2	107,9	B2–B3–B1	108,4
B3–B1–B2	59,7	B3–B2–B4	60,0	B2–B3–B4	60,0

Fortsetzung von Tabelle 3.47:

B3-B1-B4	59,8	B3-B2-B1	108,5	B2-B3-B3	59,6
B3-B1-H1	111,9	B3-B2-H2	139,2	B2-B3-H3	110,4
B2-B1-B2	59,9	B2-B2-B4	60,0	B1-B3-B4	60,5
B2-B1-B4	107,4	B2-B2-B1	60,1	B1-B3-B3	108,3
B2-B1-H1	140,2	B2-B2-H2	100,2	B1-B3-H3	115,8
B2-B1-B4	107,4	B4-B2-B1	108,6	B4-B3-B3	107,9
B2-B1-H1	140,2	B4-B2-H2	114,4	B4-B3-H3	100,2
B4-B1-H1	97,3	B1-B2-H2	111,0	B3-B3-H3	135,2
B3-B4-B3	107,4	B3-B4-B2	107,7	B2-B4-B1	107,8
B3-B4-B2	59,9	B3-B4-B2	59,9	B2-B4-H4	100,8
B3-B4-B2	107,7	B3-B4-B1	59,7	B2-B4-B1	107,8
B3-B4-B1	59,7	B3-B4-H4	126,3	B2-B4-H4	100,8
B3-B4-H4	126,3	B2-B4-B2	59,9	B1-B4-H4	146,9

4 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen schließen nicht nur einige Lücken auf der Karte der bisher gefundenen salztartigen *closo*-Dodekaborate, sondern decken zudem neue Fragen und Ziele auf.

Eine neue Verfeinerung der Tieftemperatur-Phase von $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ konnte die bislang bestehenden kristallographischen Probleme dieser Verbindung lösen. Durch röntgen-diffraktometrische Experimente bei verschiedenen Temperaturen um den Phasenumwandlungspunkt herum, könnten unter Umständen die für die Raumtemperaturphase auftretenden ähnlichen Probleme gelöst werden. Die Daten aus den thermischen Analysen konnte das Verhalten der Substanzen hinreichend beschreiben. Im Falle von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ wurde ersichtlich, dass sich die wasserfreie Verbindung bei 255,1 °C unzersetzt schmelzen lässt, was die Möglichkeit der Gewinnung eines Einkristalls der leichten Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate $A_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ($A = \text{Li}$ und Na) aus der Schmelze eröffnet. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung an Pulverproben fanden bereits ihren Weg in die Literatur, jedoch wären hier die Präparation und die anschließende Untersuchung am Einkristall zur Untermauerung der Kristallstruktur sinnvoll.

Des Weiteren existieren bislang nur wenige Verbindungen mit *closo*-Dodekaborat-Anionen mit drei- oder höherwertigen Kationen. Die in dieser Arbeit synthetisierte Hydroxid-Verbindung $[\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ erfüllt auch nicht den Anspruch an die gewünschte binäre oder ternäre Stöchiometrie $M_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_3 (\cdot n \text{H}_2\text{O})$. Gleiches gilt für die gemischtanionische Verbindung $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{HCO}_3)[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit den zusätzlich in der Kristallstruktur vorhandenen Hydrogencarbonat-Anionen. Aus diesem Grunde sind weiterführende Versuche zur Darstellung neuer *closo*-Dodekaborate mit drei- oder höherwertigen Kationen nötig. Dabei könnten Rückschlüsse gezogen werden, inwiefern intrinsische Beteiligungen von Redox-Systemen die Synthese behindern oder begünstigen. Die Einwirkung der starken Säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ auf unedle Metalle wäre hier sicher eine Alternative.

Zudem ist es bisher noch ungeklärt, durch welche präparativen Maßnahmen die Synthese der neuen Kupfer(II)-Verbindung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ oder der bereits bekannten wasserärmeren $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zielgerichtet angesteuert werden kann. Außerdem stellt sich die Frage, ob beide Verbindungen, wenn möglich reversibel, ineinander überführbar sind. Hierzu könnten DSC-TG-Experimente aufschlussreiche Ergebnisse zu Tage bringen. Neben den magnetischen Eigenschaften des d^9 -Systems Cu^{2+} könnten auch elektrochemische Untersuchungen wie etwa die Cyclovoltammetrie durchaus interessant sein, da z. B. im Fall des kleineren Homologen $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ mit $\text{Cu}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ nur eine wasserfreie, einwertige Kupfer-Verbindung bekannt ist, obwohl bei der Synthese Kupfer(II)-Salze als Edukt verwendet wurden. Zusätzlich zur bekannten Redoxaktivität der Kupfer-Kationen zeigt auch der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster eine Tendenz zur Reduktionswirkung unter Bildung des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{\cdot -}$ -Radikalanions. Die daraus

gewonnenen Informationen könnten auf die Synthese weiterer redoxaktiver Verbindungen von Übergangsmetallkationen mit *closo*-Deka- oder *closo*-Dodekaborat-Beteiligung angewendet werden.

Die erhaltenen Tetraphenylpniktonium-*closo*-Dodekaborate dürften als Vorbild für ähnliche Tetraalkylammonium- oder sogar Tetrasilylammonium-Verbindungen dienen. Diese könnten hernach als Ausgangsstoffe für Keramiken oder hochfeste Werkstoffe geeignet sein, die daraus durch Pyrolyse erhalten werden sollten.

Im Bezug auf die teil- und vollhydroxylierten Derivate der *closo*-Dodekaborate ergeben sich noch viele Lücken auf dem gesamten Periodensystem der Elemente. Obwohl die Dodekahydroxo-*closo*-Dodekaborate sehr schwer löslich sind und die Synthese dementsprechend einfach erscheint, gelang es bislang nicht, qualitativ ausreichend gute Einkristalle oder gar *nicht*-röntgenamorphe Pulver zu erhalten. Abhilfe könnte hier die Synthese und Kristallisation in einer Gelmatrix schaffen. Diese Methode konnte schon bei den extrem schwerlöslichen Selten-Erd-Metallfluoridcarbonaten *SEF*[CO₃] eine Verbesserung der Pulverqualität bringen.

Für die teilhydroxylierten Derivate bietet sich eine anschließende Halogenierung an. Hierbei könnten neue, sterisch anspruchsvolle und *nicht*-nukleophile Anionen entstehen, wie sie z. B. auf dem Gebiet der Flüssigkristalle verwendet werden. Die Veresterung der Hydroxylgruppen mit mehrwertigen Säuren könnte eine selektive Vernetzung der B₁₂-Cluster untereinander bewirken. Entsprechend der Überlegungen für die oben genannten Tetraalkylammonium-*closo*-Dodekaborate sollte es möglich sein, hieraus neue Keramiken zu entwickeln, deren Stöchiometrie gezielt gesteuert werden kann. Auch die Entwicklung von MOFs (**M**etal **O**rganic **F**rameworks) zur Wasserstoffspeicherung käme hier in Betracht.

Für die Verbindung Cs₂[B₁₂H_{10,5}(OH)_{1,5}] · 2 H₂O besteht noch Klärungsbedarf der exakten Zusammensetzung. Für eine Bestätigung, dass es sich hierbei um eine Kokristallisation aus nicht- und partiellhydroxylierten Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Dianionen handelt, müsste das Gemisch getrennt und weiter untersucht werden. Hier könnte als eine Möglichkeit die Säulenchromatographie dienen.

Die Verbindungen Cs₂[B₁₂(OH)₁₂] · 4 H₂O₂ und Rb₂[B₁₂(OH)₁₂] · 2 H₂O₂ bestechen durch ihren offensichtlich hohen Energiegehalt. Demnach sollten hier als nächste Schritte Untersuchungen zu deren Energiedichte anstehen. Zudem sollte die Synthese verbessert und ein Weg gefunden werden, der die Substanzen an der ungewollten Zersetzung hindert. Eine verbesserte Methode der Probenpräparation wäre in beiden Fällen nützlich, um den Gefahren einer unbeabsichtigten Explosion entgegen zu wirken. Zusätzlich sollten weitere Versuche unternommen werden, analoge Verbindungen mit den restlichen Alkali- und evtl. auch Erdalkalimetallen herzustellen, wobei letztere vielleicht sicherer handhabbar sein dürften.

Literatur

- [1] G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.*, **1938**, 226, 293-313.
- [2] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533-3539.
- [3] V. I. Ponomare, T. Yu. Lyubeznova, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Koord. Khim.*, **1991**, 17, 21-28.
- [4] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3339-3342.
- [5] R. B. King, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1119-1152.
- [6] R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7834-7840.
- [7] A. J. Stone, M. J. Alderton, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2297-2302.
- [8] A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca **1933**.
- [9] W. Z. Diltthey, *Angew. Chem.*, **1921**, 34, 596.
- [10] R. P. Bell, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1945**, 183, 357-374.
- [11] W. C. Price, *J. Chem. Phys.*, **1947**, 15, 614.
- [12] P. Laszlo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2071-2072.
- [13] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, New York **1963**.
- [14] W. N. Lipscomb, D. Britton, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 33, 275-280.
- [15] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1955**, 230, 110-119.
- [16] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1954**, 224, 336-347.
- [17] K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1482-1487.
- [18] Kenneth S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 1126-1132.
- [19] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin **2007**.
- [20] W. H. Eberhardt, Bryce Crawford, William N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 989-1001.
- [21] K. Koch, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 5897-5900.
- [22] J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5036-5036.
- [23] M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4781-4793.
- [24] W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3661-3668.
- [25] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1955-1960.
- [26] F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 1271-1281.
- [27] M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5519-5519.
- [28] K. Wade, *Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry*, Adv. Inorg. Chem., Academic Press **1976**.
- [29] E. L. Muetterties, W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 159.
- [30] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1555-1563.

- [31] N. T. Kuznetsov, L. N. Kulikova, S. T. Zhukov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1976**, *21*, 51.
- [32] K. A. Solntsev, A. M. Mebel, N. A. Votina, N. T. Kuznetsov, *Koord. Khim.*, **1992**, *18*, 340-364.
- [33] T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 1062-1064.
- [34] T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 1129-1132.
- [35] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2182-2185.
- [36] Ng.-D. Van, *Doctoral Dissertation Thesis*, New Salt-Like Dodecahydro-closo-Dodecaborates and Efforts for the Partial Hydroxylation of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ Anions, Stuttgart **2009**.
- [37] Ng.-D. Van, I. Tiritiris, R. F. Winter, B. Sarkar, P. Singh, C. Duboc, A. Muñoz-Castro, R. Arratia-Pérez, W. Kaim, Th. Schleid, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 11242-11245.
- [38] M. J. Bayer, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 2018-2020.
- [39] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1291-1294.
- [40] T. M. Klapötke, *High Energy Density Materials*, Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2007**.
- [41] J.-H. Her, M. Yousufuddin, W. Zhou, S. S. Jalisatgi, J. G. Kulleck, J. A. Zan, S.-J. Hwang, Jr. R. C. Bowman, T. J. Udovic, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9757-9759.
- [42] Son-Jong Hwang, Robert C. Bowman, Joseph W. Reiter, Rijssenbeek, Grigorii L. Soloveichik, Ji-Cheng Zhao, Houria Kabbour, Channing C. Ahn, *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, *112*, 3164-3169.
- [43] D. Gabel, *Chemie in unserer Zeit*, **1997**, *31*, 235-240.
- [44] D. Gabel, Y. Endo, *Boron Clusters in Medical Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2005**.
- [45] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 997-1033.
- [46] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 950-984.
- [47] M. F. Hawthorne, A. Maderna, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3421-3434.
- [48] A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1515-1562.
- [49] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1913**, *88*, 428-438.
- [50] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1913**, *89*, 277-291.
- [51] W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1914**, *89*, 468-489.
- [52] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Wiesbaden **2007**.
- [53] G. M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*. Programmpaket SHELXL-93, Göttingen **1993**.
- [54] G. M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*. Programmpaket SHELX-97, Göttingen **1997**.

- [55] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [56] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York **1996**.
- [57] R. R. Ernst, D. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford (U.K.) **1994**.
- [58] Fa. STOE & Cie GmbH. Version 1.04 ed. Programm Win X-POW, Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt **1998**.
- [59] G. M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*. Programmpaket SHELXS-86, Göttingen **1986**.
- [60] Fa. STOE & Cie GmbH. Version 1.19 ed. Programm X-RED, Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt **1999**.
- [61] Fa. STOE & Cie GmbH. Version 1.31 ed. Programm X-RED32, Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt **2005**.
- [62] Fa. STOE & Cie GmbH. Version 1.06 ed. Programm X-SHAPE, Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt **1999**.
- [63] Fa. STOE & Cie GmbH. Version 1.05f ed. Programm X-STEP32, Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt **2000**.
- [64] R. Hübenthal, R. Hoppe. Programm MAPLE 4.0, Gießen **1995**.
- [65] A. L. Spek, *A Multipurpose Crystallographic Tool*. Programm PLATON, Utrecht University (NL) **2008**.
- [66] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, 36, 7.
- [67] Fa. CRYSTAL IMPACT, *Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*. Version 3.2e ed. Programm Diamond, Crystal Impact GbR, Bonn **1996**.
- [68] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4427-4428.
- [69] S. I. Uspenskaya, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Zh. Strukt. Khim.*, **1975**, 16, 482.
- [70] I. Tiritiris, Th. Schleid, K. Müller, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 323-325.
- [71] N. T. Kuznetsov, G. S. Klimchuk, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1971**, 16, 645.
- [72] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1411-1418.
- [73] J.-H. Her, W. Zhou, V. Stavila, C. N. Brown, T. J. Udovic, *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, 113, 11187-11189.
- [74] M. Yousufuddin, J.-H. Her, W. Zhou, S. S. Jalisatgi, T. J. Udovic, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3155-3158.
- [75] L. A. Leites, S. S. Bukalov, A. P. Kurbakova, M. M. Kaganski, Yu. L. Gaft, N. T. Kuznetsov, I. A. Zakharova, *Spectrochim. Acta* **1982**, 1047.
- [76] I. Tiritiris, *Dissertation*, Untersuchungen zu Reaktivität, Aufbau und struktureller Dynamik von salzartigen *closo*-Dodekaboraten, Stuttgart **2003**.
- [77] H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, Th. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 348-354.

- [78] Monalisa Panda, Kathrin Hofmann, Marc H. Prosenc, Barbara Albert, *Dalton Transactions*, **2008**, 3956-3958.
- [79] E. Prince, *International Tables for Crystallography*, 3. Auflage ed, Mathematical, Physical and Chemical Tables, Springer, Dordrecht **2004**.
- [80] W. H. Casey, M. M. Olmstead, B. L. Phillips, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4888-4890.
- [81] R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1962**, *37*, 1779-1784.
- [82] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 317-324.
- [83] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1937**, 220-235.
- [84] J. N. Varghese, E. N. Maslen, *Acta Cryst. B*, **1985**, *41*, 184-190.
- [85] A. R. Pitochelli, F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 3228-3229.
- [86] J. F. Richardson, J. M. Ball, P. M. Boorman, *Acta Cryst. C*, **1986**, *42*, 1271-1272.
- [87] D. Wulff-Molder, M. Meisel, *Acta Cryst. C*, **1998**, *54*, IUC9800068.
- [88] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 1390-1402.
- [89] I. Tiritiris, J. Weidlein, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.*, **2005**, *627* - 639.
- [90] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 2568-2570.
- [91] Ng.-D. Van, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.*, **2005**, 182.
- [92] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 1353-1360.
- [93] I. Tiritiris, J. Weidlein, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.*, **2005**, *60b*, 627-639.
- [94] I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.*, **2003**, 155.
- [95] E. Riedel, Ch. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **2007**.
- [96] R. Pohl, A. Antognini, F. Nez, F. D. Amaro, F. Biraben, J. M. R. Cardoso, D. S. Covita, A. Dax, S. Dhawan, L. M. P. Fernandes, A. Giesen, Th. Graf, Th. W. Hänsch, P. Indelicato, L. Julien, Ch.-Y. Kao, P. Knowles, E.-O. Le Bigot, Y.-W. Liu, J. A. M. Lopes, L. Ludhova, C. M. B. Monteiro, F. Mulhauser, T. Nebel, P. Rabinowitz, J. M. F. dos Santos, L. A. Schaller, K. Schuhmann, C. Schwob, D. Taqqu, J. F. C. A. Veloso, F. Kottmann, *Nature*, **2010**, *466*, 213-216.
- [97] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1163-1170.
- [98] Th. Schölkopf, Ng.-D. Van, Th. Schleid, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *eingereicht*.
- [99] M. T. C. Martins-Costa, M. F. Ruiz-López, *Chem. Phys.*, **2007**, *332*, 341-347.
- [100] A. W. Hull, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **1926**, 38-39.

Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Schleid, der mir die Bearbeitung dieses höchst interessanten Themas ermöglichte und für seine stetige Unterstützung beim Anfertigen der Arbeit.

Desweiteren gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Emil Roduner für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und den Gutachtern Prof. Dr. Rainer Niewa und Prof. Dr. Michael Hunger für die Übernahme des Korreferats und die gemeinsame Zeit der Zusammenarbeit an der Fakultät.

Frau Dr. Sabine Strobel, Herrn Dr. Falk Lissner und Herrn Dr. Ingo Hartenbach gilt mein Dank für die Durchführung der Einkristallmessungen und die Hilfe bei Berechnungsproblemen.

Herrn CTA Christof Schneck danke ich für die Durchführung der DTA/TG-Messungen und die stetige Versorgung mit Literatur.

Ein herzliches Dankeschön gilt Frau K. Török für die angefertigten NMR-Spektren und Frau Sumati Panicker-Otto für die Erstellung der englischen Zusammenfassung.

Für das tolle Arbeitsklima und die wunderbare Zeit im Haus, auf Tagungen und privat möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Angehörigen das AK Schleid bedanken. Dies sind zusätzlich zu den bisher Genannten: Dr. Jean-Marie Babo, Dr. Björn Blaschkowski, Dr. Jörg Bauchert, Dr. Christian Hoch, Dr. Patrick Höss, Dr. Oliver Janka, Dr. Dong-Hee Kang, Ref. d. LA Christoph Kober, Dipl.-Rest. Charlotte Kuhn, Dr. Theresa Komm, Dr. Christian Lipp, Ref. d. LA Sonja Laufer, Dipl.-Chem. Sebastian Lotter, Dipl.-Chem. Sebastian Metzger, Dipl.-Chem. Alexander Müller, Dr. Tanja Nikelski, Dr. Marion Schäfer, Dr. Christian Schurz, Ref. d. LA Tanja Schustereit, Dr. Herbert Thurn, Dr. Nguyen-Duc Van, Dipl.-Chem. Lucas Zimmermann, PD Dr. Grigory Vazhenine, Dipl.-Chem. Klaus Wolff und Dipl.-Chem. Sabine Zitzer.

Meinen Forschungspraktikanten und Forschungspraktikantinnen Julia Boos, Sara Kämper, Markus Bischoff, Stephanie Zinn, Dominik Stoiber, Jan Thater, Berenice Heid und Ann-Kathrin Saur danke ich für die Unterstützung bei Synthesen und Probenpräparation.

Zutiefst dankbar bin ich meinen Eltern Anni und Dieter, meiner Schwester Christine, ihrem Mann Ralf, meiner Freundin Ellen und Ihrer Familie für die liebevolle und tatkräftige Unterstützung in allen Belangen während der Arbeit und weit darüber hinaus.

Eidesstattliche Erklärung

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von September 2006 bis Dezember 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Paffenwaldring 55, 70569 Stuttgart) unter Leitung von Prof. Dr. Thomas Schleid durchgeführt.

Ich versichere hiermit an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.