10. Partiell halogenierte *closo*-Dodekaborate

Die Synthese von Salzen mit partiell halogenierten Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Anionen $[B_{12}X_nH_{(12-n)}]^{2-}$ ist mittlerweile in der Literatur ebenfalls wohldokumentiert [25]. Abhängig von den Reaktionsbedingungen und dem eingesetzten Halogenierungsreagenz ist es möglich, verschiedene Substitutiongrade am B_{12}-Cluster zu erreichen. Erste Untersuchungen zur Partialhalogenierung an $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ führten *Muetterties* et al. bereits Anfang der sechziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts durch. Anhand kinetischer Studien wurde festgestellt, daß die Einführung des ersten Halogensubstituenten am $[B_{12}H_{12}]^{2-}$-Anion sehr schnell erfolgt. Je weiter nun die Reaktion fortschreitet und um so mehr Halogenatome bereits am Cluster eingeführt wurden, um so langsamer wird die Reaktionsgeschwindigkeit der weiteren Halogenierungsreaktionen. Auch hängt die Reaktionsgeschwindigkeit vom Halogensubstituenten selbst ab. So erfolgt die Chlorierung sehr schnell, während im Vergleich dazu die Bromierungs- und die Iodierungsreaktion viel langsamer stattfindet. Die hohe Geschwindigkeit des ersten Schrittes macht es somit relativ schwierig, partiell halogenierte $[B_{12}X_nH_{(12-n)}]^{2-}$-Anionen (n = 1 – 3) mit einem geringen Halogenanteil am Borcluster zu isolieren. Daher wurden bislang nur Salze mit den Anionen $[B_{12}Br_6H_6]^{2-}$, $[B_{12}Br_{10}H_2]^{2-}$ und $[B_{12}I_2H_{10}]^{2-}$ isoliert, jedoch stets nur elementaranalytisch charakterisiert [25]. Betrachtet man sich die Stereochemie der teilsubstituierten Derivate, so erscheint sie relativ komplex [112]. So werden bei der Einführung von Substituenten am $[B_{12}H_{12}]^{2-}$-Cluster drei mögliche Isomere für ein disubstituiertes B_{12}-Anion (1,2-, 1,7- und 1,12-Isomer) erwartet. Bei der Einführung weiterer Substituenten sind dementsprechend mehr Stereoisomere möglich und es ergeben sich oft komplizierte Gemische, die nur schwer von einander zu trennen sind [113]. Aufgeklärte Kristallstrukturen von Salzen mit partiell halogenierten $[B_{12}X_nH_{(12-n)}]^{2-}$-Anionen beschränken sich bislang auf einige wenige Beispiele. Es konnten nur die Kristallstrukturen von $[1,1\text{-}CH_2(C_5H_5N)_2][B_{12}H_{11}Cl] \cdot 2\ (CH_3)_2SO$, $[1,1\text{-}CH_2(C_5H_5N)_2][B_{12}H_{11}Br]$ und $[1,1\text{-}CH_2(C_5H_5N)_2][B_{12}H_{11}I]$ determiniert werden [114].

10.1 Darstellung von $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$

Durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ mit einem Überschuß an elementarem Chlor im Druckautoklaven wurde innerhalb von drei Stunden bei 150°C unter Abspaltung von HCl polykristallines Dicaesium-Dekachlorodihydro-*closo*-Dodekaborat ($Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$) erhalten. Beim Umkristallisieren des farblosen Rohprodukt-Niederschlags

aus wäßriger Lösung werden polyederförmige Einkristalle erhalten, welche für röntgenographische Untersuchungen am Einkristalldiffraktometer geeignet sind. Bei der beschriebenen Reaktion wurde als Hauptprodukt das Caesium-Salz des 1,7-Isomers erhalten, daß topologisch *meta*-substituierten Benzol-Derivaten in der organischen Aromatenchemie entspricht. Die entsprechenden 1,2- (*ortho*) oder 1,12- (*para*) Isomere konnten laut ^{11}B-NMR-Untersuchungen in D_2O-Lösung hierbei nicht beobachtet werden.

10.2 Strukturbeschreibung

Hydratwasserfreies $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$ kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten a = 1763,05(6), b = 1119,55(4) und c = 1026,61(3) pm in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62) sowie mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 155).

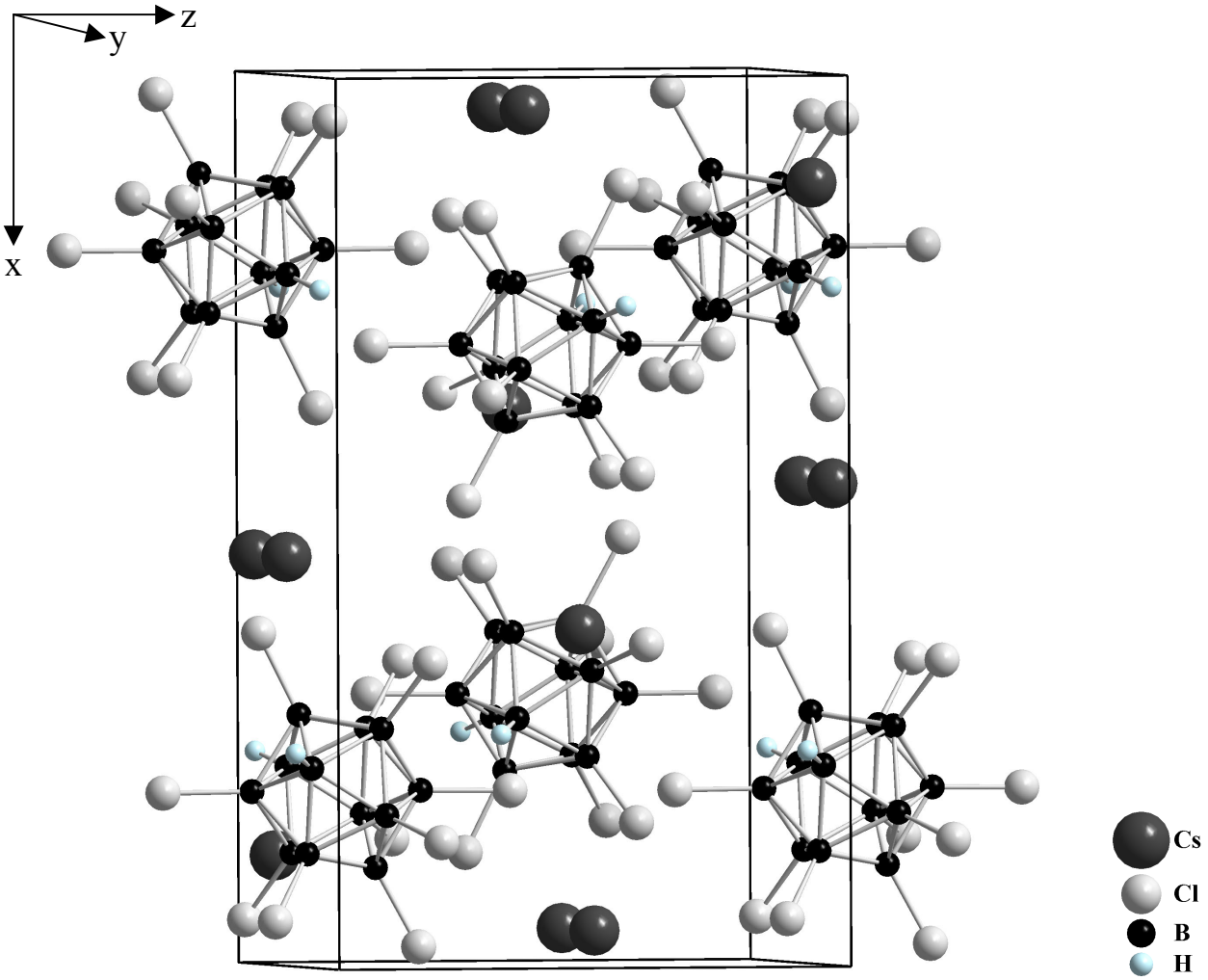

Abb. 153: Elementarzelle von $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$ mit Blick entlang [010]

Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 156 und 157 wiedergegeben. Wichtige Atomabstände können aus Tabelle 158 entnommen werden. In der Kristallstruktur von $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$ liegen zwei röntgenographisch unterschiedliche Cs^+-Kationen vor, wobei Cs1 die teilspezielle Lage *4c* (x/a, y/b = 1/4, z/c; Lagesymmetrie: .m.) und Cs2 die symmetriefreie allgemeine Lage *8d* (x/a, y/b, z/c; Lagesymmetrie: 1) besetzt, dessen Position jedoch statistisch mit etwa 4 von 8 $(Cs2)^+$ nur halbbelegt ist. Die Boratome B1 – B4 sowie die Chloratome Cl1 – Cl4 befinden sich auf der *Wyckoff*-Position *4c* (Lagesymmetrie: .m.), die Boratome B5 – B8 und die Chloratome Cl5 – Cl7 auf *8d* (Lagesymmetrie: 1). Das Wasserstoffatom H kommt ebenfalls auf der allgemeinen Lage *8d* zu liegen. Die Kristallstruktur von $Cs_2[1,7\text{-}B_{12}Cl_{10}H_2]$ läßt sich nicht auf einen für AB_2-Verbindungen typischen Strukturtyp zurückführen (Abb. 153). Beide röntgenographisch unterschiedliche Cs^+-Kationen zeigen eine recht unregelmäßige Koordinationssphäre. So wird $(Cs1)^+$ von fünf $[B_{12}Cl_{10}H_2]^{2-}$-Clustern in Form einer trigonalen Bipyramide umgeben. Es koordinieren zwei Anionen über Dreiecksflächen aus Chloratomen (1 × Cl1 + 2 × Cl5 und 1 × Cl3 + 2 × Cl5) sowie ein weiteres Anion über Kante (1 × Cl1 + 1 × Cl4) und zwei weitere über Ecken aus Chloratomen (2 × Cl7) an das Zentralkation (Abb. 154).

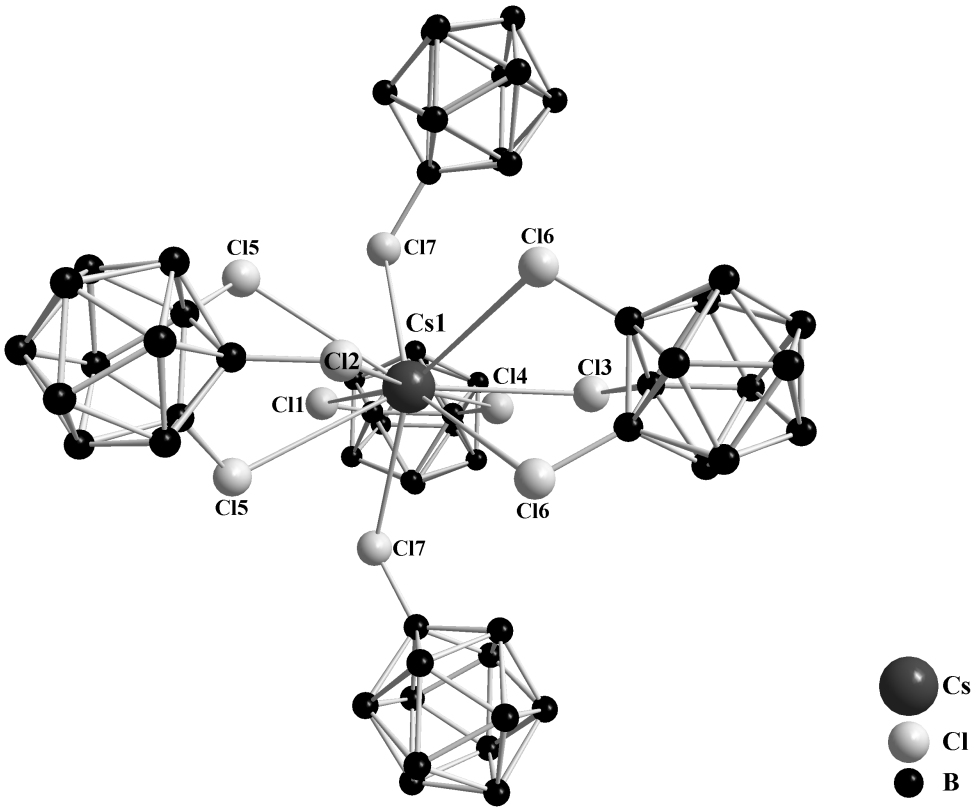

Abb. 154: Koordinationsumgebung von $(Cs1)^+$ in der Kristallstruktur von $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$

Es resultiert daher für $(Cs1)^+$ eine Koordinationszahl von zehn (CN = 10). $(Cs2)^+$ wird im Gegensatz dazu verzerrt tetraedrisch von nur vier $[B_{12}Cl_{10}H_2]^{2-}$-Anionen koordiniert. Auch hierbei sind wieder Dreiecksflächen (1 × Cl2 + 1 × Cl2 + 1 × Cl7) und sowohl Kanten (1 × Cl1 + 1 × Cl6 und 1 × Cl4 + 1 × Cl5) als auch Ecken (1 × Cl6) von Chloratomen koordinativ wirksam. So resultiert für $(Cs2)^+$ eine Koordinationszahl von acht (CN = 8). Die Caesium-Chlor-Abstände bewegen sich hier in einem weiten Bereich zwischen 346 und 415 pm (Tab. 158). Weitere Abstände befinden sich oberhalb von 445 pm und werden deshalb nicht mehr als effektiv koordinierend angesehen.

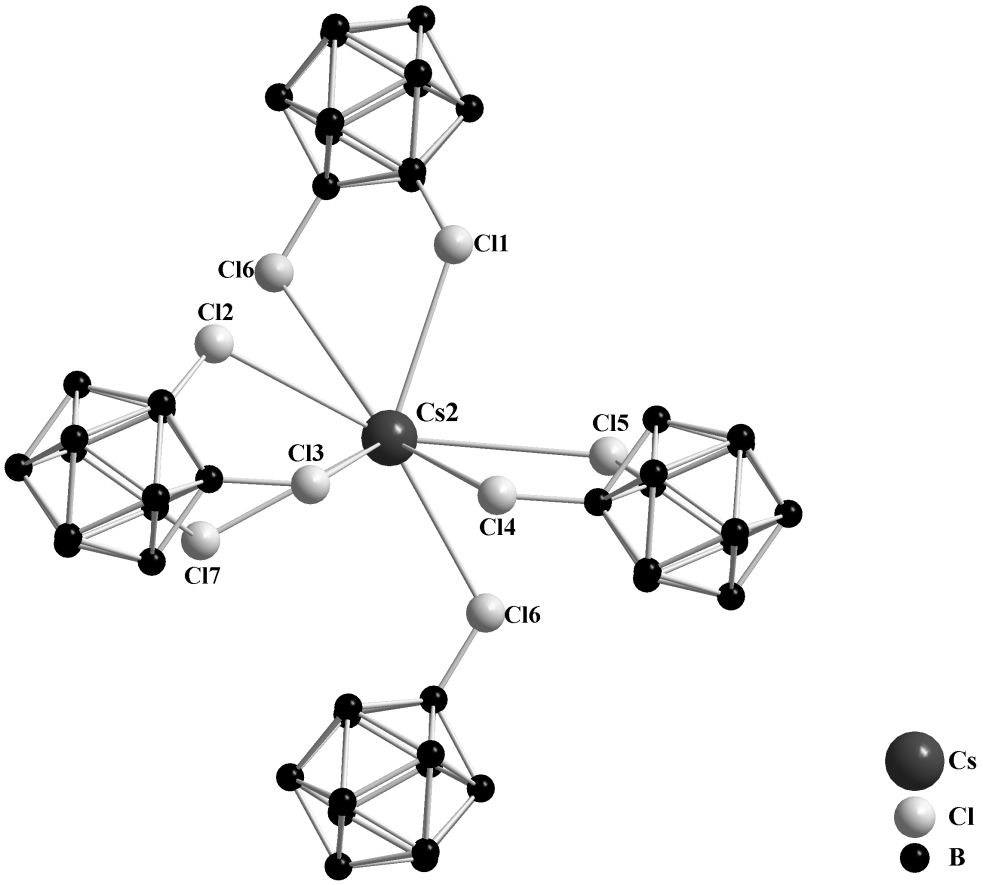

Abb. 155: Koordinationsumgebung von $(Cs2)^+$ in der Kristallstruktur von $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$

Es fällt auf, daß die Wasserstoffatome im $[B_{12}Cl_{10}H_2]^{2-}$-Anion überhaupt nicht koordinativ wirksam sind. Der kürzeste Cs–$H_{Cluster}$-Abstand beträgt 425 pm und liegt viel zu weit entfernt, um zur Koordinationssphäre beizutragen. Auch können keine B–H···Cl-Wechselwirkungen diskutiert werden, weil sowohl die an Boratome gebundenen Wasserstoffatome als auch die Chloratome negativ polarisiert sind und somit elektrostatische Attraktionsmöglichkeiten entfallen. Betrachtet man sich nun die Umgebung eines *quasi*-ikosaedrischen $[B_{12}Cl_{10}H_2]^{2-}$-Clusters durch die Caesium-Kationen, so fällt auf, daß dieser von acht Cs^+ eingehüllt wird (4

× Cs1 + 4 × Cs2). in Form eines irregulären Polyeders. Obwohl auch hierbei die Kationen stets über Dreiecksflächen aus Bor- bzw. Halogenatomen zu liegen kommen (Abb. 156, *oben*), bietet sich die Form eines irregulären Polyeders, was sicher zum Teil auch auf die Halbbesetzung der Cs2-Position zurückzuführen ist.

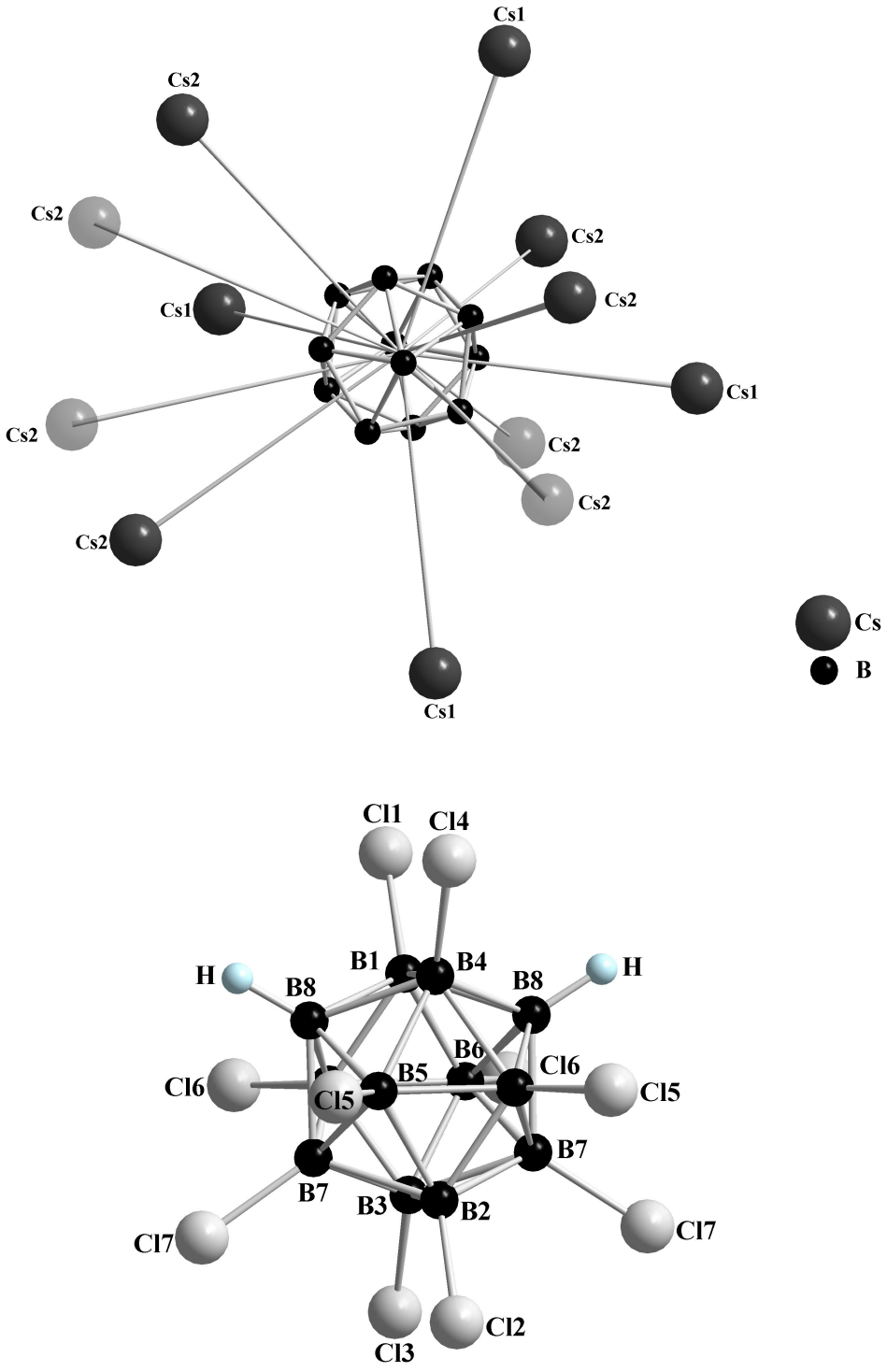

Abb. 156: Umgebung eines *quasi*-ikosaedrischen $[B_{12}Cl_{10}H_2]^{2-}$-Anions durch acht Cs^+-Kationen (*oben*) sowie Blick auf selbiges Anion (*unten*) in der Kristallstruktur von $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$

Der Clusterschwerpunkt kommt in *4c*-Koordinaten (x/a ≈ 0,8016, y/b = 1/4 und z/c ≈ 0,9546) zu liegen, wobei die Abstände des Clusterschwerpunktes zu den zwölf Boratomen ein Intervall von 168,9 bis 171,4 pm überstreichen. Mit einem Mittelwert von 170 pm korrespondiert dies einmal mehr mit einem Clusterinnendurchmesser von 340 pm (Abb. 156, *unten*). Die Abstände innerhalb des $[B_{12}Cl_{10}H_2]^{2-}$-Ikosaeders befinden sich im für *closo*-Dodekaborate zu erwartenden Bereich (d(B–B) = 177 – 180 pm, d(B–Cl) = 179 – 180 pm und d(B–H) = 110 pm, siehe Tab. 158). SYMMOL-Rechnungen [38] bestätigen, daß die *quasi*-ikosaedrischen $[B_{12}Cl_{10}H_2]^{2-}$-Anionen in der Kristallstruktur von $Cs_2[1,7\text{-}B_{12}Cl_{10}H_2]$ recht verzerrt vorliegen, denn es wurde ein *r.m.s.*-Wert von 0,0178 ermittelt.

10.2.1 Strukturdaten für $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$

Tabelle 155: Kristallographische Daten von $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$ und deren Bestimmung

Kristallographische Daten:	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten: a (in pm)	1763,05(6)
b (in pm)	1119,55(4)
c (in pm)	1026,61(3)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte (D_x in g/cm^3)	2,365
molares Volumen (V_m in cm^3/mol)	319,77
Meßparameter:	
Meßgerät, Strahlung	κ-CCD (Fa. Nonius), Mo-Kα: λ = 71,07 pm
Meßbereich	$\pm h_{max} = 22$; $\pm k_{max} = 15$; $\pm l_{max} = 13$
Θ_{max} (in grd)	27,5
F(000)	1400
Absorptionskoeffizient (μ in mm^{-1})	4,61
Datenreduktion:	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm *X-SHAPE* [26]
Zahl der gemessenen Reflexe	30212
davon symmetrieunabhängig	2572
R_{int}; R_σ	0,071; 0,027
Strukturverfeinerung:	
Strukturbestimmung	Programm *SHELXS-86* [32]
Strukturverfeinerung	Programm *SHELXL-93* [33]
Streufaktoren	nach *International Tables, Vol. C* [57]
R_1 für n Reflexe mit $\lvert F_o \rvert \geq 4\sigma(F_o)$	0,061
n	2261
R_1; wR_2; GooF (für alle Reflexe)	0,072; 0,144; 1,150
Extinktionskoeffizient (g)	0,0010(3)
Restelektronendichten (*max.; min.*) (ρ in e$^-$ · 10^6 / pm^3)	1,79; –0,65

Tabelle 156: Lageparameter für $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Cs1	*4c*	0,12218(3)	¼	0,02202(6)
Cs2[a)]	*8d*	0,95844(6)	0,0877(1)	0,4844(1)
B1	*4c*	0,2158(5)	¼	0,4722(9)
B2	*4c*	0,8877(5)	¼	0,8798(9)
B3	*4c*	0,3013(5)	¼	0,7089(8)
B4	*4c*	0,3017(5)	¼	0,3798(9)
B5	*8d*	0,8713(3)	0,1743(6)	0,0278(6)
B6	*8d*	0,7682(3)	0,8255(6)	0,3815(7)
B7	*8d*	0,8284(3)	0,1280(6)	0,8811(7)
B8	*8d*	0,7750(3)	0,1267(6)	0,0275(7)
Cl1	*4c*	0,1240(1)	¼	0,3940(2)
Cl2	*4c*	0,9769(1)	¼	0,7960(2)
Cl3	*4c*	0,3021(1)	¼	0,8837(2)
Cl4	*4c*	0,3027(1)	¼	0,2059(2)
Cl5	*8d*	0,94665(8)	0,0972(2)	0,1956(2)
Cl6	*8d*	0,84240(8)	0,9016(2)	0,3007(2)
Cl7	*8d*	0,1420(1)	0,9973(2)	0,2013(2)
H[b)]	*8d*	*0,758*	*0,048*	*0,075*

[a)] s.o.f.(Cs2) = 0,538(3) (≈ 4 von 8 Cs2)

[b)] mit AFIX-Restriktion verfeinert (d(B–H) = 110 pm)

Tabelle 157: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter[a)] (U_{ij}/pm^2) für $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	349(3)	949(6)	513(2)	0	–16(2)	0
Cs2	665(7)	960(10)	857(8)	–120(6)	–29(4)	–47(5)
B1	280(37)	428(49)	397(44)	0	–64(33)	0
B2	243(37)	555(56)	344(42)	0	–1(31)	0
B3	281(38)	533(54)	303(39)	0	–11(32)	0
B4	278(39)	549(56)	308(40)	0	3(32)	0
B5	251(25)	504(38)	400(31)	–17(29)	1(23)	44(25)
B6	234(25)	461(37)	447(33)	45(29)	15(23)	–37(25)
B7	289(27)	461(36)	454(34)	–45(30)	–10(24)	20(26)
B8	283(27)	482(37)	457(33)	55(30)	7(25)	–2(26)
Cl1	265(9)	802(16)	555(13)	0	–70(9)	0
Cl2	264(9)	926(18)	418(11)	0	28(8)	0
Cl3	411(11)	1096(22)	381(11)	0	30(9)	0
Cl4	398(11)	996(20)	345(10)	0	–36(8)	0
Cl5	323(7)	690(11)	537(9)	136(8)	–31(6)	87(7)
Cl6	361(7)	651(10)	632(10)	76(8)	106(7)	–121(7)
Cl7	536(9)	585(10)	707(11)	–163(9)	–30(8)	112(8)
H	*489*					

[a)] Für Cs, Cl und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$; für H als "isotroper" Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-8\pi^2(U_{iso}\ \sin^2\theta/\lambda^2)]$ mit $U_{iso}(H) = 1{,}2 \cdot U_{iso}(B8)$

Tabelle 158: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $Cs_2[B_{12}Cl_{10}H_2]$

$[B_{12}Cl_{10}H_2]^{2-}$-Anion:											
B1	– B6	177,3	(2×)	B2	– B3	177,4		B3	– B2	177,4	
	– B4	178,6			– B5	179,0	(2×)		– B6	178,2	(2×)
	– B8	180,1	(2×)		– B7	179,1	(2×)		– B7	178,7	(2×)
	– Cl1	180,7			– Cl2	179,2			– Cl3	179,4	
B4	– B1	178,6		B5	– B7	177,4		B6	– B1	177,3	
	– B5	179,5	(2×)		– B2	179,0			– B8	177,5	
	– B8	181,3	(2×)		– B8	179,1			– B3	178,2	
	– Cl4	178,5			– B4	179,5			– B7	179,1	
					– B5	180,4			– B6	180,0	
					– Cl5	180,2			– Cl6	179,4	
B7	– B5	177,4		B8	– B7	177,4					
	– B8	177,4			– B6	177,5					
	– B3	178,7			– B5	179,1					
	– B6	179,1			– B1	180,1					
	– B2	179,1			– B4	181,3					
	– Cl7	179,4			– H	110,0					
Cs1	– Cl2	345,6		Cs2	– Cl6	355,8					
	– Cl3	347,6			– Cl1	362,2					
	– Cl7	354,6	(2×)		– Cl3	363,0					
	– Cl5	369,2	(2×)		– Cl2	375,2					
	– Cl4	370,0			– Cl7	381,8					
	– Cl1	381,9			– Cl4	388,5					
	– Cl6	382,5	(2×)		– Cl5	389,6					
					– Cl6’	414,9					

11. Dodekabromo-*closo*-Dodekaborate der Alkalimetalle

Hydratwasserfreies Caesium-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat und seine *quasi*-isotypen Mono- bzw. Dihydrate ($Cs_2[B_{12}Br_{12}] \cdot n\ H_2O$; n = 0 – 2) sind mittels Röntgenbeugung sowie thermoanalytischen Methoden (DTA/TG) wohluntersucht und schon in Kapitel 9 beschrieben. Bislang unbekannt waren hingegen die thermischen und kristallographischen Eigenschaften von Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat-Hydraten der leichten (M = Li – Na) und der schweren Alkalimetalle (M = K, Rb) sowie mit Ammonium (NH_4^+) als Gegenkation. Um diese Informationslücke zu schließen, wurden diesbezüglich systematische Untersuchungen zur Synthese und röntgenographischen Charakterisierung der Alkalimetall-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborate durchgeführt. Seit langem bekannt sind auch die "freien" Säuren $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}]$ (X = Cl – I), welche durch Kationenaustausch über eine stark saure Ionenaustauschsäule dargestellt werden können. Die Säurestärken von wäßrigen Lösungen der Hydronium-Verbindungen $(H_3O)_2[B_{12}Cl_{12}]$ und $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}]$ wurden potentiometrisch durch Titration mit wäßriger KOH-Lösung bestimmt [115]. Es konnte belegt werden, daß es sich hierbei um zweibasige Säuren handelt, die selbst im Vergleich zur Schwefelsäure deutlich stärker sind. Die Säureeigenschaften ändern sich zudem kaum, wenn als Lösungsmittel für die Säuren an Stelle von Wasser ein Alkohol oder ein Keton (bzw. als Base zum Beispiel auch Natrium-Methoxid ($NaOCH_3$) zur Neutralisation) verwendet wird [115]. Die festen Säuren können aus den entsprechenden wäßrigen Lösungen durch isothermes Abdampfen des Wassers erhalten werden. Ebenfalls unbekannt in der Literatur sind allerdings die Kristallstrukturen der "freien" Säuren $(H_3O)_2[B_{12}X_{12}] \cdot n\ H_2O$ (X = Cl – I) im Sinne von ammonium-analogen Hydronium-Salzen. Sie sollen jedoch mit einem hohen Gehalt an Hydratwasser kristallisieren und sind nicht sublimierbar, da bei höheren Temperaturen eine thermische Zersetzung stattfindet. Laut *Muetterties* werden beim Erhitzen auf 200 bis 400°C Polykondensationsprodukte erhalten, wobei jedoch der B_{12}-Käfig zunächst erhalten bleibt. Bei Temperaturen oberhalb 400°C bildet sich unter Halogenabspaltung elementares Bor [25]. Aus den Lösungen von Säuren der perhalogenierten B_{12}-Spezies lassen sich analog zu $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ [12] mit Laugen, Carbonaten oder Metalloxiden ebenso leicht ionische Salze mit verschiedenen Gegenkationen darstellen, die thermisch sehr stabil sind. Im Rahmen dieser Dissertation werden erstmalig röntgenographische Einkristalldaten für die Alkalimetall-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat-Hydrate $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot n\ H_2O$ (M = Na – Rb, NH_4; n = 1 – 8) sowie der kristallinen Säure $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ vorgestellt.

11.1 Darstellung von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot n\ H_2O$ (M = Li – Rb, NH_4; n = 1 – 8)

$Cs_2[B_{12}Br_{12}]$ wurde in Wasser gelöst und mit Hilfe eines stark sauren Ionentauschers in eine wäßrige Lösung der freien Säure $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}]$ überführt. Diese wurde mit einer wäßrigen Lösung der gewünschten Alkalimetallhydroxide (MOH; M = Li – Rb) bzw. NH_3 (für die Darstellung von $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}]$) bis zum Neutralpunkt (pH = 7) titriert. Beim isothermen Eindampfen der jeweiligen wäßrigen Lösungen fallen quantitativ die Alkalimetall-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat-Hydrate $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot n\ H_2O$ (M = Li – Rb, NH_4; n = 1 – 8) an. Von Lithium-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat-Hydrat konnten bislang keine tauglichen Einkristalle isoliert werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristallstruktur und Zusammensetzung konnte daher nicht determiniert werden. Im Falle der Natrium-Verbindung entstehen farblose, hygroskopische Einkristalle ohne charakteristischen Habitus, die innerhalb kurzer Zeit in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit wieder zerfließen. Natrium-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat kristallisiert als Oktahydrat $(Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}])$. Die erhaltenen Einkristalle erwiesen sich auf dem Einkristall-Diffraktometer zwar als meßbar, es konnten für verschiedene Exemplare jedoch nur unvollständige Datensätze erhalten werden, da sich die Kristalle nach kurzer Meßzeit auch in der luftdicht abgeschmolzenen Glaskapillare immer wieder zersetzten. Im Falle der schweren Alkalimetall-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat-Hydrate (M = K – Rb; NH_4) entstehen farblose, luft- und feuchtigkeitsstabile Einkristalle mit polyederförmigem Habitus. Kalium- und Ammonium-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat kristallisieren beide isotyp als Trihydrate ($K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ und $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$) aus, während die Rubidium-Verbindung als Monohydrat ($Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$) anfällt und isotyp zur Caesium-Verbindung (siehe Kap. 9.3) kristallisiert. Die "freie" Säure $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ kristallisiert beim isothermen Eindampfen aus wäßriger Lösung in Form von farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Einkristallen ohne charakteristischen Habitus. Auch hierbei wird nach kurzer Zeit an der Luftatmosphäre ein Zerfließen der kristallinen Substanz beobachtet. Bei der röntgenographischen Untersuchung erwies sich der ausgewählte Einkristall jedoch während der gesamten Meßdauer als hinreichend stabil.

11.2 Strukturbeschreibung von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$

Das Dodekahydrat der "freien" Säure $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Cmcm (Nr. 63) mit den Gitterkonstanten a = 1067,26(5), b = 1886,9(1) und c = 1735,53(8) pm sowie vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 159). Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 160 und 161 wiedergegeben. Interatomare Abstände finden sich in Tabelle 162. Abbildung 157 zeigt eine Projektion der Elementarzelle der Verbindung mit Blick entlang [001].

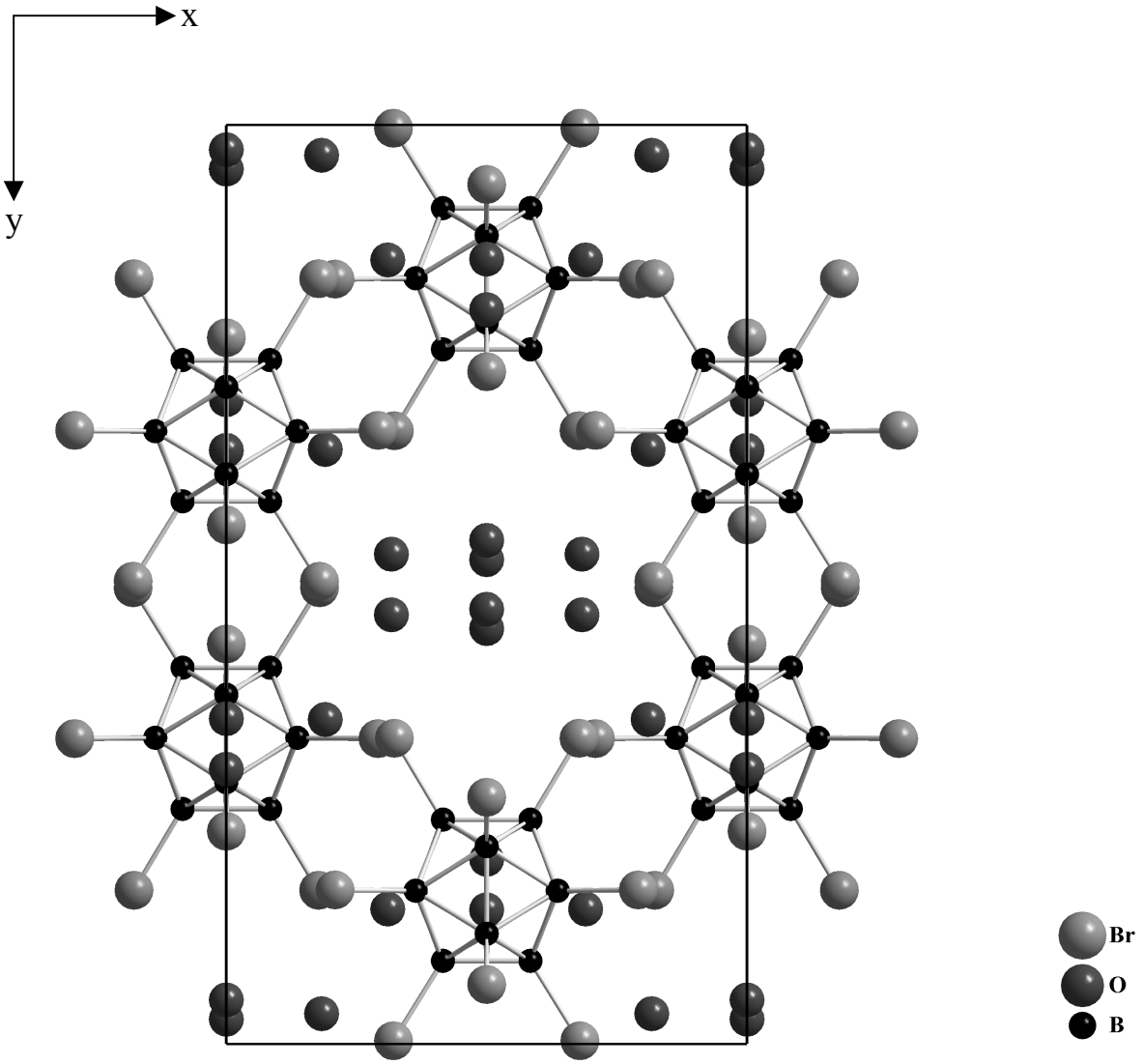

Abb. 157: Elementarzelle von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ mit Blick entlang [001]

In der Kristallstruktur von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ befinden sich die Bor- und Bromatome auf teilspeziellen Lagen *8f* (B1 – B2 und Br1 – Br2 auf x/a = 0, y/b, z/c; Lagesymmetrie: m..) und *8g* (B3 – B4 und Br3 – Br4 auf x/a, y/b, z/c = 1/4; Lagesymmetrie: ..m) sowie auf

allgemeinen Lagen *16h* (B5 und Br5 auf x/a, y/b, z/c; Lagesymmetrie: 1). Die vorhandenen Sauerstoffatome kommen ebenfalls auf teilspeziellen Lagen *4c* (O1 – O2 auf x/a = 0, y/b, z/c = 1/4; Lagesymmetrie: m2m) und *8f* (O3 – O4 auf x/a = 0, y/b, z/c; Lagesymmetrie: m..) sowie auf allgemeinen Lagen *16h* (O5 – O6 auf x/a, y/b, z/c; Lagesymmetrie: 1) zu liegen. Die Kristallstruktur läßt sich nicht auf einen für AB_2-Verbindungen typischen Strukturtyp zurückführen. Betrachtet man sich die Elementarzelle von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ genauer, so stellt man fest, daß die vorhandenen $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen verzerrte, hexagonale Kanäle entlang [001] bilden, in welchen die Kanallücken mit H_3O^+-Kationen und Hydratwasser-Molekülen aufgefüllt werden (Abb. 158).

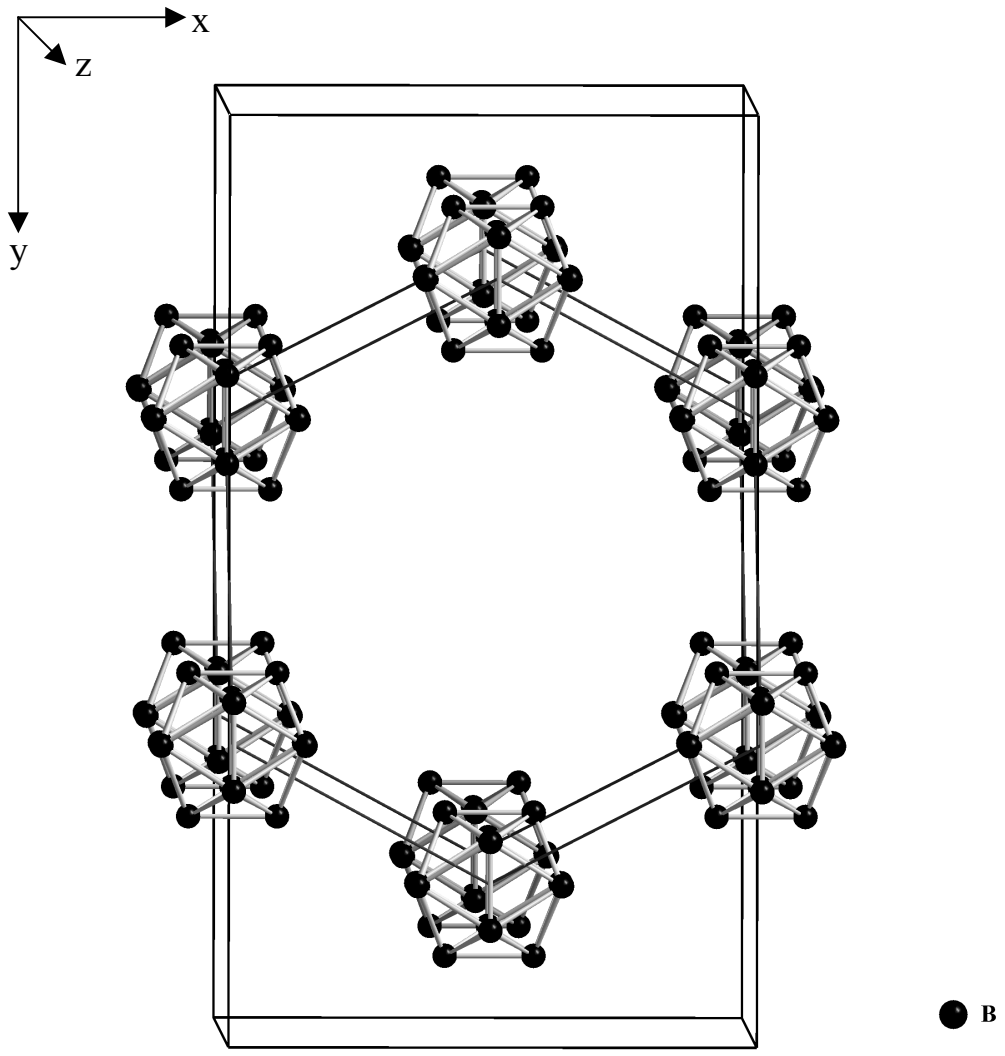

Abb. 158: Anordnung der hexagonalen Kanäle aus $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen in der Kristallstruktur von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ entlang [001]

Das Sauerstoff-Teilgitter ist in der Weise strukturiert, daß H_3O^+-Kationen und "zeolithische" Wassermoleküle ein weitmaschiges Gerüst aus zehn Sauerstoffatomen (1 × O1 + 1 × O2 + 2 × O3 + 2 × O4 + 2 × O5 + 2 × O6) mit einem Durchmesser von etwa 711 pm ausbilden. An diesem knüpfen ober- und unterhalb weitere Sauerstoffatome an und bilden nochmals Zehnringe (2 × O4 + 4 × O5 + 4 × O6) sowie Sechsringe (2 × O3 + 4 × O6) aus. Somit wechseln sich entlang [010] Schichten aus aneinander kondensierten Sechs- und -Zehnringen aus Sauerstoff mit Schichten aus reinen Sauerstoff-Zehnringen ab (Abb. 159).

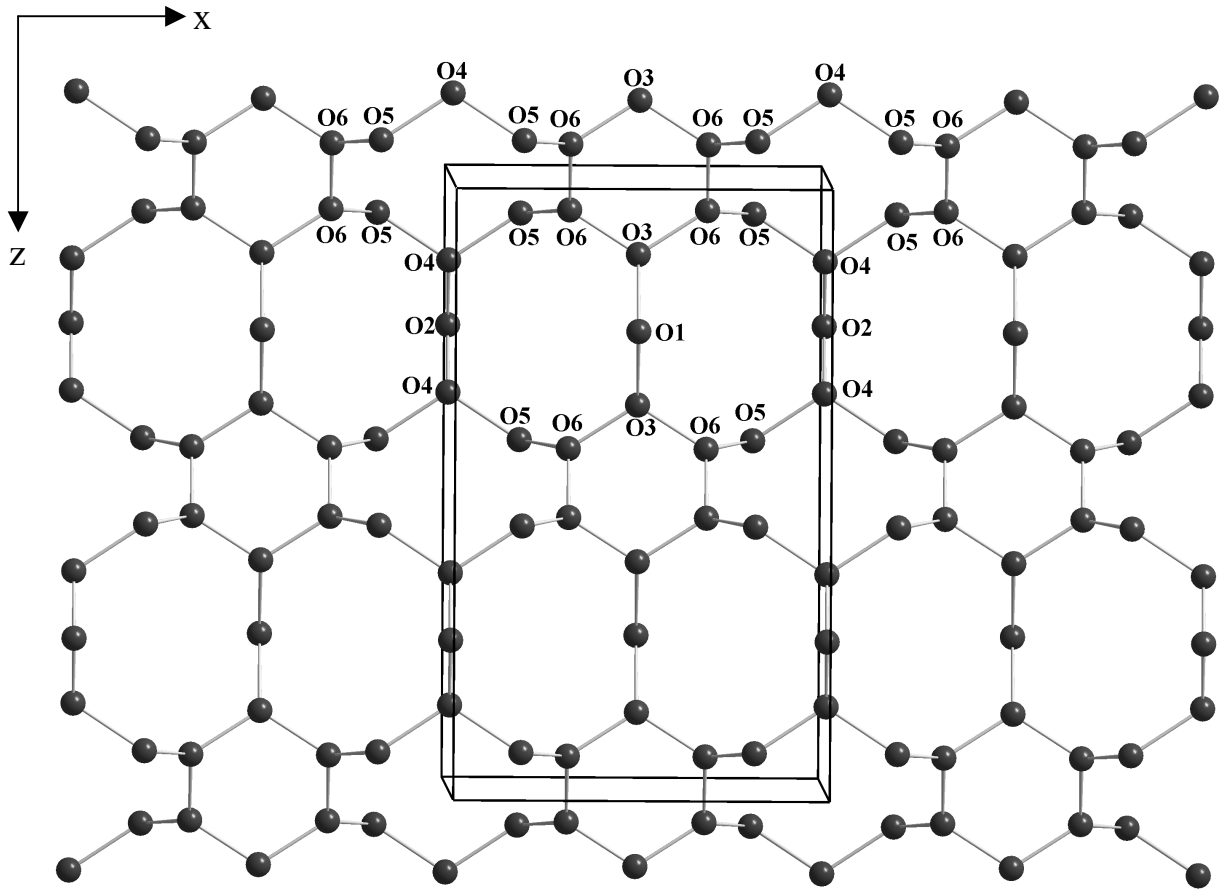

Abb. 159: Blick auf das Sauerstoff-Teilgitter in der Kristallstruktur von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ entlang [010]

Bei Betrachtung des Sauerstoff-Teilgitters entlang der c-Achse fällt auf, daß die Verknüpfung der vorhandenen Sauerstoffatome jedoch nicht dreidimensional verläuft, sondern nur zweidimensional mit der b-Achse als Vorzugsrichtung. Entlang [001] formieren sich somit alternierende Schichten aus parallel übereinander angeordneten, zweidimensional verknüpften Sauerstoffschichten (Abb. 160). Dadurch bildet sich ein stark ausgedehntes $O–H^{\delta+}\cdots^{\delta-}O$-Wasserstoffbrücken-System aus, in dem die H_3O^+-Kationen mit den "freien" Kristallwasser-

molekülen wechselwirken. Weiterhin müssen natürlich auch Wechselwirkungen zwischen den "zeolithischen" Wassermolekülen selbst in Betracht gezogen werden.

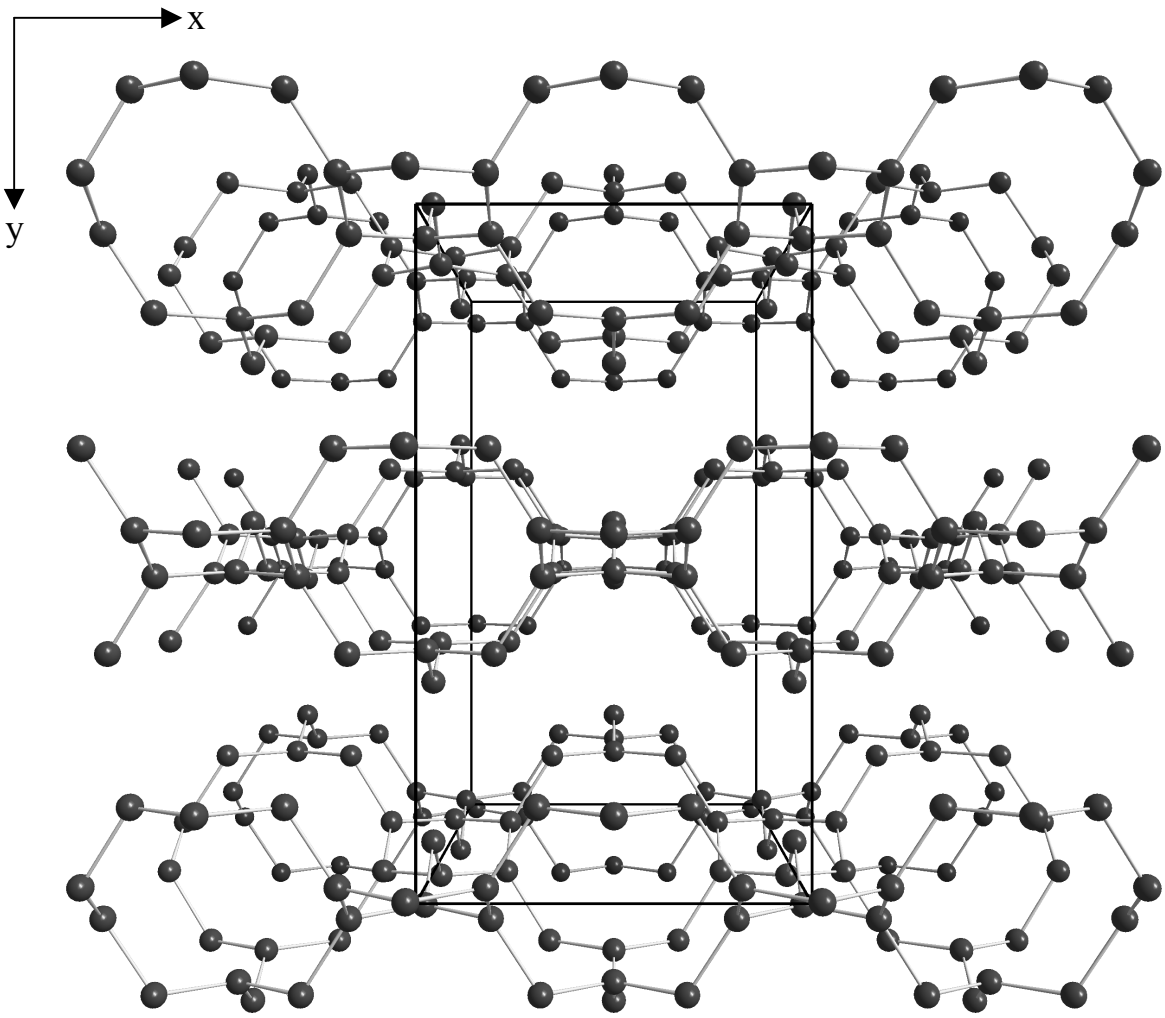

Abb. 160: Zentralperspektivischer Blick auf das Sauerstoff-Teilgitter in der Kristallstruktur von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ entlang [001]

In der Kristallstruktur sind sechs röntgenographisch unabhängige Sauerstoffatome verschiedener Zähligkeit vorhanden (Tab. 160). Da die an H_2O-Molekülen bzw. H_3O^+-Kationen gebundenen Wasserstoffatome nicht aus Differenzfourier-Synthesen lokalisiert werden konnten, kann keine eindeutige Zuordnung getroffen werden, welches dieser Atome dem H_3O^+-Kation entspricht. Betrachtet man sich die O_{Donor}–$O_{Akzeptor}$-Abstände, die sich im Bereich zwischen 214 und 256 pm befinden, so kann man jedoch vermuten, daß der hierbei beobachtete kürzeste Donor-Akzeptor-Abstand mit 214 pm (≡ d(O2–O4)) einer starken Brückenbindung zwischen einem Hydronium- oder Oxonium-Kation $(H_3O)^+$ und einem Wassermolekül (H_2O) gleichsteht. Da O4 auf der *Wyckoff*-Lage *8f* zu liegen kommt, scheint es möglich, daß es sich hierbei um das Sauerstoffatom von H_3O^+ handelt. Denkbar wäre auch

die Kombination zweier vierzähliger Lagen (z. B. O1 und O2 auf der *Wyckoff*-Lage *4c*), was das Auftreten von zwei röntgenographisch unterschiedlichen Oxonium-Kationen in der Kristallstruktur zur Folge hätte. Die Abstände von Bromatomen der $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen zu den Sauerstoffatomen liegen in einem weiten Bereich zwischen 349 (≡ d(O5–Br2)) und 435 pm und geben keine eindeutigen Hinweise auf starke Wechselwirkungen zwischen den Cluster-Anionen und den H_3O^+-Kationen bzw. H_2O-Molekülen. Die in der Kristallstruktur von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ auftretenden kürzesten Br···O-Kontakte sind in Abbildung 161 gestrichelt hervorgehoben. Daraus wird ersichtlich, daß die Atome O1, O2 und O5 relativ nahe Kontakte zu den Bromatomen unterhalten (d(O–Br) = 349 – 353 pm, siehe Tab. 162), was die Vermutung bestärken könnte, daß es sich hierbei eventuell um H_3O^+-Kationen handeln sollte, zumal die für O4 relevanten Br···O-Wechselwirkungen erst oberhalb von 385 pm auftreten. Ein handfester Beweis für diese Annahme kann im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht erbracht werden.

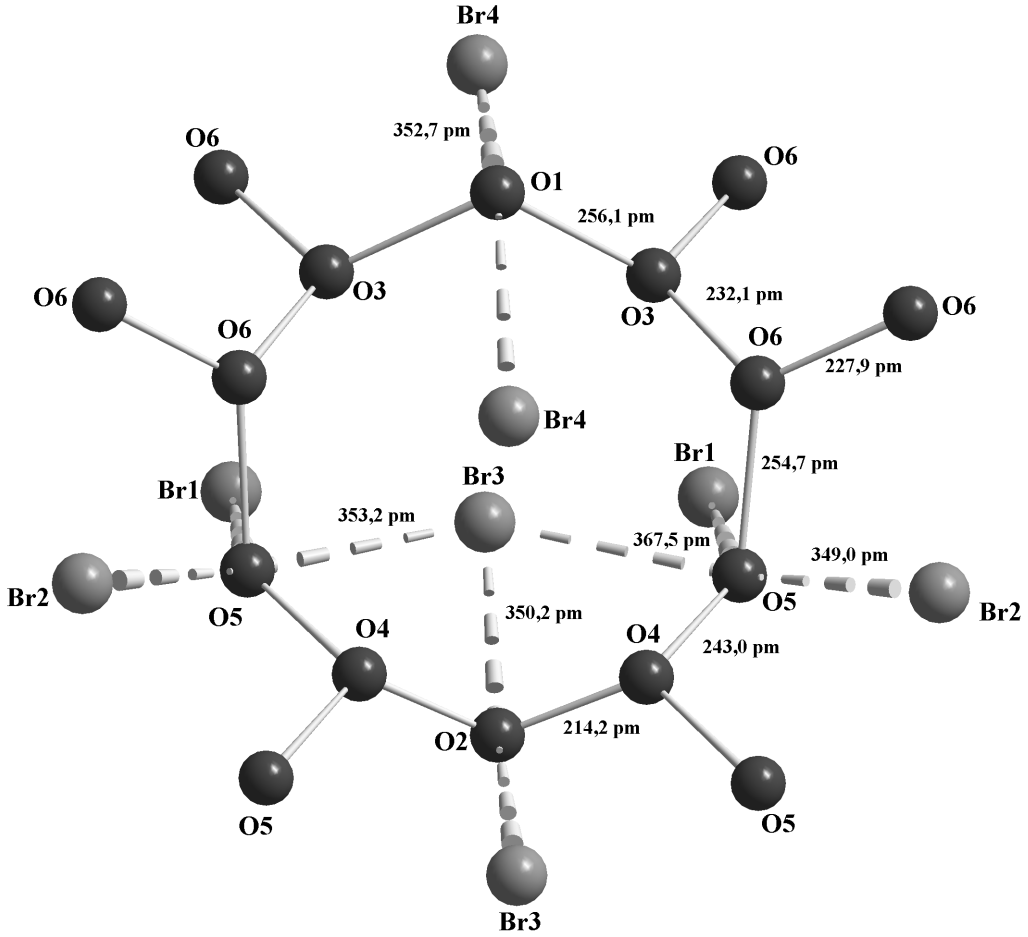

Abb. 161: Kürzeste Sauerstoff-Sauerstoff- bzw. Sauerstoff-Brom-Kontakte (gestrichelt) in der Kristallstruktur von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$

O2 wird von zwei Sauerstoff- (O4, 2×) und zwei Bromatomen (Br3, 2×) (∢(Br–O–Br): 159°, ∢(O–O–O): 122° und ∢(O–O–Br): 85°) umgeben und O1 ist ebenfalls von insgesamt vier Teilchen, also zwei Sauerstoff- (O3, 2×) und zwei Bromatomen (Br4, 2×) koordiniert (∢(Br–O–Br): 153°, ∢(O–O–O): 113° und ∢(O–O–Br): 83°). Würde es sich bei den Atomen O5 *oder* O6 um Oxonium-Kationen handeln, müsste zusätzlich von einer statistischen Halbbesetzung der jeweiligen Sauerstoff-Position mit H_3O^+- und H_2O-Spezies gleichzeitig ausgegangen werden. Man kann jedoch wohl schließen, daß die klassischen $O–H^{\delta+}\cdots^{\delta-}O$-Wasserstoffbrücken durchaus eine große Rolle bei der Stabilisierung des Kristallgitters spielen, während die schwächeren $B–Br^{\delta-}\cdots^{\delta+}H–O$-Wasserstoffbrücken hier nur untergeordnet zur Stabilisierung beitragen. Auf eine detailliertere Analyse des Wasserstoffbrücken-Systems in $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ wird verzichtet.

Die intramolekularen Abstände im $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Cluster liegen im Bereich dessen, was man für Dodekabromo-*closo*-Dodekaborate erwartet (d(B–B) = 178 – 180 pm, d(B–Br) = 193 – 196 pm; vgl. Tab. 162), wobei der Clusterschwerpunkt sich auf der *Wyckoff*-Lage *4c* (x/a = 0, y/b ≈ 0,3328, z/c = 1/4; Lagesymmetrie: m2m) befindet. Die Abstände vom Clusterschwerpunkt zu den zwölf Boratomen betragen im Mittel 169,5 pm. Dies korrespondiert mit einem Innendurchmesser von etwa 339 pm (Abb. 162). Der *r.m.s.*-Wert beträgt laut SYMMOL-Rechnung [38] 0,0101 und deutet auf stark verzerrte $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen im Kristallgitter von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ hin.

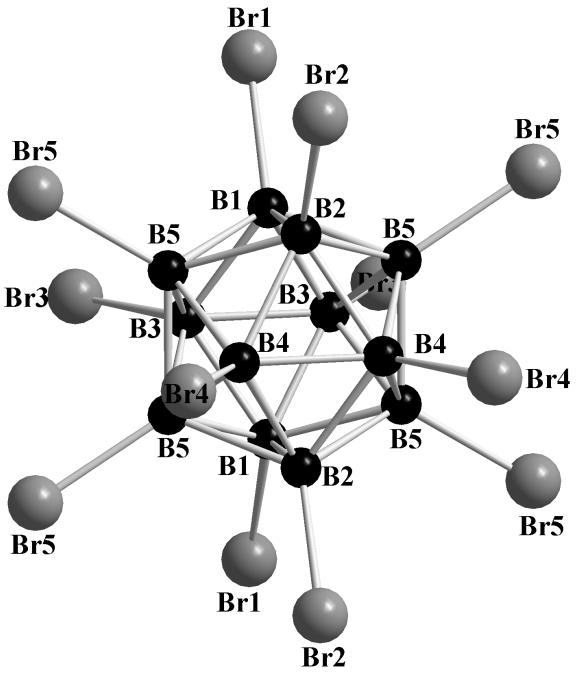

Abb. 162: Blick auf ein *quasi*-ikosaedrisches $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anion in der Kristallstruktur von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$

11.2.1 Strukturdaten für $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$

Tabelle 159: Kristallographische Daten von $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$ und deren Bestimmung

Kristallographische Daten:	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)
Gitterkonstanten: a (in pm)	1067,26(5)
b (in pm)	1886,9(1)
c (in pm)	1735,53(8)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte (D_x in g/cm^3)	2,552
molares Volumen (V_m in cm^3/mol)	526,28
Meßparameter:	
Meßgerät, Strahlung	κ-CCD (Fa. Nonius), Mo-Kα: λ = 71,07 pm
Meßbereich	$\pm h_{max} = 13$; $\pm k_{max} = 24$; $\pm l_{max} = 22$
Θ_{max} (in grd)	27,5
F(000)	2488
Absorptionskoeffizient (μ in mm^{-1})	13,80
Datenreduktion:	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm *X-SHAPE* [26]
Zahl der gemessenen Reflexe	18289
davon symmetrieunabhängig	2154
R_{int}; R_σ	0,077; 0,038
Strukturverfeinerung:	
Strukturbestimmung	Programm *SHELXS-86* [32]
Strukturverfeinerung	Programm *SHELXL-93* [33]
Streufaktoren	nach *International Tables, Vol. C* [57]
R_1 für n Reflexe mit $\lvert F_o \rvert \geq 4\sigma(F_o)$	0,074
n	1583
R_1; wR_2; GooF (für alle Reflexe)	0,102; 0,141; 1,286
Extinktionskoeffizient (g)	0,00027(5)
Restelektronendichten (*max.; min.*) (ρ in e$^-$ · 10^6 / pm^3)	1,25; –0,77

Tabelle 160: Lageparameter für $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
B1	*8f*	0	0,2849(7)	0,3326(9)
B2	*8f*	0	0,3800(7)	0,3335(9)
B3	*8g*	0,084(1)	0,2558(7)	¼
B4	*8g*	0,084(1)	0,4095(7)	¼
B5	*16h*	0,1364(9)	0,3332(5)	0,3015(6)
Br1	*8f*	0	0,23152(8)	0,4295(1)
Br2	*8f*	0	0,43522(8)	0,4277(1)
Br3	*8g*	0,1773(1)	0,16730(7)	¼
Br4	*8g*	0,1790(1)	0,49643(7)	¼
Br5	*16h*	0,29124(9)	0,33231(6)	0,36067(7)
O1	*4c*	½	0,452(2)	¼
O2	*4c*	½	0,201(2)	¼
O3	*8f*	0	0,027(1)	0,373(2)
O4	*8f*	0	0,646(1)	0,358(2)
O5	*16h*	0,190(1)	0,353(1)	0,565(1)
O6	*16h*	0,317(1)	0,533(1)	0,445(1)

Tabelle 161: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter[a)] (U_{ij}/pm^2) für $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B1	398(72)	354(66)	570(98)	–34(63)	0	0
B2	508(86)	356(70)	643(108)	–109(68)	0	0
B3	521(82)	218(54)	583(97)	0	0	–20(55)
B4	390(72)	356(65)	531(92)	0	0	–22(56)
B5	463(48)	338(42)	585(64)	51(46)	–12(45)	–26(44)
Br1	752(10)	546(8)	596(9)	116(7)	0	0
Br2	742(10)	519(8)	676(10)	–189(7)	0	0
Br3	626(8)	380(6)	798(10)	0	0	157(7)
Br4	605(8)	344(6)	1014(13)	0	0	–114(7)
Br5	508(5)	613(6)	821(8)	–23(6)	–152(5)	–4(5)
O1	492(112)	2056(273)	2475(383)	0	0	0
O2	1055(197)	2546(387)	2145(429)	0	0	0
O3	2727(299)	1764(223)	2019(276)	176(186)	0	0
O4	1660(218)	3191(372)	2922(440)	–91(306)	0	0
O5	1798(133)	2178(148)	1245(124)	148(98)	–436(97)	471(117)
O6	2367(201)	2882(285)	3179(381)	–445(139)	–367(192)	–365(179)

[a)] Für B, Br und O definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 162: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $(H_3O)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 12\ H_2O$

$[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anion:							
B1	– B3	177,8	(2×)	B2	– B5	179,1	(2×)
	– B2	179,4			– B4	179,5	(2×)
	– B5	180,1	(2×)		– B1	179,4	
	– Br1	196,0			– Br2	193,9	
B3	– B1	177,8	(2×)	B4	– B5	178,4	(2×)
	– B3	179,6			– B2	179,5	(2×)
	– B5	180,0	(2×)		– B4	179,8	
	– Br3	194,4			– Br4	192,6	
B5	– B4	178,4					
	– B5	178,6					
	– B2	179,1					
	– B3	180,0					
	– B1	180,1					
	– Br5	194,6					

Wasserstoffbrücken[a]:

D–Br···A		d(D–Br)	d(Br···A)	d(D···A)	∢(D–Br···A)
B2–Br2···O5	(1×)	193,9	349,0	452,7	109,7
B3–Br3···O2	(2×)	194,4	350,2	455,9	110,4
B4–Br4···O1	(2×)	192,6	352,7	451,2	107,8
B3–Br3···O5	(2×)	194,4	353,2	451,2	107,4
B1–Br1···O5	(1×)	196,0	367,5	457,1	104,2

[a] D = Donor, A = Akzeptor

11.3 Strukturbeschreibung von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

Das Oktahydrat $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten a = 942,01(2), b = 1646,30(3) und c = 1024,42(2) pm sowie einem monoklinen Winkel von β = 99,810(3)° mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 163). Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 164 und 165 wiedergegeben. Interatomare Abstände finden sich in Tabelle 166. Abbildung 163 zeigt eine Projektion der Elementarzelle dieser Natrium-Verbindung auf [100]. Alle in der Kristallstruktur vorhandenen Natrium-, Sauerstoff-, Brom- und Boratome besetzen hierbei allgemeine, symmetriefreie Lagen *4e* (x/a, y/c, z/c; Lagesymmetrie: 1).

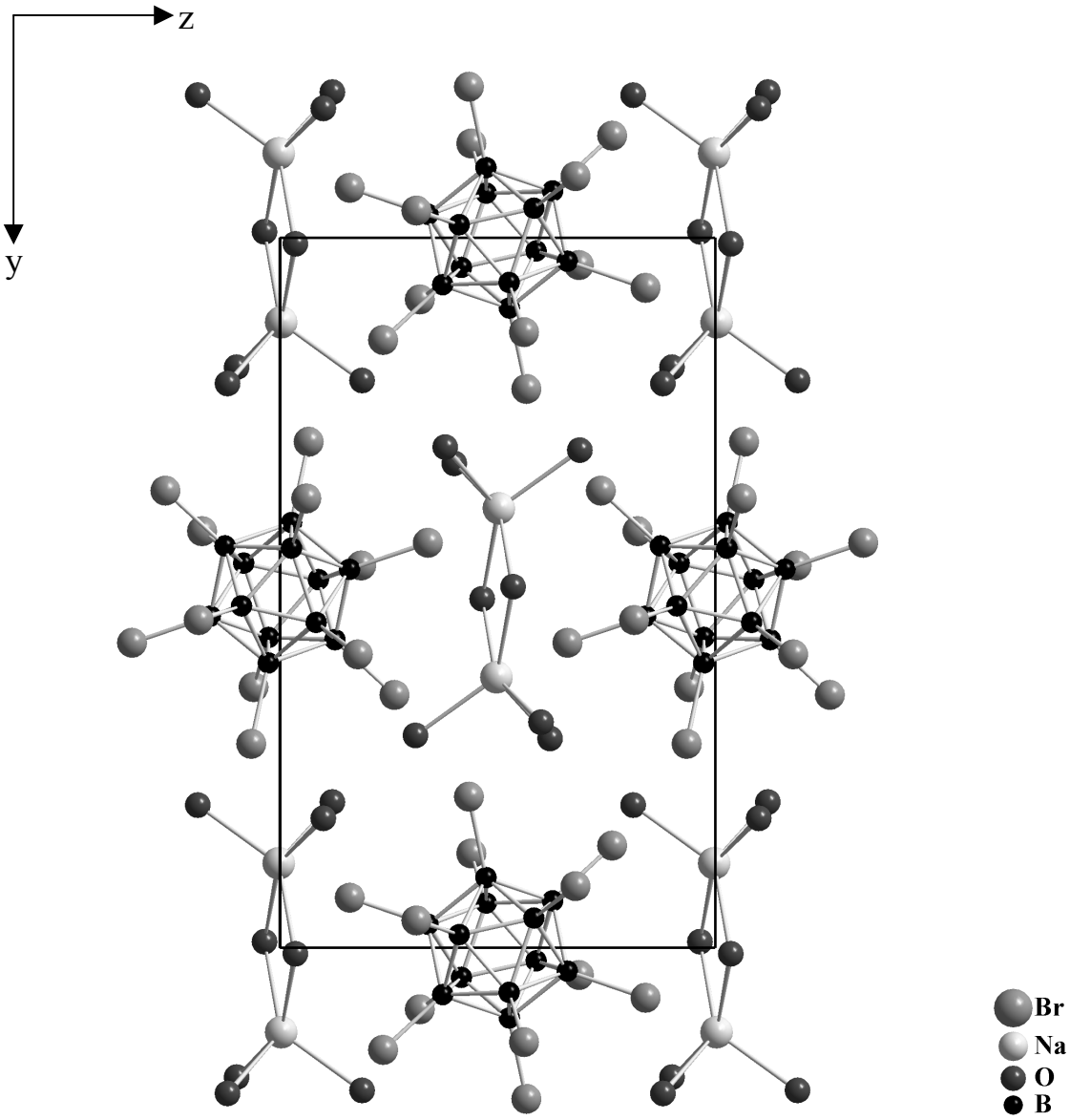

Abb. 163: Ansicht einer Elementarzelle von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$ mit Blick entlang [100]

$Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$ kristallisiert in einem zum *anti*-$CdCl_2$-Typ analogen Strukturarrangement [116]. Hierbei bilden Natrium-Kationen eine kubisch dichteste Kugelpackung, wobei die *quasi*-ikosaedrischen $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen die Oktaederlücken einer jeden alternierenden Schicht vollständig besetzen (Abb. 164).

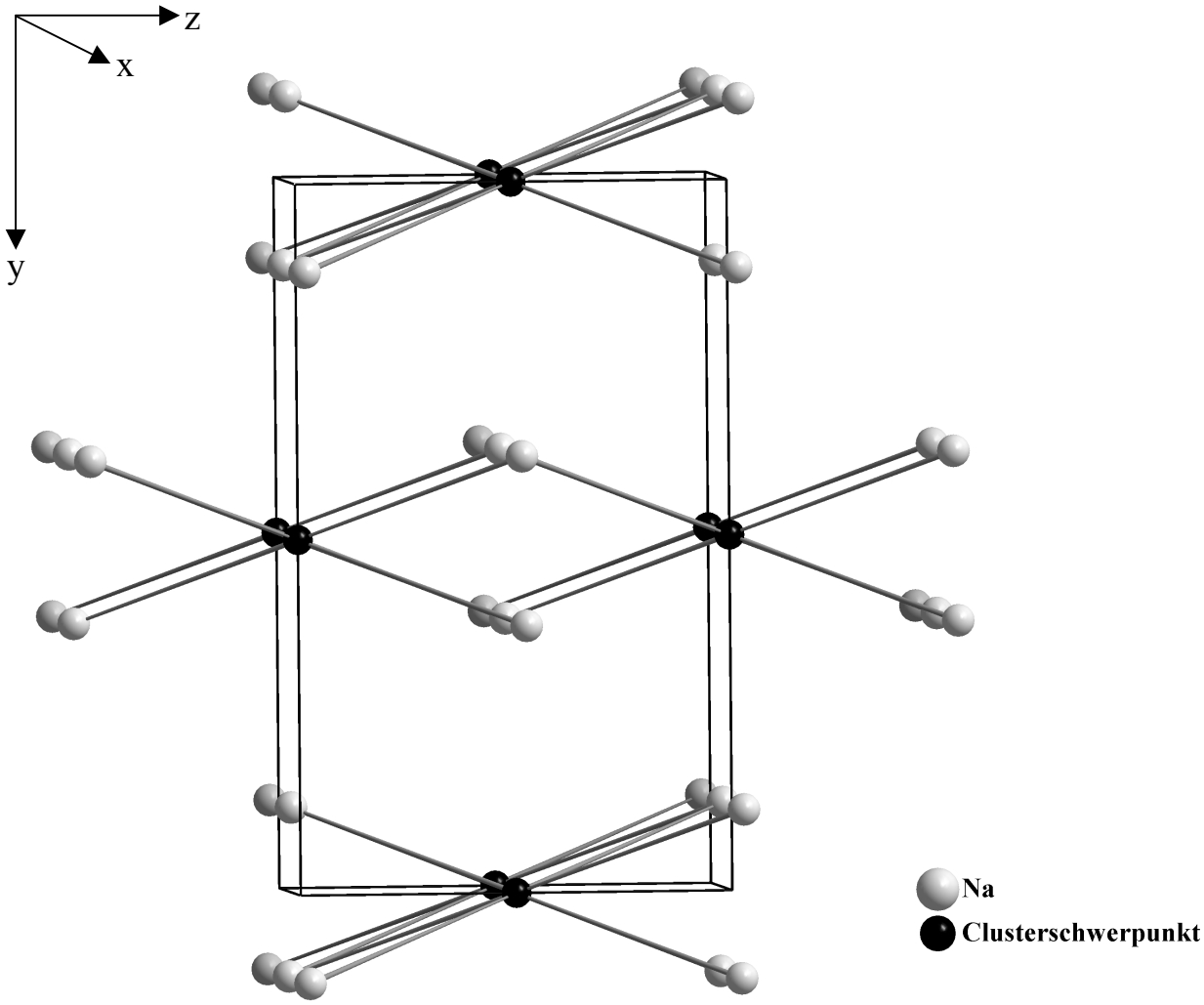

Abb. 164: Anordnung der Clusterschwerpunkte und der Na^+-Kationen analog dem *anti*-$CdCl_2$-Strukturtyp in der Kristallstruktur von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

Die Natrium-Kationen sind hierbei in zweiter Sphäre trigonal aplanar von drei $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen umgeben (Abb. 165, *oben*). Charakteristisches Merkmal der Kristallstruktur von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$ ist die Ausbildung von isolierten Kationenpaaren $[Na_2(H_2O)_8]^{2+}$ (vgl. Abb. 165, *unten*). Die Sauerstoffatome O1 – O4 der acht vorhandenen Wassermoleküle koordinieren in erster Sphäre die Na^+-Kationen in der Weise, daß durch Kantenverknüpfung zweier trigonaler Bipyramiden $[Na(H_2O)_5]^+$ über zwei gemeinsame Brückensauerstoffatome (O4) die dimere Einheit $[Na_2(H_2O)_8]^{2+}$ ($\equiv [(H_2O)_3Na(H_2O)_2Na(H_2O)_3]^{2+}$) zustande kommt.

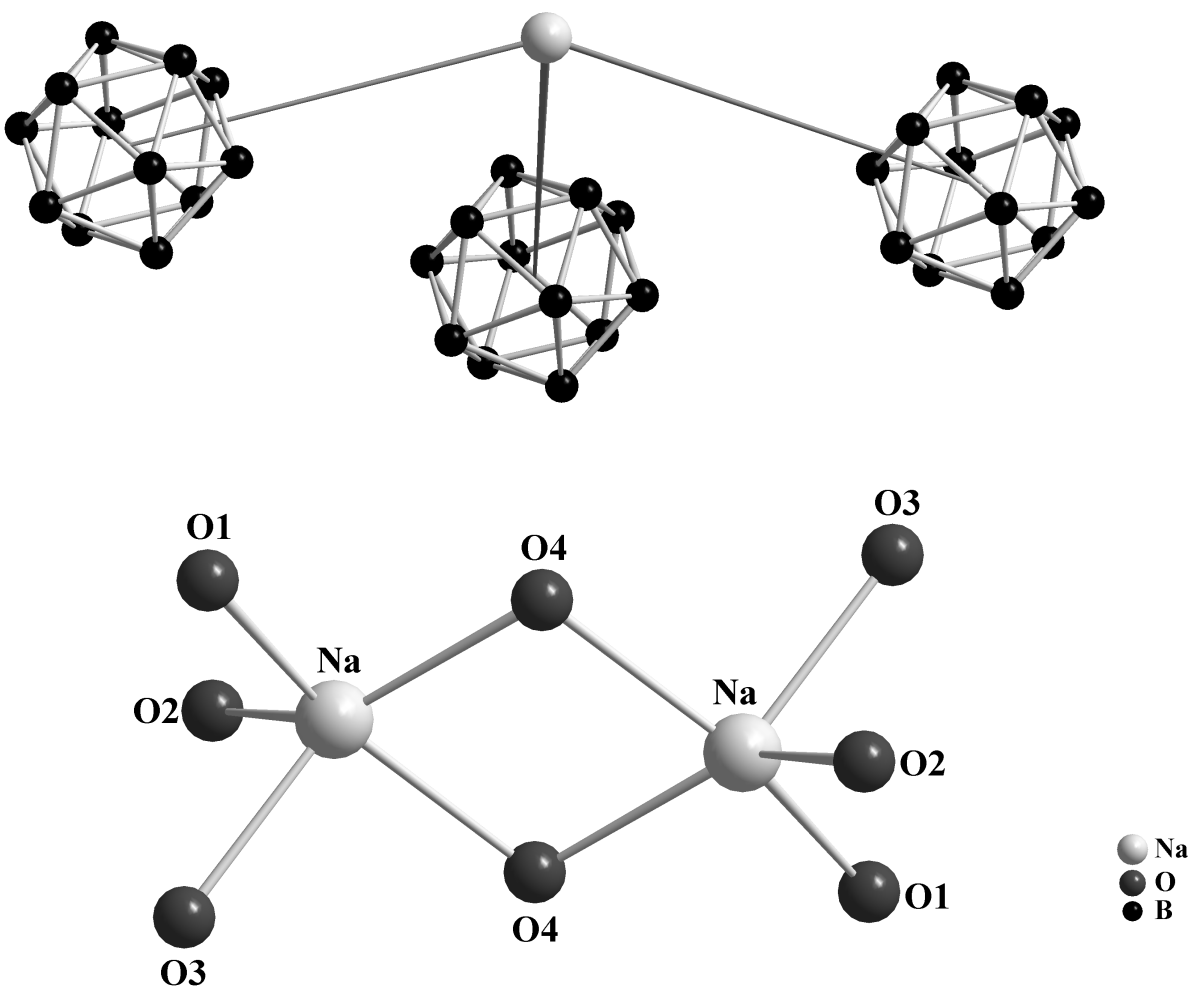

Abb. 165: Trigonal aplanare Umgebung des Na^+-Kations durch drei $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen (*oben*) in zweiter Sphäre sowie Blick auf das Dimerkation $[Na_2(H_2O)_8]^{2+}$ mit den koordinativ wirksamen Wassermolekülen (*unten*) in der Kristallstruktur von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

Die Natrium-Sauerstoff-Abstände im zentrosymmetrischen Dimerkation befinden sich im Bereich von 233 bis 251 pm, während der Abstand zwischen den beiden symmetrieäquivalenten Na^+-Kationen 395 pm beträgt. Der Abstand von Na^+ zu den verbrückend wirkenden Sauerstoffatomen ist etwas größer (d(Na–O4) = 250 – 251 pm), verglichen mit den Abständen zu den terminalen Sauerstoffatomen (O1 – O3; d(Na–O) = 233 – 241 pm). Die O–Na–O-Winkel innerhalb des $[Na_2(H_2O)_8]^{2+}$-Kations liegen im Bereich zwischen 76 und 155° wobei sich starke Abweichungen von den Werten einer idealen trigonalen Bipyramide (90, 120 und 180°) feststellen lassen (Tab. 162). Der Na–O–Na-Winkel beträgt 104° und ist deutlich kleiner im Vergleich zum Li–O–Li-Winkel von 112° im $[Li_2(H_2O)_7]^{2+}$-Dimerkation in der Kristallstruktur von $Li_2(H_2O)_7[B_{12}H_{12}]$ (Kap. 3.2), jedoch

auch deutlich größer als 90° für einen quadratischen $Na_2(O4)_2$-Vierring. Dafür fällt der Gegenwinkel (O4–Na–O4) mit 76° recht spitz aus. Die Abstände vom Schwerpunkt des $[Na_2(H_2O)_8]^{2+}$-Kations (*2b*: x/a = 1/2, y/b = z/c = 0, Lagesymmetrie: $\bar{1}$) zu den beiden Sauerstoffatomen (O4) betragen 155 pm, zu den beiden Natriumatomen dagegen 197 pm.
Auch die Bildung von isolierten $[Na_2(H_2O)_8]^{2+}$-Einheiten in Hydraten ionischer Natriumsalze wurde in der Literatur bislang nirgendwo beschrieben. Daraus wird ersichtlich, daß das *closo*-$[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anion aufgrund seiner schwach koordinierenden Wirkung durchaus in der Lage ist, ungewöhnliche Kationenformationen zu stabilisieren.

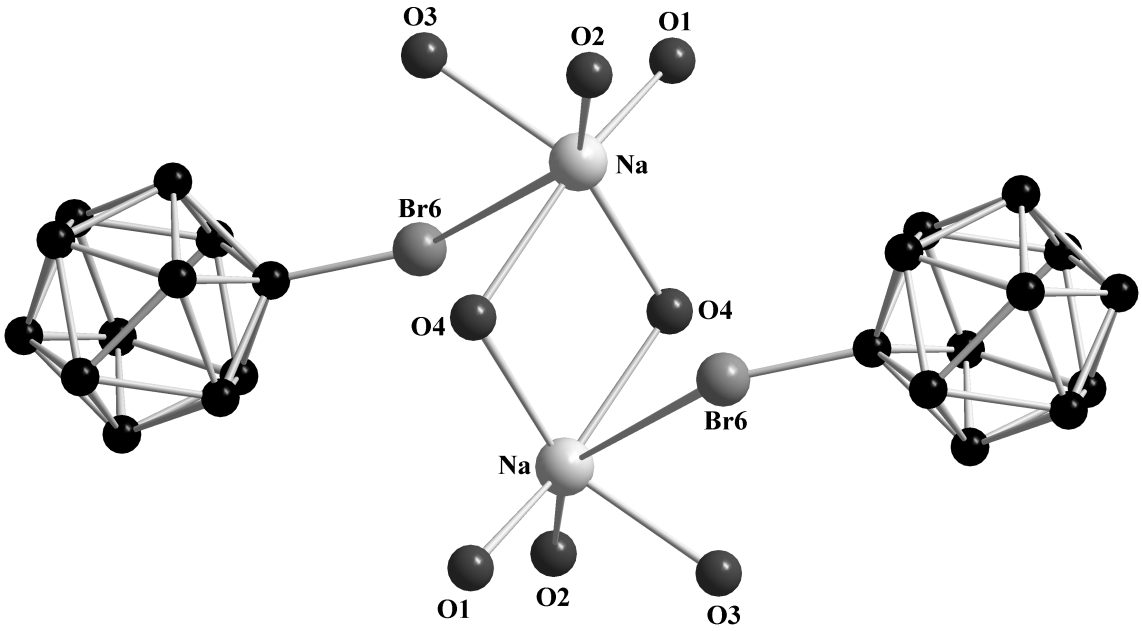

Abb. 166: Umgebung des Dimer-Kations $[Na_2(H_2O)_8]^{2+}$ von koordinativ wirksamen Bromatomen in der Kristallstruktur von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

Zusätzlich koordinieren am Dimerkation noch zwei $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen über je eine Ecke an Na^+ (d(Na–Br) = 359 pm) und komplettieren somit die noch unvollständige Koordinationssphäre des Zentralkations zu CN = 6 (zum Vergleich, in NaBr beträgt der Natrium-Brom-Abstand 305,0 pm [117]). So wird jedes Natrium-Kation verzerrt oktaedrisch von fünf Sauerstoffteilchen (1 × O1 + 1 × O2 + 1 × O3 + 2 × O4) und einem Bromatom (1 × Br6) umgeben (Abb. 166). Weitere Natrium-Brom-Abstände befinden sich oberhalb 371 pm und werden daher als nicht mehr koordinativ wirksam angenommen. Betrachtet man sich in nun in der Kristallstruktur von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$ die Abstände von Bromatomen zu den Sauerstoffatomen der koordinativ wirksamen Wassermoleküle (d(O–Br) = 337 – 385 pm), so stellt man schwache $O–H^{\delta+}\cdots{}^{-\delta}Br–B$-Wechselwirkungen fest, die sicher zur Stabilisierung des

Kristallgitters beitragen. Die kürzesten O_{Donor}–$O_{Akzeptor}$-Abstände innerhalb der $[Na_2(H_2O)_8]^{2+}$-Einheit befinden sich jedoch zwischen 309 und 337 pm und weisen auf ein eher schwaches und intramolekulares O–H···O-Wasserstoffbrückensystem hin. Da die an H_2O-Molekülen gebundenen Wasserstoffatome nicht aus Differenzfourier-Synthesen lokalisiert werden konnten, wird auf eine detailliertere Analyse des Wasserstoffbrücken-Systems in $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$ verzichtet.

Die Bor-Bor- und Bor-Brom-Abstände liegen im für Dodekabromo-*closo*-Dodekaborate üblichen Bereich (d(B–B) = 176 – 182 pm, d(B–Br) = 194 – 196 pm; vgl. Tab. 162). Die Clusterschwerpunkte kommen in *2c*-Koordinaten (x/a = y/b = 0, z/c = 1/2; Lagesymmetrie: $\bar{1}$) zu liegen und mit Abständen der Schwerpunkte zu den zwölf Boratomen zwischen 169 und 171 pm ($\bar{d}$ = 170 pm) korrespondiert dies mit einem Clusterinnendurchmesser von 340 pm (Abb. 167). Laut SYMMOL-Rechnungen [38] beläuft sich der *r.m.s.*-Wert auf 0,0379. Somit liegen in der Kristallstruktur von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$ die $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen sehr stark verzerrt vor.

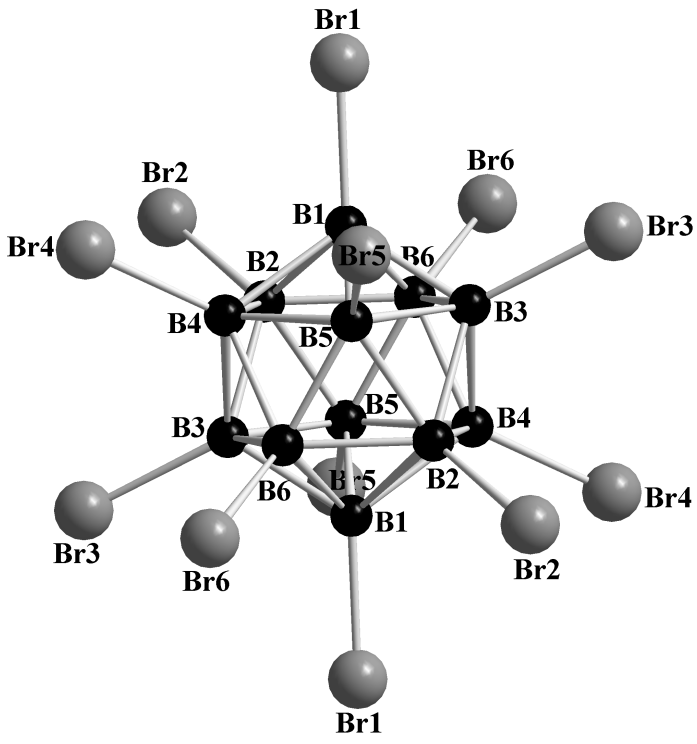

Abb. 167: Blick auf ein *quasi*-ikosaedrisches $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anion in der Kristallstruktur von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

11.3.1 Strukturdaten für $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

Tabelle 163: Kristallographische Daten von $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

Kristallographische Daten:	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten: a (in pm)	942,01(2)
b (in pm)	1646,30(3)
c (in pm)	1024,42(2)
β (in grd)	99,810(3)
Zahl der Formeleinheiten	2
berechnete Dichte (D_x in g/cm^3)	2,679
molares Volumen (V_m in cm^3/mol)	471,43
Meßparameter:	
Meßgerät, Strahlung	κ-CCD (Fa. Nonius), Mo-Kα: λ = 71,07 pm
Meßbereich	$\pm h_{max} = 12$; $\pm k_{max} = 18$; $\pm l_{max} = 13$
Θ_{max} (in grd)	27,5
F(000)	1132
Absorptionskoeffizient (μ in mm^{-1})	15,40
Datenreduktion:	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm *X-SHAPE* [26]
Zahl der gemessenen Reflexe	5326
davon symmetrieunabhängig	3244
R_{int}; R_σ	0,051; 0,058
Strukturverfeinerung:	
Strukturbestimmung	Programm *SHELXS-86* [32]
Strukturverfeinerung	Programm *SHELXL-93* [33]
Streufaktoren	nach *International Tables, Vol. C* [57]
R_1 für n Reflexe mit $\lvert F_o \rvert \geq 4\sigma(F_o)$	0,064
n	2162
R_1; wR_2; GooF (für alle Reflexe)	0,095; 0,197; 1,031
Extinktionskoeffizient (g)	0,0039(9)
Restelektronendichten (*max.; min.*) (ρ in e$^-$ · 10^6 / pm^3)	0,81; –0,90

Tabelle 164: Lageparameter für $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Na	*4e*	0,5224(7)	0,3808(3)	0,5043(6)
B1	*4e*	0,123(1)	0,0411(5)	0,417(1)
B2	*4e*	0,864(1)	0,4377(5)	0,027(1)
B3	*4e*	0,043(1)	0,0986(6)	0,529(1)
B4	*4e*	0,008(1)	0,4677(6)	0,160(1)
B5	*4e*	0,937(1)	0,0664(6)	0,377(1)
B6	*4e*	0,166(1)	0,0180(6)	0,589(1)
Br1	*4e*	0,2665(1)	0,08665(6)	0,3215(1)
Br2	*4e*	0,7087(1)	0,36715(6)	0,0604(1)
Br3	*4e*	0,0915(1)	0,21281(6)	0,5660(1)
Br4	*4e*	0,0112(1)	0,42950(7)	0,3396(1)
Br5	*4e*	0,1307(1)	0,64397(7)	0,2631(1)
Br6	*4e*	0,3590(1)	0,03849(7)	0,6868(1)
O1	*4e*	0,695(1)	0,3183(6)	0,401(1)
O2	*4e*	0,504(1)	0,2970(7)	0,687(1)
O3	*4e*	0,343(1)	0,2935(6)	0,380(1)
O4	*4e*	0,6528(8)	0,5086(5)	0,4667(8)

Tabelle 165: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter[a)] (U_{ij}/pm^2) für $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	1084(42)	589(24)	1077(38)	62(25)	517(34)	–22(25)
B1	597(62)	314(39)	616(61)	55(39)	303(52)	4(38)
B2	352(43)	394(41)	461(50)	101(36)	85(39)	–46(33)
B3	435(50)	379(43)	568(57)	1(39)	160(46)	21(36)
B4	797(83)	449(50)	565(62)	18(44)	325(61)	–4(50)
B5	760(75)	484(52)	475(56)	130(42)	299(56)	110(49)
B6	453(52)	411(44)	416(47)	26(37)	63(42)	–12(37)
Br1	842(8)	560(6)	778(8)	19(5)	507(7)	–102(5)
Br2	688(7)	554(6)	687(7)	10(4)	301(6)	–177(4)
Br3	894(8)	364(5)	891(8)	–73(4)	383(7)	–49(4)
Br4	731(7)	729(7)	482(6)	94(4)	234(5)	–73(4)
Br5	912(9)	635(6)	642(7)	–256(5)	281(6)	–193(5)
Br6	576(7)	808(8)	703(7)	–149(6)	154(5)	11(5)
O1	1067(77)	827(56)	861(61)	–8(48)	244(56)	–51(52)
O2	637(59)	1231(77)	1310(90)	447(68)	136(58)	269(50)
O3	1271(93)	803(60)	921(70)	154(51)	71(67)	–199(58)
O4	623(48)	790(49)	686(47)	47(39)	113(39)	–71(37)

[a)] Für Na, Br, O und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 166: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (∢/grd) für $Na_2(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$

$[Na_2O_8]$-Polyeder:			Na	– O1	232,5	Na	– O4	249,9
				– O2	235,2		– O4’	250,9
				– O3	241,3		– Na’	394,7
			Na – O4 – Na’		103,6	O2 – Na – O4		99,1
			O4 – Na – O4’		76,4	O1 – Na – O2		105,6
			O1 – Na – O4’		84,7	O2 – Na – O4’		135,7
			O2 – Na – O3		86,1	O3 – Na – O4’		137,7
			O3 – Na – O4		93,3	O1 – Na – O4’		155,3
$[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anion:								
B1	– B3	175,6	B2	– B6	177,2	B3	– B1	175,6
	– B6	178,3		– B5	178,6		– B2	178,9
	– B5	178,9		– B3	178,9		– B5	179,0
	– B2	179,9		– B1	179,9		– B4	180,0
	– B4	181,0		– B4	182,3		– B6	180,0
	– Br1	194,9		– Br2	193,8		– Br3	195,6
B4	– B5	176,8	B5	– B6	176,3	B6	– B5	176,3
	– B6	178,3		– B4	176,8		– B2	177,2
	– B3	180,0		– B1	178,6		– B1	178,3
	– B1	181,0		– B2	178,6		– B4	178,3
	– B2	182,6		– B3	179,0		– B3	180,0
	– Br4	194,0		– Br5	194,3		– Br6	194,5

11.4 Strukturbeschreibung von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K)

$(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ und $K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ kristallisieren beide isotyp in der kubischen Raumgruppe $I\bar{4}3d$ (Nr. 220) mit sechzehn Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 167). Die Gitterkonstanten verkleinern sich hierbei von der Ammonium- zur Kalium-Verbindung hin ($(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$: a = 2220,7(1); $K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$: a = 2204,7(1)), was sich auch in den molaren Volumina (V_m) widerspiegelt. Abbildung 168 zeigt eine Projektion der Elementarzelle mit Blick entlang der a-Achse. In den Kristallstrukturen von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K) befinden sich alle Bor- und Bromatome (B1 – B4 bzw. Br1 – Br4) auf allgemeinen Lagen *48e* (x/a, y/b, z/c; Lagesymmetrie: 1) und dies gilt auch für das Sauerstoffatom (O) des in der Struktur vorhandenen Hydratwassers.

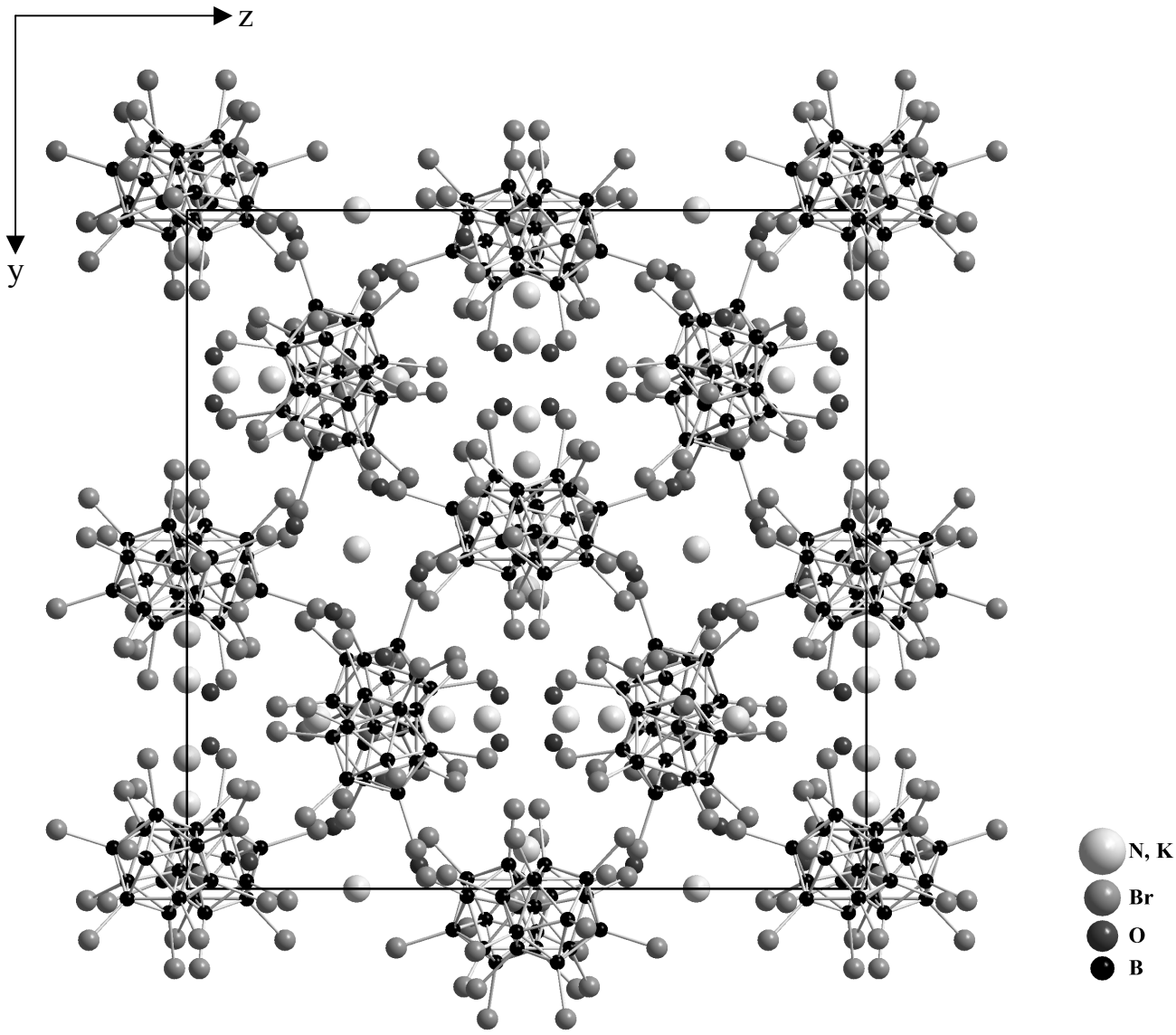

Abb. 168: Die Elementarzelle von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K) mit Blick entlang [100]

Es liegen zwei röntgenographisch unterschiedliche Kationen vor (M1 auf *12a*: x/a = 3/8, y/b = 0, z/c = 1/4; Lagesymmetrie: $\bar{4}$ ..; M2 auf *24d*: x/a, y/b = 0, z/c = 1/4; Lagesymmetrie: 2..), wobei die spezielle Lage von M1 statistisch nur halbbesetzt (das entspricht etwa 6 von 12 $(M1)^+$) ist, während die teilspezielle Position von M2 vollbesetzt bleibt. Die Kristallstruktur kann bei Betrachtung der Anionen- bzw. Kationenumgebungen durchaus als eine Verzerrungsvariante des *anti*-CaF_2-Strukturtyps beschrieben werden.

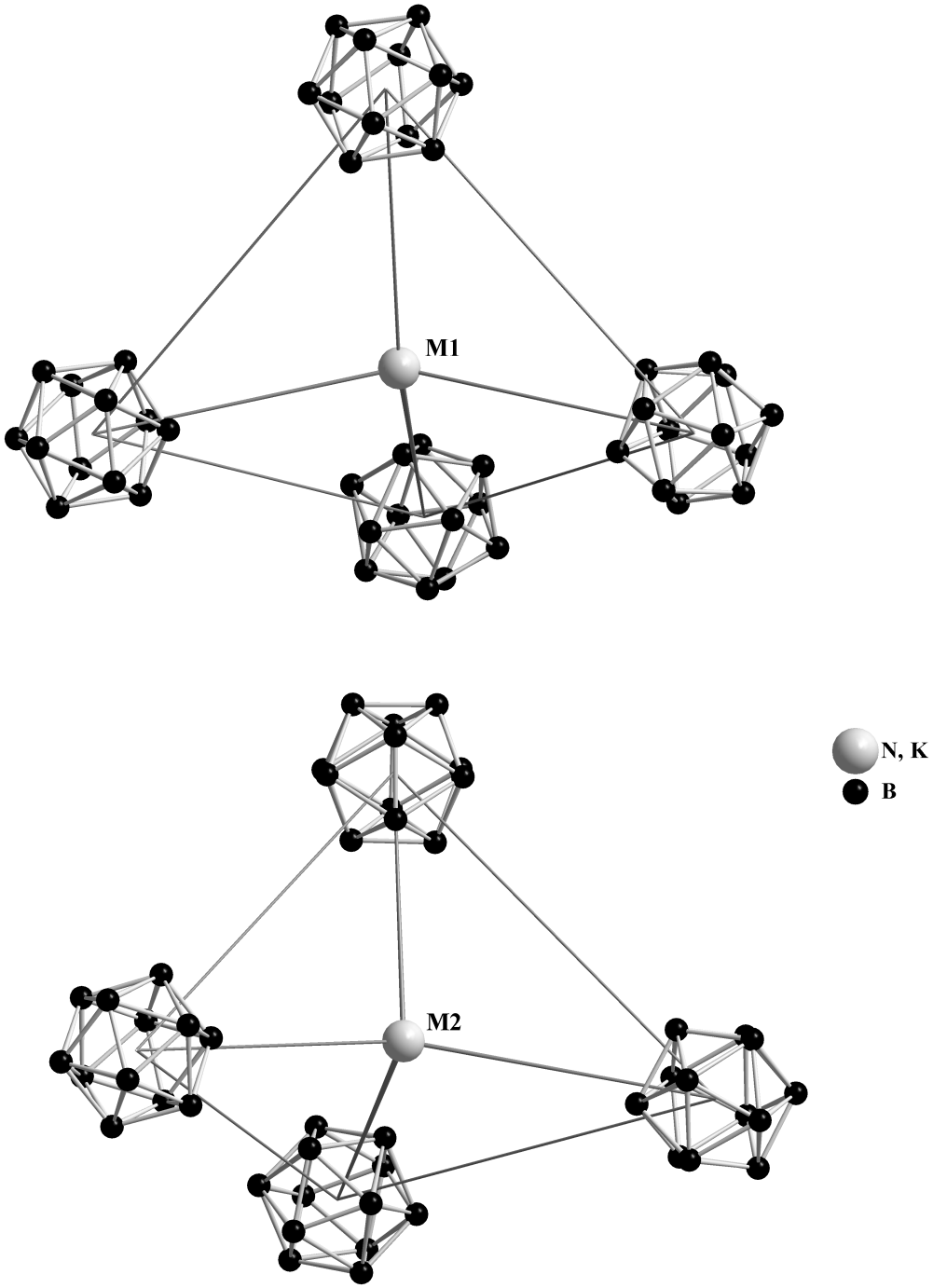

Abb. 169: Tetraedrische Koordinationsumgebung der Kationen $(M1)^+$ (*oben*) und $(M2)^+$ (*unten*) in der Kristallstruktur von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K)

Hierbei bilden die $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der die Tetraederlücken durch Ammonium- bzw. Kalium-Kationen einmal geordnet (M2) und einmal statistisch (M1) besetzt werden (Abb. 169). Die Schwerpunkte der *quasi*-ikosaedrischen $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen kommen auf der *Wyckoff*-Lage *16c* (x/a ≈ y/b ≈ z/c ≈ 0,036; Lagesymmetrie: .3.) zu liegen. Diese werden von insgesamt acht Kationen ($2 \times (M1)^+ + 6 \times (M2)^+$) in Form eines irregulären Polyeders umgeben (Abb. 170). Die Kationen kommen dabei stets über Dreiecksflächen aus Bor- bzw. Bromatomen zu liegen.

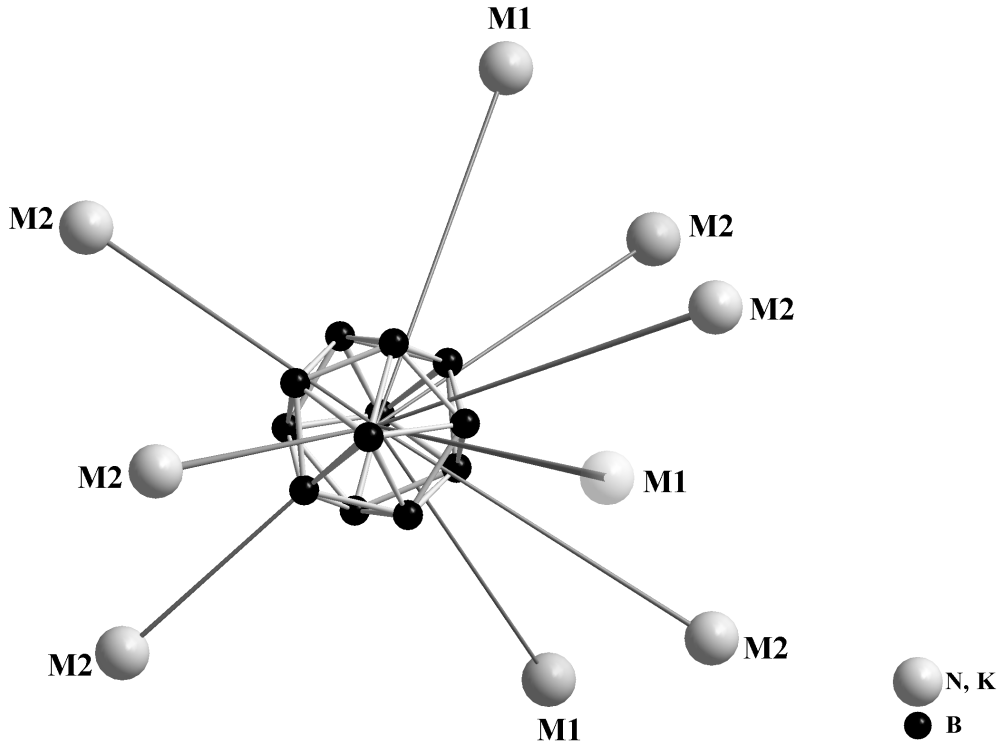

Abb. 170: Umgebung des *quasi*-ikosaedrischen $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Clusters aus Kalium- bzw. Ammonium-Kationen in der Kristallstruktur von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K)

Die vorhandenen Hydratwassermoleküle liegen nicht etwa als "zeolithische" Kristallwassermoleküle vor, sondern koordinieren ebenfalls an die entsprechenden Kationen. So koordinieren an $(M1)^+$ vier Sauerstoffatome verzerrt tetraedrisch und wirken zusätzlich noch verbrückend über Kante zu zwei weiteren Kationen der Sorte $(M2)^+$ (d(K–O) = 287 – 305 pm bzw. d(N–O) = 280 – 302 pm, Tab. 172 und 173). Es bildet sich unter der Annahme, daß die Lage von M1 voll besetzt ist, ein Kationen-Tripel der Form $[M2(H_2O)_2M1(H_2O)_2M2]^{3+}$ (M = NH_4, K) aus, welches formal aus zwei um 88° gegeneinander verdrehten $[M2(H_2O)_2M1]$-Vierringen besteht. Die Verknüpfung beider Ringe miteinander erfolgt ausschließlich über

das Kation $(M1)^+$. Die Abstände zwischen beiden röntgenographisch unterschiedlichen Kationen im Tripel befinden sich oberhalb von 400 pm, während die M1–O–M2-Winkel innerhalb jedes Vierringes bei etwa 86° und die O–M–O-Winkel zwischen 90 und 116° liegen (Abb. 171, *oben*). Da jedoch die Atomlage von M1 nur statistisch halbbesetzt ist, liegen in den Kristallstrukturen beider Verbindungen sowohl die bereits erwähnten Kationen-Tripel als auch nur zwei isolierte $[M2(H_2O)_2]^+$-Einheiten im Verhältnis 1:1 vor (Abb. 171, *unten*).

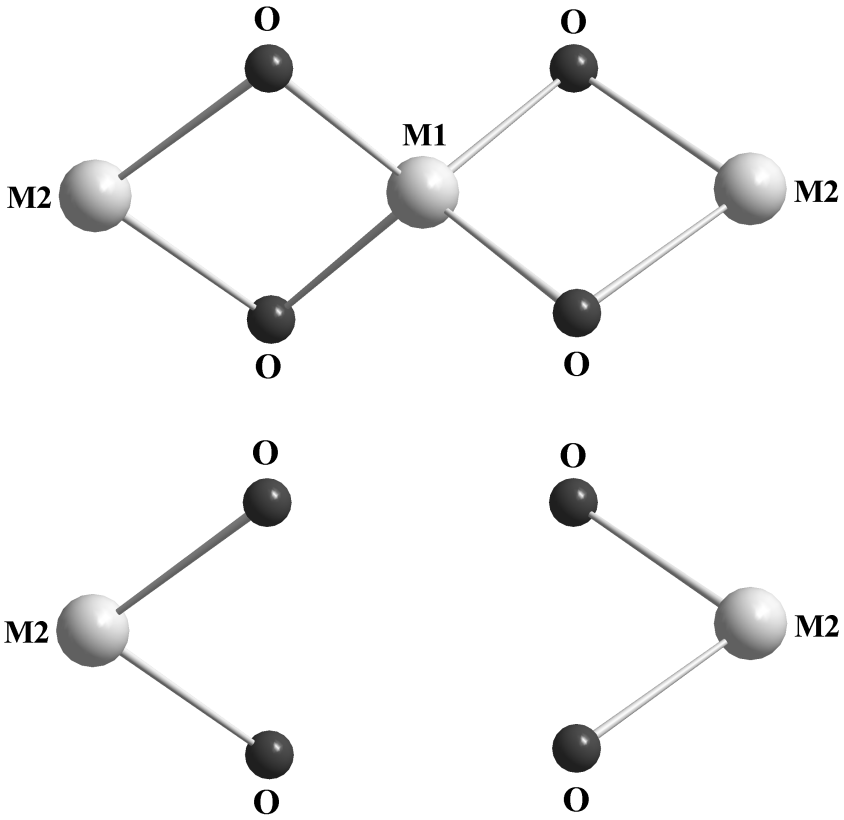

Abb. 171: Blick auf ein Kationen-Tripel der Form $[M2(H_2O)_2M1(H_2O)_2M2]^{3+}$ (*oben*) und zwei isolierte $[M2(H_2O)_2]^+$-Einheiten (*unten*) in der Kristallstruktur von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K)

Zusätzlich dazu koordinieren an $(M1)^+$ und $(M2)^+$ Bromatome von $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen und komplettieren deren Umgebung. So wird M1, wie schon erwähnt, verzerrt tetraedrisch von vier anionischen $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Clustern umgeben. Dabei greifen pro Anion jeweils zwei Bromatome ausschließlich über Kante an (CN = 8; d(K1–Br) = 378 – 437 pm bzw. d(N1–Br) = 382 – 438 pm, Tab. 172 und 173) und es resultiert für M1 unter Mitberücksichtigung der vier koordinativ wirksamen Wassermoleküle eine Gesamtkoordinationszahl von zwölf. M2

wird ebenfalls verzerrt tetraedrisch von Clustern umgeben und hierbei koordinieren jeweils drei Bromatome zweier $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen über Dreiecksflächen sowie jeweils ein Bromatom zweier weiterer Anionen über Ecke (CN = 8; d(K2–Br) = 340 – 381 pm bzw. d(N2–Br) = 343 – 384 pm, Tab. 172 und 173). In dem Fall resultiert für M2 also eine Gesamtkoordinationszahl von zehn, wenn die beiden koordinativ wirksamen Wassermoleküle mitberücksichtigt werden (Abb. 172).

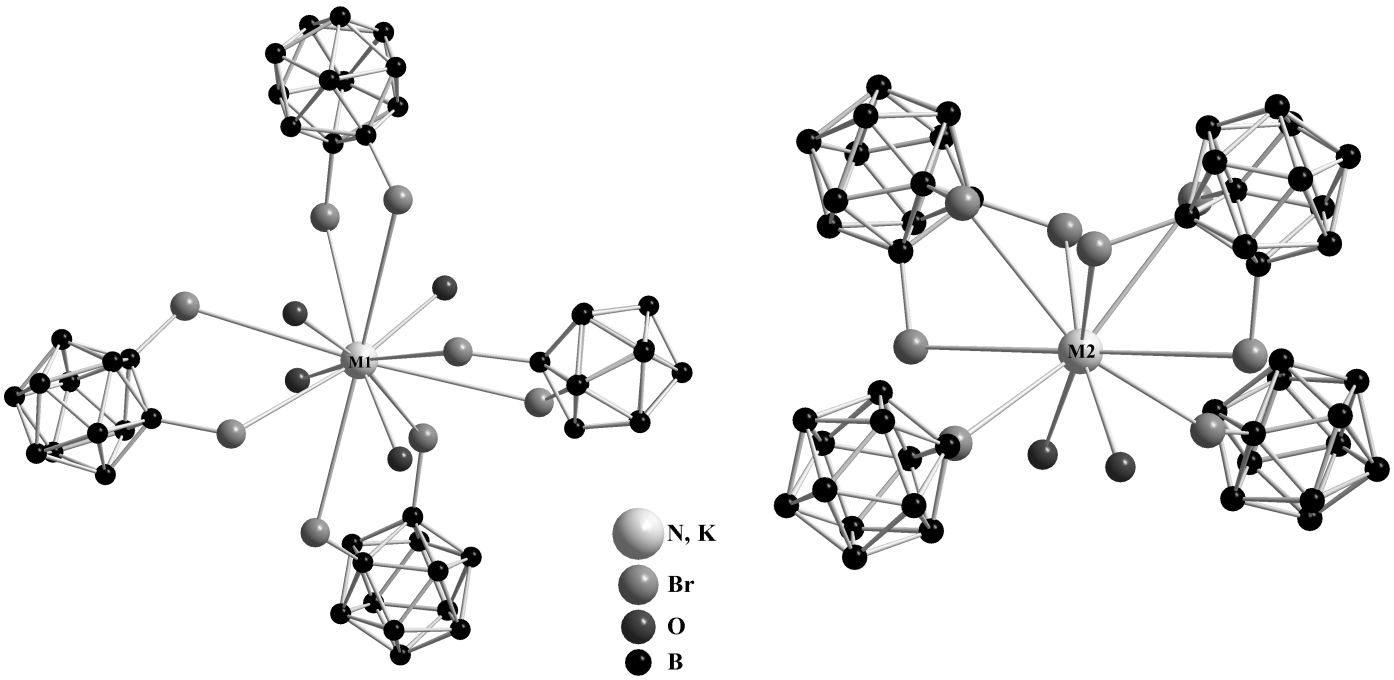

Abb. 172: Ansicht auf die kompletten Koordinationssphären von $(M1)^+$ (*links*) und $(M2)^+$ (*rechts*) in der Kristallstruktur von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K)

Im Falle von $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ konnten die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome der NH_4^+-Kationen nicht lokalisiert werden. Dies kann man wahrscheinlich auf eine erhöhte Mobilität der NH_4^+-Tetraeder im Kristallgitter zurückführen. Würde man hier von einer dynamischen Fehlordnung ausgehen, so sollte bei tieferen Temperaturen eine eventuell sogar stufenweise Ausordnung von NH_4^+ erwartet werden. Bislang fehlen jedoch temperaturabhängige röntgenographische Untersuchungen, um diese Annahme zu bestätigen. Zusätzlich müssen in der Struktur B–$Br^{\delta-}\cdots{}^{+\delta}$H–N- und $O^{\delta-}\cdots{}^{+\delta}$H–N-Wasserstoffbrücken berücksichtigt werden, die zur Stabilisierung des Kristallgitters sicherlich beitragen. Die hierbei relevanten Donor-Akzeptor-Abstände (d(N–Br) = 342 – 383 pm und d(N–O) = 281 – 301 pm) geben einen Hinweis darauf, daß die Ammonium-Kationen mittelstarke Wasserstoff-

brücken zu den Hydratwassermolekülen ausbilden können, während die Wechselwirkungen zwischen den $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen und den NH_4^+-Kationen eher von schwacher Natur sind. Die Abstände von Bromatomen zu den Sauerstoffatomen der koordinativ wirksamen Wassermoleküle ($K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$: d(O–Br) = 331 – 404 pm; $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$: d(O–Br) = 336 – 397 pm) weisen ebenfalls auf schwache $O–H^{\delta+}\cdots{}^{-\delta}Br–B$-Wechselwirkungen hin, die aber trotzdem zur Stabilisierung des Kristallgitters beitragen. Die $O_{Donor}–O_{Akzeptor}$-Abstände zwischen den Wassermolekülen selbst befinden sich oberhalb von 400 pm und somit steuern die klassischen O–H···O-Wasserstoffbrücken hier kaum etwas zur Erhöhung der Stabilität des Kristallgitters bei.

Die intramolekularen Bor-Bor- und Bor-Brom-Abstände im $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Cluster liegen im für Dodekabromo-*closo*-Dodekaborate üblichen Bereich ($K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$: d(B–B) = 176 – 183 pm und d(B–Br) = 194 – 197 pm; $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$: d(B–B) = 175 – 180 pm und d(B–Br) = 194 – 196 pm; vgl. dazu Tab. 172 und 173). Die zwölf Abstände von den Clusterschwerpunkten zu den jeweiligen Boratomen rangieren zwischen 169 und 170 pm und verleihen den $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen einen Innendurchmesser von 339 bis 340 pm (Abb. 173). Mit dem Programm SYMMOL [38] berechnet man für die $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen *r.m.s.*-Werte von 0,0219 ($K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$) und 0,0162 ($(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$). Diese liegen wie zu erwarten, recht verzerrt im jeweiligen Kristallgitter vor.

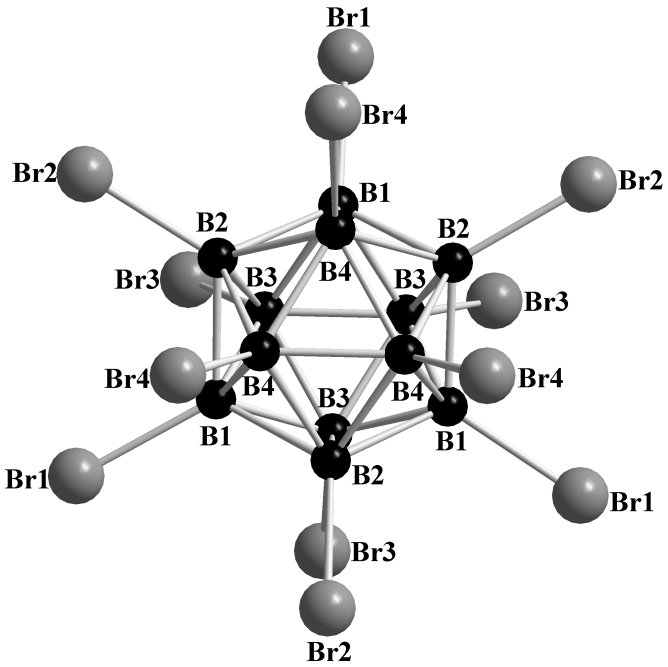

Abb. 173: *Quasi*-ikosaedrisches $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anion in den Kristallstrukturen von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K)

11.4.1 Strukturdaten für $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K)

Tabelle 167: Kristallographische Daten von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (M = NH_4, K)

Kristallographische Daten:	**NH_4**	**K**
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$I\bar{4}3d$ (Nr. 220)	
Gitterkonstanten: a (in pm)	2220,7(1)	2204,7(1)
Zahl der Formeleinheiten	16	
berechnete Dichte (D_x in g/cm^3)	2,860	3,012
molares Volumen (V_m in cm^3/mol)	412,25	403,41
Meßparameter:		
Meßgerät	IPDS (Fa. Stoe)	κ-CCD (Fa. Nonius)
Strahlung	Mo-Kα: λ = 71,07 pm	
Meßbereich	$\pm h_{max} = 31$; $\pm k_{max} = 31$; $\pm l_{max} = 31$	$\pm h_{max} = 27$; $\pm k_{max} = 28$; $\pm l_{max} = 28$
Θ_{max} (in grd)	30,5	27,5
F(000)	8512	8672
Absorptionskoeffizient (μ in mm^{-1})	17,56	18,26
Datenreduktion:		
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm *X-SHAPE* [26]	
Zahl der gemessenen Reflexe	62748	18198
davon symmetrieunabhängig	2772	2044
R_{int}; R_σ	0,177; 0,096	0,133; 0,050
Strukturverfeinerung:		
Strukturbestimmung	Programm *SHELXS-86* [32]	
Strukturverfeinerung	Programm *SHELXL-93* [33]	
Streufaktoren	nach *International Tables, Vol. C* [57]	
R_1 für n Reflexe mit $\lvert F_o \rvert \geq 4\sigma(F_o)$	0,047	0,053
n	1521	1771
R_1; wR_2; GooF (für alle Reflexe)	0,111; 0,087; 0,864	0,064; 0,114; 1,111
Flack-x-Parameter	0,01(6)	0,06(5)
Extinktionskoeffizient (g)	–	0,00011(2)
Restelektronendichten (*max.; min.*) (ρ in e$^-$ · 10^6 / pm^3)	0,47; –0,80	0,74; –0,61

Tabelle 168: Lageparameter für $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
N1[a)]	*12a*	⅜	0	¼
N2	*24d*	0,1922(7)	0	¼
B1	*48e*	0,5112(5)	0,4131(5)	0,0154(5)
B2	*48e*	0,4854(5)	0,4131(5)	0,9389(5)
B3	*48e*	0,2605(5)	0,2774(5)	0,2146(5)
B4	*48e*	0,4402(5)	0,1079(5)	0,9550(5)
Br1	*48e*	0,48303(5)	0,35368(6)	0,07422(5)
Br2	*48e*	0,42445(5)	0,35632(5)	0,90957(5)
Br3	*48e*	0,22902(6)	0,26801(6)	0,13289(5)
Br4	*48e*	0,41308(6)	0,19022(5)	0,94327(6)
O	*48e*	0,3384(4)	0,2905(5)	0,0311(5)

[a)] s.o.f.(N1) = 0,12(2) (≈ 6 von 12 N1)

Tabelle 169: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter[a)] (U_{ij}/pm^2) für $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	890(113)	780(94)	U_{22}	0	0	0
N2	687(101)	461(85)	693(103)	–85(74)	0	0
B1	310(58)	225(53)	413(61)	64(44)	–33(48)	–22(43)
B2	482(72)	322(61)	273(58)	49(47)	–60(49)	60(49)
B3	386(61)	260(53)	332(56)	–80(44)	17(47)	50(46)
B4	263(55)	268(52)	404(62)	2(46)	–10(46)	–23(44)
Br1	476(7)	529(7)	458(6)	187(5)	3(5)	–128(6)
Br2	437(6)	369(6)	522(7)	–12(5)	–105(5)	–122(5)
Br3	592(8)	731(9)	303(5)	–84(5)	–113(5)	–11(7)
Br4	598(8)	304(6)	735(9)	65(5)	52(6)	145(5)
O	619(63)	1205(83)	897(72)	–236(67)	102(55)	23(62)

[a)] Für Br, O, N und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 170: Lageparameter für $K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
K1[a)]	*12a*	⅜	0	¼
K2	*24d*	0,1920(4)	0	¼
B1	*48e*	0,5112(5)	0,4124(5)	0,0140(5)
B2	*48e*	0,4852(5)	0,4121(5)	0,9366(5)
B3	*48e*	0,2617(5)	0,2765(5)	0,2147(5)
B4	*48e*	0,4396(4)	0,1084(4)	0,9548(5)
Br1	*48e*	0,48255(5)	0,35240(6)	0,07393(6)
Br2	*48e*	0,42433(5)	0,35559(5)	0,90783(5)
Br3	*48e*	0,22975(7)	0,26832(7)	0,13245(5)
Br4	*48e*	0,41291(7)	0,19188(5)	0,94232(7)
O	*48e*	0,3417(3)	0,2897(4)	0,0347(3)

[a)] s.o.f.(K1) = 0,16(1) (≈ 6 von 12 K1)

Tabelle 171: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter[a)] (U_{ij}/pm^2) für $K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K1	1725(262)	2041(223)	U_{22}	0	0	0
K2	1264(61)	1188(59)	1426(66)	–2(51)	0	0
B1	252(46)	321(50)	296(46)	45(38)	42(38)	–73(37)
B2	343(52)	291(512)	344(52)	20(41)	–23(41)	22(40)
B3	385(55)	326(51)	313(48)	–92(41)	20(42)	–26(42)
B4	185(42)	265(44)	381(52)	50(38)	4(37)	–18(35)
Br1	482(6)	559(7)	527(7)	234(5)	18(5)	–127(5)
Br2	470(6)	377(5)	599(7)	–14(5)	–138(5)	–132(4)
Br3	697(9)	812(9)	300(5)	–113(5)	–125(5)	–9(7)
Br4	674(8)	330(5)	809(9)	78(5)	50(6)	202(5)
O	298(34)	662(47)	394(36)	–111(34)	238(30)	–129(32)

[a)] Für K, Br, O und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 172: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$

$[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anion:							
B1	– B4	175,6		B2	– B4	176,1	
	– B3	177,0			– B4’	176,5	
	– B2	177,2			– B1	177,2	
	– B3’	178,6			– B1’	180,0	
	– B2’	180,0			– B3	182,6	
	– Br1	197,4			– Br2	193,8	
B3	– B3	174,3	(2×)	B4	– B1	175,6	
	– B1	177,0			– B2	176,1	
	– B1’	178,6			– B2’	176,5	
	– B2	182,6			– B4	178,2	(2×)
	– Br3	195,3			– Br4	195,2	
K1	– Br3	377,6	(4×)	K2	– Br3	340,0	(2×)
	– Br2	436,9	(4×)		– Br2	361,2	(2×)
	– O	286,6	(4×)		– Br4	375,5	(2×)
					– Br4’	381,0	(2×)
					– O	305,2	(2×)

Tabelle 173: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$

$[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anion:							
B1	– B3	177,5		B2	– B4	175,4	
	– B2	177,6			– B1	177,6	
	– B4	178,4			– B4’	178,5	
	– B3’	179,0			– B1’	179,3	
	– B2’	179,3			– B3	179,5	
	– Br1	195,9			– Br2	196,2	
B3	– B3	176,7	(2×)	B4	– B2	175,4	
	– B1	177,5			– B1	178,4	
	– B1’	179,0			– B2’	178,5	
	– B2	179,5			– B4	178,9	(2×)
	– Br3	195,6			– Br4	194,3	
N1	– Br3	381,7	(4×)	N2	– Br3	342,9	(2×)
	– Br2	438,3	(4×)		– Br2	367,4	(2×)
	– O	280,1	(4×)		– Br4	381,3	(2×)
					– Br4’	383,5	(2×)
					– O	301,6	(2×)

11.5 Strukturbeschreibung von $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$

$Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$ kristallisiert isotyp zu $Cs_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$ (Kap. 9.3) in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit den Gitterkonstanten a = 966,24(5) und c = 4801,8(4) pm sowie sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 174). Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter für diese Rubidium-Verbindung sind in den Tabellen 175 und 176 angegeben. Ausgesuchte interatomare Abstände finden sich in Tabelle 177. Abbildung 174 (*links*) zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf (110).

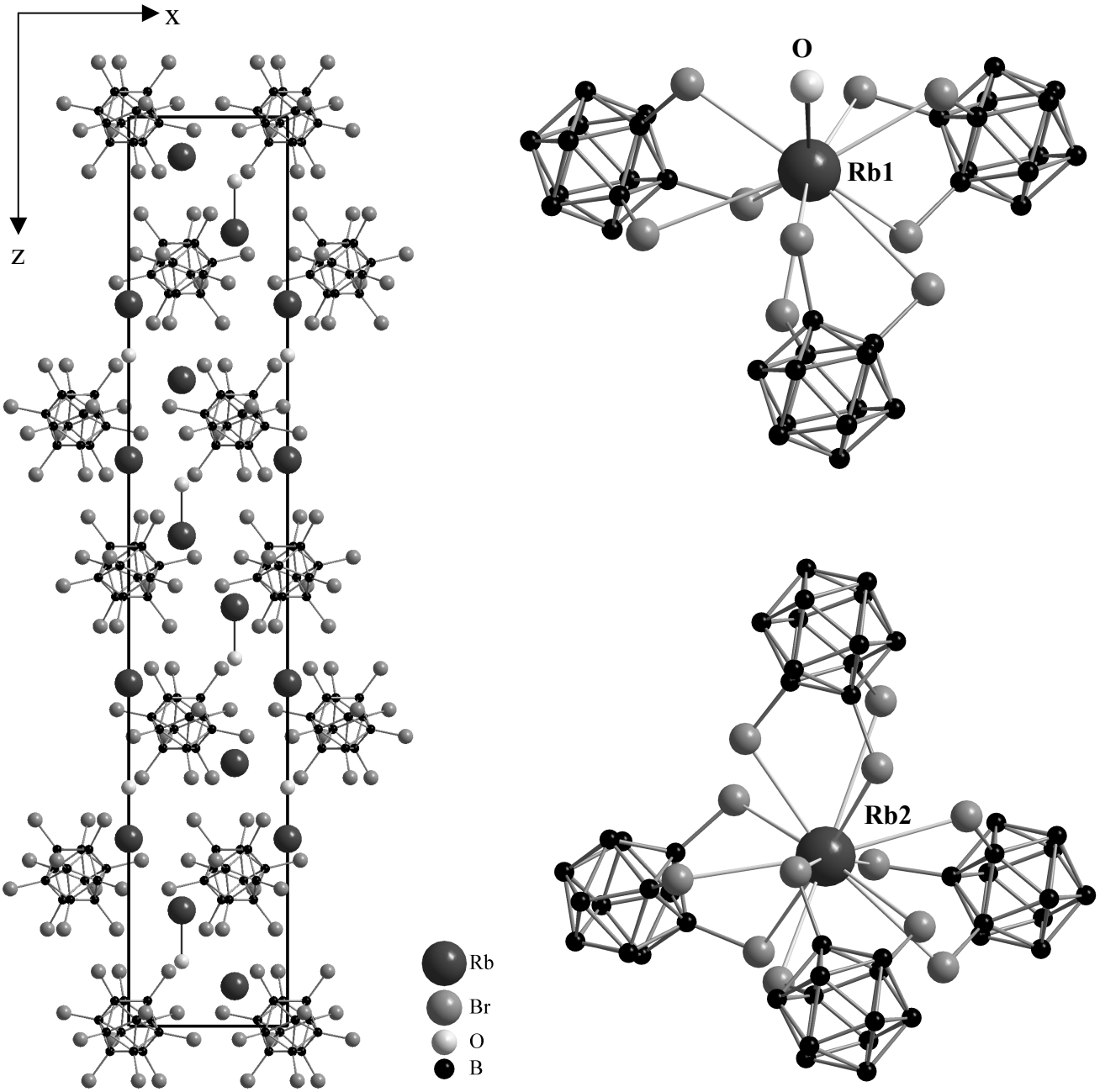

Abb. 174: Blick auf die Elementarzelle von $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$ entlang [110] (*links*) sowie Koordinationsumgebung von Rb1 und Rb2 (*rechts*) in der Kristallstruktur

Es befinden sich alle Bor- und Bromatome (B1 – B4 bzw. Br1 – Br4) auf allgemeinen Lagen *18f* (x/a, y/b, z/c; Lagesymmetrie: 1) sowie die beiden röntgenographisch unterschiedlichen Rubidium-Kationen (Rb1 und Rb2) auf den teilspeziellen Lagen *6c* (x/a = y/b = 0, z/c; Lagesymmetrie: 3.). In der Kristallstruktur liegt eine kubisch dichteste Kugelpackung aus zwei kristallographisch unabhängigen, *quasi*-ikosaedrischen $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen (siehe Kap. 9.3, Abb. 115) mit Schwerpunkten in x/a = y/b = z/c = 0 (*Wyckoff*-Lage *3a*; Lagesymmetrie: $\bar{3}$.) und x/a = y/b = 0, z/c = 1/2 (*Wyckoff*-Lage *3b*; Lagesymmetrie: $\bar{3}$.) vor. Durch geordnete Halbbesetzung der Tetraeder- und Vollbesetzung der Oktaederlücken (unter starker Auslenkung aus der Ideallage) einer jeden Zwischenschicht mit Rb^+ bildet sich eine Struktur aus, in der $(Rb1)^+$ trigonal aplanar von drei und $(Rb2)^+$ tetraedrisch von vier $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen umgeben wird (Abb. 174, *rechts*). Dabei sind stets Ikosaeder-Dreiecksflächen aus Bromatomen koordinativ wirksam. Somit resultiert für Rb1 eine Koordinationszahl von neun (d(Rb1–Br) = 349, 361 und 421 pm; je 3×) und für Rb2 eine von zwölf in Form eines Kuboktaeders (d(Rb2–Br) = 362, 368, 373 und 416 pm; je 3×, siehe Tab. 177). Da es sich bei $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$ um ein Monohydrat handelt (O auf *6c* mit x/a = y/b = 0, z/c; Lagesymmetrie: 3.), liegt auch $(Rb1)^+$ letztlich in tetraedrischer Koordination von einem H_2O- und drei $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Liganden vor (CN = 10; d(Rb1–O) = 271 pm). Analog zu $Cs_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$ wird der Cluster mit Schwerpunkt auf der *Wyckoff*-Lage *3a* von sechs $(Rb2)^+$-Kationen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben, während jener mit Schwerpunkt auf der *3b*-Lage von acht Rb^+ (6 × Rb1 + 2 × Rb2) in Form eines verzerrten Würfels eingehüllt ist (siehe dazu auch Kap. 9.3, Abb. 118). Die Rubidium-Kationen befinden sich dabei über den Ikosaeder-Dreiecksflächen aus Bor- bzw. Bromatomen. Die Bor-Bor- bzw. Bor-Brom-Abstände in beiden kristallographisch unterschiedlichen $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Clustern liegen im typischen Bereich zwischen 175 – 178 pm (d(B–B)) bzw. 194 – 196 pm (d(B–Br); Tab. 177). Die mittleren Abstände von den Clusterschwerpunkten zu den zwölf Boratomen der beiden $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen betragen rund 170 pm und verleihen diesen somit Innendurchmesser von etwa 340 pm. Die *r.m.s.*-Werte [38] belaufen sich auf 0,0090 bzw. 0,0100, sind also einander ähnlich. Beide $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anionen liegen wie zu erwarten stark verzerrt im Kristallgitter vor.

Anders als im System $Cs_2[B_{12}Br_{12}]$ / H_2O konnte für $Rb_2[B_{12}Br_{12}]$ *kein* Dihydrat nachgewiesen werden, was auf einen gewissen Platzmangel für das zweite ("zeolithische") H_2O-Molekül in der Monohydrat-Struktur von $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$ schließen läßt.

11.5.1 Strukturdaten für $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$

Tabelle 174: Kristallographische Daten von $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$

Kristallographische Daten:	
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten: a (in pm)	966,24(5)
c (in pm)	4801,8(4)
Zahl der Formeleinheiten	6
berechnete Dichte (D_x in g/cm^3)	3,314
molares Volumen (V_m in cm^3/mol)	389,73
Meßparameter:	
Meßgerät, Strahlung	IPDS (Fa. Stoe), Mo-Kα: λ = 71,07 pm
Meßbereich	$\pm h_{max} = 12$; $\pm k_{max} = 12$; $\pm l_{max} = 63$
Θ_{max} (in grd)	28,0
F(000)	3420
Absorptionskoeffizient (μ in mm^{-1})	22,31
Datenreduktion:	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm *X-SHAPE* [26]
Zahl der gemessenen Reflexe	12729
davon symmetrieunabhängig	2099
R_{int}; R_σ	0,121; 0,072
Strukturverfeinerung:	
Strukturbestimmung	Programm *SHELXS-86* [32]
Strukturverfeinerung	Programm *SHELXL-93* [33]
Streufaktoren	nach *International Tables, Vol. C* [57]
R_1 für n Reflexe mit $\lvert F_o \rvert \geq 4\sigma(F_o)$	0,046
n	1278
R_1; wR_2; GooF (für alle Reflexe)	0,081; 0,126; 0,967
Extinktionskoeffizient (g)	0,00022(5)
Restelektronendichten (*max.; min.*) (ρ in $e^- \cdot 10^6$ / pm^3)	0,90; –0,96

Tabelle 175: Lageparameter für $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Rb1	*6c*	0	0	0,20596(4)
Rb2	*6c*	0	0	0,37726(4)
B1	*18f*	0,191(1)	0,136(1)	0,4935(2)
B2	*18f*	0,036(1)	0,118(1)	0,4724(2)
B3	*18f*	0,189(1)	0,048(1)	0,0068(2)
B4	*18f*	0,088(1)	0,118(1)	0,0278(2)
Br1	*18f*	0,4130(1)	0,2922(1)	0,48426(2)
Br2	*18f*	0,0769(1)	0,2566(1)	0,43992(2)
Br3	*18f*	0,4090(1)	0,1046(1)	0,01471(2)
Br4	*18f*	0,1910(1)	0,2515(1)	0,06011(2)
O	*6c*	0	0	0,2624(4)

Tabelle 176: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter[a)] (U_{ij}/pm^2) für $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb1	646(7)	U_{11}	477(10)	0	0	½U_{11}
Rb2	594(6)	U_{11}	527(11)	0	0	½U_{11}
B1	195(36)	341(43)	368(51)	–3(39)	28(35)	63(33)
B2	445(50)	308(42)	225(40)	141(35)	62(38)	168(39)
B3	191(37)	422(48)	404(52)	–17(41)	–54(35)	143(36)
B4	359(45)	277(41)	334(48)	–116(36)	–103(39)	106(36)
Br1	287(4)	413(5)	474(6)	31(4)	22(4)	88(3)
Br2	490(5)	383(5)	340(5)	71(4)	11(4)	203(4)
Br3	319(5)	653(6)	636(7)	–19(5)	–54(4)	262(4)
Br4	619(6)	480(5)	428(5)	–167(4)	–131(5)	223(5)
O	2735(227)	U_{11}	298(98)	0	0	½U_{11}

[a)] Für Rb, Br, O und B definiert als "anisotroper" Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 177: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$

$[B_{12}Br_{12}]^{2-}$-Anion:							
B1	– B2	174,9		B2	– B1	174,9	
	– B2’	176,1			– B2	175,1	(2×)
	– B1	176,4	(2×)		– B1’	176,1	
	– B2’’	177,1			– B1’’	177,1	
	– Br1	195,7			– Br2	196,2	
B3	– B4	175,7		B4	– B3	175,7	
	– B4’	176,0			– B3’	176,0	
	– B3	176,9	(2×)		– B3’’	177,1	
	– B4’’	177,1			– B4	177,7	(2×)
	– Br3	194,9			– Br4	194,4	
Rb1	– Br1	348,9	(3×)	Rb2	– Br4	361,5	(3×)
	– Br2	360,8	(3×)		– Br3	367,5	(3×)
	– Br1’	421,3	(3×)		– Br2	372,9	(3×)
	– O	270,8	(1×)		– Br3’	416,0	(3×)

11.6 Untersuchungen zum thermischen Abbau von $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot n\ H_2O$ (M = Na – Rb, NH_4; n = 1 – 8)

Der thermische Abbau der Alkalimetall-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat-Hydrate $M_2[B_{12}Br_{12}] \cdot n\ H_2O$ (M = Na – Rb, NH_4; n = 1 – 8) wurde mittels DTA/TG-Methoden im Bereich zwischen Raumtemperatur und 1200°C untersucht.

Die Thermolyse von Natrium-Dodekabromo-*closo*-Dodekaborat-Oktahydrat ($Na(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$) erfolgt nach Ausweis von DTA/TG-Studien in einem zweistufigen Prozeß (Abb. 175). Im ersten Abbauschritt bei 107°C ist ein endothermer Peak zu detektieren, welcher der thermischen Dehydratisierung der kristallinen Substanz entspricht (Massenverlust: 8%). Erst bei 375°C wird ein breites, exothermes Signal beobachtet. Die Ursprung dieses thermischen Effektes ist unbekannt. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß es sich hierbei um eine Phasenumwandlung handelt, zumal ein solcher Effekt im Aufheizmodus als ein endothermes Signal in der DTA-Kurve auftreten sollte. Es wird daher vermutet, daß noch Spuren von im Probenraum vorhandenem Luftsauerstoff zu einer teilweisen Oxidation der kristallinen Substanz führt, welche diesen Effekt wohl verursacht.

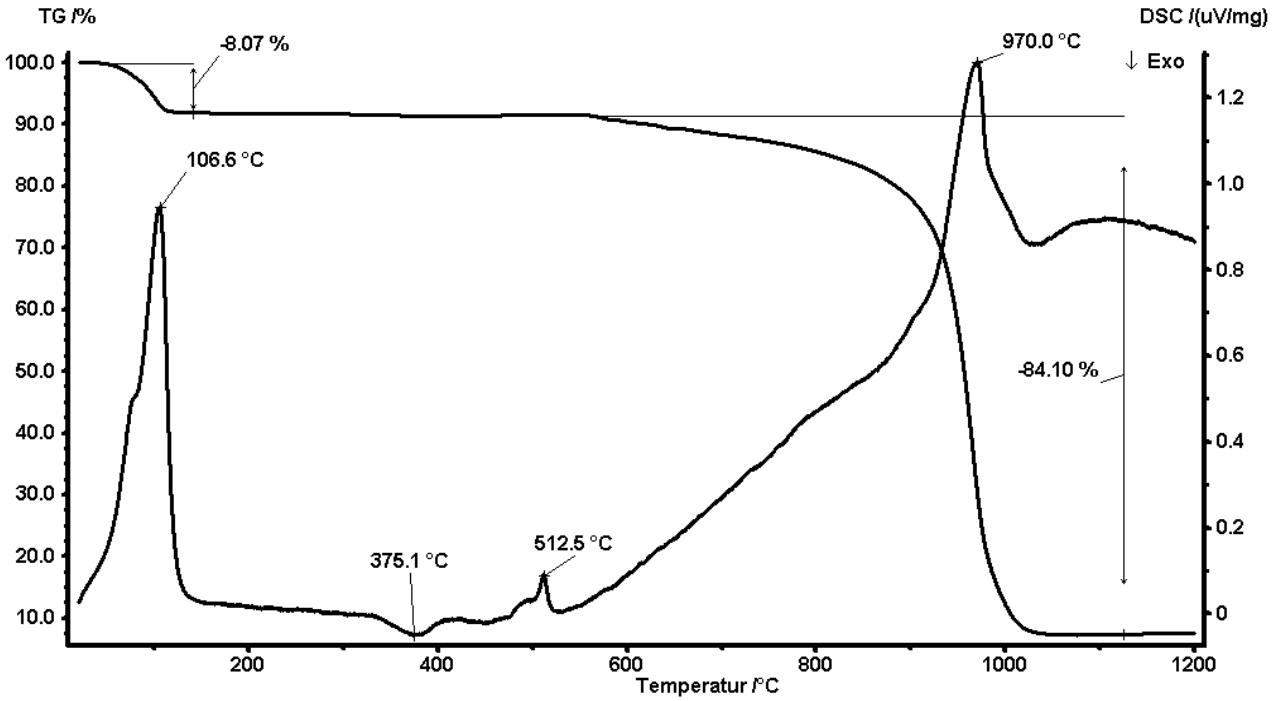

Abb. 175: DTA/TG-Diagramm des thermischen Abbaus von $Na(H_2O)_8[B_{12}Br_{12}]$ im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200°C (Aufheizrate: 10°C/min)

Weiterhin wird bei 513°C ein breiter, endothermer Peak von geringer Intensität beobachtet. Hierbei handelt es sich eindeutig um eine Phasenumwandlung. Ob es sich hierbei um ein Schmelzen oder um eine Fest-Fest-Phasenumwandlung in eine Hochtemperatur-Phase dreht kann bislang nicht eindeutig belegt werden, zumal röntgenographische Belege diesbezüglich noch fehlen. Ein ab etwa 600°C beginnender Massenverlust ist laut TG-Kurve verknüpft mit einem letzten exothermen Signal in der DTA-Kurve mit einem Peakmaximum bei 930°C. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um die thermische Zersetzung von hydratwasserfreiem $Na_2[B_{12}Br_{12}]$ oder seiner Oxidationsprodukte. Dieser Effekt ist mit einem Massenverlust von 84% verbunden.

Betrachtet man sich den thermischen Abbau der isotypen Verbindungen $K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ und $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ (Abb. 176 und 177), so läßt sich ein signifikanter Unterschied im thermischen Verhalten beider Substanzen feststellen. Im Falle von $K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ wird in der DTA/TG-Kurve bei 65 und 176°C jeweils ein endothermer Peak festgestellt. Beide können mit der thermischen Dehydratisierung der Substanz in Verbindung gebracht werden (Massenverlust: ≈ 6%). Bis etwa 600°C sind keine thermischen Effekte mehr zu beobachten. Bei 607°C wird ein exothermes Signal von geringer Intensität aufgezeichnet, daß als Folge. einer partiellen Oxidation von hydratwasserfreiem $K_2[B_{12}Br_{12}]$ durch Sauerstoffspuren interpretierbar ist. Weitere endotherme Signale werden bei 700°C (Schmelzen von $K_2[B_{12}Br_{12}]$) und 1001°C (thermische Zersetzung von $K_2[B_{12}Br_{12}]$) detektiert. Dieser *quasi*-

einstufig verlaufende Abbau ist mit einem Massenverlust von annähernd 90% in der TG-Kurve (Abb. 176) verbunden.

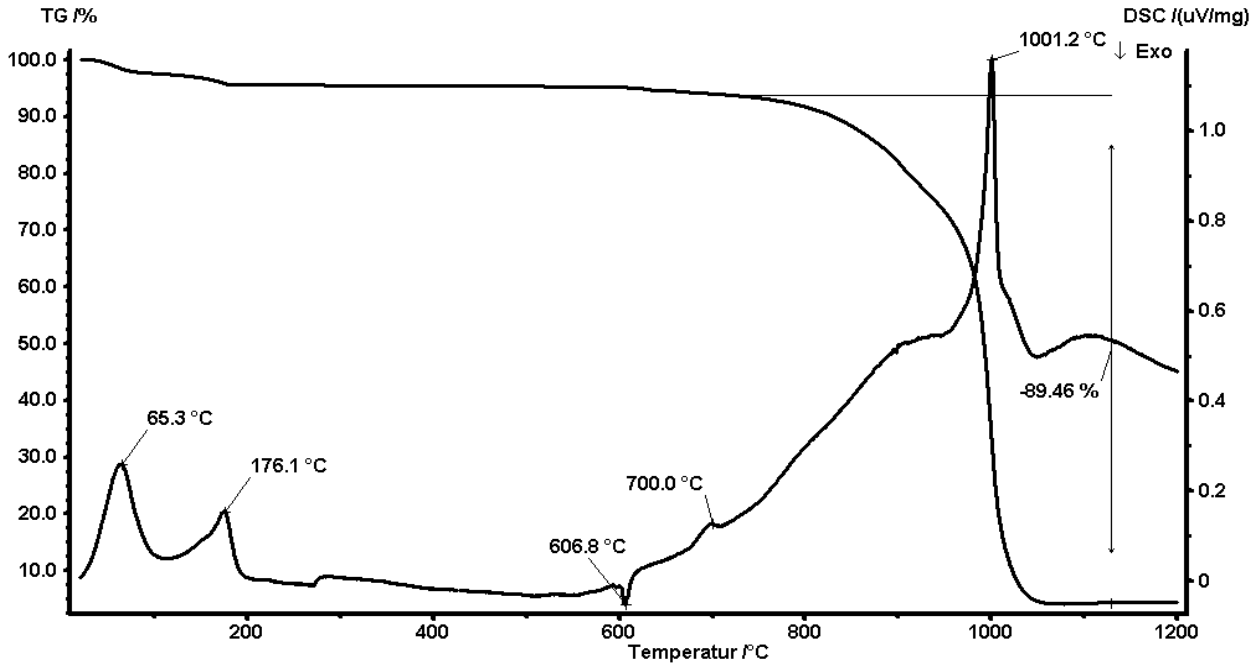

Abb. 176: DTA/TG-Diagramm des thermischen Abbaus von $K_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200°C (Aufheizrate: 10°C/min)

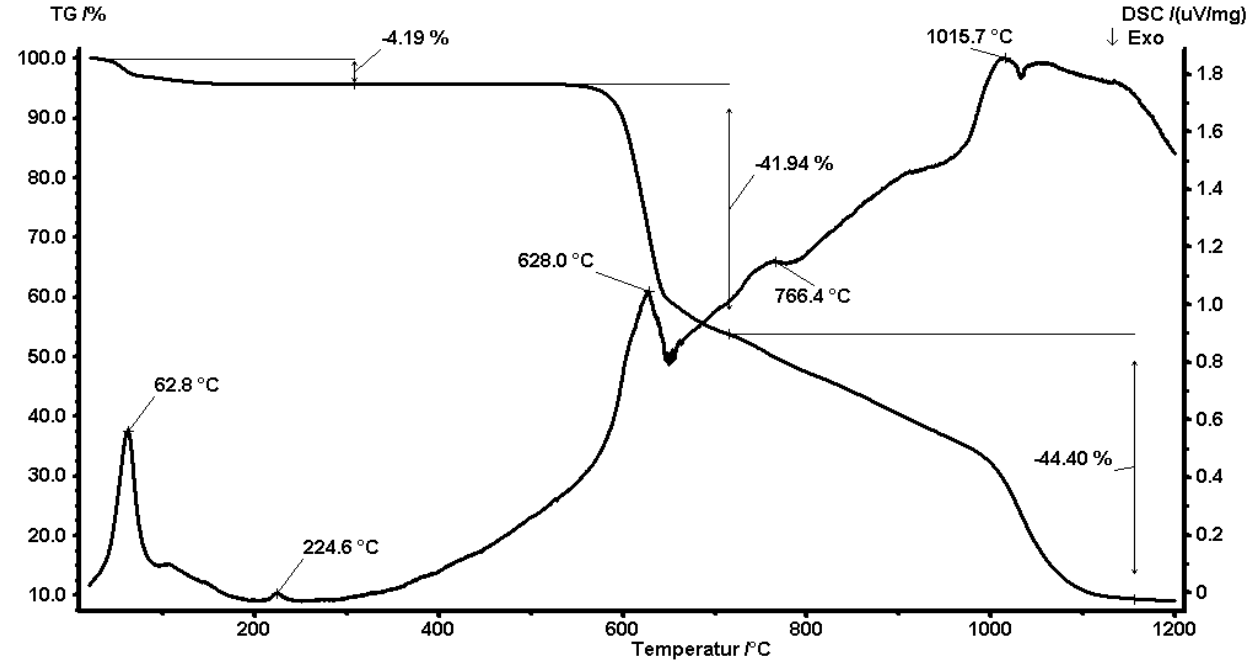

Abb. 177: DTA/TG-Diagramm des thermischen Abbaus von $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200°C (Aufheizrate: 10°C/min)

Im Unterschied dazu verläuft der thermische Abbau von $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}] \cdot 3\ H_2O$ dreistufig ab (Abb. 177). Die erste Stufe entspricht der thermischen Dehydratisierung zur wasserfreien Verbindung, gekennzeichnet durch ein endothermes Signal bei 63°C in der DTA-Kurve (Massenverlust: ≈ 4%). Mit steigender Temperatur wird bei 225°C ein weiterer Peak beobachtet. Dieser deutet eine Fest-Fest-Phasenumwandlung von hydratwasserfreiem $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}]$ in eine Hochtemperatur-Phase an. Es liegt demnach nahe, eine Hochtemperatur-Modifikation für $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}]$ zu postulieren, wofür ein röntgenographischer Beweis allerdings noch aussteht. Diese scheint bis gut 600°C stabil zu sein, da schon bei 628°C die thermische Zersetzung der Substanz stattfindet (Massenverlust der zweiten Abbaustufe: 42%). Weitere, jedoch recht breite, endotherme Signale von geringer Intensität sind bei 766 (kein Massenverlust) und 1016°C (Massenverlust der dritten Abbaustufe: 44%) zu detektieren.

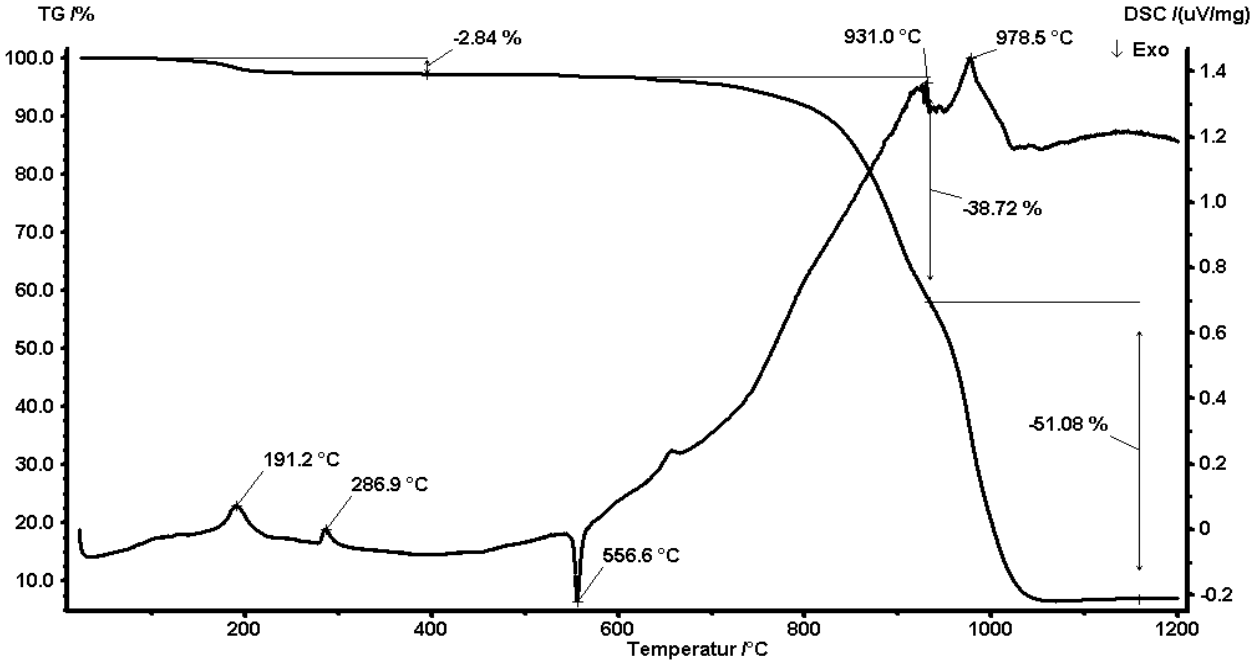

Abb. 178: DTA/TG-Diagramm des thermischen Abbaus von $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$ im Temperaturbereich zwischen 30 und 1200°C (Aufheizrate: 10°C/min)

Die thermische Dehydratisierung von $Rb_2[B_{12}Br_{12}] \cdot H_2O$ erfolgt bei 191°C und ist verbunden mit einem Massenverlust von knapp 3% (Abb. 178). Bei 287°C wird ein endothermer Peak beobachtet, welcher für eine Phasenumwandlung von wasserfreiem $Rb_2[B_{12}Br_{12}]$ in eine Hochtemperatur-Phase spricht. Es läßt sich hierbei eine zu $Cs_2[B_{12}Br_{12}]$ analoge Phasenumwandlung erster Ordnung vermuten, da die Kristallstrukturen von $Rb_2[B_{12}Br_{12}]$ und $Cs_2[B_{12}Br_{12}]$ wohl isotyp sind (siehe dazu Kap. 9.5 und 9.7). Dies bedeutet, daß die

Hochtemperatur-Phase von $Rb_2[B_{12}Br_{12}]$ dem für β-$Cs_2[B_{12}Cl_{12}]$ (kubisch; $Pm\bar{3}n$, siehe Kap. 9.4) und β-$Cs_2[B_{12}Br_{12}]$ bereits beschriebenen Defekt-W_3O-Strukturtyp entsprechen dürfte. Mittels röntgenographischer Pulverdiffraktometer-Untersuchungen könnte diese Annahme tatsächlich auch bestätigt werden. Diese Untersuchungen stehen allerdings derzeit noch aus. Weiterhin wird in der DTA-Kurve bei 557°C ein exothermer Peak detektiert. Auch in diesem Fall kann man eine partielle Oxidation von hydratwasserfreiem $Rb_2[B_{12}Br_{12}]$ durch Sauerstoffspuren als Ursache vermuten. Die thermische Zersetzung der Substanz erfolgt laut TG-Kurve zweistufig und ist mit zwei weiteren endothermen Signalen in der DTA-Kurve bei 931 und 979°C verbunden (gesamter Massenverlust: 90%). Bis 1200°C sind keine weiteren thermischen Effekte mehr zu detektieren. Der nach den DTA-Untersuchungen erhaltene schwarze, porös wirkende Rückstand erwies sich als analog jenem der thermischen Zersetzung von Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten beschaffen. Durchgeführte Pulverdiffraktometer-Untersuchungen am DTA-Rückstand belegen, daß dieser ebenfalls röntgenamorph ist. Ob es sich hierbei um elementares Bor, um Alkalimetallboride oder ein Gemisch aus beiden handelt, konnte auch hier bislang nicht geklärt werden. Das vorhandene Gegenkation M^+ beeinflußt also deutlich die thermische Stabilität der kristallinen Substanz. Demnach liegen die thermischen Zersetzungspunkte der untersuchten Natrium-, Kalium- und Rubidium-Verbindungen in einem recht ähnlichen Temperaturbereich (930 – 1000°C). Weit weniger stabil ist dagegen $(NH_4)_2[B_{12}Br_{12}]$, da die thermische Zersetzung schon bei etwa 600°C stattfindet. Im Vergleich dazu zersetzt sich jedoch $(NH_4)_2[B_{12}H_{12}]$ thermisch bei noch viel niedrigerer Temperatur (etwa 350°C; siehe dazu Kap. 3.4.2). Somit spielt auch das vorhandene *closo*-Dodekaborat-Anion sicherlich eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der kristallinen Substanz. Mittels DTA/TG-Untersuchungen gekoppelt an ein Massenspektrometer könnte der thermische Zersetzungsmechanismus in allen Fällen genauer studiert werden, zumal die Analyse der entstehenden Gase Hinweise auf die Molmasse der abgespaltenen Fragmente liefert. Diese Studien stehen für zukünftige Untersuchungen an diesen Systemen an.