

5. Gemischtkationische Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate

5.1 Darstellung von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bei der Umsetzung einer wäßrigen Lösung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ konnten nach dem Umkristallisieren des Niederschlags aus H_2O , neben polyederförmigen Einkristallen von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [62] und $\text{Cs}_3\text{Cl}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (siehe Kap. 4.3), auch lattenförmige, farblose Einkristalle von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ isoliert werden. Durch Messung von röntgenographischen Intensitätsdaten am Einkristall bei Raumtemperatur sowie bei 173 K war es möglich, die Struktur eines gemischtkationischen Dodekahydro-*closo*-Dodekaborats aufzuklären, welche bislang unbekannt war.

5.2 Strukturbeschreibung von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die als Monohydrat anfallende, gemischtkationische Verbindung $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert bei Raumtemperatur orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ (Nr. 19) mit den Gitterkonstanten $a = 901,28(7)$, $b = 1295,64(8)$ und $c = 1469,72(9)$ pm bei Raumtemperatur und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 52). Lageparameter und Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter sind den Tabellen 53 – 54 und 56 – 57 zu entnehmen, ausgewählte interatomare Abstände den Tabellen 55 und 58. Abbildung 59 zeigt eine Ansicht der Elementarzelle mit Blick entlang der *a*-Achse. Der Röntgenstrukturanalyse zufolge besetzen alle sich in der Elementarzelle befindenden Atome die allgemeine *Wyckoff*-Lage *4a* (Lagesymmetrie: 1). Für die Umgebung der Cs^+ -Kationen in der Kristallstruktur zeigt sich, daß diese tetraedrisch von vier $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen umgeben werden (Abb. 60). Es koordinieren an jedes Cs^+ ein Wasserstoffatom einer $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Einheit über Ecke, zwei Wasserstoffatome zweier weiterer Cluster über Kante sowie drei Wasserstoffatome einer Dreiecksfläche eines vierten Boratanions mit Caesium-Wasserstoff-Abständen zwischen 299 und 341 pm ($\text{CN} = 8$). Die noch unvollständige Koordinationssphäre des Kations wird zusätzlich durch ein Wassermolekül ($d(\text{Cs}-\text{O}) = 318$ pm; $1 \times$) von den in der Kristallstruktur vorhandenen Hydratwasserteilchen komplettiert und es resultiert für Cs^+ eine Koordinationszahl von neun. Betrachtet man Caesium-Wasserstoff-Abstände auch etwas oberhalb von 350 pm noch als schwach koordinativ wirksam ($d(\text{Cs}-\text{H}8) = 351$ pm und $d(\text{Cs}-\text{H}2) = 357$ pm), so greifen schließlich zwei Wasserstoffatome von zwei *closo*-Borateinheiten über Kante sowie drei Wasserstoffatome zweier weiterer $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen über Dreiecksflächen an das Zentralteilchen an und man erhält eine Gesamtkoordinationszahl

von elf ($CN = 9 + 2$). Weitere $Cs^+ - H_{Cluster}$ -Abstände treten erst oberhalb 400 pm wieder auf und üben keinen direkten koordinativen Einfluß auf Cs^+ mehr aus.

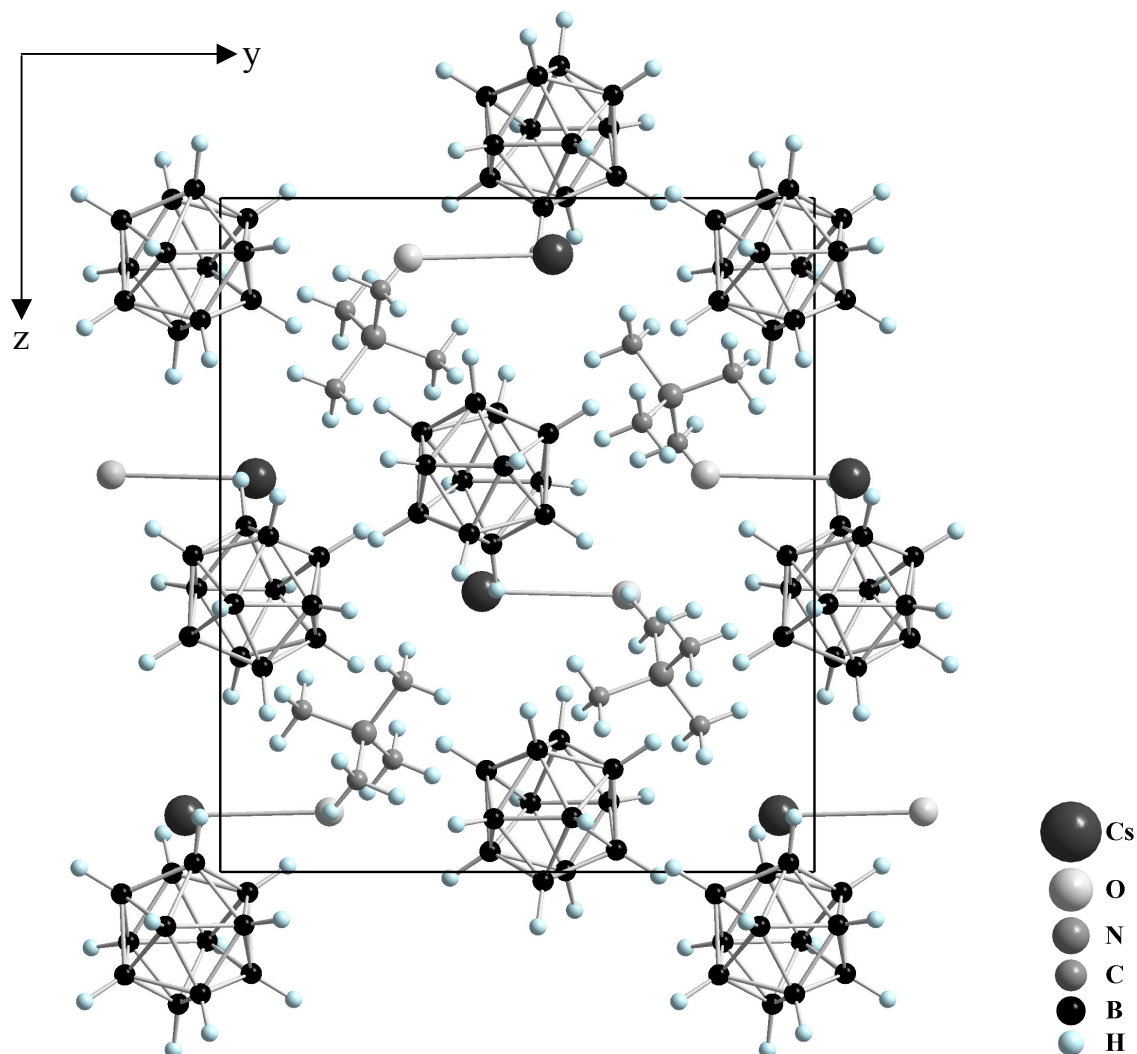


Abb. 59: Elementarzelle von $Cs[N(CH_3)_4][B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$ mit Blick entlang $[100]$

Die Tetramethylammonium-Kationen liegen in der Kristallstruktur selbst bei Raumtemperatur vollständig geordnet vor. Die anisotropen Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome geben zudem kein Indiz auf eine stark ausgeprägte Methylgruppen-Dynamik, nachdem Analoges auch schon in der orthorhombischen Raumtemperatur-Phase von $[N(CH_3)_4]_2[B_{12}H_{12}] \cdot CH_3CN$ (Raumgruppe: $Pm\bar{c}n$) [62] beobachtet wurde. Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb des tetraedrischen $[N(CH_3)_4]^+$ -Kations sind deshalb sehr gut vergleichbar mit denen aus der Kristallstrukturanalyse von $[N(CH_3)_4]_2[B_{12}H_{12}] \cdot CH_3CN$ ($d(N-C) = 150$ pm, $\angle(C-N-C) = 109 - 110^\circ$ [62]) und weisen mit N-C-Abständen zwischen 146 und 150 pm sowie C-N-C-Winkeln zwischen 109 und 111° keine größeren Abweichungen auf (Abb. 61, Tab. 55). Die Messung von Intensitätsdaten bei 173 K bestätigt nochmals die Struktur bei Raumtemperatur.

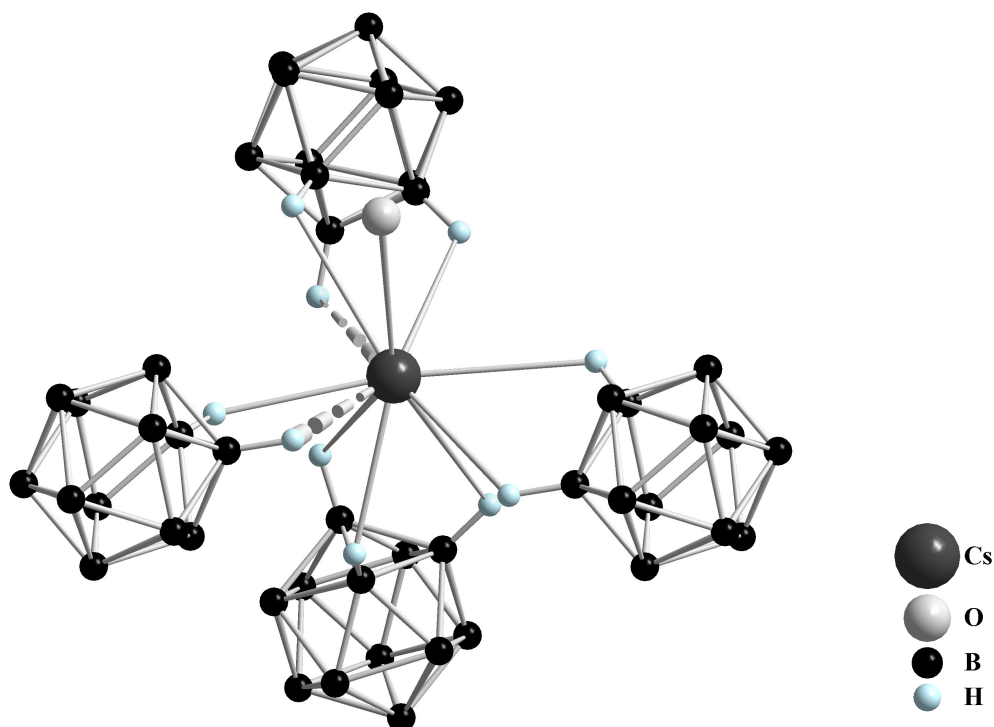


Abb. 60: Von vier $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen in Form eines Tetraeders umgebenes Cs^+ -Kation einschließlich dem koordinativ wirksamen Wassermolekül in der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (die beiden nur schwach koordinativ wirksamen Wasserstoffatome sind gestrichelt hervorgehoben)

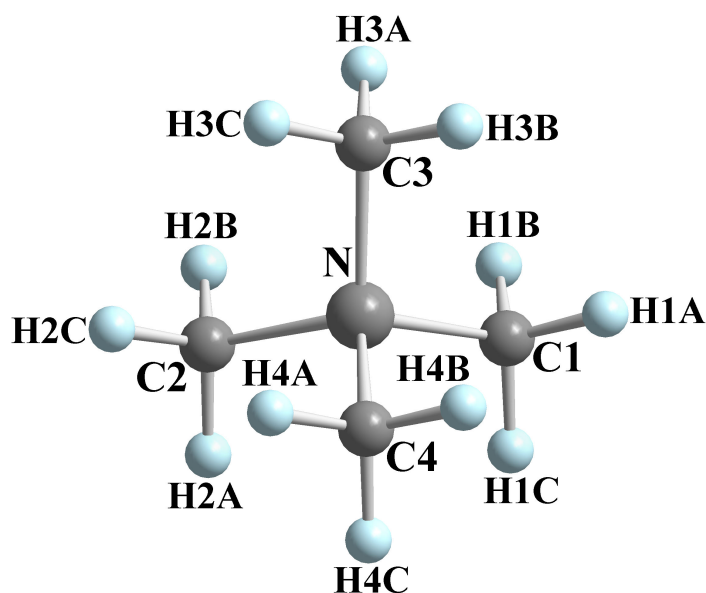


Abb. 61: Blick auf ein tetraedrisches $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Kation in der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Wie zu erwarten, konnte für $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ keine Umwandlung in eine Tieftemperaturphase detektiert werden, aber mit abnehmender Temperatur wird erwartungsgemäß eine Erniedrigung der anisotropen Temperaturfaktoren aller Schweratome festgestellt (siehe Tab. 54 und 57).

In der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind die Tetramethylammonium-Kationen verzerrt oktaedrisch von sechs $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen umgeben. Die kürzesten $\text{N}-\text{H}_{\text{Cluster}}$ -Abstände mit 359 pm bzw. $\text{C}-\text{H}_{\text{Cluster}}$ -Abstände mit 322 pm weisen daher auf mittelstarke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den an Boratomen gebundenen, negativ polarisierten Wasserstoffatomen und positiv polarisierten Wasserstoffatomen der CH_3 -Gruppen hin. Die kürzesten $\text{C}-\text{H}^{\delta+} \cdots \delta^- \text{H}-\text{B}$ -Abstände liegen bei etwa 234 und 238 pm ($\text{C}2-\text{H}2\text{B} \cdots \text{H}5-\text{B}5$ bzw. $\text{C}4-\text{H}4\text{B} \cdots \text{H}3-\text{B}3$), wobei auch noch im Bereich zwischen 247 und 265 pm weitere $\text{C}-\text{H} \cdots \text{H}-\text{B}$ -Brückenkontakte vorzufinden sind, die zur Stabilisierung des Kristallgitters beitragen (siehe Tab. 55 und 58), wie in Abbildung 62 gezeigt wird.

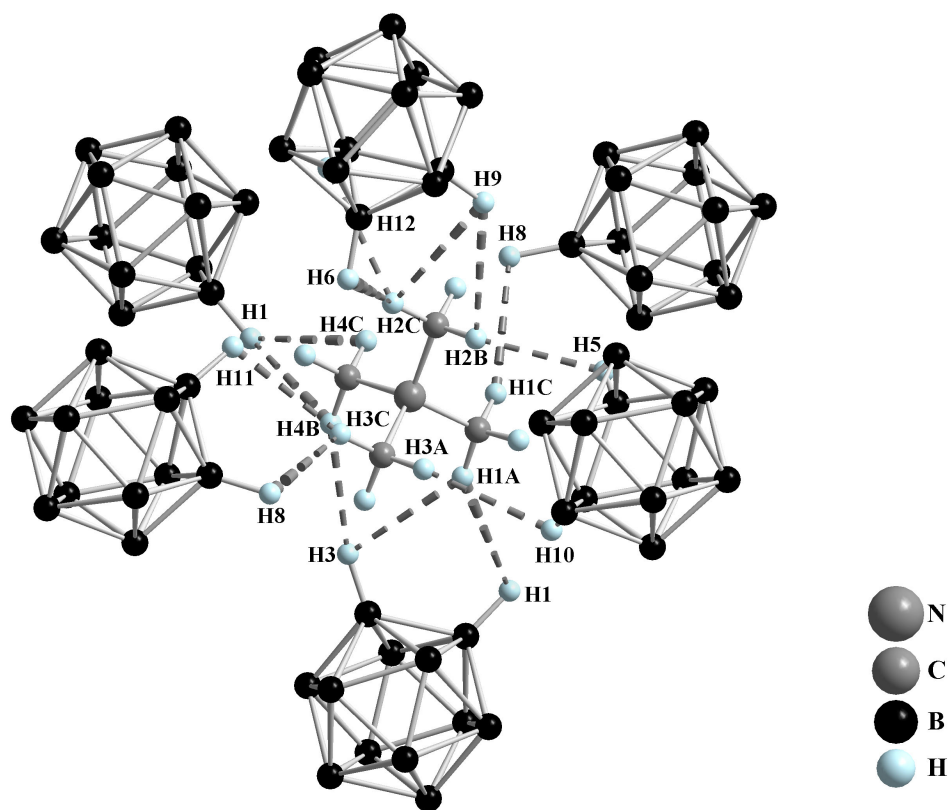


Abb. 62: Von sechs $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen in Form eines verzerrten Oktaeders umgebenes $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Kation in der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (die kürzesten $\text{B}-\text{H}^{\delta-} \cdots \delta^+ \text{H}-\text{C}$ -Wasserstoffbrücken sind gestrichelt vorgehoben)

Zusätzlich müssen in der Kristallstruktur sicherlich auch $\text{O}-\text{H}^{\delta+}\cdots\delta-\text{H}-\text{B}$ -Wasserstoffbrücken-Bindungen mitberücksichtigt werden. Die am Sauerstoffatom gebundenen Wasserstoffatome konnten zwar nicht aus Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden, betrachtet man sich jedoch die Sauerstoff- $\text{H}_{\text{Cluster}}$ -Abstände, so fallen die kürzesten Kontakte zwischen 282 und 300 pm ($\text{O}\cdots\text{H7}-\text{B7}$ bzw. $\text{O}\cdots\text{H2}-\text{B2}$) aus. Auch oberhalb 320 pm sind noch einige weitere Kontakte vorzufinden, die nur auf schwach bindende Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Die Clusterschwerpunkte kommen in $4a$ -Koordinaten ($x/a \approx 0,520$, $y/b \approx 0,057$ und $z/c \approx 0,408$) zu liegen, wobei die Abstände der Clusterschwerpunkte zu den zwölf Boratomen ein Intervall von 168,0 bis 170,8 pm überstreichen. Mit einem Mittelwert von 169,2 pm korrespondiert dies mit einem Clusterinnendurchmesser von 338 pm. Die Abstände innerhalb des symmetriefreien $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusters befinden sich im für Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate zu erwartenden Bereich ($d(\text{B}-\text{B}) = 177 - 180$ pm und $d(\text{B}-\text{H}) = 110$ pm, Abb. 64). Abhängig von der Meßtemperatur der Intensitätsdaten wird nunmehr keine signifikante Änderung in den interatomaren Bindungsabständen beobachtet. Die $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen selbst werden von vier Cs^+ -Kationen und vier $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Kationen in Form eines verzerrten Würfels (aus zwei dualen Tetraedern) umgeben, wobei die Caesium- und Stickstoffatome über Dreiecksflächen aus Bor- bzw. Wasserstoffatomen zu liegen kommen (Abb. 63).

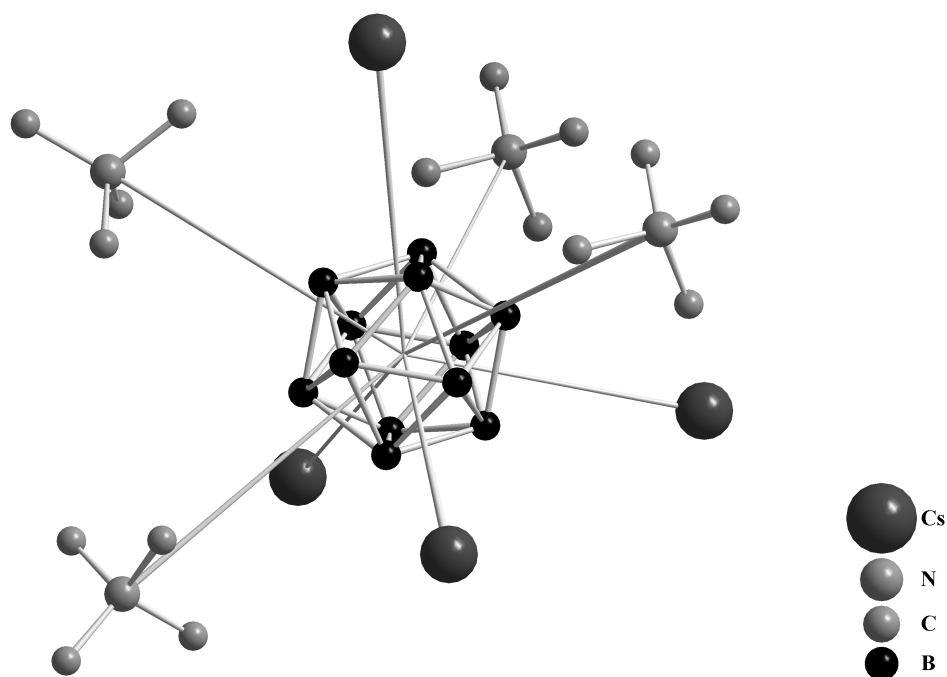


Abb. 63: Von jeweils vier Cs^+ - und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Kationen umgebenes $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusteranion in der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

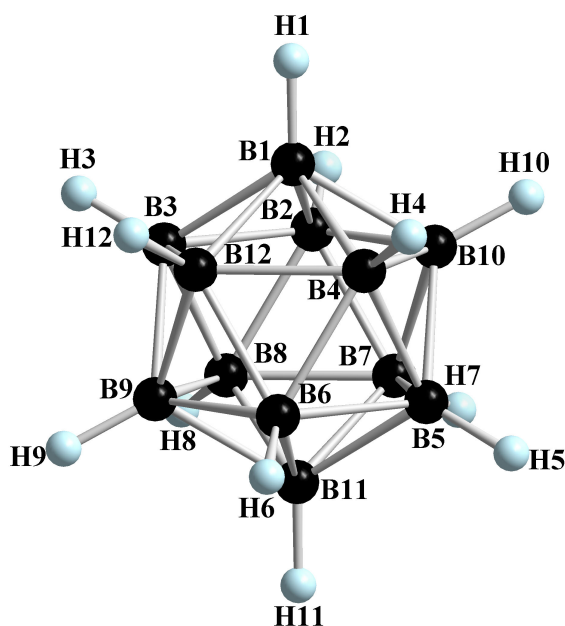


Abb. 64: Blick auf ein *quasi*-ikosaedrisches $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion in der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Insgesamt läßt sich die Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Kompromiß auffassen, durch den das größere Kation ($[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$) in den Genuß der höheren Koordinationszahl ($\text{CN} = 6$ gegenüber $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$) kommt, während sich das kleinere Cs^+ mit $\text{CN} = 4$ (wie in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, siehe Kapitel 3.4) begnügen und sich sogar mit einem Hydratwasserliganden behelfen muß, um seinen Koordinationsbedarf zu decken.

Um die Verzerrung der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusteranionen in $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu quantifizieren, wurde mit Hilfe des Programms SYMMOL [38] der *r.m.s.*-Wert (root mean square value) berechnet, der die Abweichung der Symmetrie der Cluster von der idealen Ikosaedersymmetrie (I_h) als Zahlenwert beschreibt. Die SYMMOL-Rechnungen [38] bestätigen, daß die *quasi*-ikosaedrischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen in der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nur leicht verzerrt vorliegen (Abb. 64). Es wurden *r.m.s.*-Werte von 0,0069 (bei Raumtemperatur) bzw. von 0,0062 (bei 173 K) ermittelt, welche mit den *r.m.s.*-Werten für $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (*r.m.s.* = 0,0049) und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (*r.m.s.* = 0,0057) bei Raumtemperatur durchaus vergleichbar sind.

5.2.1 Strukturdaten für Cs[N(CH₃)₄][B₁₂H₁₂] · H₂O

Tabelle 52: Kristallographische Daten von Cs[N(CH₃)₄][B₁₂H₁₂] · H₂O und deren Bestimmung bei Raumtemperatur und 173 K

Kristallographische Daten:		
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	
Gitterkonstanten: a (in pm)	901,28(7)	897,70(7)
b (in pm)	1295,64(8)	1286,80(8)
c (in pm)	1469,72(9)	1454,50(9)
Zahl der Formeleinheiten	4	
berechnete Dichte (D _x in g/cm ³)	1,412	1,442
molares Volumen (V _m in cm ³ /mol)	258,42	252,99
Meßparameter:		
Meßgerät	κ-CCD (Fa. Nonius)	
Strahlung	Mo-Kα: λ = 71,07 pm	
Meßbereich	±h _{max} = 11; ±k _{max} = 16; ±l _{max} = 19	±h _{max} = 12; ±k _{max} = 18; ±l _{max} = 20
Meßtemperatur (in K)	298(1)	173(1)
Θ _{max} (in grd)	27,5	30,0
F(000)	712	712
Absorptionskoeffizient (μ in mm ⁻¹)	2,14	2,18
Datenreduktion:		
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	keine	
Zahl der gemessenen Reflexe	26967	23576
davon symmetrieunabhängig	3939	3276
R _{int} ; R _σ	0,052; 0,027	0,025; 0,021
Strukturverfeinerung:		
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]	
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]	
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]	
R ₁ für n Reflexe mit F _o ≥ 4σ(F _o)	0,029	0,025
n	3666	3143
R ₁ ; wR ₂ ; GooF (für alle Reflexe)	0,032; 0,071; 1,064	0,027; 0,065; 1,064
Flack-x-Parameter	-0,01(2)	-0,02(2)
Extinktionskoeffizient (g)	0,0050(5)	–
Restelektronendichten (<i>max.</i> ; <i>min.</i>) (ρ in e ⁻ · 10 ⁶ / pm ³)	0,58; -0,66	1,64; -0,75

Tabelle 53: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter^{a)} ($U_{\text{iso}}/\text{pm}^2$) für $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
Cs	4a	0,02947(3)	0,05865(2)	0,58381(2)	528(1)
N	4a	0,0317(3)	0,2421(2)	0,2064(2)	418(5)
O	4a	0,5126(5)	0,1836(3)	0,0893(3)	939(12)
B1	4a	0,6044(4)	0,4603(3)	0,0789(3)	422(7)
B2	4a	0,4467(4)	0,4479(3)	0,1505(2)	421(7)
B3	4a	0,4236(4)	0,4540(3)	0,0305(2)	395(7)
B4	4a	0,6598(4)	0,5921(3)	0,0808(3)	404(7)
B5	4a	0,5364(5)	0,6608(3)	0,1526(2)	403(7)
B6	4a	0,5141(4)	0,6666(3)	0,0326(2)	365(7)
B7	4a	0,4036(4)	0,5706(3)	0,1962(2)	383(7)
B8	4a	0,3000(4)	0,5225(3)	0,1024(2)	382(7)
B9	4a	0,3689(4)	0,5810(3)	0,0019(2)	369(8)
B10	4a	0,5915(4)	0,5336(3)	0,1809(2)	427(8)
B11	4a	0,3554(4)	0,6541(3)	0,1041(2)	392(8)
B12	4a	0,5566(4)	0,5434(3)	0,9866(2)	468(7)
H1 ^{b)}	4a	0,685	0,397	0,071	507
H2 ^{b)}	4a	0,425	0,377	0,189	505
H3 ^{b)}	4a	0,387	0,387	-0,009	474
H4 ^{b)}	4a	0,777	0,615	0,074	485
H5 ^{b)}	4a	0,573	0,728	0,192	483
H6 ^{b)}	4a	0,536	0,738	-0,006	438
H7 ^{b)}	4a	0,354	0,579	0,264	460
H8 ^{b)}	4a	0,183	0,499	0,109	459
H9 ^{b)}	4a	0,296	0,596	-0,057	443
H10 ^{b)}	4a	0,664	0,518	0,239	513
H11 ^{b)}	4a	0,275	0,717	0,112	471
H12 ^{b)}	4a	0,606	0,535	0,919	442
C1	4a	0,1507(5)	0,2304(3)	0,1366(3)	615(10)
C2	4a	0,0905(6)	0,3069(4)	0,2831(3)	675(12)
C3	4a	0,9937(5)	0,1375(4)	0,2402(4)	671(11)
C4	4a	0,8996(6)	0,2900(4)	0,1669(4)	820(15)
H1A ^{b)}	4a	0,116	0,186	0,089	922
H1B ^{b)}	4a	0,237	0,201	0,164	922
H1C ^{b)}	4a	0,175	0,297	0,112	922
H2A ^{b)}	4a	0,118	0,374	0,260	1013
H2B ^{b)}	4a	0,176	0,274	0,309	1013
H2C ^{b)}	4a	0,015	0,315	0,329	1013
H3A ^{b)}	4a	0,081	0,105	0,264	1006
H3B ^{b)}	4a	0,954	0,097	0,191	1006
H3C ^{b)}	4a	0,921	0,143	0,288	1006
H4A ^{b)}	4a	0,824	0,298	0,213	1231
H4B ^{b)}	4a	0,862	0,247	0,119	1231
H4C ^{b)}	4a	0,925	0,357	0,143	1231

^{a)} "isotroper" Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-8\pi^2(U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

^{b)} mit AFIX-Restriktion verfeinert ($d(\text{B-H}) = 110 \text{ pm}$ und $d(\text{C-H}) = 96,9 \text{ pm}$)

Tabelle 54: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter^{a)} (U_{ij}/pm^2) für $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	496(1)	530(1)	557(1)	131(1)	35(1)	26(1)
N	388(12)	486(14)	379(12)	-30(10)	-24(12)	11(13)
O	1272(34)	612(17)	933(23)	99(18)	86(29)	57(20)
B1	378(17)	468(19)	420(17)	-57(17)	-39(17)	96(17)
B2	481(20)	376(17)	406(16)	87(14)	-10(14)	1(17)
B3	396(17)	387(18)	403(16)	-27(14)	-18(14)	-34(15)
B4	303(14)	548(18)	362(15)	-31(16)	31(15)	-28(13)
B5	414(16)	440(18)	353(15)	-72(13)	23(17)	-65(17)
B6	392(19)	360(16)	343(14)	23(12)	74(14)	-11(15)
B7	371(16)	478(19)	301(14)	1(14)	34(13)	-28(16)
B8	303(15)	471(18)	372(18)	49(13)	-1(13)	-52(13)
B9	301(15)	455(21)	351(16)	41(14)	-32(13)	2(13)
B10	363(16)	579(25)	321(15)	36(14)	-57(14)	23(14)
B11	378(17)	405(18)	394(19)	23(13)	72(14)	57(13)
B12	350(18)	438(19)	317(14)	-33(13)	13(12)	9(14)
C1	616(23)	684(24)	545(21)	-128(18)	156(18)	-169(20)
C2	709(26)	795(29)	522(21)	-217(19)	-144(20)	3(20)
C3	591(27)	656(24)	764(25)	120(21)	113(21)	-43(17)
C4	758(30)	823(33)	880(33)	-130(26)	-370(27)	327(27)

^{a)} Für Cs, O, N, C 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 55: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle /grad) für Cs[N(CH₃)₄][B₁₂H₁₂] · H₂O bei Raumtemperatur

[N(CH₃)₄]⁺-Kation:					
	N	– C1	149,2	C1 – N – C3	107,6
		– C2	150,2	C1 – N – C2	108,6
		– C3	148,4	C3 – N – C4	109,4
		– C4	146,4	C3 – N – C2	109,9
				C4 – N – C2	110,4
				C4 – N – C1	110,8
[B₁₂H₁₂]²⁻-Anion:					
B1	– B2	177,6	B5	– B10	177,2
	– B10	177,8		– B4	177,3
	– B3	178,0		– B6	177,7
	– B4	178,0		– B11	178,3
	– B12	178,4		– B7	179,1
	– H1	110,0		– H5	110,0
				B9	– B3
					176,8
					– B8
					177,3
					– B6
					177,4
					– B12
					177,4
					– B11
					178,1
					– H9
					110,0
B2	– B7	176,8	B6	– B9	177,4
	– B10	177,0		– B12	177,4
	– B1	177,6		– B4	177,7
	– B3	177,8		– B5	177,7
	– B8	178,3		– B11	178,3
	– H2	110,0		– H6	110,0
				B10	– B4
					176,6
					– B2
					177,0
					– B5
					177,2
					– B7
					177,5
					– B1
					177,8
					– H10
					110,0
B3	– B9	176,8	B7	– B2	176,8
	– B8	177,2		– B10	177,5
	– B2	177,8		– B8	177,8
	– B1	178,0		– B11	178,6
	– B12	178,7		– B5	179,1
	– H3	110,0		– H7	110,0
				B11	– B8
					177,7
					– B9
					178,1
					– B6
					178,3
					– B5
					178,3
					– B7
					178,6
					– H11
					110,0
B4	– B10	176,6	B8	– B3	177,2
	– B5	177,3		– B9	177,3
	– B6	177,7		– B11	177,7
	– B1	178,0		– B7	177,8
	– B12	178,3		– B2	178,3
	– H4	110,0		– H8	110,0
				B12	– B9
					177,4
					– B6
					177,4
					– B4
					178,3
					– B1
					178,4
					– B3
					178,7
					– H12
					110,0

Tabelle 55 (Fortsetzung)

Cs–H _{Cluster} :	Cs	– H4	298,9	Cs	– H12	330,0
		– H6	299,5		– H5	330,9
		– H9	300,1		– H11	341,6
		– H10	304,2		– H8	351,0
		– H7	327,5		– H2	356,5
	Cs	– O	317,5			
N–H _{Cluster} :	N	– H3	359,3	N	– H4	401,4
		– H11	385,0		– H10	406,8
		– H5	386,7		– H12	408,5
		– H8	388,0		– H7	409,1
		– H2	396,1		– H1	421,8
Wasserstoffbrücken ^{a)} :						
D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	∗ (D–H...A)		
C2–H2B...H5	96,9	234,1	322,1	152,1		
C4–H4B...H3	96,9	238,0	326,2	152,7		
C4–H4C...H1	96,9	246,7	277,0	98,1		
C3–H3C...H11	96,9	248,8	340,7	160,4		
C3–H3A...H10	96,9	255,1	346,0	157,9		
C1–H1A...H3	96,9	256,0	338,9	144,7		
C2–H2C...H6	96,9	256,5	335,5	139,7		
C3–H3C...H8	96,9	256,9	325,5	128,6		
C2–H2C...H12	96,9	260,1	336,6	137,0		
C2–H2B...H9	96,9	260,2	285,5	95,2		
C4–H4B...H1	96,9	261,3	277,0	89,1		
C1–H1C...H8	96,9	263,4	352,8	155,2		
C1–H1A...H1	96,9	265,0	347,8	144,7		
C2–H2C...H9	96,9	265,4	285,5	92,0		

^{a)} D = Donor, A = Akzeptor

Tabelle 56: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter^{a)} ($U_{\text{iso}}/\text{pm}^2$) für $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 173 K

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
Cs	4a	0,03268(2)	0,05438(1)	0,58107(1)	273(1)
N	4a	0,0366(3)	0,2415(2)	0,2044(2)	209(4)
O	4a	0,5173(4)	0,1881(2)	0,0882(2)	442(7)
B1	4a	0,6054(3)	0,4651(2)	0,0798(2)	219(5)
B2	4a	0,4462(4)	0,4508(3)	0,1527(2)	211(5)
B3	4a	0,4237(4)	0,4558(2)	0,0308(2)	194(5)
B4	4a	0,6572(3)	0,5983(2)	0,0804(2)	197(5)
B5	4a	0,5310(5)	0,6664(2)	0,1532(2)	215(5)
B6	4a	0,5090(4)	0,6712(2)	0,0314(2)	195(6)
B7	4a	0,4005(4)	0,5748(2)	0,1973(2)	203(6)
B8	4a	0,2971(4)	0,5239(2)	0,1031(2)	195(6)
B9	4a	0,3647(4)	0,5829(2)	0,0003(2)	174(5)
B10	4a	0,5908(4)	0,5387(3)	0,1825(2)	219(6)
B11	4a	0,3505(4)	0,6575(2)	0,1042(2)	196(5)
B12	4a	0,5546(3)	0,5462(2)	0,9859(2)	180(5)
H1 ^{b)}	4a	0,688	0,403	0,072	263
H2 ^{b)}	4a	0,426	0,379	0,192	253
H3 ^{b)}	4a	0,389	0,387	-0,009	232
H4 ^{b)}	4a	0,774	0,623	0,073	237
H5 ^{b)}	4a	0,566	0,735	0,193	258
H6 ^{b)}	4a	0,529	0,743	-0,008	233
H7 ^{b)}	4a	0,350	0,584	0,266	244
H8 ^{b)}	4a	0,180	0,500	0,110	234
H9 ^{b)}	4a	0,292	0,597	-0,059	209
H10 ^{b)}	4a	0,665	0,524	0,241	263
H11 ^{b)}	4a	0,268	0,720	0,112	235
H12 ^{b)}	4a	0,604	0,537	0,917	216
C1	4a	0,1554(4)	0,2288(3)	0,1330(2)	294(6)
C2	4a	0,0956(5)	0,3072(3)	0,2816(2)	309(7)
C3	4a	0,9952(4)	0,1366(3)	0,2403(3)	328(7)
C4	4a	0,9035(5)	0,2925(3)	0,1632(3)	373(8)
H1A ^{b)}	4a	0,120	0,183	0,085	441
H1B ^{b)}	4a	0,243	0,200	0,161	441
H1C ^{b)}	4a	0,179	0,295	0,107	441
H2A ^{b)}	4a	0,123	0,374	0,258	463
H2B ^{b)}	4a	0,181	0,274	0,308	463
H2C ^{b)}	4a	0,020	0,315	0,328	463
H3A ^{b)}	4a	0,082	0,104	0,266	491
H3B ^{b)}	4a	0,957	0,095	0,191	491
H3C ^{b)}	4a	0,920	0,144	0,287	491
H4A ^{b)}	4a	0,825	0,295	0,208	560
H4B ^{b)}	4a	0,871	0,254	0,111	560
H4C ^{b)}	4a	0,929	0,362	0,145	560

^{a)} "isotroper" Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-8\pi^2(U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)]$

^{b)} mit AFIX-Restriktion verfeinert ($d(\text{B}-\text{H}) = 110 \text{ pm}$ und $d(\text{C}-\text{H}) = 96,9 \text{ pm}$)

Tabelle 57: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter^{a)} (U_{ij}/pm^2) für $\text{Cs}[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 173 K

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	263(1)	254(1)	303(1)	83(1)	15(1)	14(1)
N	207(10)	212(9)	208(9)	-23(8)	-28(11)	28(11)
O	587(19)	285(11)	454(14)	18(11)	38(17)	51(12)
B1	217(13)	206(12)	234(12)	-6(12)	-4(13)	70(11)
B2	227(14)	181(11)	224(12)	30(10)	-23(11)	10(13)
B3	194(13)	170(11)	217(12)	-17(11)	-22(10)	-14(11)
B4	166(12)	251(12)	176(11)	-24(12)	16(12)	-32(10)
B5	225(13)	230(12)	190(11)	-43(10)	17(14)	-14(15)
B6	223(15)	166(11)	195(11)	9(10)	26(11)	-17(11)
B7	206(13)	250(14)	154(11)	12(10)	26(11)	-9(12)
B8	174(12)	218(13)	194(12)	17(10)	-7(11)	-5(10)
B9	171(13)	190(12)	160(11)	21(10)	-10(10)	10(10)
B10	195(13)	283(15)	178(12)	12(11)	-11(11)	11(13)
B11	217(13)	165(11)	205(13)	-1(10)	37(11)	13(11)
B12	172(12)	177(11)	190(11)	-34(10)	-11(10)	-22(11)
C1	331(15)	318(14)	232(13)	-45(12)	87(13)	-51(14)
C2	308(15)	367(16)	251(14)	-106(12)	-87(13)	56(15)
C3	306(16)	294(14)	382(15)	47(13)	57(13)	-16(12)
C4	325(17)	402(18)	394(18)	-82(15)	-137(16)	146(16)

^{a)} Für Cs, O, N, C 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 58: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (φ /grad) für Cs[N(CH₃)₄][B₁₂H₁₂] · H₂O bei 173 K

[N(CH₃)₄]⁺-Kation:					
	N	– C1	149,8	C1 – N – C3	108,7
		– C2	150,2	C1 – N – C2	109,2
		– C3	149,4	C3 – N – C4	109,9
		– C4	148,9	C3 – N – C2	109,6
				C4 – N – C2	109,6
				C4 – N – C1	109,9
[B₁₂H₁₂]²⁻-Anion:					
B1 – B10	177,3	B5 – B11	177,4	B9 – B3	177,7
– B4	177,7	– B10	178,1	– B12	178,1
– B12	178,0	– B4	178,1	– B6	178,1
– B3	178,4	– B7	178,1	– B8	178,4
– B2	178,9	– B6	178,4	– B11	179,5
– H1	110,0	– H5	110,0	– H9	110,0
B2 – B7	177,1	B6 – B4	177,8	B10 – B1	177,3
– B10	177,6	– B9	178,1	– B4	177,5
– B3	178,5	– B11	178,3	– B2	177,6
– B8	178,8	– B5	178,4	– B5	178,1
– B1	178,9	– B12	178,7	– B7	178,3
– H2	110,0	– H6	110,0	– H10	110,0
B3 – B9	177,7	B7 – B2	177,1	B11 – B5	177,4
– B12	177,9	– B11	178,0	– B7	178,0
– B8	178,0	– B8	178,0	– B6	178,3
– B1	178,4	– B5	178,1	– B8	178,4
– B2	178,5	– B10	178,3	– B9	179,5
– H3	110,0	– H7	110,0	– H11	110,0
B4 – B10	177,5	B8 – B7	178,0	B12 – B3	177,9
– B1	177,7	– B3	178,0	– B1	178,0
– B6	177,8	– B11	178,4	– B9	178,1
– B5	178,1	– B9	178,4	– B4	178,6
– B12	178,6	– B2	178,8	– B6	178,7
– H4	110,0	– H8	110,0	– H12	110,0

Tabelle 58 (Fortsetzung)

Cs–H _{Cluster} :	Cs	– H6	296,5	Cs	– H7	328,4
		– H4	296,9		– H5	328,5
		– H9	298,0		– H11	343,8
		– H10	301,5		– H8	344,6
		– H12	326,6		– H2	353,9
	Cs	– O	315,4			
N–H _{Cluster} :	N	– H3	355,1	N	– H10	395,4
		– H8	382,2		– H4	396,2
		– H11	382,9		– H12	403,8
		– H5	387,1		– H7	404,8
		– H2	392,3		– H1	421,7
Wasserstoffbrücken ^{a)} :						
D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	∠ (D–H...A)		
C2–H2B...H5	96,9	232,7	320,2	151,3		
C4–H4B...H3	96,9	234,5	322,7	152,7		
C3–H3C...H11	96,9	244,0	336,8	161,4		
C4–H4C...H1	96,9	246,0	273,9	96,4		
C3–H3A...H10	96,9	249,9	338,9	154,1		
C1–H1A...H3	96,9	252,9	335,1	143,7		
C2–H2C...H6	96,9	254,1	332,3	138,6		
C3–H3C...H8	96,9	254,3	320,7	126,4		
C2–H2B...H9	96,9	255,6	281,2	95,3		
C2–H2C...H12	96,9	256,7	334,1	137,8		
C4–H4B...H1	96,9	258,7	273,9	88,7		
C2–H2C...H9	96,9	261,6	281,2	91,7		
C1–H1A...H1	96,9	261,6	344,2	144,4		
C1–H1C...H8	96,9	263,5	351,3	152,3		

^{a)} D = Donor, A = Akzeptor

6. Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrate der Erdalkalimetalle

Die Präparation von Hydraten der schweren Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate $M[B_{12}H_{12}] \cdot n H_2O$ ($M = Ca - Ba$) ist schon seit Anfang der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts durch Untersuchungen von *Muetterties* [12] literaturbekannt. Durch Neutralisation einer wäßrigen Lösung der freien Säure $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ [77] mit dem jeweiligen Erdalkalimetallhydroxid $M(OH)_2$ ($M = Ca - Ba$) waren die Verbindungen leicht zugänglich. Obwohl die Darstellung der leichten Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrate $M[B_{12}H_{12}] \cdot n H_2O$ ($M = Mg, Be$) analog zu jenen der schweren erfolgen kann, war die Zusammensetzung und Kristallstruktur des Magnesium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrats ($Mg[B_{12}H_{12}] \cdot n H_2O$) unbekannt. Ungesichert bleibt weiterhin die Zusammensetzung und Kristallstruktur der Beryllium-Verbindung ($Be[B_{12}H_{12}] \cdot n H_2O$), welche bislang noch nicht in einkristalliner Form isoliert werden konnte. Mitte der siebziger Jahre untersuchten *Kuznetsov* und Mitarbeiter [78] sowohl die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften der schweren Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrate als auch deren thermischen Abbau mittels differenzthermoanalytischer Methoden (DTA/TG) und *in-situ*-Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie. Zwar werden Angaben über die möglichen Zusammensetzungen der intermediär gebildeten wasserärmeren Phasen gemacht, es existieren jedoch bis zum heutigen Zeitpunkt keine Informationen über die Kristallstrukturen der partiell dehydratisierten sowie der entsprechenden wasserfreien Verbindungen $M[B_{12}H_{12}]$ ($M = Ca - Ba$). Die Gitterkonstanten und Kristallsysteme für die Hydrate $Ca[B_{12}H_{12}] \cdot 8 H_2O$ (orthorhombisch), $Sr[B_{12}H_{12}] \cdot 7 H_2O$ (rhomboedrisch) sowie $Ba[B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$ (orthorhombisch) [78] wurden anhand orientierender röntgenographischer Untersuchungen an Einkristallen korrekt ermittelt, diese Daten dienten jedoch hauptsächlich zur Reflexindizierung der bei Raumtemperatur gemessenen Pulverdiffraktogramme aller drei Verbindungen. Spätere Intensitätsdatensammlungen auf Einkristalldiffraktometern lieferten für die Calcium- und die Strontium-Verbindung auch erste, jedoch sehr unzuverlässige Strukturparameter [79, 80]. Die Positionen der Wasserstoffatome der $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Einheiten wurden zum damaligen Zeitpunkt überhaupt nicht verfeinert und beide Strukturen kristallographisch nicht exakt beschrieben. Für die Barium-Verbindung lagen bis dato in der Literatur hingegen überhaupt keine expliziten Angaben über Strukturparameter vor. Da auch die Zusammensetzung der Strontium-Verbindung mit $Sr[B_{12}H_{12}] \cdot 7 H_2O$ offenbar falsch ermittelt wurde, schien eine Neubestimmung der Kristallstrukturen notwendig, um die Reproduzierbarkeit der literaturbekannten Daten kritisch zu überprüfen ($Sr(H_2O)_7[B_{12}H_{12}]$ oder $Sr(H_2O)_8[B_{12}H_{12}]$)

bzw. neu zu verfeinern ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$) und bestehende Informationslücken zu schließen ($\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$). Im Falle der Magnesium-Verbindung war es nun erstmals auch möglich, Einkristalle zu erhalten und bei Raumtemperatur röntgenographisch zu charakterisieren. Die Strukturanalyse ergab, daß es sich hierbei um ein Dodekahydrat ($\text{Mg}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) gemäß $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ handelt.

6.1 Darstellung der Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrate $\text{M}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg} - \text{Ba}$, $n = 6 - 12$)

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach literaturbekannter Methode [78]. Ausgehend von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ erhält man durch Kationenaustausch über einen stark sauren Ionentauscher eine wäßrige Lösung der freien Säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, welche direkt mit einem Überschuß an festem Erdalkalimetallcarbonat (MCO_3 , $\text{M} = \text{Mg} - \text{Ba}$) auf ca. 80°C erwärmt wird. Nachdem man vom unlöslichen Rückstand heiß abfiltriert hat, läßt sich entstandenes CO_2 durch weiteres Erhitzen der Reaktionslösung für 15 Minuten vollständig aus der Reaktionsmischung entfernen. Beim isothermen Eindampfen der jeweiligen wäßrigen Lösungen fallen nach einigen Tagen quantitativ die leicht wasserlöslichen Hydrate der Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate als farblose, hygroskopische Einkristalle ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ und $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$) an, die innerhalb kurzer Zeit in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit wieder zerfließen. Im Falle von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bilden sich farblose, transparente, polyederförmige Kristalle, die innerhalb einiger Tage an Luftatmosphäre durch den Verlust von Kristallwasser dagegen verwittern.

6.2 Strukturbeschreibung von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert kubisch in der azentrischen Raumgruppe $F4_132$ (Nr. 210) mit $a = 1643,21(9)$ pm und acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 59). Ortskoordinaten und thermische Auslenkungsparameter sowie interatomare Abstände können den Tabellen 60 und 61 entnommen werden. Abbildung 65 zeigt eine perspektivische Ansicht der Elementarzelle. Nach Ausweis der Röntgenstrukturanalyse besetzt Mg^{2+} die spezielle Position $8a$ ($x/a = y/b = z/c = 0$; Lagesymmetrie: 23.). Das am Magnesium koordinierende (O1 auf 48f: $x/a, y/b = z/c = 0$; Lagesymmetrie: 2..) und das "freie" Kristallwassermolekül (O2w auf

48g: $x/a = 1/8$, y/b , z/c ; Lagesymmetrie: ..2) besetzen teilspezielle, die Bor- und die Wasserstoffatome der $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster allgemeine Punktlagen (96h: x/a , y/b , z/c ; Lagesymmetrie: 1). Die Kristallstruktur läßt sich bei alleiniger Betrachtung der Anordnung der $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen und der Mg^{2+} -Kationen auf den von intermetallischen Phasen (Zintl-Phasen) her bekannten NaTl-Typ (kubisch, Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$) zurückführen [81].

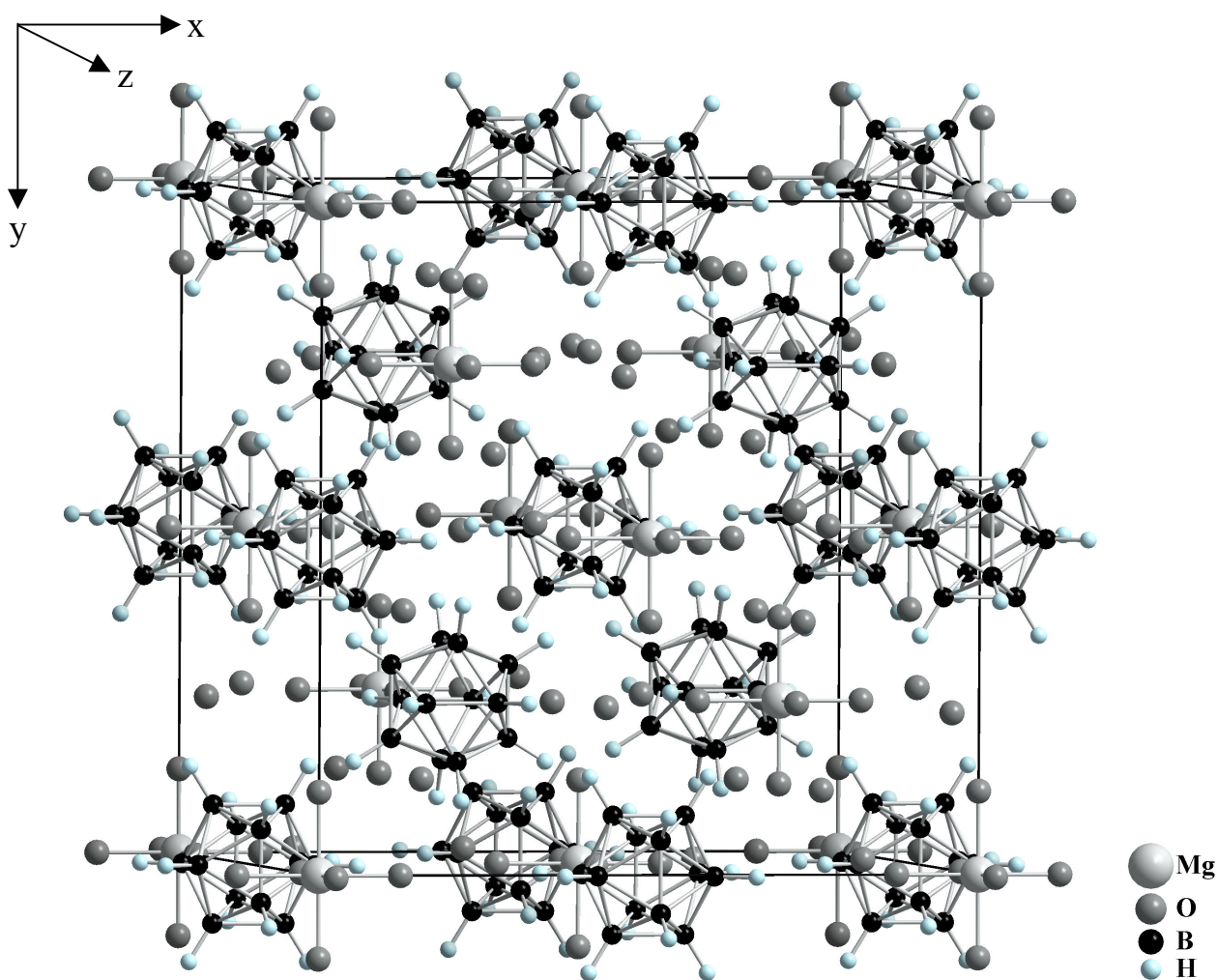


Abb. 65: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $Mg(H_2O)_6[B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$

In der Kristallstruktur liegt der Schwerpunkt der *quasi*-ikosaedrischen $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen auf $8b$ ($x/a = y/b = z/c = 1/2$; Lagesymmetrie: 23.), d. h. sie besetzen die Tl^- -Positionen der NaTl-Struktur, während die Mg^{2+} -Kationen in $8a$ auf den Positionen von Na^+ zu liegen kommen. Das Strukturmotiv besteht somit aus zwei ineinander gestellten, kommutativen Anionen- und Kationen-Teilgittern mit Diamant-Struktur (Abb. 66). Die B–B- und B–H-Abstände im $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Clusteranion liegen im Bereich dessen, was man für Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate gewohnt ist ($d(B-B) = 178 - 180$ pm, $d(B-H) = 109$ pm) und sind sehr gut

vergleichbar mit den Daten aus den Röntgenstrukturanalysen der Alkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate [58 - 59]. Die zwölf Abstände vom Clusterschwerpunkt zu den Boratomen rangieren bei 170,5 pm und verleihen den $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen einen Innendurchmesser von 341 pm (Abb. 67, rechts).

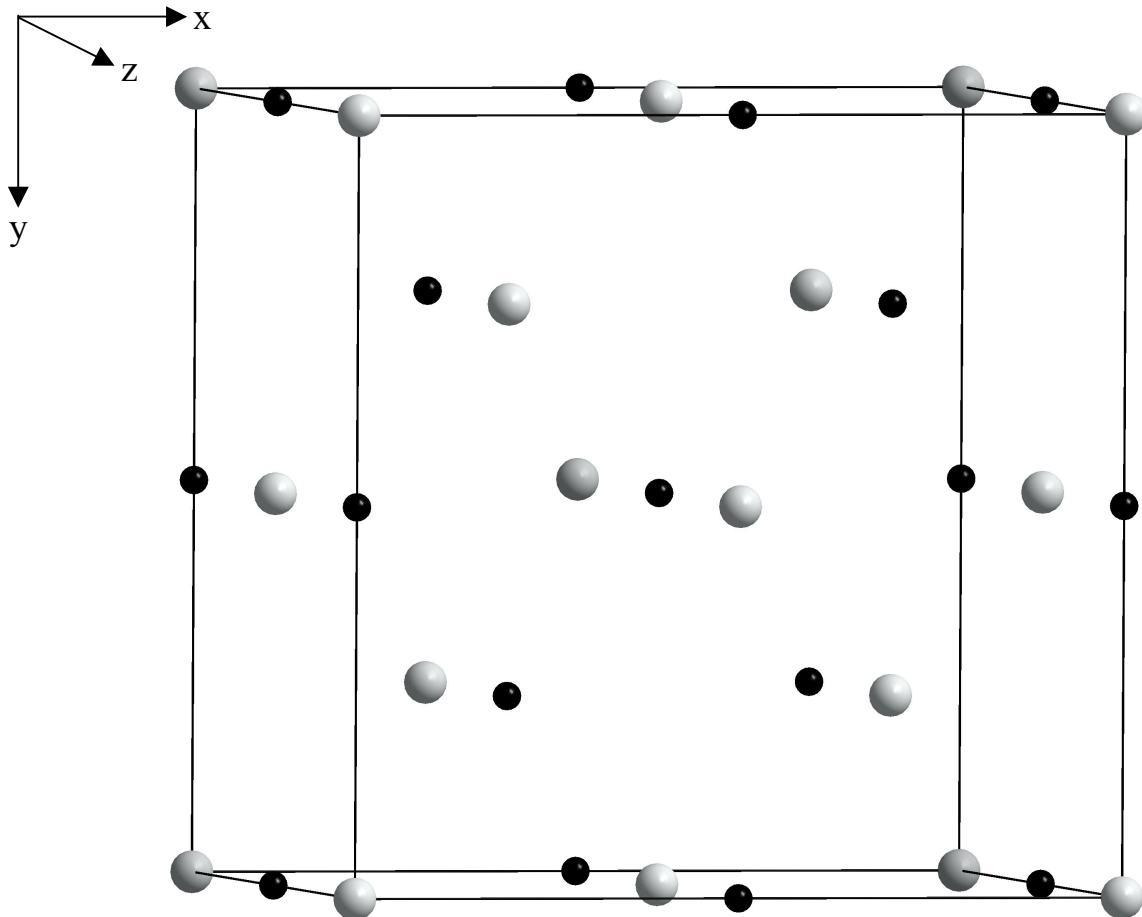


Abb. 66: Anordnung der Magnesium-Kationen und der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusterschwerpunkte in $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ analog dem NaTl-Typ (große helle Kugeln: Mg^{2+} ; kleine schwarze Kugeln: Clusterschwerpunkte)

Die Wasserstoffatome der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Einheiten üben in diesem Fall keinen direkten koordinierenden Einfluß auf das Dikation aus, denn der kürzeste Magnesium-Wasserstoff-Abstand liegt mit 517 pm weit außerhalb des koordinativen Wirkungsbereichs. Die Mg^{2+} -Kationen werden somit erst in zweiter Sphäre von vier Clusterschwerpunkten tetraedrisch umgeben, wie auch umgekehrt jede $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Einheit von vier Mg^{2+} -Kationen. Betrachtet man sich die unmittelbare Nachbarschaft von Mg^{2+} , so zeigt sich, daß dieses in erster Sphäre von sechs Sauerstoffatomen (O1) koordinativ wirksamer Hydratwassermoleküle ($d(\text{Mg}-\text{O1}) = 206$ pm, 6×) in Form eines perfekten Oktaeders umgeben wird. Es ist die für Mg^{2+} -Kationen

typische Koordinationsfigur aus Wassermolekülen in fast allen hydratisierten Magnesium-Salzen (Abb. 67, *links*). Die Abstände innerhalb der $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder sind daher vergleichbar mit jenen aus einer Röntgenstrukturanalyse von beispielsweise Hexaaquamagnesium-bis(hydrogenacetylendicarboxylat)-Dihydrat ($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $d(\text{Mg}-\text{O}) = 204 - 206 \text{ pm}$) [82] und vielen anderen mehr [83 - 85].

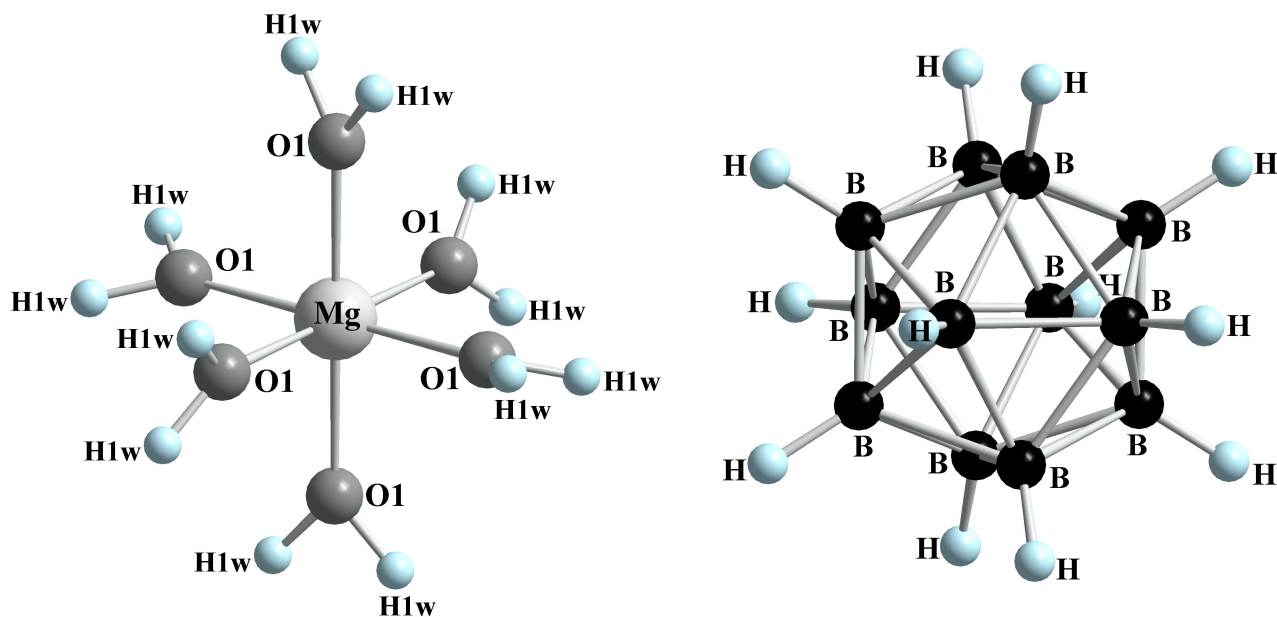


Abb. 67: Koordinationspolyeder $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit den koordinativ wirksamen Wassermolekülen in Form eines Oktaeders (*links*) sowie Blick auf ein *quasi*-ikosaedrisches $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion (*rechts*) in der Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Die in der Kristallstruktur verbleibenden Hohlräume werden mit "zeolithischen" Kristallwassermolekülen (O2w) ausgefüllt. Dadurch bildet sich ein stark ausgedehntes Wasserstoffbrückenbindungssystem, in dem die am Metallkation koordinierenden Wassermoleküle (O1) sowohl untereinander als auch mit den "freien" Kristallwassermolekülen (O2w) wechselwirken. Aus Differenzfourier-Synthesen wurden die Wasserstoff-Atomlagen der am Magnesium koordinierenden (H1w auf $96h$: $x/a = 0,1708(8)$, $y/b = 0,0123(8)$, $z/c = 0,0411(8)$; Lagesymmetrie: 1) und der "zeolithischen" (H2w auf $96h$: $x/a = 0,0888(9)$, $y/b = 0,0347(9)$, $z/c = 0,2125(9)$; Lagesymmetrie: 1) Kristallwassermoleküle entnommen und sogar frei verfeinert, was eine kurze Analyse des Wasserstoffbrückensystems in $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ermöglicht. Die Wassermoleküle selbst weisen mit O–H-Abständen zwischen 79 und 103 pm (vgl. Tab. 61), intramolekularen H··H-Abständen von 119 bis 141 pm sowie H–O–H-Winkeln von 89 bis 98° recht deutliche Abweichungen von den Idealwerten der freien Gasphasenspezies H_2O ($d(\text{O}-\text{H}) = 95,7 \text{ pm}$, $d(\text{H}\cdots\text{H}) = 151,3 \text{ pm}$, $\sphericalangle(\text{H}-\text{O}-\text{H}) = 104,5^\circ$) [48]

auf. Die $O_{\text{Donor}}-O_{\text{Akzeptor}}$ -Abstände befinden sich im Bereich zwischen 275 ($\equiv d(O1-O2w)$) und 291 pm ($\equiv d(O1-O1')$). Daraus resultieren $O-H^{\delta+}\cdots\delta^-O$ -Wasserstoffbrücken-Abstände, insbesondere $O2w-H2w\cdots O1$ und $O1-H1w\cdots O2$ mit Abständen von 212 bis 219 pm (vgl. Tab. 61) und bestätigen starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen "zeolithischen" und an Mg^{2+} -Kationen koordinierenden Wassermolekülen (Abb. 69). Dabei werden die $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ -Oktaeder von insgesamt zwölf "freien" Kristallwassermolekülen (O2w) in ikosaedrischer Form umgeben (Abb. 68).

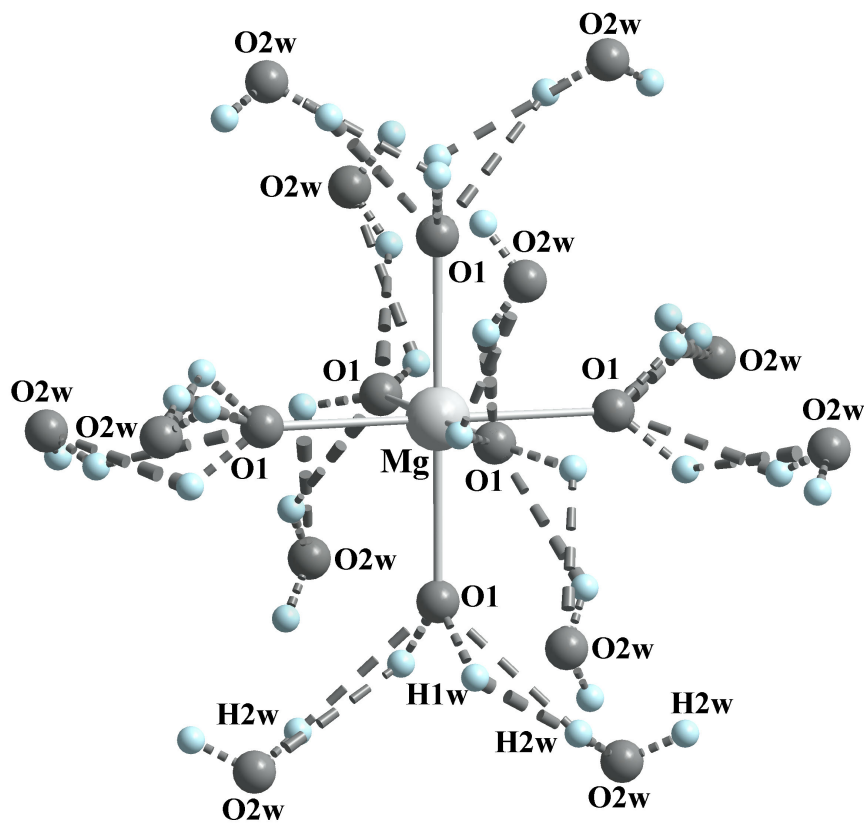


Abb. 68: $O-H^{\delta+}\cdots\delta^-O$ -Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur von $Mg(H_2O)_6[B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$ (die kürzesten Kontakte zwischen "zeolithischen" (O2w) und an Mg^{2+} koordinierenden Wassermolekülen (O1) sind gestrichelt hervorgehoben)

Die Abstände von Wasserstoffatomen der $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster zu den Sauerstoffatomen der am Metall koordinierenden Wassermoleküle (O1) liegen bei etwa 375 pm, während die Abstände zu den "freien" Kristallwassermolekülen (O2w) mit 288 – 310 pm deutlich kürzer ausfallen. Dies zeugt von stärkeren Wechselwirkungen der $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anionen mit den "zeolithischen" Kristallwassermolekülen, während die Wechselwirkungen mit den am Metall koordinierenden Wassermolekülen viel schwächer zu Buche schlagen. So beträgt der kürzeste $H^{\delta-}\cdots\delta^+H$ -Abstand 291 pm ($B-H\cdots H2w-O2w$, siehe Abb. 69 und 70) und auch bis 385 pm sind noch weitere,

jedoch sehr schwache B–H...H_w–O-Brückenkontakte vorzufinden, die sicher nur wenig zur Stabilisierung der Kristallstruktur beitragen. Daher spielen im Falle von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ die *nicht*-klassischen B–H^{δ-}...^{δ+}H–O-Wasserstoffbrücken wohl eine eher untergeordnete Rolle. Die Röntgenbeugungsdaten liefern jedoch zu ungenaue Abstände der Wasserstoffatome zu ihren kovalenten Bindungspartnern (O bzw. B), um genauere Rückschlüsse zu diesem Sachverhalt ziehen zu können.

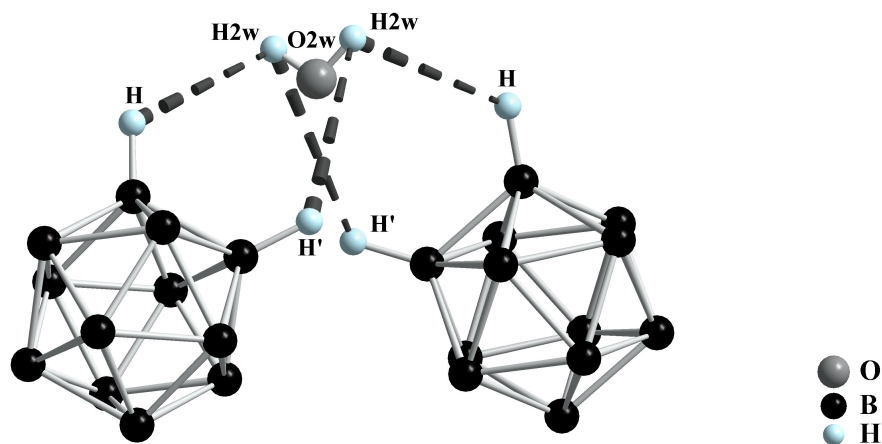


Abb. 69: B–H^{δ-}...^{δ+}H–O-Wasserstoffbrücken zwischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen und den "zeolithischen" Wassermolekülen (O2w) in $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (die kürzesten H...H-Kontakte sind gestrichelt hervorgehoben)

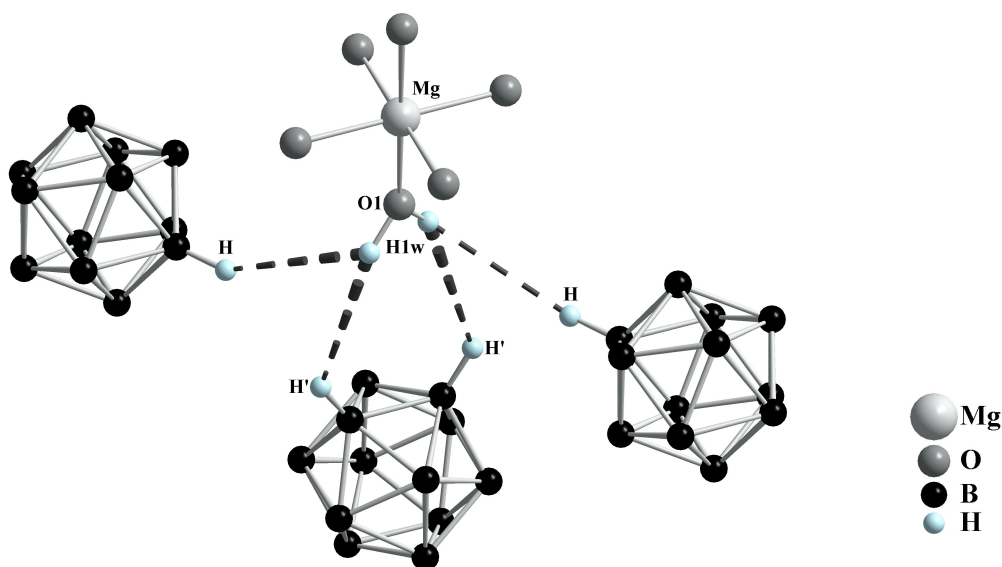


Abb. 70: B–H^{δ-}...^{δ+}H–O-Wasserstoffbrücken zwischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen und den an Mg^{2+} koordinierenden Wassermolekülen (O1) in $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (die kürzesten H...H-Kontakte sind gestrichelt hervorgehoben)

Beim Vergleich der Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit dem NaTl-Typ selbst fällt auf, daß es sich bei Magnesium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Dodekahydrat als Effekt der Wassermoleküle um eine azentrische Variante der NaTl-Struktur handelt, da $\text{Fd}\bar{3}m$ (Nr. 227) eine minimale *nicht-isomorphe* Obergruppe von $\text{F}4_132$ (Nr. 210) ist und somit eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen beiden Raumgruppen besteht.

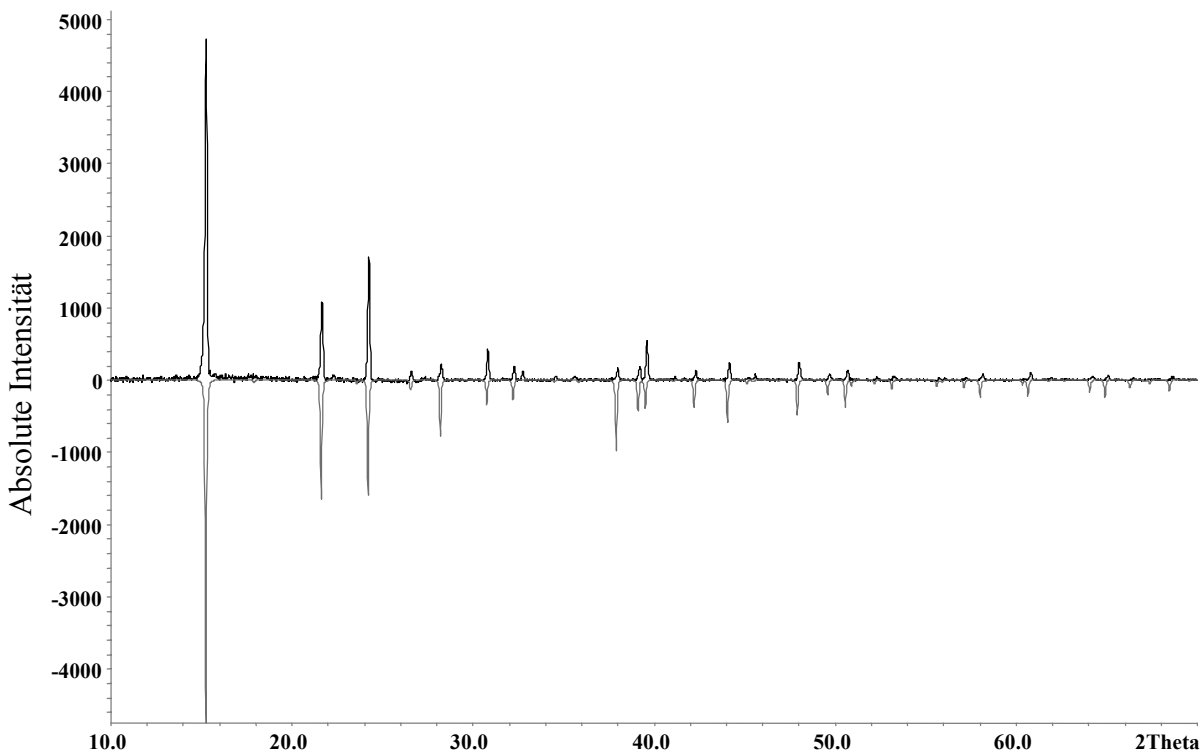


Abb. 71: Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm (*unten*) von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Man stellt fest, daß die Einkristalle direkt nach ihrer Bildung keine Verwachsungen oder Defekte aufweisen. Läßt man diese für einige Tage an Luftatmosphäre liegen, so findet durch den Verlust von Kristallwasser eine Verwitterung statt. Dies hat eine Einbuße der Kristallinität zur Folge, was anhand röntgenographischer Pulverdiffraktometer-Messungen eindeutig belegt werden kann. Ob dabei eine partielle oder vollständige Dehydratisierung des Dodekahydrats stattfindet, ist noch nicht geklärt. Es wäre jedoch denkbar, daß sich hierbei zuerst eine teilhydratisierte Phase bildet, da wahrscheinlich Temperaturen weit über 100°C erforderlich sind, um alle Wassermoleküle vollständig aus dem Gitter zu entfernen. Es wird daher angenommen, daß die "zeolithischen" Kristallwassermoleküle zuerst eliminiert werden, da es sicher mehr Energie bedarf, die an Mg^{2+} koordinierenden H_2O -Moleküle aus dem Kristallverband herauszulösen.

6.2.1 Strukturdaten für $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 59: Kristallographische Daten von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und deren Bestimmung

Kristallographische Daten:

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	F4 ₃₂ (Nr. 210)
Gitterkonstanten: a (in pm)	1643,21(9)
Zahl der Formeleinheiten	8
berechnete Dichte (D_x in g/cm^3)	1,145
molares Volumen (V_m in cm^3/mol)	333,99

Meßparameter:

Meßgerät; Strahlung	IPDS (Fa. STOE); Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm
Meßbereich	$\pm h_{\max} = 21$; $\pm k_{\max} = 21$; $\pm l_{\max} = 21$
Θ_{\max} (in grad)	28,1
F(000)	1632
Absorptionskoeffizient (μ in mm^{-1})	0,12

Datenreduktion:

Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm <i>X-SHAPE</i> [26]
Zahl der gemessenen Reflexe	10742
davon symmetrieunabhängig	463
R_{int} ; R_{σ}	0,046; 0,019

Strukturverfeinerung:

Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]
R_1 für n Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,032
n	360
R_1 ; w R_2 ; GooF (für alle Reflexe)	0,049; 0,031; 1,152
Flack-x-Parameter	0,02(5)
Extinktionskoeffizient (g)	0,0035(1)
Restelektronendichten (<i>max.</i> ; <i>min.</i>) (ρ in $\text{e}^- \cdot 10^6 / \text{pm}^3$)	0,07; -0,08

Tabelle 60: Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter^{a)} (U_{ij}/pm^2) für $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c		
Mg	8a	0	0	0		
B	96h	0,41155(7)	0,50025(7)	0,44577(7)		
H	96h	0,3557(5)	0,4992(5)	0,4100(5)		
O1	48f	0,12536(8)	0	0		
O2w	48g	1/8	0,01382(6)	0,23618(6)		
H1w	96h	0,1708(8)	0,0123(8)	0,0411(8)		
H2w	96h	0,0888(9)	0,0347(9)	0,2125(9)		

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mg	412(3)	U_{11}	U_{11}	0	0	0
B	421(6)	518(6)	426(6)	-24(6)	-30(5)	-19(6)
H	466(23)					
O1	636(8)	900(10)	1334(12)	-29(10)	0	0
O2w	672(8)	576(5)	U_{22}	63(7)	-54(5)	U_{13}
H1w	947(44)					
H2w	1054(65)					

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

Tabelle 61: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Bindungswinkel (\angle /grad) für $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion:			$[\text{MgO}_6]$ -Polyeder:		
B	- B	178,2	Mg	- O1	206,0 (6×)
	- B'	179,0 (2×)			
	- B''	180,1 (2×)			
	- H	109,0			

Wasserstoffbrücken ^{a)} :					
D-H...A		d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (D-H...A)
O1-H1w...O2w	(2×)	102,7	218,7	275,4	112,9
O2w-H2w...O1	(2×)	78,9	212,3	275,4	137,2
O2w-H2w...H	(2×)	78,9	290,8	309,6	96,4
O2w-H2w...H'	(2×)	78,9	326,8	288,2	54,5
O1-H1w...H	(2×)	102,7	303,9	375,1	127,3
O1-H1w...H'	(2×)	102,7	314,8	406,3	149,1

6.3 Strukturbeschreibung von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in einem bisher noch nicht beschriebenen Strukturtyp in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten $a = 1161,19(7)$, $b = 1229,63(8)$, $c = 1232,24(8)$ pm (Tab. 62). Abbildung 72 zeigt eine Projektion der Elementarzelle entlang $[010]$.

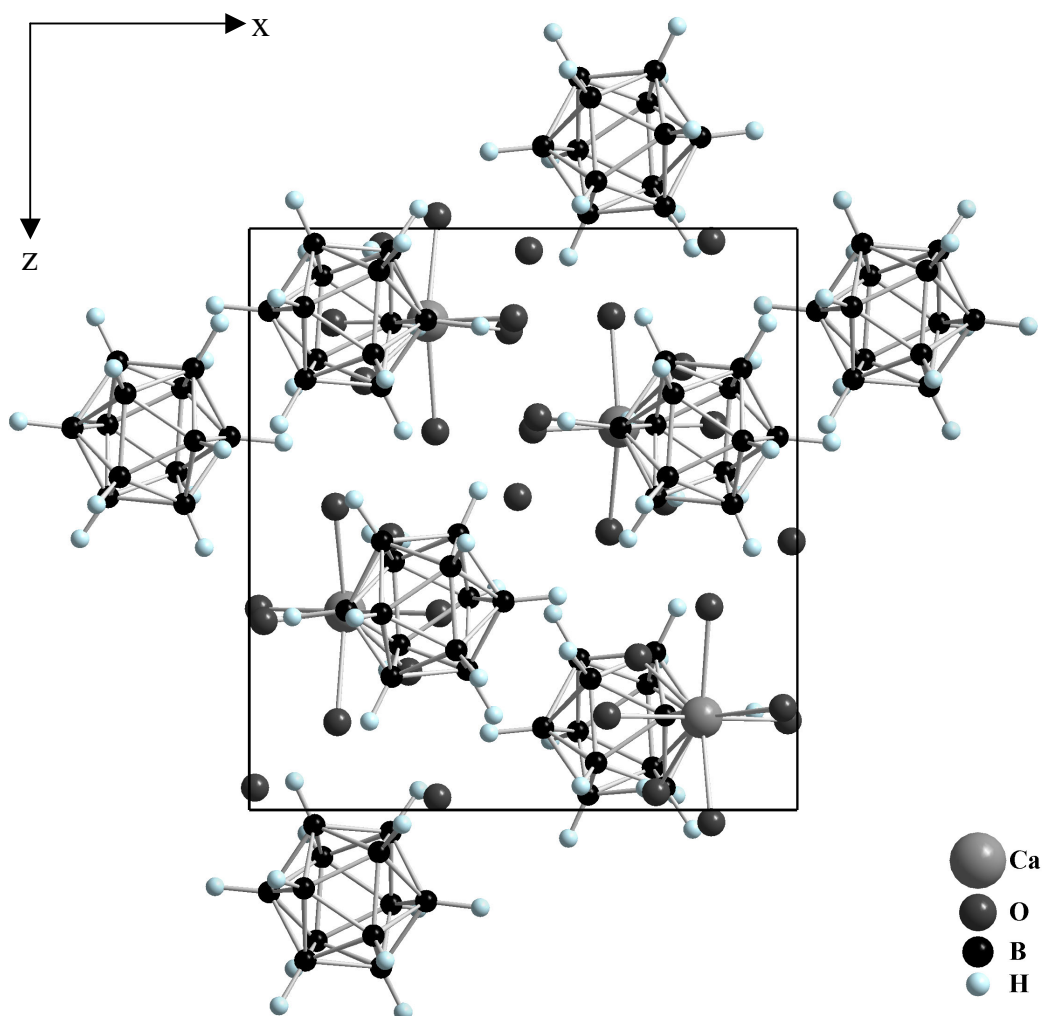


Abb. 72: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf $[010]$

Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 63 und 64 wiedergegeben. Atomabstände können aus Tabelle 65 entnommen werden. Nach Ausweis der Röntgenstrukturanalyse befinden sich die Calcium- sowie auch alle Bor-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome auf der allgemeinen Position $4a$ (Lagesymmetrie: 1). Betrachtet man in der Kristallstruktur die Umgebung der Ca^{2+} -Kationen, so zeigt sich, daß diese in erster Sphäre aus sieben Sauerstoffatomen der koordinativ wirksamen, in Form einer pentagonalen Bipyramide angeordneten Hydratwassermolekülen (O1 – O7; $d(\text{Ca}–\text{O}) = 235 – 245$ pm) besteht, bei der O1

und O2 die apikalen, die übrigen Sauerstoffatome (O3 – O7) die basalen Liganden bilden (Abb. 73, *links*). Zusätzlich ist in der Kristallstruktur noch ein Wassermolekül als "freies" Kristallwasser (O8w) zu lokalisieren. In zweiter Sphäre sind sowohl die Ca^{2+} -Kationen siebenfach von den Schwerpunkten *quasi*-ikosaedrischer $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen umgeben als auch umgekehrt jede $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Einheit von sieben hydratisierten Ca^{2+} -Kationen. Die Wasserstoffatome der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Einheiten üben somit keinen direkten koordinativen Einfluß auf das Dikation aus.

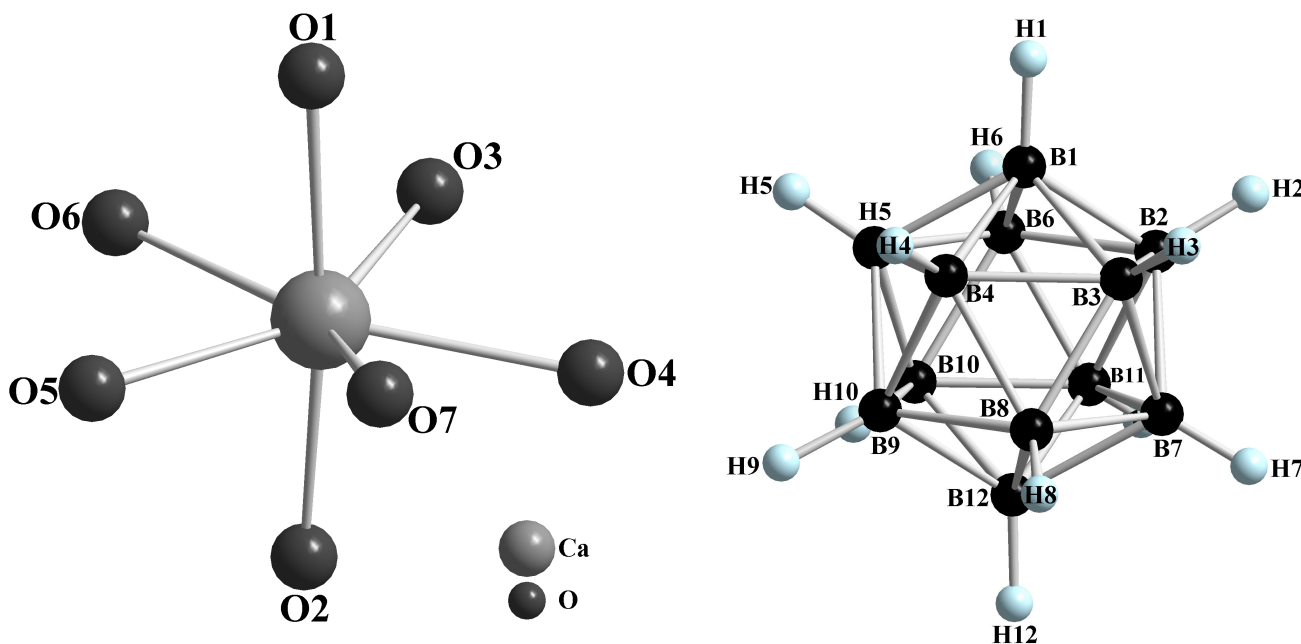


Abb. 73: Koordinationspolyeder $[\text{CaO}_7]$ (*links*) mit den koordinativ wirksamen Wassermolekülen in Form einer pentagonalen Bipyramide und Blick auf ein *quasi*-ikosaedrisches $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusteranion (*rechts*) in der Kristallstruktur von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

So liegt der kürzeste Calcium-Wasserstoff-Abstand mit 361 pm (Ca-H_{12} ; zum Vergleich: $d(\text{Cs-H}_{\text{Cluster}}) = 314$ pm in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [58]) viel zu weit entfernt, um von einer koordinativen Wirksamkeit sprechen zu können. Diese doch recht ungewöhnliche und eher seltene Koordination von Anionen und Kationen läßt sich *nicht* auf bereits bekannte AB-Strukturtypen zurückführen, in welchen das Prinzip der dichtesten Kugelpackung realisiert wird. Bemerkenswerterweise kommen die Clusterschwerpunkte in $x/a \approx 0,820$, $y/b \approx 0,646$, $z/c \approx 0,351$ zu liegen, $4a$ -Koordinaten also, die sich durch Einwirkung eines in der Kristallstruktur allerdings *nicht* vorhandenen Inversionszentrums (Raumgruppe: $\text{P}2_12_12_1$) ungefähr in jene der Ca^{2+} -Position ($x/a \approx 0,175$, $y/b \approx 0,362$, $z/c \approx 0,659$) überführen ließen. Die Abstände der Clusterschwerpunkte zu den zwölf Boratomen überstreichen ein Intervall von 167,6 bis 169,9 pm. Bei einem Mittelwert von 168,5 pm korrespondiert dies mit einem

Clusterinnendurchmesser von 337 pm (Abb. 73, *rechts*). Weiterhin kann die Struktur bei Betrachtung der Ca^{2+} -Kationen und der *quasi*-ikosaedrischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster entlang $[001]$ auch als eine Kanalstruktur beschrieben werden, in der sich wiederholend aus sechs $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen verzerrte Kanäle bilden, in welchen jeweils zwei hydratisierte Ca^{2+} -Kationen und das "freie" Kristallwasser (O8w) die Kanallücken besetzen (Abb. 74). Umgekehrt bilden genauso vier hydratisierte Ca^{2+} -Kationen mit diesen "zeolithischen" Kristallwassermolekülen verzerrte Kanäle, in denen zwei $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen zu liegen kommen.

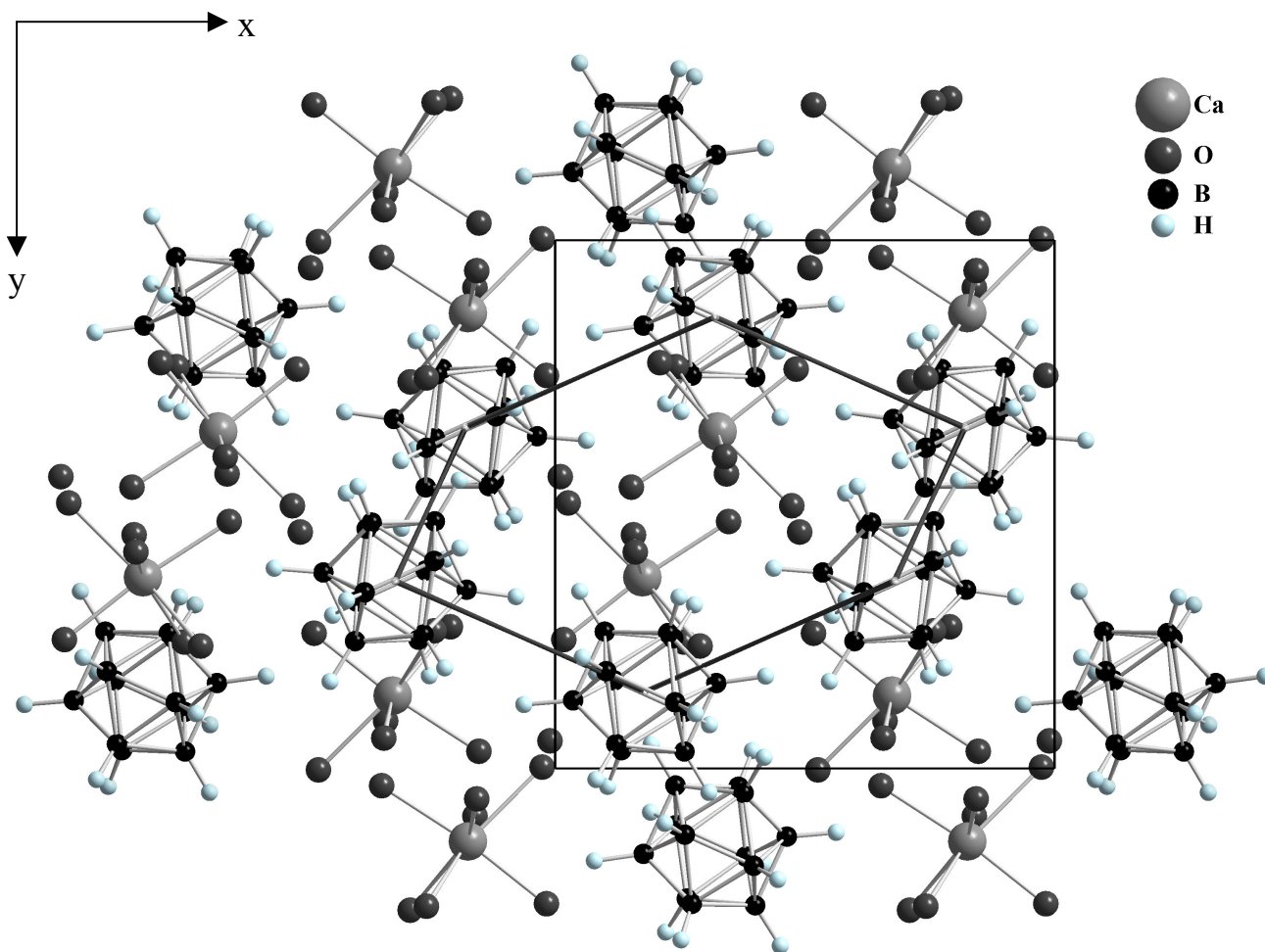


Abb. 74: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ entlang $[001]$ (ein aus sechs $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen sich bildender verzerrter, hexagonaler Kanal ist in der Struktur besonders vorgehoben)

Die vorhandenen Wassermoleküle spielen hierbei eine besondere Rolle. Durch Brückenbildung zwischen den Sauerstoffatomen der "freien" (O8w) und den Wasserstoffatomen der am Calcium koordinierenden Wassermoleküle (O1 – O7) bzw. zwischen den am Calcium koordinierenden Wassermolekülen selbst, entsteht eine kanalartige Netzstruktur. Die $\text{O}_{\text{Donor}}-\text{O}_{\text{Akzeptor}}$ -Abstände bewegen sich im Bereich zwischen 278 und 298 pm und entsprechen

somit Wasserstoffbrückenbindungen mittlerer Stärke. Der höchste Peak der Restelektronendichte (vgl. Tab. 62) läßt sich daher auch zwanglos einem Teilchen zuordnen, das mit Koordinaten von $x/a \approx 0,093$, $y/b \approx 0,547$, $z/c \approx 0,641$ einem Wasserproton (H7w) mit Abständen von 100 pm zu O7 und 250 pm zu O4 ($\angle(O7-H7w-O4) = 105^\circ$) entsprechen könnte. Betrachtet man sich die Abstände zwischen allen in der Elementarzelle vorkommenden Sauerstoffatomen und den Wasserstoffatomen der $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Einheiten, so überstreichen diese ein Intervall zwischen 263 und 298 pm. Da die Wasserstoffatome im $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster negativ polarisiert sind, können aus elektrostatischen Gründen keine bindenden Wechselwirkungen zu den Sauerstoffatomen, wohl aber $B-H^{\delta-} \dots ^{\delta+}H-O$ -Wasserstoffbrücken diskutiert werden. Da die an H_2O -Molekülen gebundenen Wasserstoffatome nicht vollständig in der Differenzfouriersynthese lokalisiert werden konnten, wird hier auf eine detailliertere Analyse des Wasserstoffbrücken-Systems in $Ca(H_2O)_7[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$ verzichtet. Die intramolekularen Abstände im Cluster liegen im Bereich dessen, was man für Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate erwartet ($d(B-B) = 175 - 179$ pm, $d(B-H) = 105 - 123$ pm; vgl. Tab. 65). Man erkennt hieraus, daß das symmetriefreie $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion recht verzerrt in der Kristallstruktur vorliegt und stark von seiner idealen Ikosaedersymmetrie abweicht.

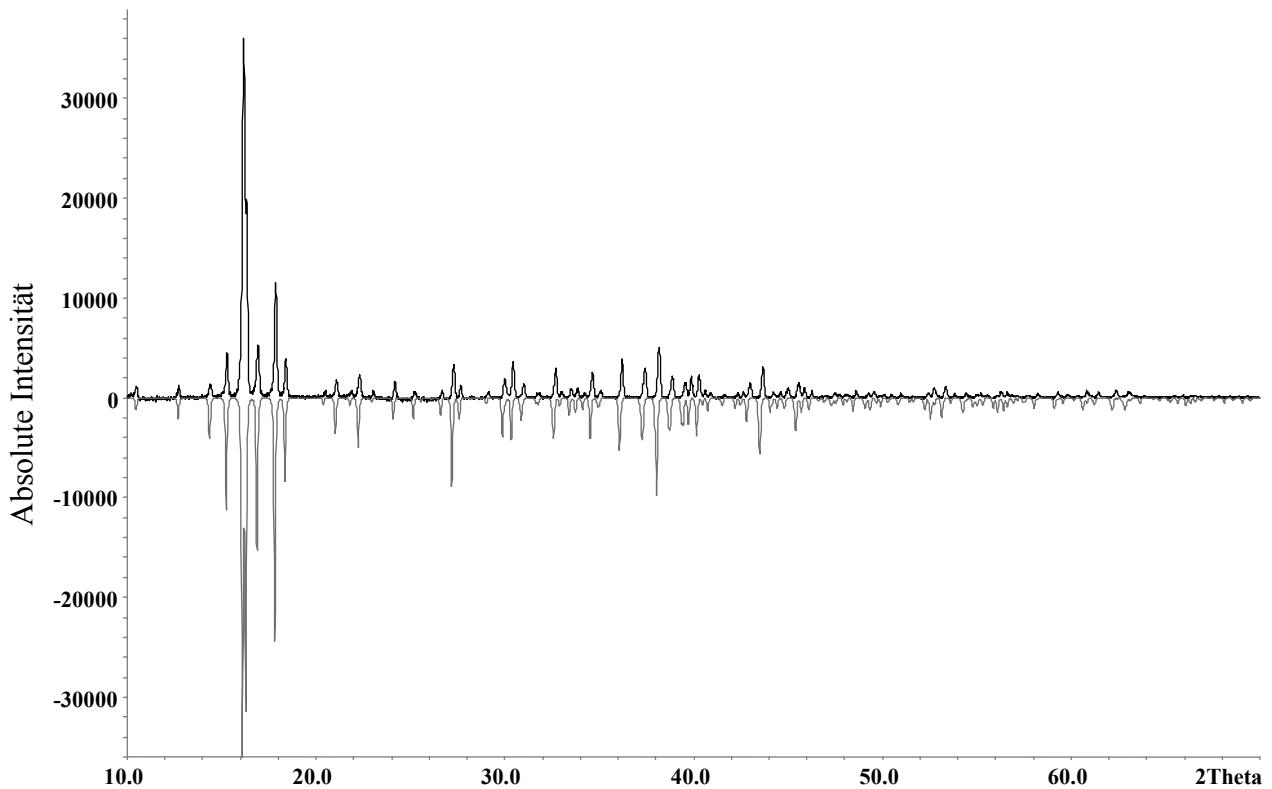


Abb. 75: Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm (*unten*) von $Ca(H_2O)_7[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$

6.3.1 Strukturdaten für $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 62: Kristallographische Daten von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und deren Bestimmung

Kristallographische Daten:	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten: a (in pm)	1161,19(7)
b (in pm)	1229,63(8)
c (in pm)	1232,24(8)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte (D_x in g/cm ³)	1,170
molares Volumen (V_m in cm ³ /mol)	264,89
Meßparameter:	
Meßgerät; Strahlung	IPDS (Fa. STOE); Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm
Meßbereich	$\pm h_{\max} = 13$; $\pm k_{\max} = 13$; $\pm l_{\max} = 14$
Θ_{\max} (in grad)	24,1
F(000)	624
Absorptionskoeffizient (μ in mm ⁻¹)	0,37
Datenreduktion:	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm <i>X-SHAPE</i> [26]
Zahl der gemessenen Reflexe	20631
davon symmetrieunabhängig	2759
R_{int} ; R_{σ}	0,050; 0,048
Strukturverfeinerung:	
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]
R_1 für n Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,035
n	2116
R_1 ; w R_2 ; GooF (für alle Reflexe)	0,049; 0,067; 0,880
Flack-x-Parameter	-0,01(4)
Extinktionskoeffizient (g)	0,0005(7)
Restelektronendichten (<i>max.</i> ; <i>min.</i>) (ρ in e ⁻ · 10 ⁶ / pm ³)	0,22; -0,15

Tabelle 63: Atomkoordinaten für $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Ca	4a	0,17460(5)	0,36191(5)	0,65915(5)
O1	4a	0,0162(2)	0,2432(2)	0,6544(2)
O2	4a	0,3475(2)	0,4685(2)	0,6624(2)
O3	4a	0,2584(2)	0,2374(2)	0,5302(2)
O4	4a	0,1546(2)	0,4392(2)	0,4788(2)
O5	4a	0,1596(2)	0,4094(2)	0,8501(2)
O6	4a	0,2901(2)	0,2321(2)	0,7619(2)
O7	4a	0,0283(2)	0,5043(2)	0,6734(2)
B1	4a	0,5367(3)	0,3715(3)	0,8591(3)
B2	4a	0,6229(3)	0,4537(3)	0,7747(3)
B3	4a	0,8672(3)	0,5354(3)	0,4184(3)
B4	4a	0,1190(3)	0,1671(3)	0,0260(3)
B5	4a	0,4006(3)	0,7417(3)	0,6351(3)
B6	4a	0,6019(3)	0,3166(3)	0,7410(3)
B7	4a	0,2407(3)	0,1248(3)	0,2713(3)
B8	4a	0,2411(3)	0,9679(3)	0,6626(3)
B9	4a	0,2573(3)	0,1073(3)	0,0385(3)
B10	4a	0,2366(3)	0,2461(3)	0,0722(3)
B11	4a	0,2731(3)	0,7433(3)	0,7164(3)
B12	4a	0,3231(3)	0,1618(3)	0,1569(3)
H1	4a	0,436(2)	0,382(2)	0,871(2)
H2	4a	0,580(2)	0,515(2)	0,724(2)
H3	4a	0,893(2)	0,469(2)	0,462(2)
H4	4a	0,088(2)	0,182(2)	0,943(2)
H5	4a	0,450(2)	0,668(2)	0,616(2)
H6	4a	0,551(2)	0,292(2)	0,661(2)
H7	4a	0,281(2)	0,103(2)	0,351(2)
H8	4a	0,193(2)	0,044(2)	0,671(2)
H9	4a	0,309(2)	0,081(2)	0,968(2)
H10	4a	0,280(2)	0,313(2)	0,026(2)
H11	4a	0,251(2)	0,666(2)	0,764(2)
H12	4a	0,427(2)	0,175(2)	0,167(2)
O8w	4a	0,0100(2)	0,5515(2)	0,9623(2)

Tabelle 64: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter^{a)} für $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ca	409(3)	393(3)	458(3)	27(3)	-25(3)	9(3)
O1	527(12)	702(17)	1081(18)	-325(18)	208(15)	-124(11)
O2	563(12)	455(12)	654(12)	42(12)	-24(13)	-89(10)
O3	1177(20)	822(18)	756(15)	-59(15)	187(16)	344(18)
O4	851(18)	1138(23)	651(15)	316(15)	29(14)	329(18)
O5	727(13)	657(14)	527(12)	38(12)	-11(14)	193(12)
O6	787(16)	415(14)	710(14)	-1(11)	-246(12)	68(12)
O7	1029(19)	860(20)	728(18)	-44(15)	-162(16)	516(15)
B1	366(15)	438(21)	544(21)	-88(20)	44(15)	-7(16)
B2	446(20)	422(25)	472(21)	119(18)	-31(16)	7(18)
B3	428(20)	315(24)	526(20)	67(17)	-36(16)	6(16)
B4	518(21)	449(27)	458(20)	2(17)	-120(17)	-29(16)
B5	496(19)	306(21)	601(25)	2(17)	142(17)	50(16)
B6	455(21)	566(28)	484(21)	-112(18)	-45(18)	-54(18)
B7	470(19)	600(28)	350(19)	21(18)	-69(15)	-14(20)
B8	387(16)	357(19)	513(19)	-53(19)	-2(19)	26(14)
B9	487(20)	470(26)	372(18)	-27(16)	68(15)	-19(17)
B10	490(21)	457(25)	494(20)	135(18)	-37(17)	-26(19)
B11	480(20)	395(24)	550(21)	82(19)	66(17)	-76(18)
B12	381(14)	469(22)	445(15)	58(19)	-79(20)	-21(16)
H1	478(77)					
H2	459(77)					
H3	526(85)					
H4	582(87)					
H5	521(82)					
H6	591(77)					
H7	510(75)					
H8	465(68)					
H9	530(77)					
H10	414(62)					
H11	469(75)					
H12	424(66)					
O8w	644(15)	620(17)	669(15)	16(12)	-109(12)	1(12)

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

Tabelle 65: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

[CaO ₇]-Polyeder:		Ca – O1	234,9	Ca – O5	243,1
		– O2	239,8	– O6	243,9
		– O3	241,2	– O7	244,6
		– O4	242,8		
[B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ -Anion:					
B1 – B5	175,6	B5 – B1	175,6	B9 – B10	177,3
– B3	175,8	– B4	176,5	– B4	177,3
– B2	176,2	– B10	177,8	– B3	177,6
– B4	177,3	– B6	178,3	– B12	177,8
– B6	177,4	– B11	178,8	– B8	178,7
– H1	118,6	– H5	109,8	– H9	110,4
B2 – B6	175,3	B6 – B2	175,3	B10 – B4	177,0
– B1	176,2	– B7	177,2	– B9	177,3
– B8	176,7	– B1	177,4	– B5	177,8
– B7	176,8	– B5	178,3	– B12	178,1
– B3	178,0	– B11	178,7	– B11	178,5
– H2	109,8	– H6	118,9	– H10	112,0
B3 – B1	175,8	B7 – B12	176,3	B11 – B7	176,5
– B4	176,6	– B11	176,5	– B12	177,4
– B8	177,3	– B2	176,8	– B10	178,5
– B9	177,6	– B8	177,1	– B6	178,7
– B2	178,0	– B6	177,2	– B5	178,8
– H3	102,2	– H7	112,0	– H11	114,6
B4 – B5	176,5	B8 – B12	176,2	B12 – B8	176,2
– B3	176,6	– B2	176,7	– B7	176,3
– B10	177,0	– B7	177,1	– B11	177,4
– B1	177,3	– B3	177,3	– B9	177,8
– B9	177,3	– B9	178,7	– B10	178,1
– H4	110,0	– H8	109,5	– H12	122,4

6.4 Strukturbeschreibung von $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

$\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit $a = 1012,71(6)$, $c = 1462,94(9)$ pm und $Z = 3$ in einer für 1:1-Verbindungen typischen AB-Struktur (Tab. 66). Die Tabellen 67 – 68 und 70 – 71 informieren über die Lageparameter und Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter. Interatomare Abstände entnehme man Tabelle 69 und 72.

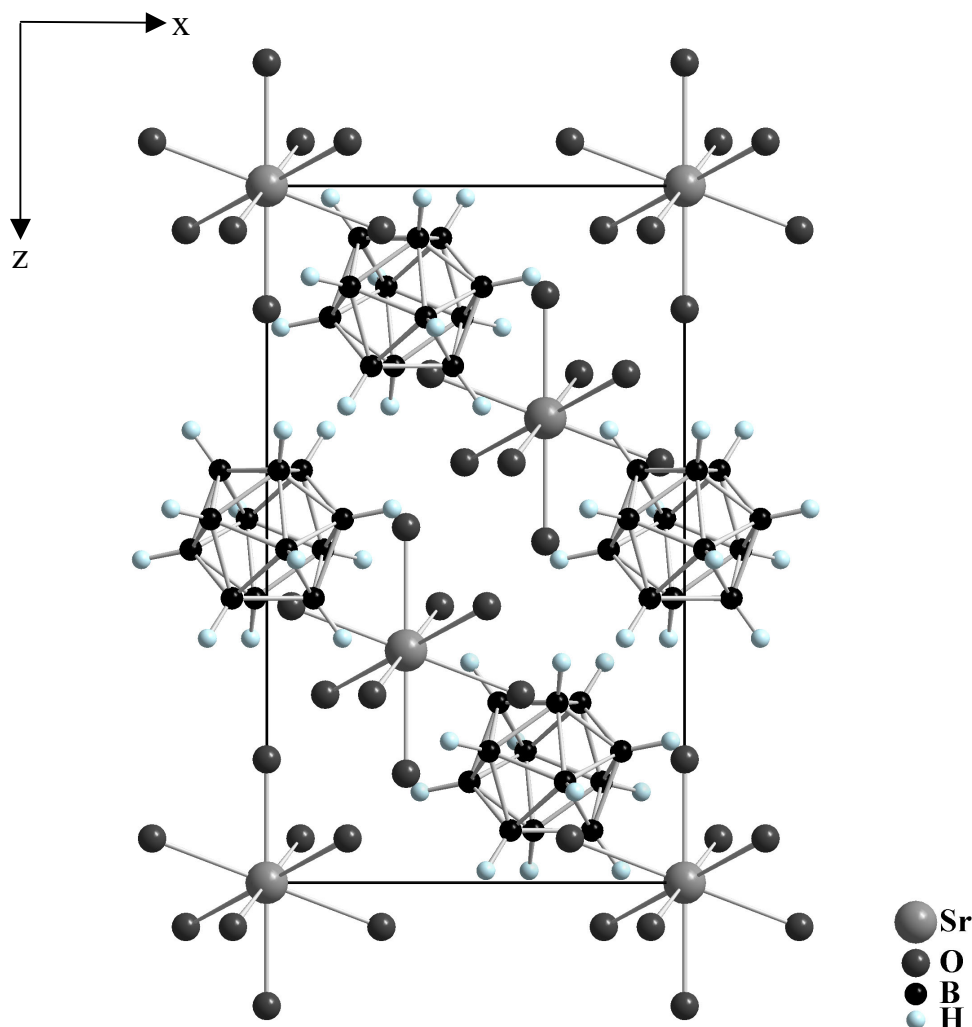


Abb. 76: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ auf (110)

In der Kristallstruktur befinden sich die Sr^{2+} -Kationen auf der speziellen Position $3a$ ($x/a = y/b = z/c = 0$; Lagesymmetrie: $\bar{3}$.), alle Bor- und Wasserstoffatome sowie O2 auf allgemeinen Lagen $18f$ (Symmetrie: 1) und O1 schließlich auf $6c$ ($x/a = y/b = 0$, z/c ; Symmetrie: 3.). Der Aufbau der Kristallstruktur lässt sich im Sinne einer trigonal R-zentrierten Variante des NaCl-Typs beschreiben, in welcher die anionischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Cluster eine kubisch dichteste Kugelpackung mit Clusterschwerpunkt in $x/a = y/b = 0$, $z/c = 1/2$ ($\equiv 3b$) bilden, wobei die hydratisierten Sr^{2+} -Kationen sämtliche Oktaederlücken besetzen (Abb. 76). Die Sr^{2+} -Kationen

selbst sind in erster Koordinationssphäre von acht Sauerstoffatomen (zwei O1 und sechs O2) der Kristallwassermoleküle in Form eines Würfels umgeben ($d(\text{Sr}-\text{O}) = 259 - 264 \text{ pm}$; Abb. 77, *links*). Erst in zweiter Sphäre tritt die typisch oktaedrische Koordination der sechs $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen in Erscheinung, wobei auch in diesem Fall der kürzeste Strontium-Wasserstoff-Abstand ($\text{Sr}-\text{H}_2$) mit 384 pm zu lang ausfällt, um eine direkte Koordination für das Dikation diskutieren zu können.

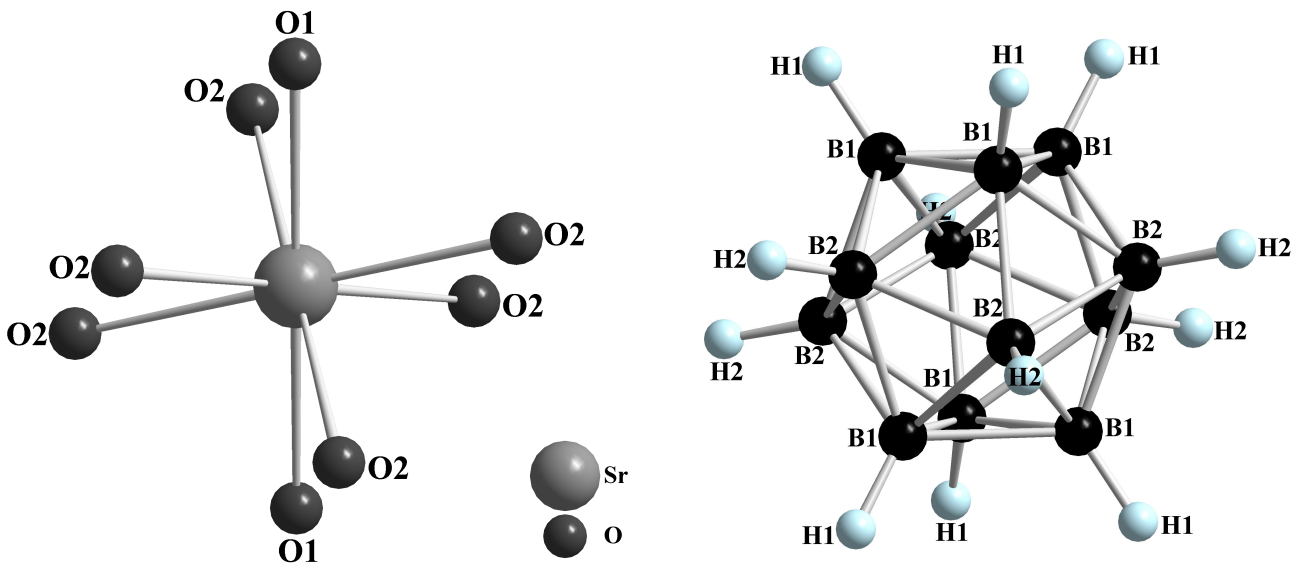


Abb. 77: Koordinationspolyeder $[\text{SrO}_8]$ (*links*) mit den koordinativ wirksamen Wassermolekülen in Form eines Würfels und Blick auf ein *quasi*-ikosaedrisches $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Clusteranion (*rechts*) in der Kristallstruktur von $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

Es ist ein Wasserstoffbrückensystem vorhanden, in dem nur die am Metall koordinierenden Wassermoleküle untereinander Bindungen ausbilden können. Die $\text{O}_{\text{Donor}}-\text{O}_{\text{Akzeptor}}$ -Abstände befinden sich im Bereich zwischen 298 und 338 pm und weisen auf eher schwache Wasserstoffbrücken hin. Da bei Raumtemperatur die Wasserstoffatome aus der Differenz-fourier-Synthese nicht vollständig lokalisiert werden konnten, wird auf eine detailliertere Diskussion zum Wasserstoffbrückensystem in $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ verzichtet. Allerdings weist der höchste Peak der Restelektronendichte (vgl. Tab. 66) ein Teilchen aus, das mit Koordinaten von $x/a \approx 0,205$, $y/b \approx 0,061$, $z/c \approx 0,115$ problemlos einem Wasserproton (H_2w) mit Abständen von 98 pm zu O2 und 206 pm zu O1 ($\angle(\text{O}_2-\text{H}_2\text{w}-\text{O}_1) = 156^\circ$) zugeordnet werden kann. Aufgrund des Fehlens von "zeolithischen" Kristallwassermolekülen wird davon ausgegangen, daß hier im Vergleich zur Calcium-Verbindung kein stark ausgedehntes Netzwerk vorliegt. Auch die Abstände zwischen dem Sauerstoffatomen der Wassermoleküle und den Wasserstoffatomen der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Einheiten im Intervall zwischen 297 und 308 pm

lassen keine ausgeprägt starken $B-H^{\delta-} \cdots ^{\delta+}H-O$ -Wasserstoffbrücken erwarten. Die Bindungsabstände innerhalb des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anions ($d(B-B) = 177 - 178$ pm, $d(B-H) = 108 - 109$ pm; vgl. Tab. 69 und 72) weisen auf ein leicht verzerrtes B_{12} -Ikosaeder hin, das mit Abständen von 169,1 (B1) und 169,2 pm (B2, je 6 \times) zum Clusterschwerpunkt einen Innendurchmesser von 338 pm beansprucht (Abb. 77, *rechts*).

Es wurde ein $Sr(H_2O)_8[B_{12}H_{12}]$ -Einkristall auf 173 K abgekühlt und ein Intensitätsdatensatz gemessen, um der Vermutung einer eventuellen Umwandlung in eine Tieftemperatur-Phase nachzugehen. Die Verbindung kristallisiert in diesem Temperaturbereich ebenfalls trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit den Gitterkonstanten $a = 1002,00(6)$ und $c = 1450,30(9)$ pm (siehe Tab. 66). Die Resultate aus der Raumtemperaturmessung können somit verifiziert werden. Da man nun aus Differenzfourier-Synthesen zusätzlich die Lagen der Wasserstoffatome (H3w und H4w) für das am Strontium koordinierende Sauerstoffmolekül O2 (*Wyckoff*-Position: *18f*) entnehmen konnte, ist eine kurze Analyse des Wasserstoffbrücken-Systems in $Sr(H_2O)_8[B_{12}H_{12}]$ nunmehr möglich. Die zugehörigen Wasserstoffatom-Lagen des Sauerstoffmoleküls O1 (*Wyckoff*-Position: *6c*) waren jedoch auch bei 173 K leider nicht lokalisierbar.

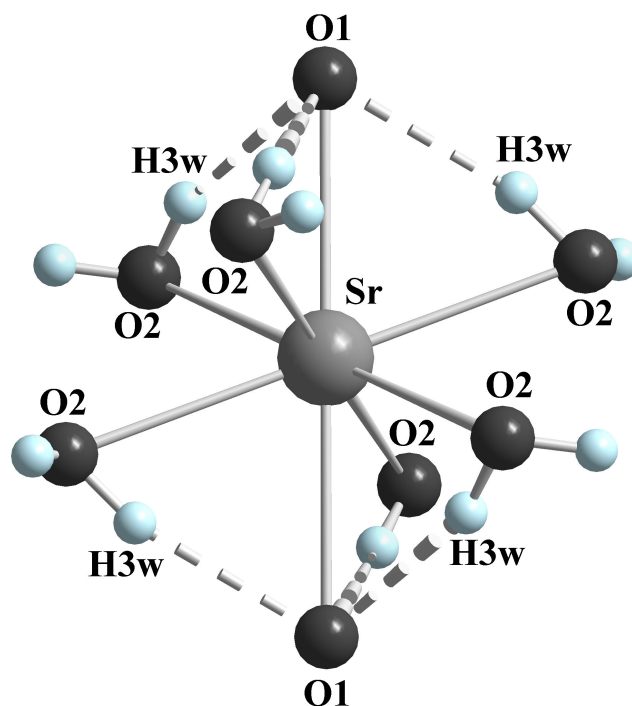


Abb. 78: $O-H^{\delta+} \cdots ^{\delta-}O$ -Wasserstoffbrückenbindungssystem in $Sr(H_2O)_8[B_{12}H_{12}]$ (die kürzesten Brückenbindungen sind gestrichelt hervorgehoben)

Die Wassermoleküle selbst weichen mit $O-H$ -Abständen zwischen 89 und 90 pm (vgl. Tab. 73), einem intramolekularen $H \cdots H$ -Abstand von 138 pm sowie einem $H-O-H$ -Winkel von

101° ($\sphericalangle(\text{H3w-O2w-H4w})$) nur leicht von den Idealwerten der freien Gasphasenspezies H_2O ($d(\text{O-H}) = 95,7 \text{ pm}$, $d(\text{H}\cdots\text{H}) = 151,3 \text{ pm}$, $\sphericalangle(\text{H-O-H}) = 104,5^\circ$) [48] ab. Die $\text{O}_{\text{Donor}}\text{-O}_{\text{Akzeptor}}$ -Abstände befinden sich bei 173 K ebenfalls im Bereich zwischen 296 ($\equiv d(\text{O1-O2})$) und 330 pm ($\equiv d(\text{O2-O2}')$). Die daraus resultierenden $\text{O-H}^{\delta+}\cdots\delta^-\text{O}$ -Wasserstoffbrücken, insbesondere $\text{O2-H3w}\cdots\text{O1}$ mit dem kürzesten Abstand von 210 pm (vgl. Tab. 73) sind ausschließlich von intramolekularer Natur und bestätigen somit starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den an Sr^{2+} -Kationen koordinierenden Wassermolekülen (Abb. 78).

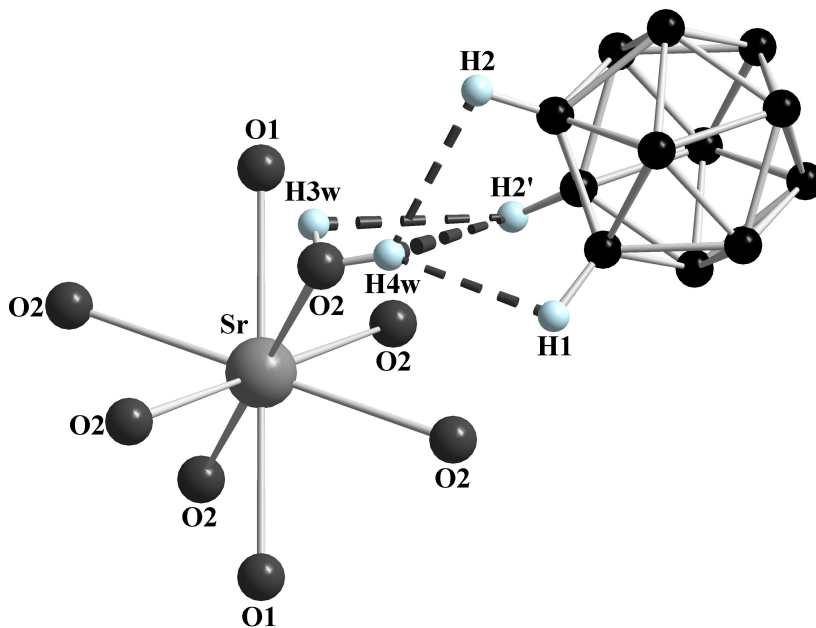


Abb. 79: $\text{B-H}^{\delta-}\cdots\delta^+\text{H-O}$ -Wasserstoffbrückenbindungssystem in $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (die kürzesten Brückenbindungen sind gestrichelt hervorgehoben)

Betrachtet man sich nun die *nicht*-klassischen $\text{B-H}^{\delta-}\cdots\delta^+\text{H-O}$ -Wasserstoffbrücken (siehe Abb. 79), so stellt man Wechselwirkungen zwischen den $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen und Wasserstoffatomen von an Sr^{2+} -Kationen koordinierenden Wassermolekülen fest ($d(\text{H}_{\text{Cluster}}\text{-O}) = 290\text{--}308 \text{ pm}$). Vor allem zwischen den B1-H1 - und den H4w-O2 -Bindungen beträgt der kürzeste $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstand etwa 228 pm (Tab. 73). Weitere, jedoch schwächere Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen liegen im Bereich $d(\text{H}\cdots\text{H}) = 238\text{--}269 \text{ pm}$, wobei stets sowohl die an Boratomen gebundenen (H1 und H2) als auch die an Sauerstoffatomen gebundenen (H3w und H4w) Wasserstoffatome beteiligt sind. So scheint es, daß H3w bevorzugt in das $\text{O-H}^{\delta+}\cdots\delta^-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebunden wird, während H4w eine entscheidende Rolle im $\text{B-H}^{\delta-}\cdots\delta^+\text{H-O}$ -Wasserstoffbrückenbindungssystem übernimmt, um seinerseits zur Stabilisierung des Kristallgitters beizutragen.

6.4.1 Strukturdaten für $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

Tabelle 66: Kristallographische Daten von $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ und deren Bestimmung

Kristallographische Daten:		
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)	
Gitterkonstanten: a (in pm)	1012,71(6)	1002,00(6)
c (in pm)	1462,94(9)	1450,30(9)
Zahl der Formeleinheiten	3	
berechnete Dichte (D_x in g/cm^3)	1,370	1,476
molares Volumen (V_m in cm^3/mol)	260,83	253,17
Meßparameter:		
Meßgerät	IPDS (Fa. STOE)	κ -CCD (Fa. Nonius)
Strahlung	Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm	
Meßbereich	$\pm h_{\max} = 12$; $\pm k_{\max} = 12$; $\pm l_{\max} = 17$	$\pm h_{\max} = 14$; $\pm k_{\max} = 14$; $\pm l_{\max} = 16$
Meßtemperatur (in K)	298(1)	173(1)
Θ_{\max} (in grd)	24,9	30,0
F(000)	522	522
Absorptionskoeffizient (μ in mm^{-1})	3,13	3,23
Datenreduktion:		
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch: Programm <i>X-SHAPE</i> [26]	empirisch: ψ -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	3026	2973
davon symmetrieunabhängig	498	823
R_{int} ; R_{σ}	0,074; 0,035	0,055; 0,036
Strukturverfeinerung:		
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]	
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]	
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]	
R_1 für n Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,029	0,032
n	468	795
R_1 ; wR_2 ; GooF (für alle Reflexe)	0,031; 0,059; 1,020	0,034; 0,077; 1,095
Extinktionskoeffizient (g)	0,0026(8)	–
Restelektronendichten (<i>max.</i> ; <i>min.</i>) (ρ in $\text{e}^- \cdot 10^6 / \text{pm}^3$)	0,34; –0,22	0,40; –0,33

Tabelle 67: Lageparameter für Sr(H₂O)₈[B₁₂H₁₂] bei Raumtemperatur

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Sr	3a	0	0	0
O1	6c	0	0	0,1769(2)
O2	18f	0,2738(2)	0,0806(2)	0,0633(1)
B1	18f	0,0295(3)	0,1126(3)	0,4080(2)
B2	18f	0,0474(3)	0,1826(3)	0,5217(2)
H1	18f	0,048(3)	0,181(3)	0,348(2)
H2	18f	0,071(3)	0,298(3)	0,536(2)

Tabelle 68: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter^{a)} (U_{ij}/pm²) für Sr(H₂O)₈[B₁₂H₁₂] bei Raumtemperatur

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sr	527(4)	U ₁₁	375(3)	0	0	½U ₁₁
O1	1451(27)	U ₁₁	474(17)	0	0	½U ₁₁
O2	644(13)	594(13)	722(12)	28(10)	-106(10)	326(11)
B1	356(14)	320(14)	302(10)	25(10)	16(10)	171(12)
B2	404(15)	276(13)	376(11)	-21(10)	-6(10)	188(12)
H1	473(63)					
H2	541(68)					

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

Tabelle 69: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für Sr(H₂O)₈[B₁₂H₁₂]

[SrO ₈]-Polyeder:						
Sr	- O1	258,8	(2×)			
	- O2	263,6	(6×)			
[B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ -Anion:						
B1	- B1	177,4	(2×)	B2	- B1	177,7
	- B2	177,7			- B2	177,9 (2×)
	- B2'	178,2			- B1'	178,2
	- B2''	178,2			- B1''	178,2
	- H1	107,5			- H2	109,0

Tabelle 70: Lageparameter für $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ bei 173 K

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Sr	$3a$	0	0	0
O1	$6c$	0	0	0,1790(3)
O2	$18f$	0,2762(2)	0,0839(2)	0,0650(1)
B1	$18f$	0,0305(2)	0,1143(2)	0,4071(1)
B2	$18f$	0,0489(2)	0,1848(2)	0,5218(1)
H1	$18f$	0,051(3)	0,188(3)	0,346(2)
H2	$18f$	0,084(3)	0,303(3)	0,539(2)
H3w	$18f$	0,203(3)	0,051(3)	0,109(2)
H4w	$18f$	0,310(8)	0,018(8)	0,072(4)

Tabelle 71: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter^{a)} (U_{ij}/pm^2) für $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ bei 173 K

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr	276(2)	U_{11}	333(2)	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
O1	1124(22)	U_{11}	331(16)	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
O2	454(9)	354(8)	490(9)	32(6)	-68(7)	213(7)
B1	217(8)	185(7)	254(8)	23(6)	14(6)	100(6)
B2	218(8)	159(7)	282(9)	-11(6)	-12(6)	92(6)
H1	307(57)					
H2	354(62)					
H3w	255(53)					
H4w	1657(257)					

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

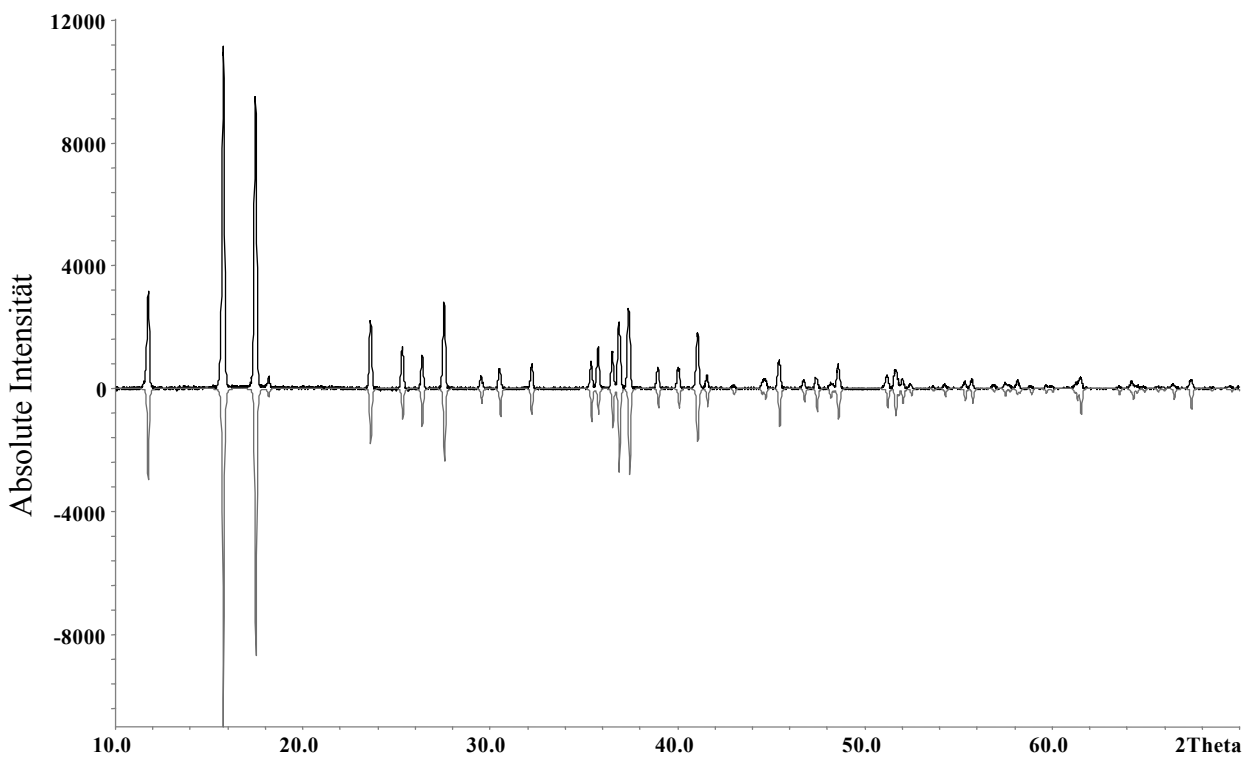
Tabelle 72: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ bei 173 K

[SrO ₈]-Polyeder:						
Sr	- O1	259,6	(2×)			
	- O2	263,2	(6×)			
[B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ -Anion:						
B1	- B2	177,9		B2	- B2	177,8 (2×)
	- B1	177,9	(2×)		- B1	177,9
	- B2'	178,0			- B1'	178,0
	- B2''	178,3			- B1''	178,3
	- H1	110,5			- H2	108,3

Tabelle 73: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Bindungswinkel (\angle / $^\circ$) für das Wasserstoffbrücken-System in $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ bei 173 K

Wasserstoffbrücken ^{a)} :				
D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (D–H...A)
O2–H3w...O1	90,1	209,5	296,0	161,0
O2–H4w...O1	88,6	339,5	296,0	53,9
O2–H4w...H1	88,6	227,9	308,5	151,2
O2–H4w...H2	88,6	238,1	301,5	128,7
O2–H4w...H2'	88,6	253,4	303,1	116,3
O2–H3w...H2'	90,1	269,2	303,1	103,5

a) D = Donor, A = Akzeptor

**Abb. 80:** Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm (*unten*) von $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ bei Raumtemperatur

6.5 Strukturbeschreibung von $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

$\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Cmcm$ (Nr. 63) mit den Gitterkonstanten $a = 1189,26(7)$, $b = 919,23(5)$, $c = 1403,54(9)$ pm und $Z = 4$ (Tab. 74) in einem zu $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ analogen Strukturtyp (siehe Kapitel 3.2). Lageparameter und Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter befinden sich in Tabelle 75 und 76, ausgewählte interatomare Abstände in Tabelle 77. Ba^{2+} besetzt die teilspezielle Lage $4c$ ($x/a = 0$, y/b , $z/c = 1/4$; Lagesymmetrie: $m2m$). Die Struktur lässt sich bei ausschließlicher Betrachtung der Anordnung der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anionen und der Ba^{2+} -Kationen in der Elementarzelle als eine Schichtstruktur charakterisieren (Abb. 81).

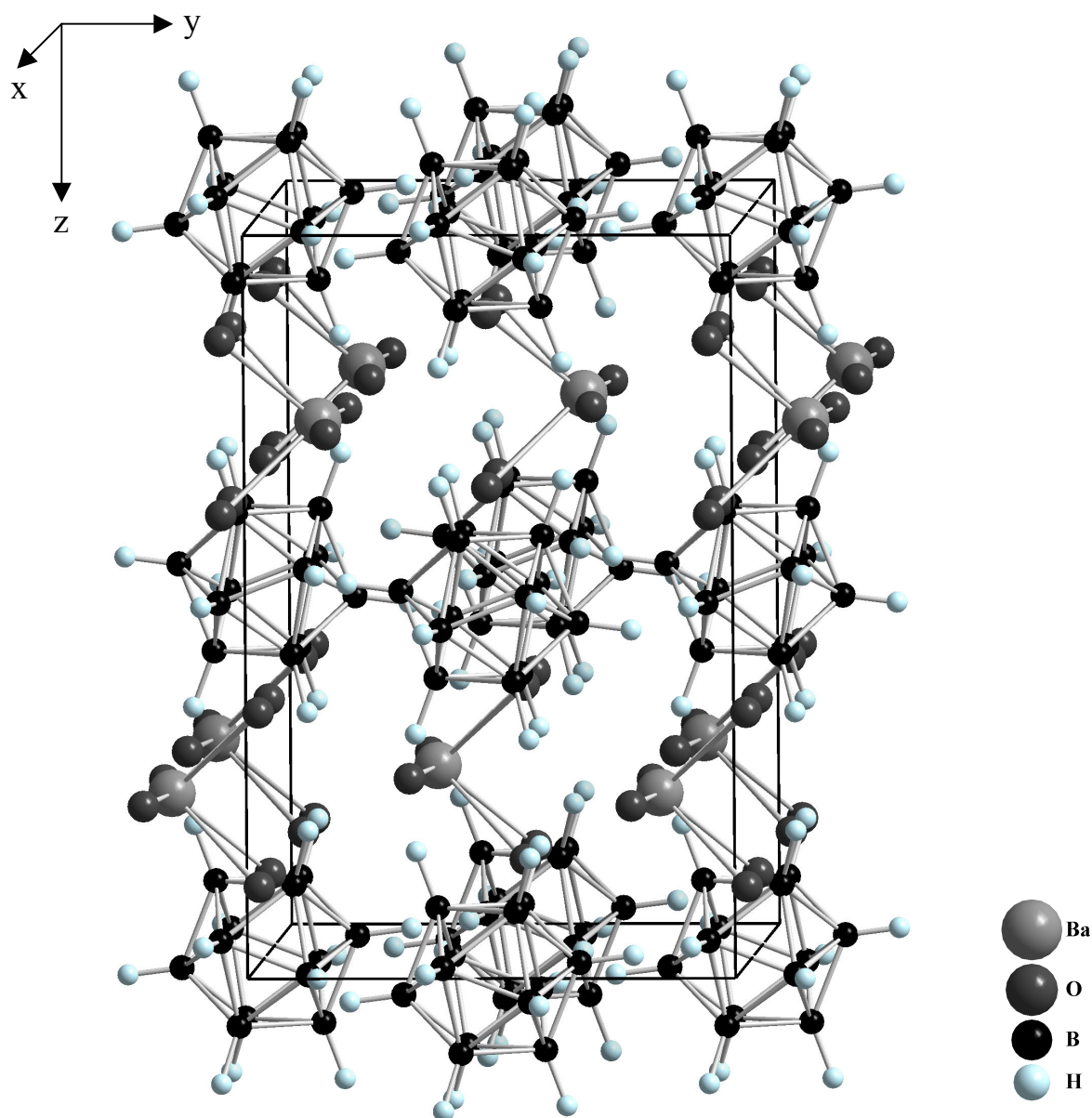


Abb. 81: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ längs $[100]$

Die *quasi*-ikosaedrischen $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Cluster mit Schwerpunkt in $x/a = 0$, $y/b = 1/2$, $z/c = 0$ ($\equiv 4b$, Lagesymmetrie: $2/m..$) befinden sich auf den Kanten- und auf den Flächenmitten der Elementarzelle. Es wechseln sich entlang $[110]$ Schichten aus Ikosaeder-Anionen mit Schichten der hydratisierten Ba^{2+} -Kationen ab. Dabei sind die Schichten so gestapelt, daß immer ein Anion direkt ober- und unterhalb eines Kations zu liegen kommt. Ba^{2+} ist nur von sechs Sauerstoffatomen (O1 auf $8g$, Lagesymmetrie: $..m$; O2 auf $16h$, Lagesymmetrie: 1) der Kristallwassermoleküle in Abständen zwischen 281 und 289 pm direkt umgeben. Zusätzlich wird das Dikation auch von zwei $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Clusteranionen (B1 und B2 sowie H1 und H2 auf $8f$, Lagesymmetrie: $m..$; B3 und B4 sowie H3 und H4 auf $16h$, Lagesymmetrie: 1) in der Weise koordiniert, daß jeweils stets drei Wasserstoffatome (ein H1 und zwei H3) einer Dreiecksfläche eines jeden Boratanions am Ba^{2+} -Zentralkation angreifen ($d(Ba-H) = 295 - 312$ pm). Es resultiert daher ein verzerrtes quadratisches Antiprisma als Koordinationsfigur um Ba^{2+} , wenn man nur die Sauerstoffatome der sechs Wasserliganden und die Schwerpunkte der beiden Clusteranionen berücksichtigt.

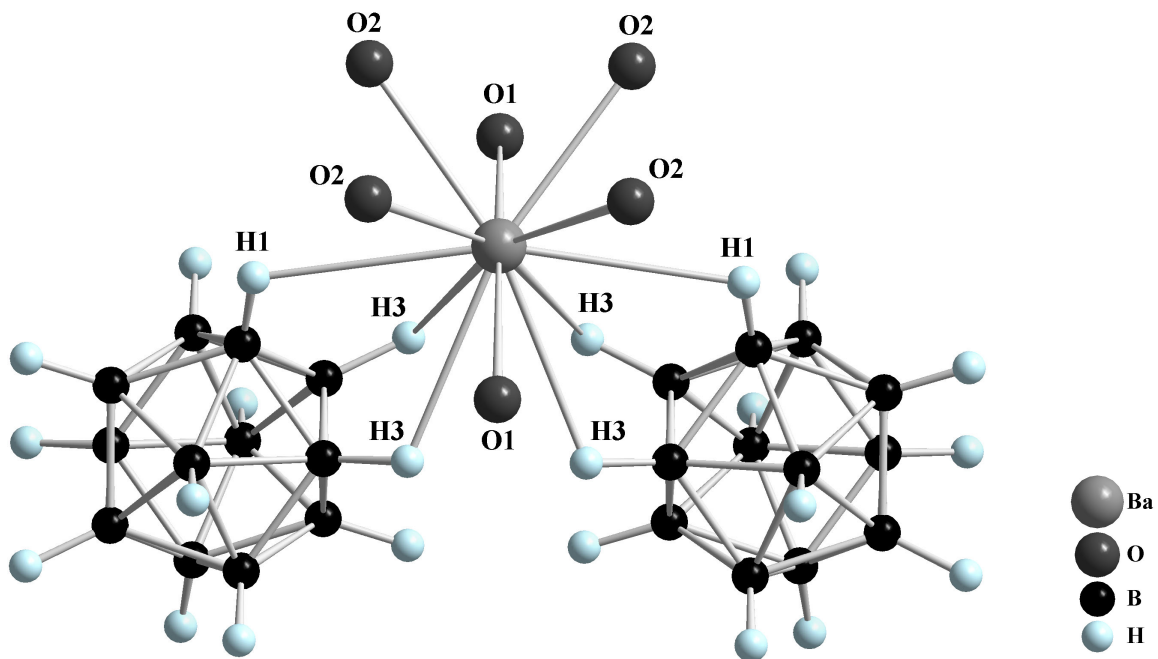


Abb. 82: Koordinationspolyeder $[BaO_6H_6]$ mit sechs koordinativ wirksamen Wassermolekülen und sechs Wasserstoffatomen von zwei Boratanionen in Form eines Kuboktaeders

Eine Gesamtkoordinationszahl von zwölf (Abb. 82) ergibt sich in Form eines Kuboktaeders, wenn sämtliche koordinativ wirksamen Atome (zwei O1, vier O2, zwei H1 und vier H3) gezählt werden.

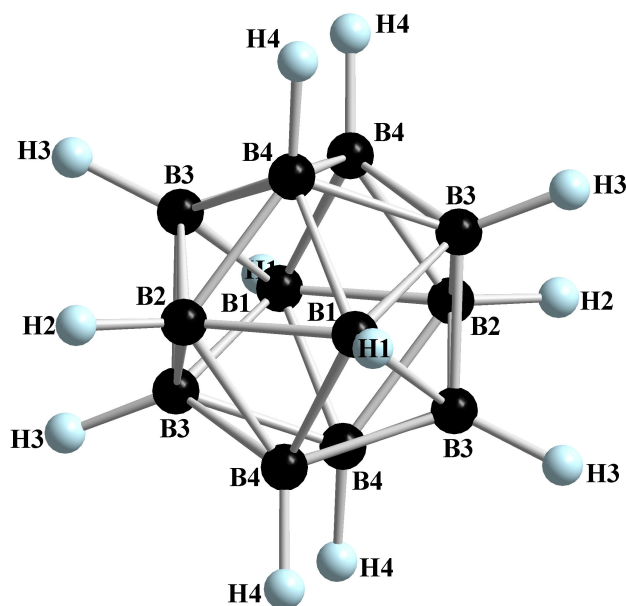


Abb. 83: Blick auf ein *quasi*-ikosaedrisches $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Clusteranion in der Kristallstruktur von $Ba(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$

Da die an H_2O -Molekülen gebundenen Wasserstoffatome nicht vollständig aus Differenzfourier-Synthesen lokalisiert werden konnten, wird auf eine detailliertere Analyse des Wasserstoffbrückenbindungssystems in $Ba(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$ verzichtet. Wie bei $Sr(H_2O)_8[B_{12}H_{12}]$ scheint auch hier ein weniger stark ausgedehntes Wasserstoffbrückenbindungssystem vorhanden zu sein, in dem die am Metall koordinierenden Wassermoleküle nur untereinander Brücken ($d(O_{\text{Donor}}-O_{\text{Akzeptor}}) = 281 - 299 \text{ pm}$) ausbilden können. In ein etwas breiteres Intervall von 277 bis 305 pm fallen die Abstände der Sauerstoffatome von Wassermolekülen und den Wasserstoffatomen der $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Einheiten. Die *nicht*-klassischen $B-H^{\delta-} \cdots \delta^+H-O$ -Wasserstoffbrücken scheinen auch in diesem Fall eine Rolle bei der Stabilisierung des Kristallgitters zu spielen. Ob diese Art von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen analog zur Lithium-Verbindung $(Li_2(H_2O)_7[B_{12}H_{12}])$ [86]) ebenso in $Ba(H_2O)_6[B_{12}H_{12}]$ strukturdominant sind, kann jedoch nicht eindeutig belegt werden. Der höchste Peak der Restelektronendichte (Tab. 74) läßt sich mit der Barium-Position (Abstand: 108 pm) in Verbindung bringen, der zweithöchste kann mit $0,41 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ jedoch einem Teilchen zugewiesen werden, das mit Koordinaten von $x/a \approx 0,161$, $y/b \approx 0,839$, $z/c = 1/4$ gut als Wasserproton (H1w; Abstände: 99 pm zu O1, 249 pm zu O2, $\sphericalangle(O1-H1w-O2) = 111^\circ$) interpretierbar ist. Mit Bor-Bor-Abständen zwischen 175 und 178 pm sowie Bor-Wasserstoff-Abständen zwischen 103 und 120 pm (vgl. Tab. 77) resultiert ein verzerrtes B_{12} -Icosaeder. Die zwölf Abstände vom Clusterschwerpunkt zu den Boratomen rangieren zwischen 167,3 und 168,5 pm und verleihen dem $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion einen Innendurchmesser von 336 pm (Abb. 83).

6.5.1 Strukturdaten für Ba(H₂O)₆[B₁₂H₁₂]

Tabelle 74: Kristallographische Daten von Ba(H₂O)₆[B₁₂H₁₂] und deren Bestimmung

Kristallographische Daten:	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)
Gitterkonstanten: a (in pm)	1189,26(7)
b (in pm)	919,23(5)
c (in pm)	1403,54(9)
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte (D _x in g/cm ³)	1,624
molares Volumen (V _m in cm ³ /mol)	231,00
Meßparameter:	
Meßgerät; Strahlung	IPDS (Fa. STOE); Mo-Kα: λ = 71,07 pm
Meßbereich	±h _{max} = 14; ±k _{max} = 10; ±l _{max} = 16
Θ _{max} (in grd)	25,0
F(000)	704
Absorptionskoeffizient (μ in mm ⁻¹)	2,59
Datenreduktion:	
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch; Programm <i>X-SHAPE</i> [26]
Zahl der gemessenen Reflexe	5452
davon symmetrieunabhängig	734
R _{int} ; R _σ	0,069; 0,029
Strukturverfeinerung:	
Strukturbestimmung	Programm <i>SHELXS-86</i> [32]
Strukturverfeinerung	Programm <i>SHELXL-93</i> [33]
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [57]
R ₁ für n Reflexe mit F _o ≥ 4σ(F _o)	0,030
n	688
R ₁ ; wR ₂ ; GooF (für alle Reflexe)	0,033; 0,070; 1,050
Extinktionskoeffizient (g)	0,0065(7)
Restelektronendichten (<i>max.</i> ; <i>min.</i>) (ρ in e ⁻ · 10 ⁶ / pm ³)	0,80; -0,49

Tabelle 75: Lageparameter für Ba(H₂O)₆[B₁₂H₁₂]

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Ba	4c	0	0,84764(4)	1/4
O1	8g	0,2415(4)	0,8109(6)	1/4
O2	16h	0,1244(3)	0,0367(5)	0,1328(3)
B1	8f	0	0,3197(7)	0,5215(5)
B2	8f	0	0,3906(7)	0,4047(5)
B3	16h	0,4264(4)	0,0572(6)	0,4050(4)
B4	16h	0,1198(4)	0,4106(6)	0,4774(4)
H1	8f	0	0,209(7)	0,531(5)
H2	8f	0	0,347(7)	0,329(5)
H3	16h	0,386(4)	0,090(6)	0,330(4)
H4	16h	0,217(4)	0,383(6)	0,479(4)

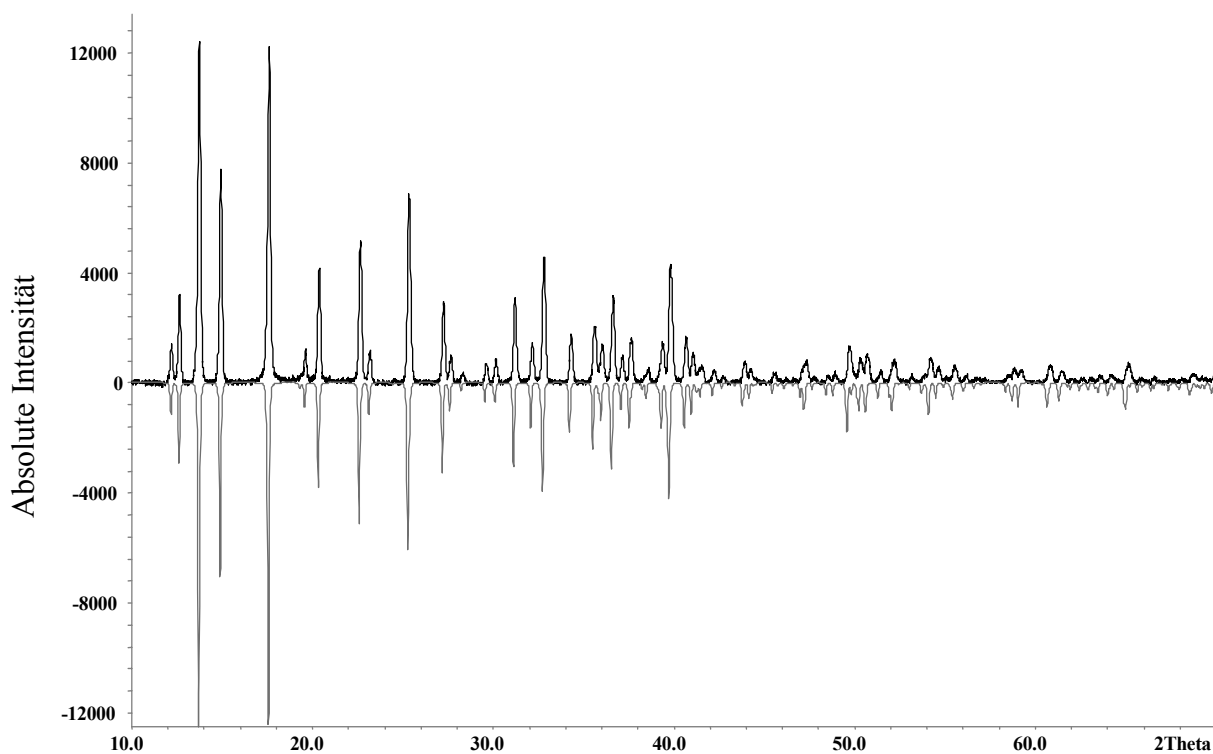
Tabelle 76: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter^{a)} (U_{ij}/pm²) für Ba(H₂O)₆[B₁₂H₁₂]

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba	411(3)	300(3)	336(3)	0	0	0
O1	580(23)	600(30)	949(42)	0	0	-33(21)
O2	643(18)	942(28)	958(31)	423(26)	8(19)	-123(19)
B1	626(37)	239(28)	344(33)	72(25)	0	0
B2	736(39)	424(27)	363(34)	-9(26)	0	0
B3	418(22)	442(22)	334(23)	99(19)	-71(17)	13(18)
B4	472(23)	575(22)	437(24)	164(21)	132(20)	214(21)
H1	676(137)					
H2	717(141)					
H3	619(125)					
H4	798(148)					

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

Tabelle 77: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für Ba(H₂O)₆[B₁₂H₁₂]

[BaO ₆ H ₆]-Polyeder:						
Ba	– O2	281,4	(4×)			
	– O1	289,2	(2×)			
	– H3	295,1	(4×)			
	– H1	311,8	(2×)			
[B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ -Anion:						
B1	– B2	176,4		B2	– B4	176,2 (2×)
	– B3	176,4 (2×)			– B1	176,4
	– B4	176,4 (2×)			– B3	176,4 (2×)
	– H1	102,6			– H2	113,6
B3	– B3	175,1		B4	– B2	176,2
	– B1	176,4			– B4	176,2
	– B2	176,4			– B1	176,4
	– B4	176,5			– B3	176,5
	– B4'	177,5			– B3'	177,5
	– H3	119,6			– H4	118,4

**Abb. 84:** Experimentelles (*oben*) und anhand von Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm (*unten*) von Ba(H₂O)₆[B₁₂H₁₂]

6.6 Untersuchungen zum thermischen Abbau an $M[B_{12}H_{12}] \cdot n H_2O$ ($M = Mg - Ba$, $n = 6 - 12$)

Die thermisch induzierte Dehydratisierung der Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrate $M[B_{12}H_{12}] \cdot n H_2O$ ($M = Mg - Ba$; $n = 6 - 12$) wurde mittels DTA/TG-Methoden im Bereich zwischen Raumtemperatur und 250°C untersucht.

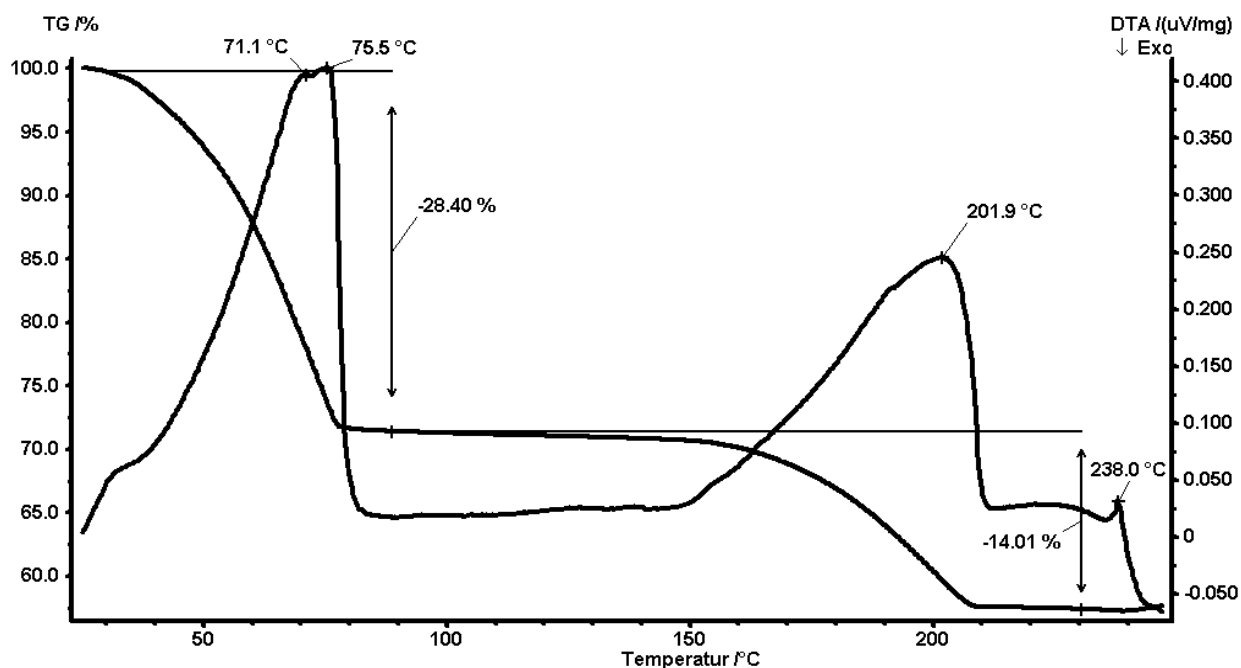


Abb. 85: DTA/TG-Diagramm des thermischen Abbaus von $Mg(H_2O)_6[B_{12}H_{12}] \cdot 6 H_2O$ im Temperaturbereich zwischen 30 und 250°C (Aufheizrate: 1°C/min)

Der thermische Abbau von Magnesium-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Dodekahydrat $Mg[B_{12}H_{12}] \cdot 12 H_2O$ erfolgt nach Ausweis von DTA/TG-Studien in einem zweistufigen Prozeß und wird von zwei breiten, endothermen Signalen begleitet (Abb. 85). Im ersten Abbauschritt (in der DTA-Kurve lassen sich bei 71 und 76°C zwei endotherme Signale erkennen, die nicht gut aufgelöst sind) werden 8 mol H_2O frei. Während im Temperaturbereich zwischen 80 und 120°C das Tetrahydrat ($Mg[B_{12}H_{12}] \cdot 4 H_2O$) stabil erscheint, erfolgt im zweiten Abbauschritt bei 202°C der Abbau der restlichen vier Wassermoleküle unter Bildung der hydratwasserfreien Verbindung ($Mg[B_{12}H_{12}]$). Zusätzlich wird bei 238°C ein weiterer endothermer Peak bei konstanter Masse detektiert, der als Indiz für eine Fest-Fest-Phasenumwandlung zu werten ist. Es liegt demnach nahe, auch eine Hochtemperatur-Modifikation für $Mg[B_{12}H_{12}]$ zu postulieren. Ein röntgenographischer Beweis für die Existenz dieser Phase steht allerdings noch aus.

Die thermische Dehydratisierung von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ erfolgt nach DTA/TG-Untersuchungen im Wesentlichen in einem vierstufigen Prozeß und wird von vier endothermen Signalen begleitet (Abb. 86). Im ersten Abbauschritt werden bei 64°C zuerst 2,2 mol H_2O frei. Der zweite Abbauschritt, der von einem DTA-Signal bei 122°C begleitet wird, entspricht einem Verlust von 3 mol H_2O . Im dritten Schritt werden bei einer Temperatur von 212°C wiederum 2,2 mol H_2O abgespalten und im letzten Schritt bei 222°C schließlich die restlichen 0,6 mol Wasser. Zusätzlich ist bei 139°C ein endothermer Peak zu erkennen, der eine Fest-Fest-Phasenumwandlung für die Zusammensetzung $\text{Ca}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2,8 \text{ H}_2\text{O}$ (idealisiert: $\text{Ca}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$) vermuten läßt. Auch hier steht ein röntgenographischer Beweis noch aus. Beim Vergleich der hier vorgestellten mit den in der Literatur [78] vorhandenen DTA-Daten ist festzustellen, daß die Zusammensetzung der intermediär gebildeten wasserärmeren Phasen der schweren Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborate offenbar deutlich von den experimentellen Bedingungen (verwendete Aufheizrate, Atmosphäre in der DTA-Apparatur, Geometrie und Material des Probenträgers) abhängt.

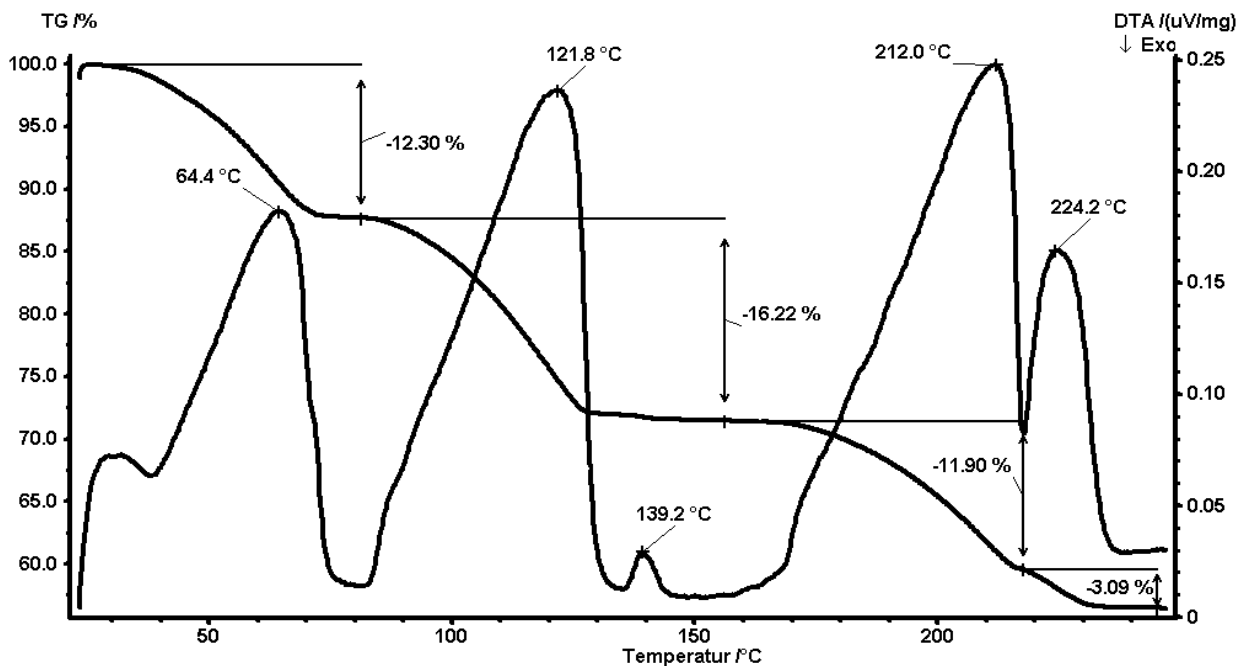


Abb. 86: DTA/TG-Diagramm des thermischen Abbaus von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich zwischen 30 und 250°C

So wird der thermische Abbau von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in [78] als dreistufig beschrieben, wobei die ersten beiden Wassermoleküle bei 100°C , weitere drei mol H_2O bei 160°C und die restlichen drei bei 260°C abgegeben werden, wobei laut Literatur die Aufheizrate 9 K/min unter Luftatmosphäre betrug.

Der thermische Abbau von $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ erfolgt in einem zweistufigen Prozeß. Bei 90°C werden $5,5 \text{ mol H}_2\text{O}$ abgespalten, bei 164°C die restlichen $2,5 \text{ mol}$ (Abb. 87). Im Vergleich dazu wird die thermische Dehydratisierung der in der Literatur als $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_7[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ angegebenen Verbindung [78], die noch nicht einmal als Zwischenstufe unseres eigenen Abbaus zu erkennen war, ebenfalls als zweistufig beschrieben, wobei die ersten fünf Wassermoleküle bei 150°C und die letzten beiden bei 230°C abgegeben werden sollen.

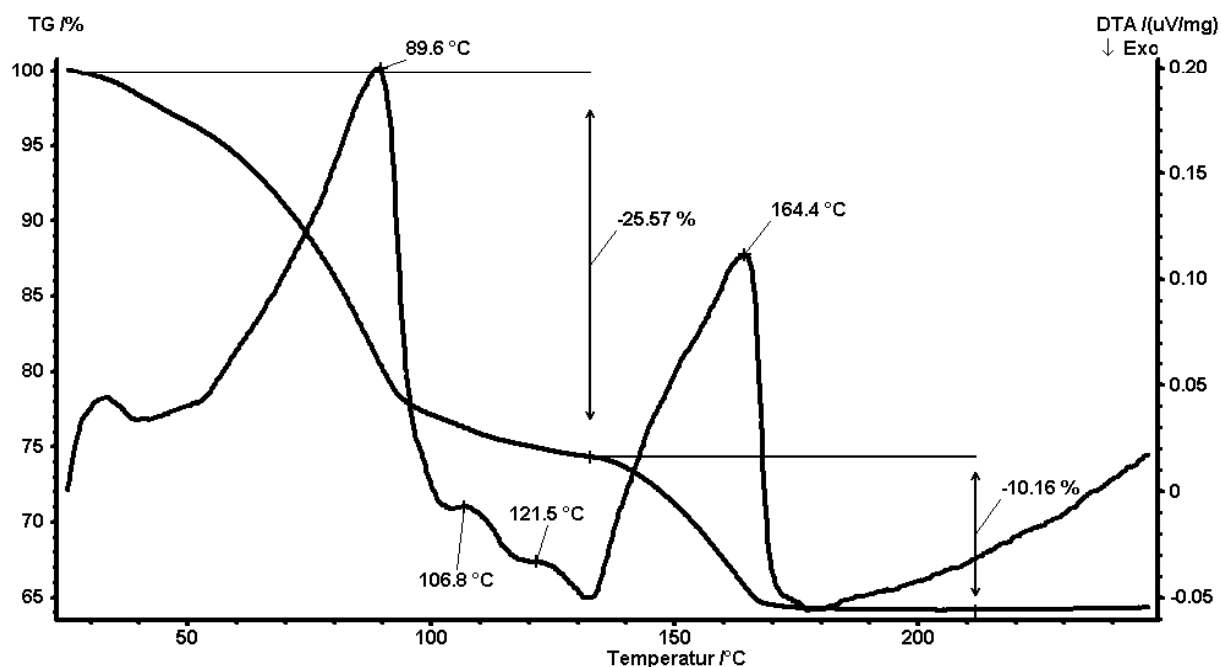


Abb. 87: DTA/TG-Diagramm des thermischen Abbaus von $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ im Temperaturbereich zwischen 30 und 250°C

Die Thermolyse von $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ erfolgt dreistufig zwischen 75 und 116°C (Abb. 88). Im ersten Abbauschritt bei 75°C läßt sich der Masseverlust drei H_2O -Molekülen zuordnen, im zweiten (in der DTA-Kurve sind bei 91 und 96°C zwei endotherme Signale zu erkennen, die nicht gut aufgelöst sind) und im dritten Schritt werden bei 116°C jeweils $1,5 \text{ mol}$ Wasser unter Bildung der wasserfreien Verbindung entfernt. In [78] wird die thermische Dehydratisierung von $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ als nur zweistufig beschrieben, wobei die ersten vier mol H_2O bei 140°C und die letzten beiden Wassermoleküle schließlich erst bei 180°C abgebaut werden sollen.

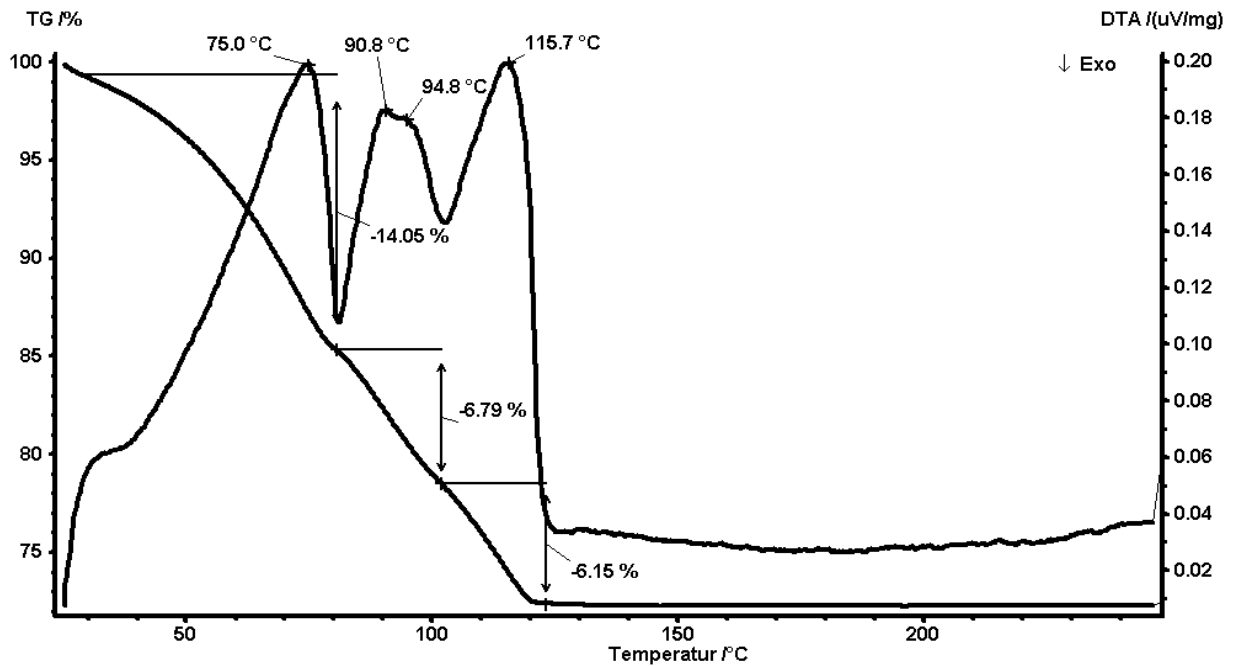


Abb. 88: DTA/TG-Diagramm des thermischen Abbaus von $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ im Temperaturbereich zwischen 30 und 250°C

Das bei der DTA-Untersuchung anfallende farblose, wasserfreie Material ($\text{M}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$; $\text{M} = \text{Mg} - \text{Ba}$) stellte sich nach Ausweis von röntgenographischen Pulveruntersuchungen zum größten Teil als amorph heraus, so daß derzeit noch keinerlei Angaben zum strukturellen Aufbau gemacht werden können. Es scheint, daß der Verlust an Kristallwasser stets eine Einbuße der Kristallinität nach sich zieht. Die Dehydratisierung dürfte jedoch vollständig reversibel sein, denn innerhalb kurzer Zeit (etwa 24 h) an feuchter Luft ziehen die hygroskopischen Verbindungen wieder Wasser an und zerfließen. Versuche, die Erdalkalimetall-Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Hydrate ganz schonend zu dehydratisieren, um partiell hydratisierte Zwischenstufen in einkristalliner Form abzufangen, verliefen bislang erfolglos. Hier wäre es eventuell sinnvoll, auf Pulvermethoden (*in-situ*-Hochtemperatur-Diffraktometrie) auszuweichen, um diese noch bestehenden Informationslücken zu schließen.