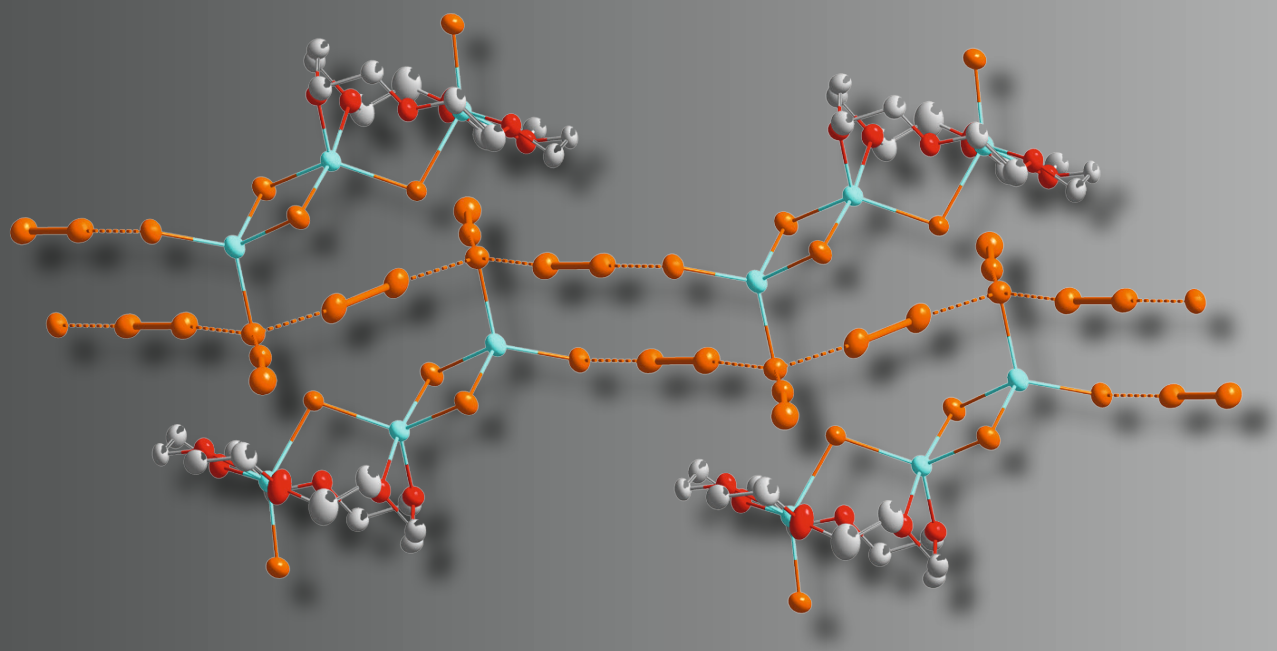
David Hausmann

Polynukleare Übergangsmetallbromide und (inter)halogenreiche Festkörper aus Ionischen Flüssigkeiten



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Polynukleare Übergangsmetallbromide und (inter)halogenreiche Festkörper aus Ionischen Flüssigkeiten

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Polynukleare Übergangsmetallbromide und (inter)halogenreiche Festkörper aus Ionischen Flüssigkeiten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. David Hausmann

aus

Baden-Baden

KIT-Dekan: Prof. Dr. Willem M. Klopper

Referent: Prof. Dr. Claus Feldmann

Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2015

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016
Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2016
Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9221-4
eISBN 978-3-7369-8221-5

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2011 bis November 2015 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Claus Feldmann angefertigt.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe dabei die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung der guten wissenschaftlichen Praxis in ihrer gültigen Fassung beachtet.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

„Phantasie ist wichtiger als Wissen.

Wissen ist begrenzt, Phantasie aber umfasst die ganze Welt."

Albert Einstein, 1879-1955

für Julia

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Claus Feldmann danke ich für die spannende Aufgabenstellung, die thematischen Freiheiten und die wertvolle Unterstützung. Gerne möchte ich mich auch für die Möglichkeit bedanken an zahlreichen Konferenzen während meiner Zeit als Doktorand teilnehmen zu können.

Herrn Prof. Dr. Helmut Ehrenberg danke ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis für die vielen interessanten und anregenden Gespräche und Diskussionen. Besonders gerne werde ich mich an die große Hilfsbereitschaft untereinander, die den Alltag angenehmer gestaltet haben und die vielen schönen Momente zurückerinnern.

Den Mitarbeitern aus der Werkstatt rund um Frank Ries und Werner Kastner danke ich für die kompetente Unterstützung bezüglich technischer Fragen. Weiterhin möcht ich mich bei Gabi Leichle und Kalam Munshi für ihre freundliche Art und Arbeit bedanken. Petra Smie und Dr. Ralf Köppe aus dem AK Roesky danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die Durchführung der massenspektrometrischen und Raman-spektroskopischen Messungen.

Jens Treptow, Lennart Brütsch, Christian Schöttle und Ana Jung danke ich für die EDX- und Fluorolog-Messungen. Bei Jan Jung-König möchte ich mich für die anregenden Diskussionen rund um den Bau des Peltier-Reaktors bedanken. Dorothée Gößl und Lilli Neumeier danke ich für ihren Einsatz und ihre Beiträge, die sie während ihrer Vertieferpraktika geleistet haben.

Bei Jens Treptow möchte ich mich für seinen Humor und seine große Hilfsbereitschaft, insbesondere bei allen computerspezifischen Fragestellungen, bedanken.

Meinen ehemaligen Labornachbarn Nicola Herzberg, Fabian Altermann, Dominic Freudenmann und Michael Wolff danke ich für anregende Diskussionen und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Christian Schöttle und Joachim Heck danke ich für ihren freundschaftlichen Rat und die Erfindung des Bordeaux-Modus. Allen Mitgliedern der heißen Titanschwämmchen danke ich für ihren großen Einsatz bei diversen Fußballturnieren und das Erlebnis einmal den Chemcup gewonnen zu haben.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Joachim Heck, Fabian Altermann, Julia Ernst-Hausmann und Nathalie Hausmann-Schmall danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinem Schwiegervater möchte ich ein großes Dankeschön dafür aussprechen, dass ich die Räumlichkeiten seiner Firma für das Zusammenschreiben dieser Arbeit nutzen durfte.

Bei meinen Eltern, Schwestern und der Familie meiner Frau möchte ich mich ganz besonders herzlich für die uneingeschränkte, liebevolle und vielseitige Unterstützung während meiner Doktorarbeit bedanken.

Meiner Frau und unserer Tochter Lillie danke ich für ihre große Liebe.

Liebe Julia, du hast mich immer motiviert und standest auch in schwierigen Zeiten immer hinter mir, vielen Dank dafür. Ohne dich wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Analytische Methoden 4

2.1 Röntgenbeugung 4
2.1.1 Grundlagen 4
2.1.2 Röntgenbeugung am Einkristall 6
2.1.3 Röntgenbeugung an Pulverproben 13
2.2 Spektroskopische Methoden 15
2.2.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie 15
2.2.2 Fluoreszenz-Spektroskopie 17
2.2.3 Raman-Spektroskopie 19
2.3 Sonstige Methoden 21
2.3.1 Massenspektrometrie 21
2.3.2 Thermogravimetrische Analyse 23

3 Experimentelle Methoden 25

3.1 Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre 25
3.1.1 Ampullen-Ansätze 25
3.1.2 Ansätze im Peltier-Reaktor 27
3.2 Verwendete Chemikalien 29
3.2.1 Synthese von $[(n\text{-Bu})_3\text{MeN}][\text{N(Tf)}_2]$ 29
3.2.2 Kommerziell erhältliche Chemikalien 31
3.2.3 Aufreinigung von Mangan(II)triflat 32
3.3 Synthesen in Ionischen Flüssigkeiten 33
3.3.1 Mn_3Br_6(18-Krone-6) 33
3.3.2 [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] 33
3.3.3 $MnBr_2$(18-Krone-6) 33
3.3.4 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ 33
3.3.5 $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ 33
3.3.6 [ZnBr(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6] 34
3.3.7 [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$] 34
3.3.8 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ 34

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.3.9 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$ 34
3.3.10 Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ 35
3.3.11 [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6 x (Br_2)] 35
3.3.12 [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}] 35
3.3.13 [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$][Zn_2Cl_6 x $(IBr)_3$] 35
3.3.14 [PBr_4][IBr_2] 35
3.3.15 [PBr_4]$_2$[I_5Br_7] 36
3.3.16 [PCl_4]$_2$[ICl_2][ICl_4] 36
3.3.17 [Bn(Me)$_3$N]$_2$[I_2Cl_3][ICl_4] 36

4 Ergebnisse und Diskussion 37

4.1 Polynukleare Mangan(II)bromide 37
4.1.1 Vorbemerkungen 37
4.1.2 Mn_3Br_6(18-Krone-6) 38
4.1.3 [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] 43
4.1.4 $MnBr_2$(18-Krone-6) 49
4.1.5 Photolumineszenz von [Mn_3Br_6(18-Krone-6)$_n$] (n = 1-3) 53
4.1.6 Bildungsmechanismus 58
4.2 Polynukleare Zinkbromide 62
4.2.1 Vorbemerkungen 62
4.2.2 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ 63
4.2.3 $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ 68
4.2.4 Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ 74
4.2.5 [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$] 79
4.3 Bromreiche Zinkbromide 83
4.3.1 Vorbemerkungen 83
4.3.2 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ 85
4.3.3 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$ 93
4.3.4 Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ 97
4.4 Bromreiche Zinkbromide mit [H(18-Krone-6)]$^+$ 102
4.4.1 [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6 x (Br_2)] 102
4.4.2 [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}] 106
4.5 Iodbromidreiches Zinkchlorid 112
4.5.1 [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$][Zn_2Cl_6 x $(IBr)_3$] 112
4.6 Phosphor(V)polyiodbromide 117
4.6.1 Vorbemerkungen 117
4.6.2 [PBr_4][IBr_2] 117

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.6.3 $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$ 124
4.7 Gemischtvalente Polyiodchloride 134
4.7.1 Vorbemerkungen 134
4.7.2 $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ 136
4.7.3 $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$ 141

5 Zusammenfassung 146

6 Ausblick 149

A Anhang 152

A.1 Literaturverzeichnis 152
A.2 Kristallografische Daten 162
A.3 Abbildungsverzeichnis 222
A.4 Tabellenverzeichnis 232
A.5 Symbole und Abkürzungen 236
A.6 Publikationsverzeichnis 238
A.7 Konferenzen und Tagungen 238
A.8 Lebenslauf 239

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

1 Einleitung

Der Aufbau neuartiger Verbindungen ist seit jeher die Motivation synthetisch arbeitender Chemiker. Dabei wurden im Laufe der Zeit immer ausgefeiltere Synthesemethoden entwickelt, die sich von der *in situ* Einkristallzüchtung auf der Messeinrichtung eines Einkristalldiffraktometers bis hin zur Matrixisolation hochreaktiver Moleküle erstrecken.[1-3]

Die Diffusion spielt bei der chemischen Reaktion naturgemäß eine entscheidende Rolle, weshalb deren Kontrolle ein wichtiger Schlüsselschritt einer erfolgreichen Synthese ist. In der klassischen Festkörperchemie muss in aller Regel bei langen Reaktionszeiten unter großem Energieaufwand gearbeitet werden, damit ausreichend hohe Diffusionsraten gewährleistet sind.[4] Durch den Zusatz von Flussmitteln kann die Diffusion bei gleichbleibender Temperatur erhöht werden, obgleich diese Methode aufgrund der begrenzten Anzahl an geeigneten Systemen limitiert ist.[4] Durch chemischen Transport lassen sich hochreine Verbindungen aus der Gasphase abscheiden, während hochreine Einkristalle, beispielsweise Silizium für die Photovoltaik-Industrie, durch klassisches Kristallziehen (Czochralskis-Verfahren) aus Metallschmelzen erhalten werden.[4,5] Hochdrucksynthesen bieten ebenso einen interessanten Zugang zur Darstellung neuartiger Verbindungen.[4,6] Sollen Kristalle aus homogener Lösung kristallisiert werden, ist naturgemäß das Lösungsvermögen der verwendeten Lösungsmittel ein wichtiges Kriterium. In diesem Bereich wurden solvothermale Synthesen etabliert, da hier die Löslichkeit der eingesetzten Metallsalze bei hohen Drücken und milden Temperaturen drastisch zunimmt, wodurch die Synthese metastabiler Festkörper möglich wird.[4,7] Allen Synthesemethoden liegt das Prinzip zu Grunde, dass nur dann qualitativ hochwertige Einkristalle erhalten werden, wenn einerseits die Konzentration an Kristallisationskeimen gering ist und andererseits diese langsam, das heißt defektarm, wachsen.[8,9]

In den letzten beiden Jahrzenten hat sich der Begriff der schwach-koordinierenden Anionen (engl. **W**eakly **C**oordinating **A**nions **WCA**) etabliert.[10,11] Damit sind Anionen gemeint, deren negative Ladung sehr stark verteilt und abgeschirmt ist, weshalb diese äußerst schlechte Lewis-Basen sind. Kationen, die von diesen sterisch anspruchsvollen und schwach-koordinierenden Anionen umgeben sind, liegen somit in kondensierter Phase unter Pseudo-Gasphasen Bedingungen

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

vor.[11,12] Für den Synthesechemiker eröffnet sich dadurch die komfortable Möglichkeit Kationen stabilisieren zu können, die mit klassischen Lösungsmitteln schlecht oder gar nicht zugänglich sind.[12]

Ähnliche Bedingungen bieten auch Synthesen in niedrigschmelzenden Salzen, welche schwach koordinierende Anionen enthalten.[13,14] Diese sind unter dem Begriff **I**onische **F**lüssigkeiten (**IF**) bekannt und weisen laut Definition einen Schmelzpunkt von unter 100 °C auf.[14-17] Falls Ionische Flüssigkeiten schon bei Raumtemperatur schmelzen, spricht man von **RTIL** (engl. **R**oom **T**emperature **I**onic **L**iquids).[16] Die erste RTIL $[EtH_3N][NO_3]$ ist seit ungefähr 100 Jahren bekannt und hat einen Schmelzpunkt von 12 °C.[18] Bezüglich der Terminologie und Geschichte der Ionischen Flüssigkeiten sei auf einen Übersichtsartikel von *Wilkes* verwiesen.[19] Ihre Zusammensetzung aus großen Kationen und Anionen resultiert in sehr schwachen, attraktiven Coulomb-Kräften, weshalb nur wenig Energie benötigt wird, um deren Gitterenergie zu überwinden.[20,21] Ionische Flüssigkeiten weisen eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften gegenüber konventionellen Lösungsmittel auf. Diese sind ein großer flüssiger Existenzbereich (teilweise -50 bis +400 °C), ein weites elektrochemisches Fenster (teilweise -4 V bis +4 V), eine gute chemische und thermische Stabilität (bis 400 °C) sowie einer meist guten Löslichkeit von Metallsalzen.[15] Durch den modularen Aufbau sind die unterschiedlichsten Kombinationen aus Anionen und Kationen denkbar, womit durch einfache Permutation eine enorme Anzahl an unterschiedlichen Ionischen Flüssigkeiten denkbar ist.[14,22,23] Die große Vielfalt und die Möglichkeit IF an die jeweiligen Anforderungen anpassen zu können, sind weitere herausragende Merkmale, welche diese zu konventionellen Lösungsmittel unterscheidet. Eine Untergruppe der IF bilden die aufgabenspezifischen Ionischen Flüssigkeiten (engl. **t**ask-**s**pecific **I**onic **L**iquids **TSIL**), so vermag die Ionische Flüssigkeit $[Hbet][N(Tf)_2]$ sogar Metalloxide zu lösen.[24,25] Außerdem ist die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten mit intrinsischen Eigenschaften von Bedeutung, welche beispielsweise Magnetismus oder Lumineszenz aufweisen können.[26,27]

Im Bereich Ionischer Flüssigkeiten liegt der Forschungsschwerpunkt überwiegend in der Synthese von Nanopartikeln,[28,29] elektrochemischen Anwendungen, der organischen Chemie oder der Katalyse.[21,23,30] Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften werden IF immer häufiger zur Synthese neuartiger anorganischer Verbindungen eingesetzt.[22] Dies liegt insbesondere in der hohen Löslichkeit der Edukte in IF begründet, da auf diese Weise hohe Diffusionsraten bei niedrigen Temperaturen möglich sind. Dadurch ist der Aufbau metastabiler Festkörper-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

strukturen möglich, weshalb Ionische Flüssigkeiten ein besonders interessantes Diffusionshilfsmittel darstellen. In der letzten Dekade sind auf diese Weise einige neuartige Verbindungen hervorgebracht worden. Diese reichen von einer neuen Elementmodifikation $\square_{24}Ge_{136}$[31] bis hin zu einem Polybromid-Netzwerk in $[C_1C_4Pyr]_2[Br_{20}]$.[32] In einem Artikel wurden durch konventionelle Synthesen erhaltene anorganische Verbindungen mit in Ionischen Flüssigkeiten hergestellten verglichen. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass Synthesen in IF wesentlich geringere Reaktionszeiten und -temperaturen erfordern und dabei qualitativ hochwertige und reine, kristalline Phasen erhalten werden.[33] Dass Salzschmelzen eine immer wichtigere Rolle in der anorganischen Synthesechemie spielen, zeigt auch ein Übersichtsartikel über eine Vielzahl synthetisierter polynuklearen Übergangsmetallverbindungen aus dem Jahr 2011.[34]

Neben der Synthese ist auch die Spezienbildung von Übergangsmetallchlorid-haltigen IF und deren Lewis-Acidität Gegenstand intensiver Forschung.[35,36] Hier wurden durch Raman-Spektroskopie polynukleare Zinkchloridspezies bis hin zu $[Zn_4Cl_{10}]^{2-}$ identifiziert.[35] Abgesehen von Zn_8Br_{16}(18-Krone-6)$_2$, welche unter Lewis-sauren Bedingungen erhalten wurde, ist bisher keine Struktur polynuklearer Zinkhalogenidverbindungen größer $[Zn_2X_6]^{2-}$ (X = Halogen) kristallografisch belegt, obgleich eine Vielzahl an Zinkchlorid- oder Zinkbromidverbindungen in der Literatur anzutreffen sind.[37] Daher ist ein Ziel dieser Arbeit weitere polynukleare Zinkbromidspezies aus Ionischen Flüssigkeiten unter Lewis-sauren Bedingungen zu isolieren, da diese strukturell von Interesse sind und durch klassische, polare Lösungsmittel nicht synthetisiert werden können, da hier koordinierende Lösungsmittelmoleküle eingebaut werden.[38] Im Rahmen dieser Arbeit sollen Ionische Flüssigkeiten mit ihren vorteilhaften Eigenschaften verwendet werden, um metastabile Verbindungen darzustellen, die durch konventionelle Synthesemethoden nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2 Analytische Methoden

2.1 Röntgenbeugung

2.1.1 Grundlagen

Max von Laue erkannte 1912, dass durch Bestrahlung kristalliner Proben Interferenz zu erwarten ist.[9] Voraussetzung hierfür ist die Verwendung von elektromagnetischer Strahlung, deren Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände (O~1 Angström) liegen muss und als Röntgenstrahlung bekannt ist. Der physikalische Vorgang bei dem Röntgenstrahlung an Atomen mit unveränderter Wellenlänge gebrochen wird, heißt Röntgenbeugung. Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung wird ein fokussierter, beschleunigter Elektronenstrahl auf eine Metallfolie (meist Molybdän, Kupfer oder Silber) gelenkt, wodurch kernnahe Elektronen herausgeschlagen werden. Dieser angeregte Zustand des ionisierten Atoms relaxiert umgehend unter Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung, indem Rumpf-Elektronen aus energetisch höher liegenden Schalen das niedrigere Energieniveau besetzen. Dies entspricht im Wesentlichen dem Prinzip auf dem die energiedispersive Röntgenspektroskopie beruht (siehe Kapitel 2.2.1). Springt beispielsweise ein Elektron aus der L-Schale in die Lücke der K-Schale, wird die dabei freiwerdende Strahlung $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ genannt. Außerdem werden die Primärelektronen durch das elektrische Feld des Kerns unterschiedlich stark abgebremst, wodurch Energie in Form der Bremsstrahlung abgeben wird und dadurch ein kontinuierliches Spektrum aufweist (Abbildung 1).

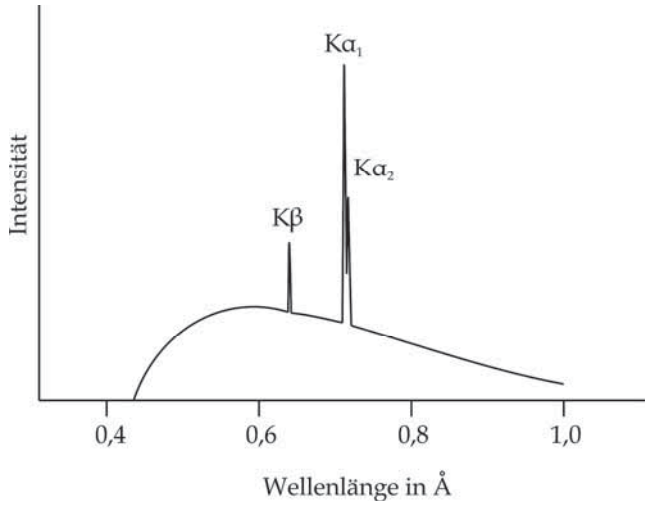


Abbildung 1: Schematische Darstellung der charakteristischen Röntgen- und Bremsstrahlung einer Mo-Röntgenröhre (modifizierte Abbildung nach [9]).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Für die Beugungsexperimente muss die Röntgenstrahlung monochromatisiert werden, sodass diese nur noch eine scharf definierte Wellenlänge aufweist (beispielsweise λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71 Å oder λ(Cu-K$_\alpha$) = 1,54 Å). Die Monochromatisierung erfolgt entweder durch eine absorbierende Metallfolie (beispielsweise aus Ni, Mn, Zr) oder durch Beugung an dünnen Einkristallplatten (beispielsweise Graphit oder Germanium), die so eingebaut sind, dass nur Röntgenstrahlung mit einer ganz bestimmten Wellenlänge konstruktiv gebeugt wird, wodurch die unerwünschten Strahlungsanteile herausgefiltert werden. Genau die gleichen konstruktiven Interferenzbedingungen müssen bei einer röntgenografischen Analyse vorliegen. Wird Röntgenstrahlung an Netzebenen gebeugt, welche den Abstand d_{hkl} zueinander aufweisen, findet genau dann positive Überlagerungen der ausfallenden elektromagnetischen Wellen statt, wenn diese nach der Streuung wieder in Phase zueinander stehen (Abbildung 2). Die Millerschen Indizes beschreiben Netzebenen (*hkl)* und werden im folgenden Abschnitt 2.1.2 behandelt. Das heißt, dass der Gangunterschied $\Delta = 2*(\Delta/2)$ einem ganzzahligem Vielfachen n der Wellenlänge λ entsprechen muss. Durch einfache trigonometrische Beziehungen erhält man unter Berücksichtigung des Einfallswinkels θ, dass der Gangunterschied Δ gleich $2d \cdot \sin\theta$ entspricht. Diese Reflexionsbedingung wurde von W. H. und W. L. Bragg abgeleitet und wird als Bragg-Gleichung bezeichnet ($n \in \mathbb{N}$ ist die Beugungsordnung).

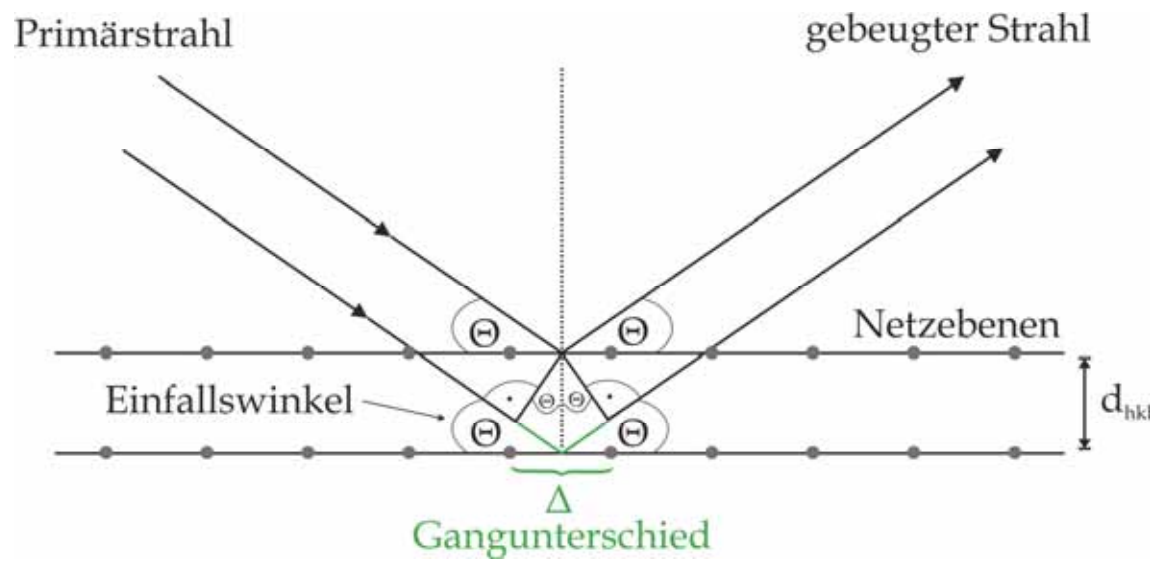


Abbildung 2: Grafische Herleitung der Bragg-Gleichung.

$$2d_{hkl}sin\Theta = n\lambda \qquad Bragg - Gleichung$$

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.1.2 Röntgenbeugung am Einkristall

Was die Röntgenbeugung so wertvoll für die Aufklärung von kristallinen Verbindungen macht, ist die Möglichkeit direkt die strukturellen Eigenschaften und die Anordnung der Atome im Kristallgitter zu bestimmen. Das unterscheidet diese Methode von anderen spektroskopischen (Infrarot-, Raman-, NMR-) oder elementspezifischen (EDX, Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Massenspektrometrie) Methoden, welche in der Lage sind den lokalen Aufbau von Molekülen oder deren Zusammensetzung aufzuklären. Die Kombination dieser unterschiedlichen Methoden liefert eine zuverlässige Charakterisierung der Verbindung. Hingegen ist der räumliche Aufbau einer kristallinen Verbindung am genauesten über die Einkristallstrukturanalyse zu bestimmen.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Einkristallstrukturanalyse sind qualitativ hochwertige Kristalle, die möglichst perfekt, das heißt ohne größeren Defekte aufgebaut sind. Kristallstrukturen werden im Allgemeinen über ihre Elementarzelle (EZ) beschrieben, welche die kleinste sich wiederholende Einheit (Translation) darstellt und die Verbindung vollständig charakterisiert. Durch die Metrik der Elementarzelle wird deren Kristallsystem zugeordnet und durch deren Zentrierung ihr Bravais-Gitter bestimmt. Insgesamt sind 14 verschiedene Gittertypen möglich.

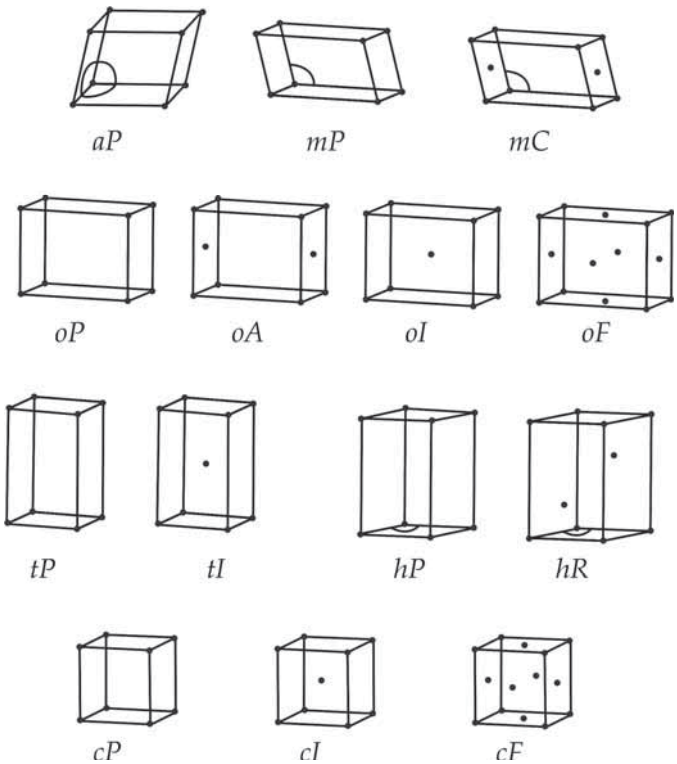


Abbildung 3: Die 14 Bravais-Gitter (modifizierte Abbildung nach [9]).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die asymmetrische Einheit einer Verbindung ist die minimalistischste Beschreibung einer Struktur. Die Atome der asymmetrischen Einheit bilden durch Symmetrieoperationen den gesamten Inhalt der Elementarzelle ab. Falls keinerlei Symmetrie vorliegt, entspricht die asymmetrische Einheit dem Elementarzellvolumen. Liegt hingegen ein Inversionszentrum genau in der Mitte der EZ vor, entsprechen die Atome, die zur vollständigen Beschreibung der EZ nötig sind, genau dem halben Inhalt der Zelle. Je mehr Symmetrieoperationen möglich sind, desto höher symmetrisch ist die Verbindung. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Kombinationen aus Metrik, Zentrierung und den vorliegenden Symmetrieelementen (Spiegeleben, Inversionszentrum, Schraubenachsen, Drehachse, et cetera) sind insgesamt 230 unterschiedliche Raumgruppen möglich.

Die *hkl*-Indizes werden zur Beschreibung von Netzebenen-Scharen verwendet und sind durch die reziproken Werte der Achsenabschnitte der Elementarzelle definiert, wobei die Millerschen Indizes ganzzahlige Werte ($h, k, l \in \mathbb{Z}$) annehmen. So sind beispielsweise im orthorhombischen Kristallsystem die Netzebenen *hkl* mit dem Netzebenen-Abstand $(d^*)^2 = (1/d)^2$ mit dem Glanzwinkel θ folgendermaßen verknüpft:

$$\left(d^*\right)^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Die Bragg-Gleichung gilt streng mathematisch, entspricht aber nur näherungsweise den realen Gegebenheiten der Atome in einem Gitter. Die Form der Elektronenhülle ist nicht punktförmig auf den Netzebenen lokalisiert, sondern um diese herum mehr oder weniger stark konzentriert, weshalb es zu kleinen Phasenverschiebungen während der Röntgenbeugung kommt. Die Form der elementspezifischen Elektronendichte, wird mit dem Atomformfaktor f beschrieben und ist für fast alle Ionen und Atome in Polynomform aufgeführt.[9,39] Weiterhin führen die Atome Schwingungen um ihre Ruhelage herum aus (Schwingungsdauer circa 10^{-14} s), wobei deren Auslenkung temperaturabhängig ist. Der Röntgenquant (Röntgenstrahlung), der bei dem Herabfallen eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau frei wird, ist besser als kohärenter Wellenzug zu verstehen. Diese kurzen (circa 10^{-18} s) "Röntgenblitze" treffen auf die Elektronenhülle eines Atoms, das sich immer an einer unterschiedlichen Stelle befindet. Der Atomformfaktor f, welcher proportional zur Ordnungszahl des betreffenden Elements ist, muss daher noch durch einen schwingungsabhängigen Term erweitert werden. Unter Annahme einer „isotropen“ Schwingungsbewegung wird f'_{iso} erhalten (mit dem isotropen Auslenkungsparameters U):

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

$$f'_{iso} = f\ exp(-2\,\pi^2\,U\,d^{*2})$$

Ist die Auslenkung jedoch je nach Raumrichtung unterschiedlich stark, was der Realität meist näher kommt, wird diese besser durch ein dreidimensionales Schwingungsellipsoid mit drei Hauptachsen U_1, U_2 und U_3 und den sechs Parametern U^{ij} beschrieben. Damit ergibt sich der anisotrope Atomformfaktor f'_{anis} zu:

$$f'_{anis} = f\ exp[-2\pi^2(U^{11}h^2a^{*2} + U^{22}k^2b^{*2} + U^{33}l^2c^{*2} + 2U^{23}klb^*c^* + 2U^{13}hla^*c^* + 2U^{12}hka^*b^*)]$$

Die temperaturabhängigen U^{ij}-Parameter (Einheit Å^2) nehmen normalerweise Werte zwischen 0,005 bis 0,02 bei Schweratomen und Werte von 0,10 bis 0,20 bei "leichten", beweglichen Atomen an, die häufig endständig gebunden sind.

Bei der Darstellung von Strukturen werden die Atome meist durch ihre Auslenkungsellipsoide dargestellt. Dabei werden die drei Hauptachsen so skaliert, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektronendichteschwerpunkts 50 % ergibt. Darüber hinaus ist die Form und Größe des Auslenkungsellipsoids ein aussagekräftiges Kriterium für die Güte eines verfeinerten Strukturmodells.

Ein wichtiges Kriterium einer qualitativ guten Einkristallstrukturanalyse ist ein ausreichendes Reflex zu Parameter-Verhältnis, das mindestens 10/1 betragen sollte. Dafür müssen je nach Kristallsystem ungefähr 1000 bis 50000 Reflexe erfasst werden, damit eine Strukturbestimmung gelingen kann. Durch verschiedene Orientierungen des Kristalls zum Röntgenstrahl werden alle möglichen Glanzwinkel eingestellt und somit alle Netzebenen erfasst. Dies wird in modernen Geräten mit Flächendetektorsystemen realisiert, wobei der Einkristall bei Drehwinkeln von 1° bis 2° meist 2-10 Minuten bestrahlt wird. Die Belichtungszeit hängt sowohl von der Größe, als auch der Kristallqualität ab. Der Messwinkelbereich ω erstreckt sich von 0° bis 180° und kann bei höher-symmetrischen Kristallsystemen aber auch geringer gewählt werden. Bei Flächendetektorsystemen werden häufig Bildplatten („Imaging Plates“) verwendet, bei denen die auftreffende Röntgenstrahlung Farbzentren generiert. Beim Auslesevorgang werden diese durch rotes Laserlicht zur Rekombination angeregt. Die dabei emittierten Photonen im blau-grünen Wellenbereich werden anschließend durch eine Photozelle mit Photomultiplier detektiert, sodass die Reflexpositionen und -intensitäten dieser Aufnahme (engl. Frame) aus-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

gelesen werden können. Nach einer Delaunay-Reduktion mittels eines Indizierungsprogramms kann aus der reduzierten die konventionelle Zelle aufgestellt werden. Durch die erhaltene Metrik lässt sich dann das Kristallsystem bestimmen. Anschließend wird die „Integration“ der Reflexe, also die eigentliche Intensitätsmessung, durchgeführt. Aus den erhaltenen Reflexprofilen und der Orientierungsmatrix wird für jeden Reflex (*hkl)* berechnet, auf welchen Aufnahmen und auf welchen Positionen Beiträge zur Intensität zu erwarten sind. Dann wird die Integrationsbox festgelegt innerhalb der die Intensitäten aufsummiert wird. Der Beitrag der Untergrundintensität wird aus der Pixelintensität des Randes der Integrationsbox bestimmt und von der aufsummierten Intensität abgezogen. Durch die ermittelten (*hkl)*-Reflexe kann eine weitere Verfeinerung der Gitterkonstanten vorgenommen werden, womit sich systematische Kristall- oder Geräte-Zentrierungsfehler größtenteils eliminieren. Bei der Datenreduktion werden die Rohdaten so bearbeitet, dass die beobachteten Strukturfaktoren F_o mit den berechneten F_c vergleichbar werden. Hierbei ist meist eine Absorptionskorrektur notwendig, da der Röntgenstrahl je nach Orientierung durch Streuung oder Ionisation unterschiedlich stark abgeschwächt wird, was sich besonders stark bei großen und anisotropen Kristallen mit schweren Elementen bemerkbar macht. Diese Absorptionseffekte werden durch den linearen Absorptionskoeffizienten μ bei der Intensitätsbestimmung berücksichtigt, welcher definiert ist als:

$$\frac{dI}{I} = \mu dx \qquad \text{beziehungsweise} \qquad I = I_0 e^{-\mu x}$$

Der lineare Absorptionskoeffizient nimmt Werte zwischen 0.1 und 100 mm^{-1} an und ist nicht nur von der Verbindung, sondern auch von der verwendeten Strahlung abhängig. Je härter (kurzwelliger) die Röntgenstrahlung ist, desto weniger stark tritt Absorption durch schwere Elemente der Probe auf. Bei Annahme einer idealen Mosaikstruktur des Kristalls und Ausschluss von Sekundär- und Primär-Extinktion hängt die gemessene Intensität mit dem gemessenen Strukturfaktor F_o folgendermaßen zusammen:

$$I_o \propto |F_o|^2$$

Vor der eigentlichen Strukturlösung einer Verbindung wird über Auslöschungsbedingungen die Raumgruppe zugeordnet. Das bedeutet, dass bestimmte Zentrierungen der Zelle und bestimmte Symmetrieelemente zum Fehlen von Reflexen

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

bestimmter *hkl*-Reflexen führen und damit auf die Raumgruppe geschlossen werden kann.

Wird die Elementarzelle eines Einkristall als dreidimensionale Elektronendichtefunktion betrachtet, die den kohärenten Röntgenstrahl in Einzelwellen F_o zerlegt, lässt sich das Beugungsbild als Fouriertransformierte des Kristalls verstehen. Im Umkehrschluss lässt sich aus allen Strukturfaktoren F_o (Einzelwellen) durch Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ρ_{XYZ} berechnen, wenn deren Phasen bekannt sind.

$$\rho_{XYZ}=\frac{1}{V}\sum_{hkl} F_{o(hkl)} \exp[-2\pi i(hX+kY+lZ)]$$

Mit dieser Funktion kann jede Elektronendichte an einem beliebigen Ort XYZ in der Elementarzelle berechnet und so deren Aufbau aus Atomen bestimmen werden. Obige Beziehung zwischen gemessener Intensität und dem Fourierkoeffizienten F_o lässt erkennen, dass nur der Betrag und nicht das Vorzeichen der Amplitude bekannt ist, was auch als Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse bekannt ist. Die theoretische Behandlung dieses Problems ist komplex und kann über Direkte Methoden oder die Patterson-Methode gelöst werden. Ist das Phasenproblem gelöst und ein geeignetes Strukturmodell aufgestellt worden, lassen sich daraus die theoretischen Strukturfaktoren F_c berechnen:

$$F_c = \sum_n f_n[\cos 2\pi\,(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi\,(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

Eine Differenz von F_c und F_o kann sowohl im Datensatz (Messungenauigkeit, imperfekter Einkristall), als auch in Fehlern im Modell (falsche Zelle oder Raumgruppe) begründet liegen. Bei der Strukturverfeinerung wird das Strukturmodell solange verändert, bis der Unterschied aus berechneten und experimentell bestimmten Strukturfaktoren minimal wird, was mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate („Least Squares"-Methode) durchgeführt wird. Die Abweichung der Strukturfaktoren F_c des theoretisch aufgestellten Strukturmodell und den gemessen F_o Werten wird über unterschiedliche Zuverlässigkeitsfaktoren (engl. Residuals), den R-Werten, ausgedrückt. Der konventionelle R-Wert ist die mittlere prozentuale Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Strukturamplituden:

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \Delta_1}{\sum_{hkl} |F_o|} = \frac{\sum_{hkl} \big||F_o| - |F_c|\big|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

Dieser Wert sollte bei ausverfeinerten Strukturmodellen weniger als 10 % betragen und bei guten Datensätzen von unproblematischen Strukturen im Bereich von 5 % oder darunter liegen.

Die gewogenen R-Werte wR und wR_2 enthalten die bei der Strukturverfeinerung verwendeten Gewichte w, welche Reflexe mit starke Differenzen $(|F_o|-|F_c|)^2$ herunter skalieren. Dadurch verschlechtern weniger gut bestimmte Reflexe den R-Wert nicht so stark, als wenn keine Gewichtung vorgenommen wurde.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta_1^2}{\sum_{hkl} wF_o^2}}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta_2^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

Der wR_2-Wert sollte bei Strukturlösungen von guten Datensätzen Werte unter 0,15 annehmen. Ein anderes Qualitätskriterium ist der Gütefaktor S oder Goof-Wert („Goodness of fit“). Dieser beinhaltet die Differenz zwischen der Anzahl an Reflexen *m* und verwendeten Parameter *n* und sollte Werte nahe 1,0 annehmen:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta^2}{m - n}}$$

Das Strukturmodell wird solange unter Berücksichtigung der Gewichtungsfaktoren (strukturchemisch sinnvoll) angepasst, bis die Verfeinerungszyklen konvergieren und zufriedenstellende Zuverlässigkeitswerte erreicht werden.

Die praktische Durchführung der Einkristallstrukturanalyse fängt mit der Auswahl eines geeigneten Einkristalls an. Diese wurde in einer Glovebox, die mit einem Mikroskop ausgestattet ist durchgeführt, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Kristalle nicht verwachsenen oder zu groß (>0,5 mm) sind, was

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

schlechte Datensätze bedingen würde. Für die Justage auf dem Goniometerkopf des Einkristalldiffraktometers ist eine Fixierung des selektierten Kristalls notwendig, weshalb dieser mit Inertöl (Firma *abcr*, Perfluoropolyalkylether) benetzt in ein dünnwandiges (0,2 bis 0,5 mm) Markröhrchen (Firma *Hilgenberg*, Malsfeld, Deutschland) gesogen wurde (Kapillareffekt). Daraufhin wurde dieses Markröhrchen in ein am Boden geschlossenes gesteckt und beide Öffnungen durch Abschmelzen verschlossen. So konnten die Kristalle unter Inertöl und Argon-Schutzgasatmosphäre für die Messung aufbewahrt werden. Das Inertöl hat einen Schmelzpunkt von -20 °C, weshalb der Einkristall durch einem gekühlten Stickstoffstrom (200 K) während der Messung eingefroren ist. Die Kühlung hat auch den Vorteil, dass weniger starke Gitterschwingungen auftreten als bei Raumtemperatur, was vorteilhaft ist um gute Datensätze zu erhalten.

Die Röntgenbeugung der Probe fand an einem Einkristalldiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE* (Darmstadt) statt. Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm X-Red.[40] Das Programm XPREP wurde verwendet um durch systematische Auslöschungen die entsprechende Raumgruppe zu bestimmen.[41] Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit Softwarepaket SHELXTL durchgeführt.[42] Dabei wurden anisotrope Temperaturkoeffizienten verwendet, während die Lagen der Wasserstoffatome durch Annahme idealisierter C-H Bindungen berechnet wurden. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit X-SHAPE vorgenommen.[43] Die grafische Auswertung und Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit DIAMOND.[44] Die erhaltenen Kristallstrukturen der Verbindungen wurden bei der Recherche mit den kristallografischen Datenbanken ICSD und CSD, sowie der CAS-Datenbank abgeglichen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.1.3 Röntgenbeugung an Pulverproben

Der grundlegende Unterschied zur Einkristallstrukturanalyse liegt in dem Messprinzip begründet. Bei der Pulverdiffraktometrie liegen die sehr kleinen Kristallite in allen möglichen Stellungen zum Röntgenstrahl vor, weshalb bei gleichbleibender Stellung des Röntgenstrahls an allen Netzebenen gleichzeitig gebeugt wird. Deshalb werden Ringe als Beugungsbild und keine scharf definierten Reflexe erhalten. Bei einem Pulverdiffraktogramm wird die gemessen Intensität gegen den Öffnungswinkel 2θ aufgetragen.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin begründet, dass das Ergebnis repräsentativ für die ganze Probe ist, da nicht nur ein selektierter Kristall, sondern ein ganzes Ensemble gemessen wird. Daher können auch Aussagen über die Phasenreinheit einer Probe mittels Pulverdiffraktometrie erhalten werden. Die vor genau 100 Jahren von *Debye* und *Scherrer* entwickelte Methode, ist immer noch von großer Bedeutung für die Analytik, da pulverdiffraktometrischen Messungen häufig zur Phasenidentifizierung herangezogen werden, indem die Pulverdiffraktogramme mit anderen in hinterlegten Datenbanken verglichen werden.[45] Eine Strukturbestimmung aus Pulverdaten kann durch die Rietveld-Methode erfolgen. Diese hat jedoch nur dann Aussicht auf Erfolg, falls die Raumgruppe bekannt und/oder das Kristallsystem möglichst hochsymmetrisch ist.[9]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die luftempfindlichen kristallinen Proben in der Glovebox gründlich gemörsert und durch Abschmelzen in dünnen (0,2 bis 0,5 mm) Markröhrchen (Firma *Hilgenberg*, Malsfeld) vor Zersetzung geschützt. Diese Kapillaren wurden an einem Pulverdiffraktometer vom Typ *STADI-P* der Firma *STOE* (Darmstadt) im Transmissionsmodus bei Raumtemperatur gemessen. Es wurde unter Debye-Scherrer Geometrie mit Cu-K_α-Strahlung (Germanium-Monochromator) gemessen. Die erhaltenen Intensitäten wurden mit dem Softwarepaket Win-XPOW[46] und die erhaltenen Pulverdiffraktogramme mit Referenzdaten möglicher Edukte oder Produkte aus der ICDD abgeglichen. Weiterhin wurden berechnete Pulverdiffraktogramme aus den Einkristalldaten mittels dem Softwareprogramm MERCURY[47] erstellt, sodass diese mit gemessenen verglichen werden konnten. Kleinere Verschiebungen der Reflexlagen sind auf die unterschiedlichen Messtemperaturen zurückzuführen. Die Verhältnisse der Reflexintensitäten können sich aufgrund des sogenannten "Textureffekts" von den berechneten unterscheiden. Dieser kommt durch bevorzugte Orientierung der Kristalle

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

in der Pulverprobe aufgrund nadelförmiger oder plättchenförmiger Morphologie zustande, wodurch die Röntgenstrahlung an manchen Netzebenen stärker und an anderen schwächer gebeugt wird.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.2 Spektroskopische Methoden

2.2.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Eine sehr effektive und einfache Methode zur qualitativen und teilweise quantitativen Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. **E**nergy **D**ispersive **X**-ray Spectroscopy **EDX**). Dabei wird diese in einem Rasterelektronenmikroskop mit einem fokussiertem Elektronenstrahl beschossen, wodurch es zu elastischer und inelastischer Streuung der Primärelektronen kommt. Im Fall der elastischen Streuung wird ein kontinuierliches Spektrum, die Bremsstrahlung, von der Probe emittiert. Deren Entstehung wurde bereits in Kapitel 2.1.1 über Röntgenstrahlung beschrieben. Wird ein kernnahes Elektron, beispielsweise aus der *K*-Schale durch die energiereichen Primärelektronen aus dem Atom herausgeschlagen liegt kurzzeitig ein angeregter Zustand des ionisierten Atoms vor. Dieser relaxiert umgehend indem kernfernere Elektronen aus gefüllten Schalen die energetisch tieferliegende *K*-Schalen wieder auffüllen, wobei Energie in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung frei wird. Die Strahlung, welche durch Übergänge von der *L*- beziehungsweise *M*- in die *K*-Schale frei wird, bezeichnet man laut der Siegbahn-Notation mit K_a und K_β.[48]

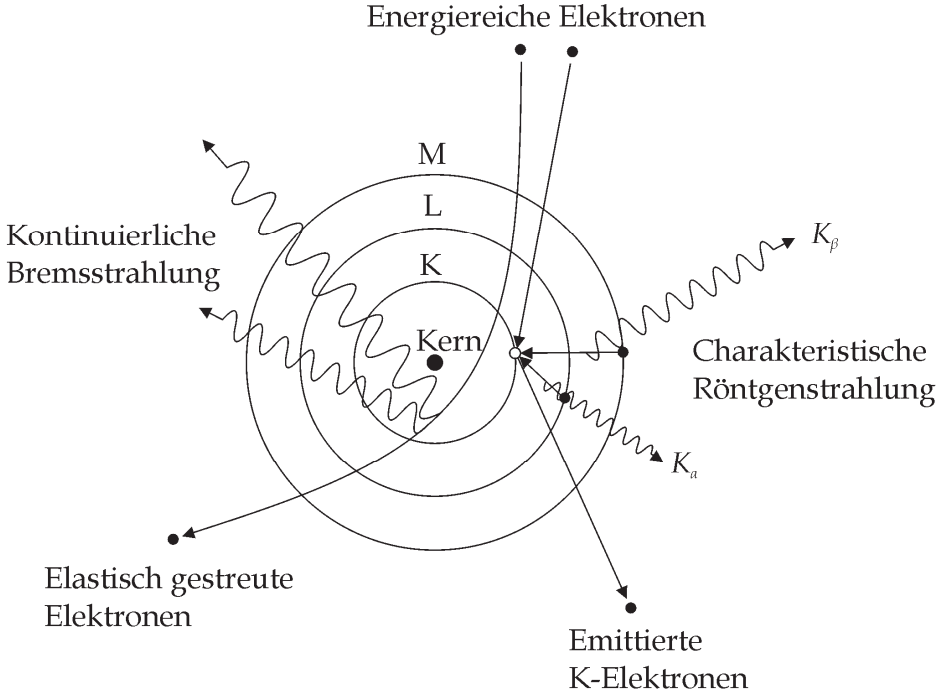


Abbildung 4: Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung bei einer EDX-Messung.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Quantitativ können nur Elemente mit *2p* Elektronen bestimmt werden, wobei der Messfehler auch bei schwereren Elementen noch hoch ist, weshalb Referenzsubstanzen mitgemessen werden sollten.[49,50]

Die EDX-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Regel von *Jens Treptow* (*AK Feldmann*, *KIT*) an einem *Supra 40VP* Rasterelektronenmikroskop der Firma *Zeiss* (Oberkochen, Deutschland) durchgeführt, welches mit einem energiesensitiven Si(Li) Halbleiterdetektor vom Typ *Sapphire* der Firma *EDAX* (Mahwah, New Jersey, USA) ausgestattet ist. Typischerweise betrug die Beschleunigungsspannung 30 kV und der Arbeitsabstand 9 mm. Die Quantifizierung der Peaks und Auswertung der Spektren erfolgte mit der Genesis-EDX-Software.

Zur Probenpräparation wurden mehrere Einkristalle durch Abtupfen mit trockenen Papiertüchern vom Reaktionsgemisch unter Schutzgas befreit und auf mit selbstklebenden Kohlenstoffpads präparierte Aluminiumträger fixiert.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.2.2 Fluoreszenz-Spektroskopie

Im Gegensatz zur Schwarzkörperstrahlung bei der durch Erhitzen kontinuierlich immer mehr Photonen in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert werden (Sonne, Glühbirne) tritt Lumineszenz auf, wenn Energie in Form von Licht durch Relaxation eines angeregten elektronischen Zustands in den Grundzustand frei wird. Dabei ist entscheidend, dass der angeregte Zustand nicht vollständig durch strahlungslose Übergänge relaxiert. Man unterscheidet je nach Art der Anregungsenergie zwischen Photolumineszenz (durch (UV)-Licht), Kathodolumineszenz (Anregung durch einen Elektronenstrahl), Elektrolumineszenz (elektrische Spannung), Tribolumineszenz (Reibung) und andere Lumineszenzarten.[51] Wird ein lumineszierendes Ion (A) angeregt, wird Energie in Form von Strahlung (Emission) oder durch strahlungslose Übergänge (Wärme) frei.

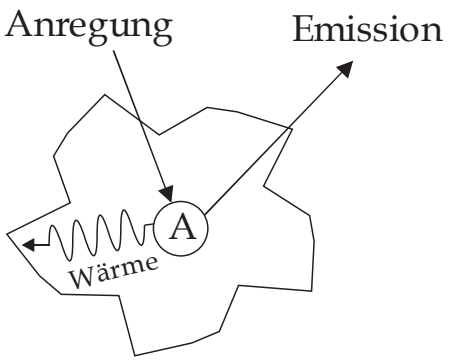


Abbildung 5: Schema der Anregung und Emission eines lumineszierenden Ions, Wärme bedeuten hier alle strahlungslosen Übergänge (modifizierte Abbildung nach [51]).

Bei Einphotonen-Prozessen kann die Energie der emittierten Photonen nicht größer sein, als die der eingestrahlten. Die Differenz der Wellenlängen von absorbierten und emittierten Strahlung wird Stokes-Verschiebung (engl. Stokes-Shift) genannt.

Die Photolumineszenz-Eigenschaften einer Verbindung werden am besten durch die Messung ihrer Anregungs- und Emissionsspektren charakterisiert, was durch ein Fluoreszenzspektrometer möglich ist. Dem Strahlengang folgend ist dieser prinzipiell aus einer Lichtquelle, einem Anregungsmonochromator, dem Probenraum mit Ulbricht-Kugel, einem Emissionsmonochromator und einem Detektor aufgebaut. Zunächst wird ein Anregungsspektrum aufgenommen, wobei der Emissionsmonochromator feststeht und die Intensität, in Abhängigkeit unterschiedlicher Anregungswellenlängen des eingestrahlten Lichts (Anregungsmonochromator fährt Wellenlängenbereich durch), des emittierten Photonenstroms auf-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

zeichnet. Dadurch kann die maximale Anregungsbande ermittelt werden. Bei diese Wellenlänge wird nun ein Emissionsspektrum aufgenommen. Bei konstanter Anregungswellenlänge wird die Intensität der Emission aufgezeichnet, indem der Emissionsmonochromator diesen Wellenlängenbereich abfährt.

Im Anregungsmaximum wird die Quantenausbeute einer Probe bestimmt, welche über eine Relativmethode mit einer Referenz, die im gleichen Wellenlängenbereich absorbiert oder mit der Absolutmethode gemessen werden kann. Die absolute Quantenausbeute-Bestimmung (engl. **QY** = **Q**uantum **Y**ield) ist eine sehr genaue und zuverlässige Methode um das Verhältnis von emittierten und absorbierten Photonen einer Probe zu bestimmen.[52] Dazu wurde nach der Methode von *Friend* vorgegangen, bei derer die Verwendung einer integrierten Sphäre (auch Ulbricht-Kugel) von Bedeutung ist.[53] Die integrierte Sphäre aus Spectralon (PTFE mit hohem Reflexionsvermögen) reflektiert das einfallende, gestreute oder emittierte Licht solange, bis dieses die Kugel an der Stelle des Emissionsmonochromators wieder verlässt und vom Detektor erfasst werden kann. Im Prinzip wird hier die Anzahl an Photonen ermittelt, die von der Probe absorbiert und emittiert wird.

Die absoluten Quantenausbeuten, Anregungs- und Emissionsspektren wurden im Rahmen dieser Arbeit von *Ana Jung* (*AK Feldmann, KIT*) durchgeführt. Dabei wurde ein Fluoreszenzspektrometer vom Typ *SpexFluorolog 3* der Firma *Horiba Jobin Yvon* (Paris, Frankreich) verwendet. Als Lichtquelle wurde eine 450 W Lichtbogen-Xenonlampe verwendet und die Nichtlinearitäten der Monochromatoren, der Intensität des eingestrahlten Lichts sowie des Detektors korrigiert.

Die Probenpräparation im Rahmen dieser Arbeit erfolgte, indem die gereinigten, luftempfindlichen Pulverproben in Quarzglasküvetten der Qualität 6Q der Firma *Sterna* (Pfungstadt) unter Argon abgefüllt wurden und mit einem Deckel und Parafilm verschlossen wurden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.2.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie liegt das Prinzip der elastischen und inelastischen Streuung von Licht zu Grunde. Wird Licht von einem Molekül absorbiert, indem es in ein virtuelles Energieniveau angeregt wird, können drei unterschiedliche Prozesse auftreten. Hat das gestreute Licht eine gleichbleibende Wellenlänge v_0 nach der Streuung, wird diese als Rayleigh-Streuung bezeichnet (Abbildung 6). Findet bei dem Streuvorgang hingegen ein Energieübertrag auf das Molekül statt, indem dieses in höhere Energiezustände angeregt wird, spricht man von diesem Licht im Spektrum mit kleineren Wellenzahlen v_0-v von Stokes-Linien. Anti-Stokes-Linien treten hingegen im umgekehrten Fall auf. Da hier jedoch die Populationsdichte der angeregten Zustände (v = 1, 2, ...), aus denen die Energieaufnahme erfolgt, weniger hoch ist als jene des Grundzustands (v = 0), sind diese weniger intensiv als die Stokes-Linien. Deshalb werden bevorzugt die Stokes-Linien bei einer Raman-spektroskopischen Analyse untersucht.[54]

Aus der Quantenmechanik folgt, dass sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während einer "Raman-aktiven" Schwingung ändern muss. Im Gegensatz dazu muss bei der Absorption von Infrarotstrahlung eine Änderung des Übergangdipolmoments mit der Schwingungsanregung einhergehen. Aus diesem Grund ist die Raman-Spektroskopie ein wertvolles Instrument um Moleküle zu untersuchen, die kein Dipolmoment aufweisen, wie beispielsweise die zentrosymmetrischen Moleküle O_2 oder XeF_4. IR- und Raman-Spektroskopie ergänzen sich daher wechselseitig.[11]

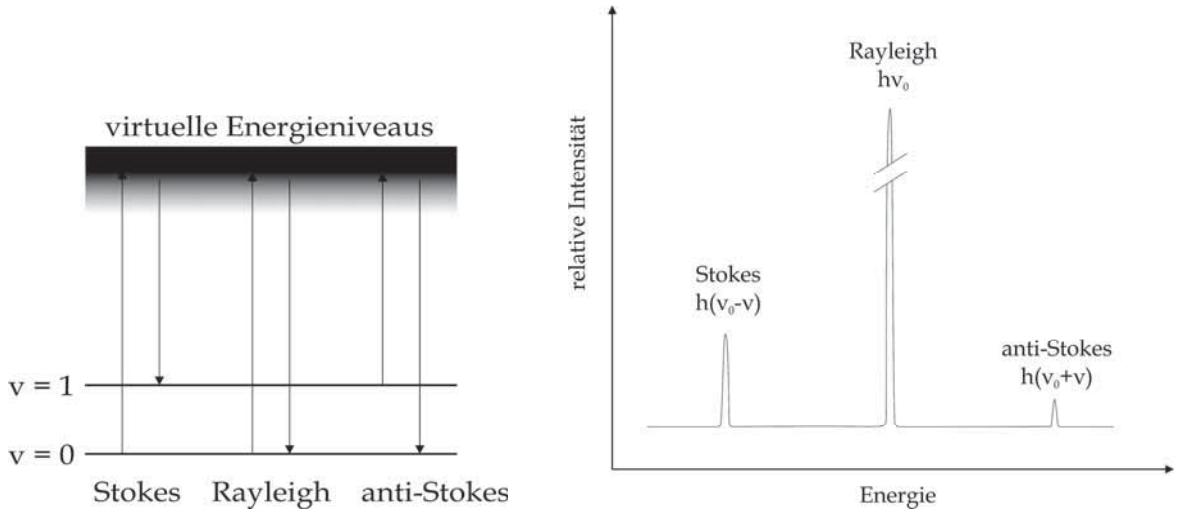


Abbildung 6: Prinzip der Raman-Streuung (modifizierte Abbildung nach [54]).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die Probenpräparation erfolgte im Rahmen dieser Arbeit, indem ein Einkristall mit Inertöl benetzt und in ein dünnwandiges Markröhrchen (Firma *Hilgenberg*, Malsfeld, Deutschland) überführt wurde (Kapillareffekt). Daraufhin wurde dieses in ein anderes, am Boden geschlossenes Markröhrchen gesteckt und beide durch Abschmelzen verschlossen. So konnten die Kristalle unter Inertöl und Argon-Schutzgasatmosphäre für die Messung aufbewahrt werden. Vor der Raman-spektroskopischen Messung wurden die Gitterparameter durch Röntgenbeugung am Einkristalldiffraktometer bestimmt, wodurch die Probe eindeutig identifiziert werden konnte.

Die Raman-spektroskopischen Messungen wurden von *Dr. Ralf Köppe* (*AK Roesky, KIT*) durchgeführt. Das verwendete Gerät ist ein FT-Raman-Spektrometer vom Typ *MultiRam* (Firma *Bruker*, Ettlingen, Deutschland). Die Probe wurde mit monochromatischem Licht eines Nd:YAG Laser bestrahlt, welches eine Anregungswellenlänge von 1064 nm aufweist. Für die Messung der Probe wurde eine Leistung von 200 mW bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} gewählt. Um die Stokes-Linien durch Anregung des Inertöls von der Anregung der Probe zu unterscheiden wurde dieses ebenfalls gemessen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.3 Sonstige Methoden

2.3.1 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ermöglicht die Identifizierung einer Probe indem ihre Fragmente als (m/z)-Verhältnis ihrer relativen Massen bestimmt werden.[55] Üblicherweise ist diese Methode in der organischen Chemie weit verbreitet, da organische Moleküle nach bestimmten Fragmentierungsmustern zerfallen und so auf das ursprüngliche Molekül geschlossen werden kann.

Das Messprinzip lässt sich anhand Abbildung 7 erklären.[54] Die Probe muss anfangs in die Gasphase gebracht und ionisiert werden. Hierbei kommen, abhängig von den Eigenschaften der Probe, verschiedene Methoden zum Einsatz, wie die EI (Elektronenstoßionisation), ESI (Elektrospray-Ionisation), MALDI (Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation) oder FAB (Fast Atom Bombardement). Daraufhin findet die Trennung und Analyse der unterschiedlich schweren und geladenen Fragmente statt. Dies kann wiederum über verschiedene Techniken geschehen, wie (doppelfokussierende) Magnetsektor-Massenspektro-meter, Quadrupol-Ionenfalle oder über ein Flugzeitmassenspektrometer. Im Falle des verwendeten doppelfokussierender Magnetsektor-Massenspektrometers detektiert dieses den Impuls der ionisierten Fragmente.

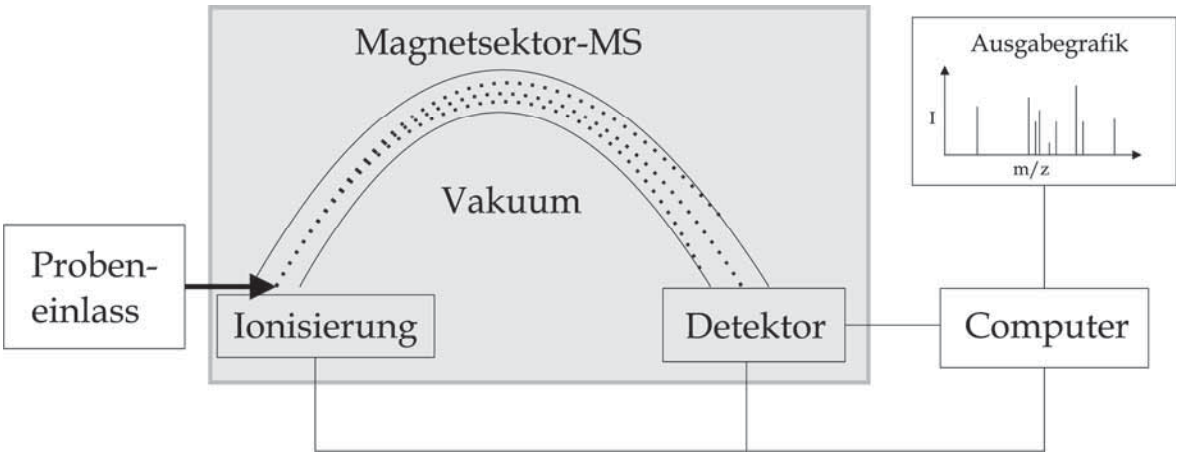


Abbildung 7: Schematische Zeichnung eines Magnetsektor-Massenspektrometers (modifizierte Abbildung nach [54]).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Es werden genau die Fragmente detektiert, deren (m/z)-Verhältnis die massenspektrometrische Grundgleichung unter den eingestellten Parametern erfüllen. Diese Gleichung gilt für Teilchen, die sich auf einer stabilen Flugbahn befinden, da hier die Zentripetalkraft F_C genau der Lorenzkraft F_L entspricht, die über das Magnetfeld induziert wird und dieser entgegensetzt ist (q = Ladung, v = Geschwindigkeit, B = Magnetfeldstärke, m = Masse, r = Ablenkradius).[55]

$$F_L = q\,v\,B = \frac{m\,v^2}{r} = F_C$$

Durch Gleichsetzen der kinetischen mit der elektrischen Energie, mit welcher die ionisierten Fragmente beschleunigt werden, erhält man mit $E_{kin.} = E_{elk.} = q \cdot U = e \cdot z \cdot U = 1/2\ m \cdot v^2$ schließlich die Formel:

$$\frac{m}{q} = \frac{m}{ze} = \frac{r^2 B^2}{2U}$$

Diese setzt das (m/z)-Verhältnis mit dem Magnetfeld B und der Beschleunigungsspannung U ins Verhältnis (e = Elementarladung).

Die Probenpräparation im Rahmen dieser Arbeit erfolgte durch Abtupfen der Kristalle mit trockenen Papiertüchern unter Argon. Die vom Reaktionsgemisch befreiten Kristalle wurden daraufhin zügig in den Probeneinlass des Massenspektrometers überführt. Die massenspektrometrische Messung wurde von *Petra Smie* (*AK Roesky, KIT*) durchgeführt. Diese erfolgte im Positivmodus an einem doppelfokussierenden Magnetsektor-Massenspektrometer der Firma *Thermo Fischer Scientific*. Die Beschleunigungsspannung betrug 70 V, wobei die feste Probe eine Temperatur von 50 °C und die Quelltemperatur 130 °C betrug. Die Datenauswertung wurde mit der Software XCALIBUR[56] und WSEARCH32[57] durchgeführt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.3.2 Thermogravimetrische Analyse

Durch die **T**hermo**g**ravimetrische **A**nalyse (**TGA**) wird temperaturabhängig die Gewichtsänderungen einer Probe bestimmt. Dadurch können chemische Reaktionen, Zersetzungen oder physikalische Prozessen, wie Verdampfen oder Sublimation, beobachtet werden. Bei der Messung wird ständig das Gewicht des Probentiegels in Abhängigkeit der Temperatur gemessen (Abbildung 8). Eine weitere Möglichkeit besteht während des Heizens der Probe kalorische Effekte zu messen, wobei zwei Methoden unterschieden werden. Bei der **D**ifferential-**T**hermo**a**nalyse (**DTA**) misst ein Thermoelement die Differenz der Temperatur von Referenz und Probetiegel, während die Differential-Raster-Kalorimetrie (**DSC**) (**d**ifferentiell **s**cannig **c**alorimetry) den Wärmestrom (dQ/dt) zum Temperaturausgleich zwischen den beiden Tiegeln aufzeichnet.

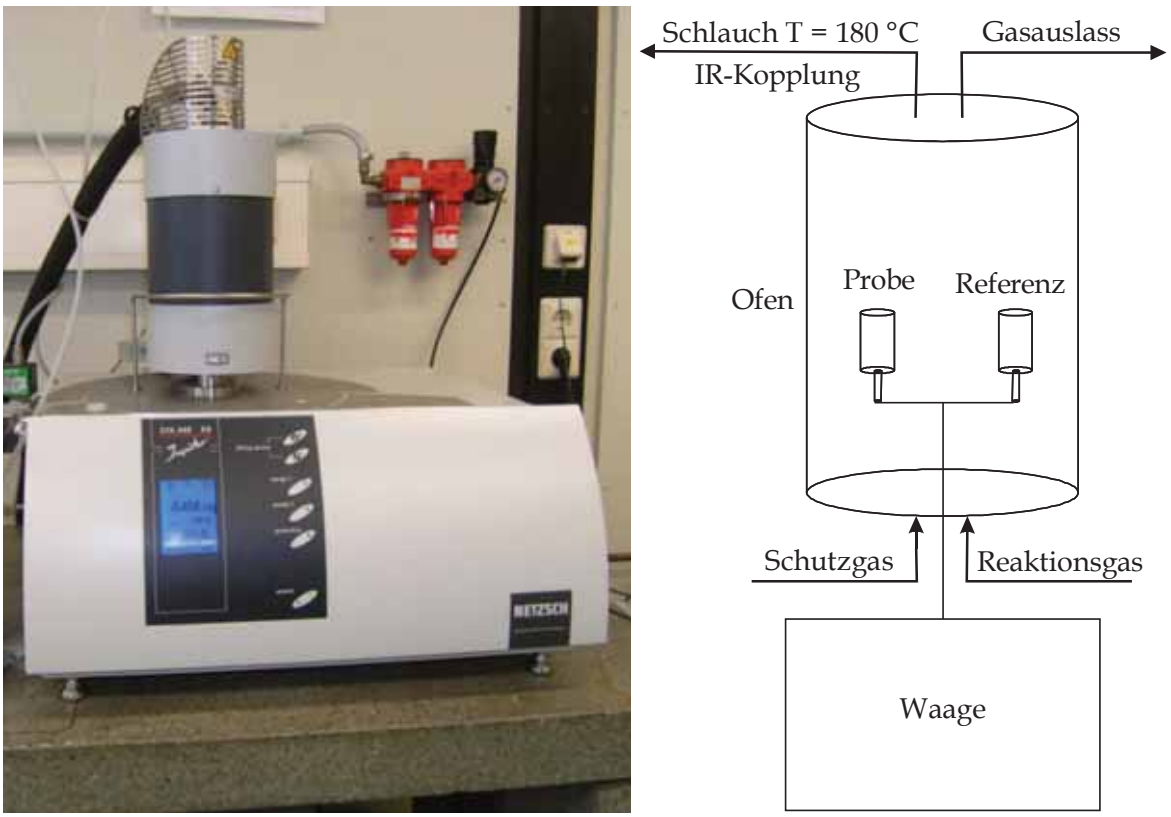


Abbildung 8: Bild und Schema der Thermowaage STA 449 F3 Jupiter von Netzsch.

Prinzipiell ist eine Kopplung der Thermowaage mit weiteren analytischen Geräten (IR-Spektroskop oder Massenspektrometer) möglich, um die Zersetzungsgase genauer untersuchen zu können.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die Probenpräparation im Rahmen dieser Arbeit erfolgte indem die luftempfindliche Probesubstanz durch Abtupfen mit Papiertüchern in der Glovebox von anhaftendem Reaktionsgemisch befreit wurde. Anschließend wurde die kristalline Probe in einen Korundtiegel (Al_2O_3) abgefüllt und mit einem Korunddeckel bedeckt, sodass das Überführen der Probe auf den Probenträger der Thermowaage ohne Zersetzung möglich war.

Die TGA wurde mit einer Thermowaage vom Typ *STA 449 F3 Jupiter* der Firma *Netzsch* (Selb, Deutschland) durchgeführt. Meist wurden die Proben mit einer Heizrate von 2 bis 10 K/min in einem Bereich von 30 bis 1000 °C unter einem konstanten Stickstoffstrom (20 ml/min) erwärmt. Aufgrund unterschiedlicher physikalischer Effekte werden geringe Gewichtsänderungen auch ohne Veränderung einer Probe gemessen. Deshalb wurde eine Auftriebskorrektur des TG-Kurve der gemessenen Probe, durch Subtraktion einer TG-Kurve einer Referenzmessung (leerer Korundtiegel) durchgeführt, was auch in der Literatur beschrieben ist.[58] Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Softwarepaket Proteus Analysis.[59]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

3.1.1 Ampullen-Ansätze

Alle Reaktionsgemische wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre angesetzt. Die Glasampullen oder Schlenk-Kolben wurden vor der Verwendung von anhaftenden Wasser durch Erhitzen und dreimaliges Sekurieren befreit. Das Argon der Schutzgasanlage wurde durch Überleiten über Blaugel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb, Phosphor(V)oxid und einem 650 °C heißem Titanschwamm von Verunreinigungen, wie Wasser, Sauerstoff, Stickstoff oder Alkanen, befreit. Die Einwaage und das Befüllen der Edukte erfolgte unter Argon-Schutzgas in der Glovebox vom Typ *UNILab* der Firma *MBraun*. Hierbei lag eine maximale Konzentration von 1 ppm Sauerstoff und Wasser vor. Die Ionische Flüssigkeit wurde durch lange Kanülen, welche zuvor dreimal mit Argon gespült wurden, mit Hilfe langer Trichter zugegeben. Dadurch wurde die Kanüle beim Zugeben stabilisiert, sodass Anhaftungen von Ionischer Flüssigkeit an der Ampullen-Innenseite vermieden wurden. Falls Spuren an IF an der Glaswand vorhanden sind, äußerte sich dies an schwarzen Abschmelzstellen. Der schwarze Niederschlag stammt aus zersetzter IF, wodurch das Reaktionsgemisch mit Zersetzungsprodukten verunreinigt wurde. Erfahrungsgemäß sind diese Verunreinigungen unbedingt zu vermeiden, damit Einkristalle ausreichender Güte und reproduzierbare Reaktionsansätze erhalten werden.

Mit Ausnahme der bromhaltigen Reaktionsgemische wurden die Glasampullen unter Argon-Gegenstrom abgeschmolzen. Die exakte Kontrolle der zugegebenen Menge an Brom stellte sich als Herausforderung dar. Prinzipiell sind drei Arbeitstechniken um Brom zuzugeben möglich: Pipettieren, Einkondensieren und Zutropfen. Weiterhin stellt der hohe Dampfdruck des Broms eine Unsicherheit bezüglich der Einwaage dar. Am genauesten kann Brom durch Pipettieren zugegeben werden, jedoch ist diese Arbeitstechnik aufgrund der langen Ampullen-Ansätze präparativ anspruchsvoll. Weiterhin ist hier eine vollständige Wasser- und Sauerstofffreiheit beim Überführen des Broms schwierig umzusetzen. Werden kleinere Mengen an Brom benötigt, welches komplett wasserfrei und sauerstofffrei sein soll, hat sich das Kondensieren aus einem Schlenk-Kolben mit Volu-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

menanzeige bewährt. Zuvor wurde in diesen Schlenk-Kolben Brom einkondensiert, welches über P_2O_5 getrocknet wurde. Der Nachteil dieser Methode ist der verhältnismäßig hohe Zeitaufwand. Das Zutropfen mittels eines Trichters ist eine schnelle Methode und vor allem dann von Vorteil wenn große Mengen an Brom zugegeben werden sollen. Nach der Zugabe von Brom werden die Ampullen mit flüssigem Stickstoff gekühlt und unter Vakuum abgeschmolzen (Abbildung 9). Hierbei ist unbedingt darauf zu achten, dass alle gasförmigen Produkte, auch potentiell einkondensiertes Argon, vor dem Abschmelzen entfernt wurden.

Das Arbeiten mit Brom macht die Verwendung von Viton®-Handschuhen notwendig ("Brom-Handschuhe" aus 100 %Fluorkautschuk), da alle anderen Materialen durchlässig für Brom sind. Weiterhin ist sicherzustellen, dass wässrige Natriumthiosulfat-Lösung bereit steht, um eventuell verschüttetes Brom neutralisieren zu können, indem es zu Bromid reduziert wird.

Abbildung 9: Ampullen-Ansätze mit Bromdampfphase (links) und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff vor dem Abschmelzvorgang (rechts).

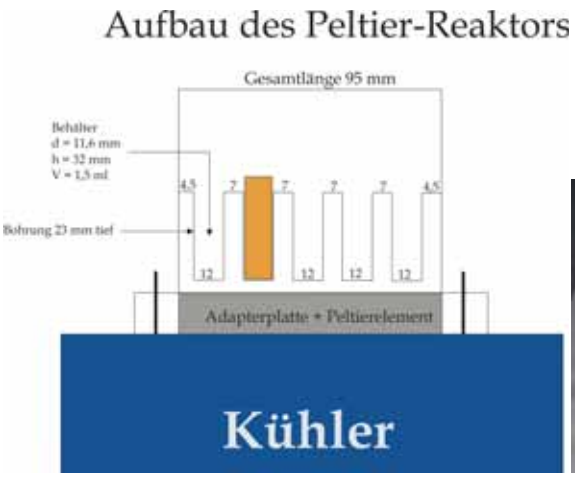
Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.1.2 Ansätze im Peltier-Reaktor

Sollen kleine Ansätze mit einem Volumengemisch des Reaktionsgemischs unter 1,5 ml umgesetzt werden, bietet sich das Arbeiten in einem Peltier-Reaktor an, welcher durch ein Peltier-Element temperiert werden kann (Abbildung 10). Das Peltier-Element wurde in Zusammenarbeit mit der Firma *Peltron* (Fürth, Deutschland) eigens konzipiert und macht das Temperieren von Ansätzen im Bereich von +80 bis -14 °C möglich. Die Kühl- beziehungsweise Heizraten und die Reaktionstemperaturen, können hier über ein Softwareprogramm exakt eingestellt werden. Durch eine Plexiglas-Abdeckung und Anlegen eines Stickstoffüberdruck wird einerseits die Bildung von Kondenswasser auf der kalten Seite des Peltier-Elements verhindert und anderseits eine nahezu wasser- und sauerstofffreie Reaktionsatmosphäre gewährleistet, selbst wenn der Reaktor oder die Probengläschen nicht vollständig dicht sein sollten. Der Peltier-Reaktor wurde in Zusammenarbeit mit *Jan Jung-König* (*AK Feldmann, KIT*) entworfen und von Mitarbeitern der betriebseigenen Werkstatt aus einem Aluminiumblock gefräst. Dieser beinhaltet 18 Bohrungen, welche einen Durchmesser von 12 mm und eine Höhe von 23 mm aufweisen. So ist es möglich 18 verschiedene Reaktionsgefäße gleichzeitig einem definierten Temperaturprogramm zu unterwerfen und durch sehr langsames Kühlen optimale Bedingungen für das Wachsen einkristalliner Phasen zu gewährleisten. Die Adapterplatte ist so konzipiert, dass auch andere Reaktorbehälter, welche die gleiche Bohrung zum Befestigen aufweisen, verwendet werden können.

Der kalte Peltier-Reaktor kann nach der Reaktion komplett in die Glovebox eingeschleust werden. Durch zügiges Arbeiten können auf diese Weise potentiell Verbindungen mit niedrigen Schmelzpunkten untersucht werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit in der Glovebox durch Kühlen mit einem anderen Peltier-Element gegebenenfalls Reaktionslösungen zu rekristallisieren. Die erfolgreiche Synthese des extrem hydrolyseempfindlichen PBr_6I (Kapitel 4.6.2) kann als "Proof of Concept" für das erfolgreiche Arbeiten mit diesem Peltier-Reaktor angesehen werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.



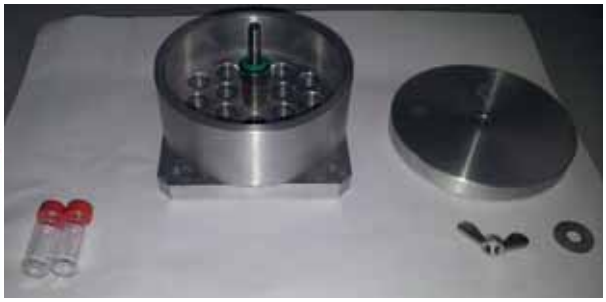


Abbildung 10: Aufbau und Bild (oben) des Peltier-Reaktors und Steuereinheiten des Peltier-Elements (unten).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.2 Verwendete Chemikalien

3.2.1 Synthese von [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$]

Es wird eine aus der Literatur adaptierte Synthesevorschrift verwendet, welche auf einer einfachen Salzmetathese beruht.[60,61] 100,5 g Li[N(Tf)$_2$] werden in einem 1000 ml Erlenmeyer-Kolben in 300 ml demineralisiertem Wasser gelöst und unter Rühren 115,4 g [(*n*-Bu)$_3$MeN]Cl (75 Gew.-% wässrige Lösung) zugegeben. Zunächst fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich nach etwa zehn Minuten wieder vollständig in Lösung geht. Es werden 400 ml demineralisiertes Wasser und 200 ml frisch destilliertes CH_2Cl_2 zugegeben und das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen werden nach Schütteln getrennt, wobei die untere die, in CH_2Cl_2 gelöste, ionische Flüssigkeit enthält. Diese wird mehrmals mit je 300 ml demineralisiertem Wasser gewaschen, bis sich in der Waschflüssigkeit kein Chlorid mehr durch Silbernitrat-Lösung als AgCl nachweisen lässt. Die Ionische Flüssigkeit [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] wird durch eine Fritte filtriert, Dichlormethan abgezogen und unter vermindertem Druck mehrere Tage bei 100 °C getrocknet, sodass sich ein Druck von p = 10^{-3} mbar einstellt. Die Ausbeute beträgt 93 %. Die TGA unter Strickstoffatmosphäre zeigt eine hohe thermische Stabilität bis ungefähr 350 °C (Abbildung 11).

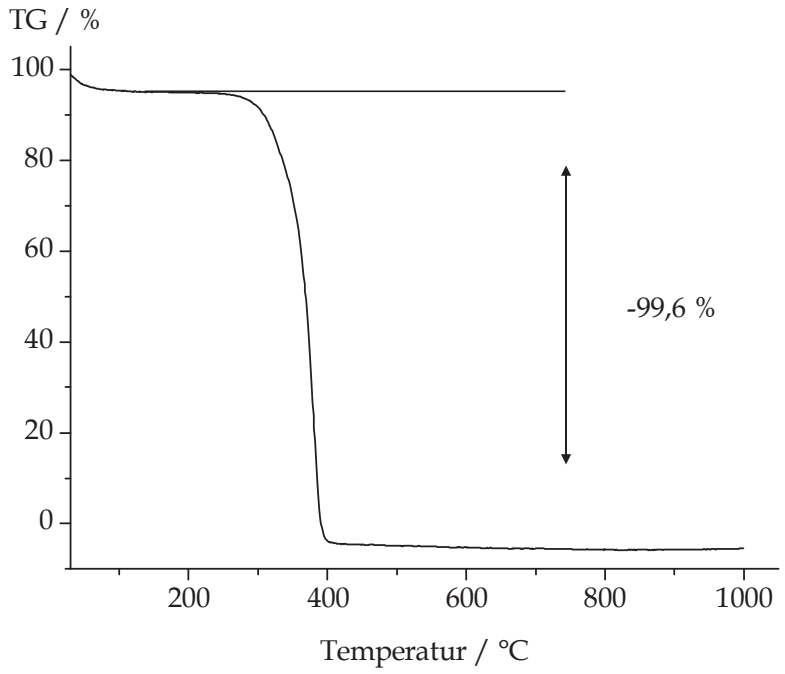


Abbildung 11: TGA von 5,3 mg [(n-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Verunreinigungen der IF müssen strikt vermieden werden, da ansonsten deren positiven Eigenschaften nicht mehr gewährleistet sind, was sich potentiell in einer Zersetzung des Reaktionsgemischs bemerkbar macht.[22] Aufgrund der Eigenschaft des niedrigen Dampfdrucks wäre ein Destillieren dieser Ionischen Flüssigkeit äußerst aufwendig. Die Ionische Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3\text{MeN}][\text{N(Tf)}_2]$ wurde aufgrund ihrer hohe Temperatur- und Redoxbeständigkeit und der meist guten Löslichkeit von Metallbromiden ausgewählt.[62,63] Das bedingt gute Diffusionsraten bei milden Reaktionsbedingungen (in diesen Arbeiten $T < 130\,°C$), was die Bildung und Kristallisation metastabiler Phasen begünstigt, welche durch konventionelle Methoden nur schwer oder nicht zugänglich sind. Durch die Abwesenheit von koordinierenden Lösungsmittel-Molekülen sollte die Darstellung neuartiger Poly(inter)halogenide und polynuklearer Verbindungen möglich sein.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.2.2 Kommerziell erhältliche Chemikalien

Alle Chemikalien wurden von kommerziellen Quellen bezogen und sind im Handel in hoher Reinheit erhältlich (Tabelle 1).

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien.

Substanzname	Summenformel	Reinheit	Lieferant
18-Krone-6	$C_6H_{12}O_6$	99 %	Sigma-Aldrich
Acetonitril	C_2H_3N	99,8 %	VWR
N-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumtriflat	$C_{11}H_{20}F_6N_2O_4S_2$	99,3 %	Iolitec
Benzyltrimethylammoniumtetrachloroiodat	$C_{10}H_{16}N_1Cl_4I$	98 %	Sigma-Aldrich
Bismut(III)bromid	$BiBr_3$	>98 %	Sigma-Aldrich
Brom	Br_2	99,99 %	Sigma-Aldrich
Ethanol	C_2H_6O	99 %	Seulberger
Inertöl	Perfluorierter Ether	k. A.	abcr
Iodbromid	IBr	98 %	Sigma-Aldrich
Iod(I)chlorid	ICl	>95 %	Sigma-Aldrich
Iod(III)chlorid	ICl_3	97 %	Sigma-Aldrich
Lithium(bistrifylimid)	$LiNS_2O_4C_2F_6$	98 %	3M
Mangan(II)bromid	$MnBr_2$	99 %	abcr
Mangan(II)triflat	$MnS_2O_6C_2F_6$	95 %	Sigma-Aldrich
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	z. S.	Fisher-Scientific
Phosphor(V)bromid	PBr_5	95 %	abcr
Silbernitrat(I)nitrat	$AgNO_3$	99%	Sigma-Adrich
Tributylmethylammoniumbromid	$C_{13}H_{30}NBr$	98 %	Sigma-Aldrich
Tributylmethylammoniumchlorid	$C_{13}H_{30}NCl$	k. A.*	Sigma-Adrich
Zink(II)bromid	$ZnBr_2$	99,999%#	Sigma-Adrich
Zinn(IV)bromid	$SnBr_4$	99%	abcr

*75 Gew.-% wässrige Lösung; # auf den Metallgehalt bezogen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.2.3 Aufreinigung von Mangan(II)triflat

Das kommerziell erhältliche $Mn(OTf)_2$ enthält 5 Gew.-% elementares Mangan. Deshalb wird Mangantriflat aus Acetonitril, welches zuvor über Molekularsieb getrocknet wurde, umkristallisiert. Hierzu werden 1 g $Mn(OTf)_2$ in 5 ml CH_3CN in der Siedehitze gelöst und über eine Fritte unter Schutzgas filtriert. Nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur fallen nadelförmige, feine Kristalle aus der Lösung an. Diese sind jedoch aus dem Molekülkomplex $Mn(OTf)_2(CH_3CN)$ zusammen gesetzt, was bereits an anderer Stelle beobachtet werden.[64] Um das eingebaute Acetonitril zu entfernen, genügt es mehrere Tage im Hochvakuum auf 100 °C zu erhitzen. Danach wird Mangan(II)triflat als weiße, nadelförmige Substanz erhalten. Die Ausbeute beträgt ungefähr 29 %.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.3 Synthesen in Ionischen Flüssigkeiten

3.3.1 Mn_3Br_6(18-Krone-6)

300,0 mg (1,40 mmol) wasserfreies $MnBr_2$, 22,0 mg (62,3 µmol) $Mn(OTf)_2$, 92,0 mg (0,35 mol) 18-Krone-6 und 1,4 ml [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] wurden bei 80 °C drei Wochen lang in einer Glasampulle erhitzt. Verwachsene, pinkfarbene Kristalle wurden nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Rate von 2 K/h in einer Ausbeute von ungefähr 20 % erhalten.

3.3.2 [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)]

200 mg (0,93 mmol) wasserfreies $MnBr_2$, 264,2 mg (1,00 mmol) 18-Krone-6, 261,0 mg (1,08 mmol) [(*n*-Bu)$_3$MeN]Br und 4,0 ml [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] wurden bei 100 °C 96 Stunden lang in einer Glasampulle erhitzt. Nach Abkühlen mit einer Rate von 5 K/h auf Raumtemperatur wurden gelbe Kristalle in einer Ausbeute von ungefähr 40 % aus der Reaktionslösung erhalten.

3.3.3 $MnBr_2$(18-Krone-6)

100 mg (0,47 mmol) wasserfreies $MnBr_2$, 123,1 mg (0,47 mmol) 18-Krone-6 und und 1,0 ml [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] wurden bei 80 °C eine Woche lang erhitzt. Nach Abkühlen mit einer Rate von 2 K/h auf Raumtemperatur wurden farblose, blockartige Kristalle in einer Ausbeute von ungefähr 40 % aus der Reaktionslösung erhalten.

3.3.4 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$

102,8 mg (0,46 mmol) wasserfreies $ZnBr_2$, 30,2 mg (0,11 mmol) 18-Krone-6, 12,5 mg (29 µmol) $SnBr_4$ und 1,0 ml [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] wurden bei 100 °C in einer Glasampulle 96 Stunden lang erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Rate von 2 K/h auf Raumtemperatur wurden farblose Kristalle in einer Ausbeute von ungefähr 30 % erhalten.

3.3.5 $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$

102,8 mg (0,46 mmol) wasserfreies $ZnBr_2$, 30,2 mg (0,11 mmol) 18-Krone-6, 12,5 mg (29 µmol) $SnBr_4$ und 1,0 ml [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] wurden bei 100 °C in einer Glas-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

ampulle 96 Stunden lang erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Rate von 2 K/h auf Raumtemperatur wurden farblose Kristalle in einer Ausbeute von ungefähr 30 % erhalten.

3.3.6 $[ZnBr(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6]$

102,8 mg (0,46 mmol) wasserfreies $ZnBr_2$, 60,3 mg (0,23 mmol) 18-Krone-6 und 1,0 ml $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ wurden bei 100 °C in einer Glasampulle 72 Stunden lang erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Rate von 2 K/h wurden farblose, blockartige Kristalle in einer Ausbeute von ungefähr 30 % erhalten.

3.3.7 $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$

176,6 mg (0,63 mmol) wasserfreies $ZnBr_2$, 51,9 mg (0,20 mmol) 18-Krone-6, 21,5 mg (49 µmol) $SnBr_4$ und 1,8 ml $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ wurden bei 100 °C in einer Glasampulle 96 Stunden lang erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Rate von 2 K/h auf Raumtemperatur wurden farblose Kristalle aus der Reaktionslösung in einer Ausbeute von ungefähr 20 % erhalten.

3.3.8 $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_5$

225,2 mg (0,63 mmol) wasserfreies $ZnBr_2$, 66,1 mg (0,20 mmol) 18-Krone-6, 21,5 mg (49 µmol) $SnBr_4$ und 3,0 ml $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ wurden in ein Schlenkgefäß überführt und 16 Stunden lang bei 100 °C in einem Ölbad erhitzt. Dann wurden 0,20 ml (3,90 mmol) Brom mittels flüssigem Stickstoff einkondensiert und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach mehreren Wochen fielen rotorangefarbene, bis zu mehrere Millimeter große, blockartige Kristalle am Boden der Reaktionslösung aus der bromreichen Phase des Reaktionsgemischs in einer Ausbeute von etwa 30 % aus.

3.3.9 $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_2$

Durch Aufbewahren von Kristallen der Verbindung $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_5$ unter Argon bei Raumtemperatur wurden die Bildung farbloser, gelber, rautenförmiger Kristalle nach mehreren Stunden beobachtet. Die orangefarbenen Kristalle waren von ausreichender Güte für eine Einkristallstrukturanalyse, wodurch diese als $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_2$ identifiziert wurden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3.3.10 Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$

Kristalle der Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ wurden unter Bromdampf bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach mehreren Wochen wurde die Bildung gelber, blockartiger Kristalle beobachtet, welche laut Einkristallstrukturanalyse die Zusammensetzung Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ aufweisen.

3.3.11 [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6 x (Br_2)]

225,2 mg (1,00 mmol) wasserfreies $ZnBr_2$, 132,2 mg (0,50 mmol) 18-Krone-6, und 1,0 ml [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] wurden in ein Schlenkgefäß überführt. In dieses wurden anschließend 0,102 ml (1,99 mmol) Brom mittels flüssigem Stickstoff einkondensiert und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach mehreren Wochen wurde die Bildung gelber Kristalle le in dem oberen Bereich der Reaktionslösung in geringer Ausbeute beobachtet.

3.3.12 [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}]

225,2 mg (1,00 mmol) wasserfreies $ZnBr_2$, 132,2 mg (0,50 mmol) 18-Krone-6, und 1,0 ml [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] wurden in ein Schlenkgefäß überführt. In dieses wurden anschließend 0,102 ml (1,99 mmol) Brom mittels flüssigem Stickstoff einkondensiert und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach mehreren Wochen wurde die Bildung orangefarbener Kristalle in dem unteren Bereich der Reaktionslösung in geringer Ausbeute beobachtet.

3.3.13 [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$][Zn_2Cl_6 x $(IBr)_3$]

225,2 mg (1,00 mmol) wasserfreies $ZnBr_2$, 132,2 mg (0,50 mmol) 18-Krone-6, 300 mg ICl (1,85 mmol) und 1,0 ml [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] wurden in ein Schlenkgefäß überführt und dieses Reaktionsgemisch 12 Stunden lang bei 50 °C in einem Röhrenofen erhitzt. Nachdem mit einer Rate von 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlte wurde, war die Bildung dunkelroter Kristall in einer Ausbeute von etwa 20 %zu erkennen.

3.3.14 [PBr_4][IBr_2]

100 mg (0,23 mmol) PBr_5 und 96,1 mg (0,46 mmol) IBr wurden in ein Probengläschen vorgelegt und 0,5 ml [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] zugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde in dem Peltier-Reaktor 74 Stunden lang bei 50 °C unter Stickstoffüberdruck erhitzt und danach innerhalb 48 Stunden auf +15 °C abgekühlt. Die

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Titelverbindung wurde als kristalline, weinrote Stäbchen mit einer Ausbeute von etwa 50 % erhalten.

3.3.15 $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$

516,0 mg (1,20 mmol) PBr_5, 620,0 mg (3,00 mmol) IBr und 1,5 ml $[(n\text{-Bu})_3MeN]$-$[N(Tf)_2]$ wurden in einer Glasampulle 36 Stunden lang bei 50 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch mit 3 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, war die Bildung großer, bordeauxroter, blockförmiger Kristalle in einer Ausbeute von etwa 30 % zu beobachten.

3.3.16 $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$

20,0 mg (46 µmol) PBr_5, 117,0 mg (0,50 mmol) ICl_3 und 0,5 ml $[(n\text{-Bu})_3MeN]$-$[N(Tf)_2]$ wurden in einem Probengläschen für 12 Stunden in einem Peltier-Reaktor bei 50 °C unter Stickstoffüberdruck erwärmt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch auf -10 °C gekühlt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Innerhalb von vier Tagen wuchsen stäbchenförmige, gelbe Kristalle in einer Ausbeute von ungefähr 20 %.

3.3.17 $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$

68,0 mg (0,15 mmol) $BiBr_3$ und 190,0 mg (0,45 mmol) $[Bn(Me)_3N][ICl_4]$, 20,0 mg (76 µmol) 18-Krone-6 und 0,5 ml $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ wurden in einem Probengläschen für 24 Stunden bei 50 °C erhitzt. Anschließend wurde für weitere 24 Stunden auf 60°C und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach mehreren Tagen wurde die Bildung zweier unterschiedlicher kristalliner Phasen beobachtet, wobei die plättchenförmigen, gelben Kristalle der Titelverbindung entsprachen und in einer Ausbeute von circa 20 % anfielen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Polynukleare Mangan(II)bromide

4.1.1 Vorbemerkungen

Eine ähnliche Synthesestrategie, wie zum Aufbau polynuklearer Zinkbromide, wurde zum Aufbau polynuklearer Mangan(II)bromide angewandt.[65,66] Die zweiwertigen Metallkationen Zn^{2+} und Mn^{2+} haben ähnliche Ionenradien[67] und sollten aufgrund ihrer halb- und vollbesetzen d-Schalen eine ähnliche Koordinationschemie zeigen.[11] 18-Krone-6 wurde bei der Synthese der polynuklearen Zink- und Manganbromide eingesetzt, da durch Koordination des Makrozyklus große Metallkomplex-Kationen gebildet werden und diese eine vorteilhafte Tendenz zur Kristallisation zeigen.[68]

Allgemein ist der Aufbau neuartiger Manganverbindungen von großem Interesse, da diese sowohl magnetische, als auch lumineszierende Eigenschaften aufweisen können. In der Literatur ist die Verbindungsklasse der Manganoxocluster stark vertreten, welche teilweise große magnetische Momente aufweisen, beispielsweise ist S = 83/2 bei $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_{7}(\mu_4\text{-}O)_8(\mu_3,\eta^1\text{-}N_3)_8(HL^{Mn})_{12}(CH_3CN)_6][Cl]_2$ x 10 MeOH - x CH_3CN.[69,70] Falls diese Verbindungen sich wie Einzelmolekülmagnete verhalten, kommen diese als potentiell neuartige digitale Speichermedien in Frage.[71]

Unter den lumineszierenden Manganverbindungen wird häufig die Strategie der Dotierung eines anionischen Wirtsgitters mit Mangan verfolgt.[72] Dadurch werden strahlungslose Übergänge, die zur Fluoreszenzlöschung führen, beispielsweise durch Relaxation über Lösungsmittelmoleküle, unterbunden.[73] Stöchiometrische Manganverbindungen mit guten Lumineszenzeigenschaften sind aus diesem Grund sehr selten in der Literatur zu finden.[74]

Diskrete polynukleare Manganhalogenide enthalten mindestens zwei Manganatome, die über ein Halogenatom miteinander verbunden sind. Solche Verbindungen werden in der Literatur selten beschrieben. Vertreter sind $[Mn_2Br_3(DMEG_2py)_2]_2[MnBr_4]$,[75] $[P(Ph)_4]_2[Mn_2Br_6]$,[76] $Mn_3Cl_6(bispicen)_2$[77] und das metallorganische Netzwerk $[Mn_5Cl_{10}(Me_3\text{-}TBzIm)_4]_n$[78].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.1.2 Mn_3Br_6(18-Krone-6)

Durch Umsetzen von wasserfreiem $MnBr_2$ mit 18-Krone-6 und $Mn(OTf)_2$ in der Ionischen Flüssigkeit [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] bei 100 °C, werden nach einigen Wochen pinkfarbene Kristalle erhalten, welche mehrere Millimeter groß sein können (Abbildung 12). Das verwendete Mangan(II)triflat, das aus kommerziellen Quellen bezogen wurde, enthält 5 % elementares Mangan und wurde daher durch Umkristallisation aus wasserfreiem Acetonitril aufgereinigt. Auf diese Weise wurde die Synthese optimiert, sodass qualitativ bessere und größere Kristallite der Zielverbindung erhalten werden konnten. In Abbildung 12 (rechts) ist ein Reaktionsgemisch mit verunreinigtem (linke Ampulle) und umkristallisiertem $Mn(OTf)_2$ (rechte Ampulle) abgebildet. Offensichtlich fungieren die Mangankörner als Kristallisationskeime, weshalb bei diesem Ansatz nur sehr kleine, aber sehr viele Kristalle wachsen. Im Gegensatz dazu, werden mit aufgereinigten $Mn(OTf)_2$ sehr wenige, dafür aber große Kristalle erhalten (Ausbeute: 20 %).

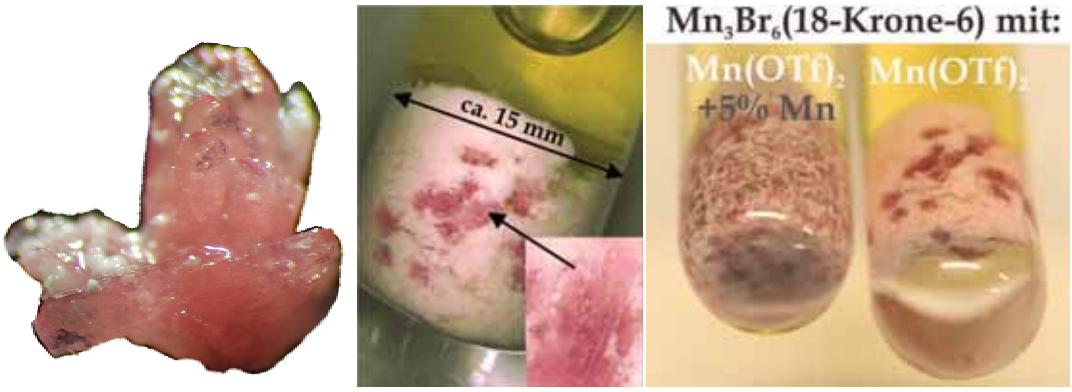


Abbildung 12: Aufnahmen verwachsener pinker Kristalle von $^1_\infty$[Mn_3Br_6(18-Krone-6)] unter dem Lichtmikroskop (links) und in Ampullenansätzen (mittig und rechts).

Laut Einkristallstrukturanalyse haben die pinkfarbenen Kristalle die Zusammensetzung Mn_3Br_6(18-Krone-6) und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Aus Abbildung 13 ist zu entnehmen, dass $^1_\infty$[Mn_3Br_6(18-Krone-6)] aus zentralen [$MnBr_6$]-Einheiten besteht, die durch Flächenverknüpfung mit [$MnBr_3O_3$]-Einheiten verbunden sind. Das Strukturmotiv von drei flächenverknüpften Oktaedereinheiten wird hier zum ersten Mal für Mangan beschrieben, ist jedoch für andere Metallkationen, beispielsweise [C_4C_1Im]$_6$[Pb_3Br_{12}], bekannt.[79]

18-Krone-6 koordiniert auf gegenüberliegenden Seiten mit je drei Sauerstoffatomen die symmetrieäquivalenten Manganatome Mn2, wodurch der Makrozyklus die Funktion eines Brückenliganden einnimmt. Eine solche beidseitige exocyclische Koordination von 18-Krone-6 ist selten, jedoch in der Literatur für [Ca(tmhd)$_2$]$_2$(18-Krone-6) bereits beschrieben worden.[80]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

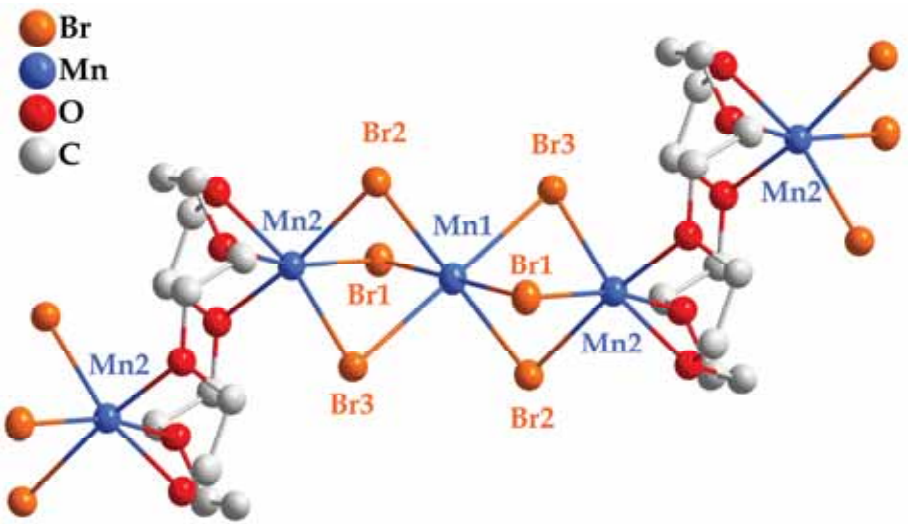


Abbildung 13: Aufbau und Atomzuordnung der [Mn_3Br_6(18-Krone-6)]-Einheit (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Mangan-Sauerstoff-Abstände von 222,0 bis 228,9 pm liegen in einem Bereich vergleichbarer endocyclischer Mangan-Kronenether-Komplexe, wie [Mn(15-Krone-5)(H_2O)][Br]$_2$ (d(Mn-O) = 216,4 bis 228,9 pm).[81] Die (Mn-Br)-Abstände der zentralen, verzerrt oktaedrisch koordinierten [$MnBr_6$]-Einheit, zeigen mit 259,0 bis 281,9 pm stark unterschiedliche Bindungslängen und betragen im Durchschnitt 271,3 pm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den durchschnittlichen (Mn-Br)-Bindungslängen von 271,0 pm in [Me_4N][$MnBr_3$][82] und [$C_4N_1H_{10}$][$MnBr_3$][83] überein, in welchen Ketten aus flächenverknüpften [$MnBr_6$]-Oktaedern vorliegen.

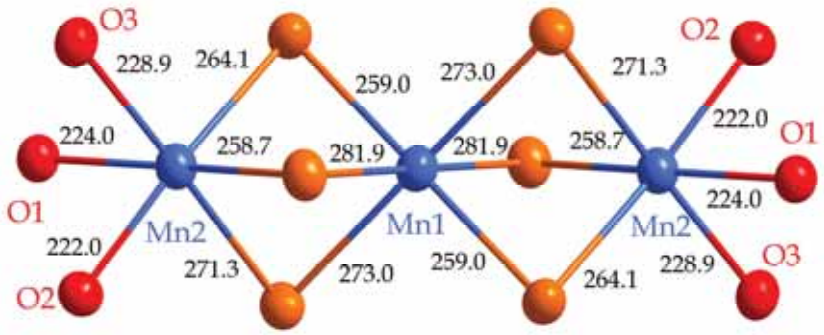


Abbildung 14: Bindungslängen der [$Mn_3Br_6O_6$]-Einheiten.

Die Manganatome der [$MnBr_3O_3$]-Einheiten werden ebenso verzerrt oktaedrisch, jedoch heteroleptisch, koordiniert. Hier liegen die (Mn-Br)-Bindungslängen in einem Bereich von 258,7 bis 271,3 pm (durchschnittlich 264,7 pm) vor und sind damit um 2,4 % kürzer als in der zentralen [$MnBr_6$]-Einheit. Die (Mn1-Mn2)-Abstände liegen mit 324,7 pm in einem Bereich für den keine metallischen Bindungsanteile zwischen den Metallzentren zu erwarten ist. Über antiferromagnetische Kopplung der Manganatome über die Bromid-Atome ist ein magnetisches Moment von S=5/2 zu erwarten.[4,77] Da dies im Vergleich zu anderen magneti-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

schen Manganverbindungen ein kleiner Wert ist, wurden keine magnetischen Messungen vorgenommen.

Durch die Verbrückung der $[Mn_3Br_6]$-Einheiten mit 18-Krone-6 werden unendliche ausgedehnte Ketten gebildet, welche entlang der kristallografischen *c*-Achse verlaufen (Abbildung 15). Dieses Strukturmotiv von durch 18-Krone-6 gebildeten Ketten ist, trotz der Vielzahl an (18-Krone-6)-Komplexen welche in der Literatur beschrieben wurden, für Metallhalogenid-Komplexe bisher unbekannt.[68]

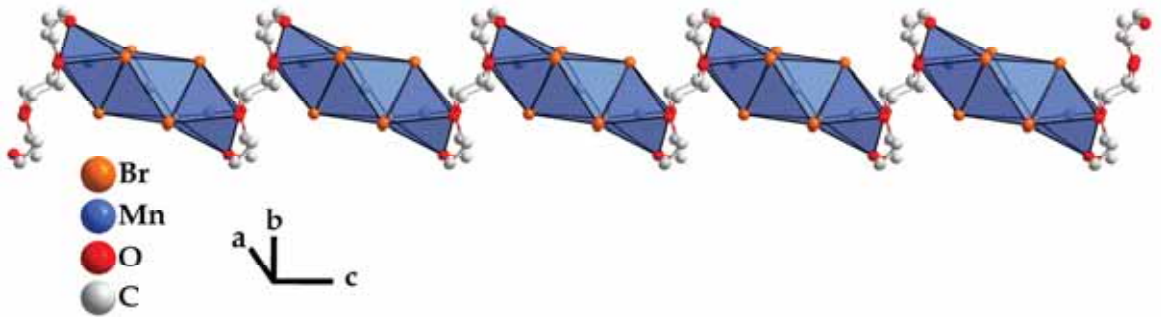


Abbildung 15: Unendliche Ketten von $^1_\infty[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ verlaufen parallel der kristallografischen c-Achse.

Werden zusätzlich organische Liganden neben 18-Krone-6 bei der Recherche berücksichtigt, sind in der CSD kristallografische Daten polymerer Strukturen hinterlegt, beispielsweise der (Dicyclohexano-18-Krone-6)-Kaliumkomplex, in welchem neben dem Makrozyklus auch Phenolat-Anionen das K^+-Kation verbrücken.[84] In $^1_\infty[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ ordnen sich die Ketten parallel und verzerrt hexagonal auf eine Weise an, welche an ein Fischgrätenmuster erinnert (Abbildung 16). Eine ähnliche Anordnung von (18-Krone-6)-Komplexen wird auch in $MgCl_2$(18-Krone-6) beobachtet, das jedoch keine Kettenstruktur ausbildet.[85]

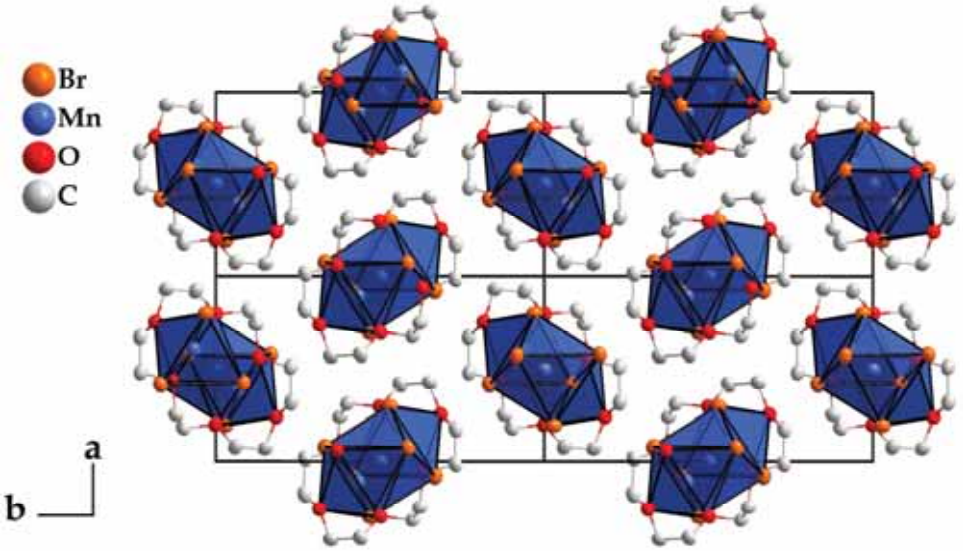


Abbildung 16: (2x2x2)-Superzelle von $^1_\infty[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ zeigt fischgrätenartige, parallele Anordnung der Ketten.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Kristalle von $^{1}_{\infty}[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-6})]$ konnten durch Waschen mit absolutiertem THF unter Schutzgas vom Reaktionsgemisch befreit werden, wobei keine Zersetzung der Verbindung auftrat. Anschließend wurde unter vermindertem Druck das kristalline Produkt getrocknet und die Probe für weitere analytische Messungen unter Argon aufbewahrt.

Die thermogravimetrische Analyse (21,4 mg Probenmasse) unter Stickstoffatmosphäre zeigt zwei Zersetzungsstufen (Abbildung 17). Von 30 bis 500 °C wird ein Gewichtsverlust von 29,7 Gew.-% (beinhaltet zwei kleinere Zwischenstufen) beobachtet, während 45,7 Gew.-% der Probe von 500 bis 930 °C in die Gasphase übergehen. Diesen Änderungen können der Zersetzung von 18-Krone-6 und dem Verdampfen von $MnBr_2$ zugeordnet werden. In der Literatur ist eine TGA von reinem 18-Krone-6 beschrieben. Die Zersetzung wird hier ab einer Temperatur von ungefähr 180 °C, also ungefähr 60 °C früher, beobachtet.[86] Im ersten Schritt stimmen der theoretische Massenanteil (29,1 Gew.-%) von 18-Krone-6 mit dem gemessenen (29,7 Gew.-%) näherungsweise überein. Hingegen geht in der zweiten Zersetzungsstufe $MnBr_2$ nicht vollständig (theoretisch 70,9 Gew.-%) in die Gasphase über. Der Rückstand (24,6 Gew.-%) entspricht dem Anteil von zwei Manganatomen pro Formeleinheit $[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-6})]$ (24,1 Gew.-%). Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass als Rückstand Manganoxid nach der zweiten Zersetzung oberhalb von 930 °C zurück bleibt. Der Sauerstoff könnte aus 18-Krone-6 oder dem Tiegelmaterial (Al_2O_3) stammen. Genau zwei der drei Manganatome sind in $[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-6})]$ an 18-Krone-6 gebunden. Daraus lässt sich folgern, dass es potentiell diese Manganatome sind, die als Rückstand übrig bleiben, da das Manganatom der $[MnBr_6]$-Einheit, mehr dem $MnBr_2$ (Smp.: 695 °C) entspricht und bei der zweiten Zersetzungsstufe "leichter" in die Gasphase übergeht.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

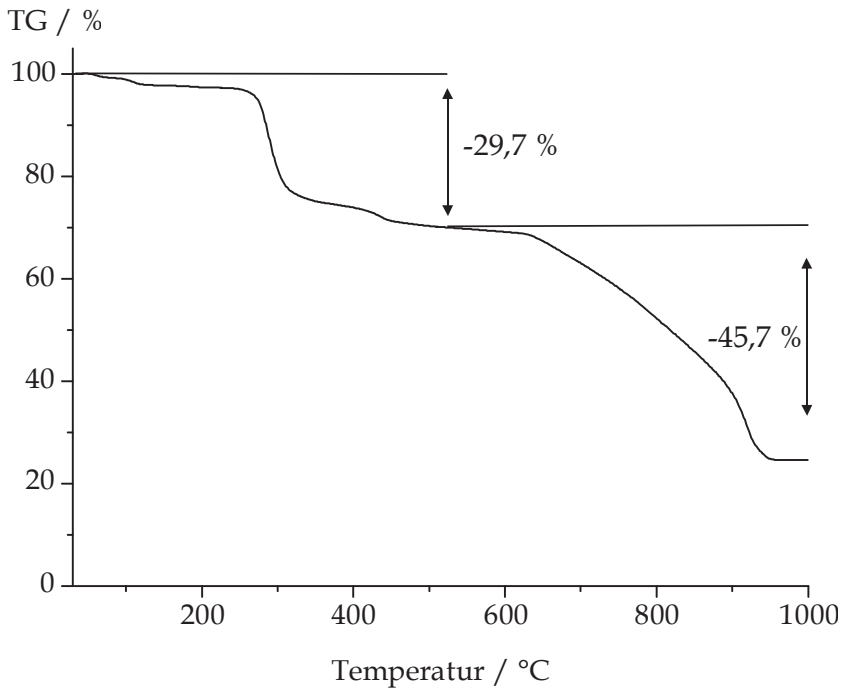


Abbildung 17: Thermogravimetrische Analyse von $^{1}_{\infty}[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ unter Stickstoffgasstrom (21,4 mg Probenmasse).

Die Phasenreinheit kann eindeutig über Pulverdiffraktometrie gezeigt werden (Abbildung 18). Hier ist zu erkennen, dass die Lage und die Verhältnisse der Reflexe, welche gemessen (schwarz) und aus Einkristalldaten berechnet wurden (grau), übereinstimmen. Dadurch kann das Vorliegen einer kristallinen Nebenphase oder Edukte ausgeschlossen werden.

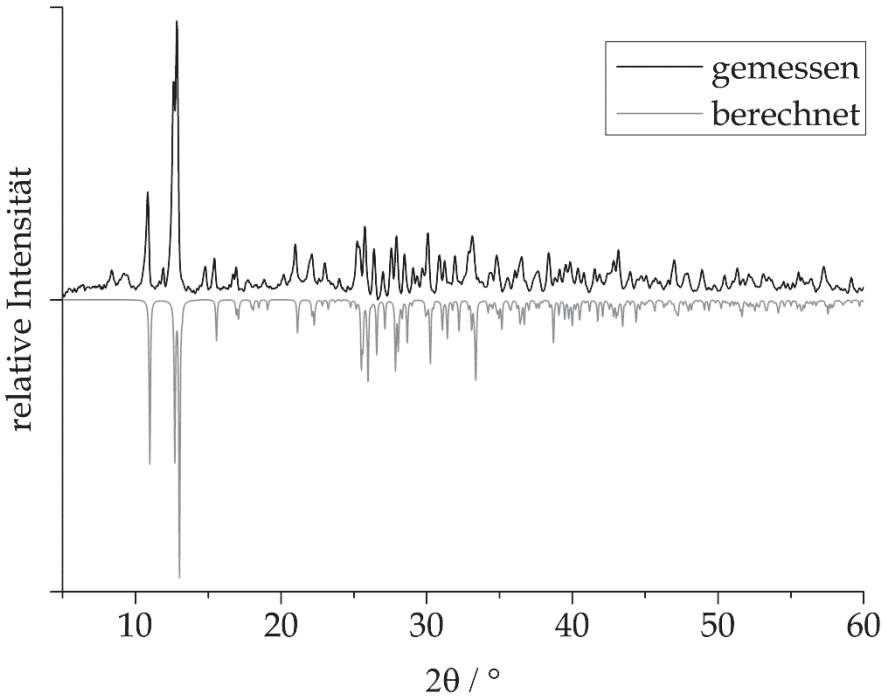


Abbildung 18: Gemessenes (λ (Cu)= 154 pm, 298 K) und aus Einkristalldaten berechnetes (λ (Mo)= 71 pm, 200 K) Pulverdiffraktogramm von $^{1}_{\infty}[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.1.3 [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)]

Durch Umsetzen von $MnBr_2$ mit 18-Krone-6 und [(*n*-Bu)$_3$MeN]Br in der Ionischen Flüssigkeit [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] bei 100 °C wurden gelbe Kristalle in einer Ausbeute von ungefähr 40 % erhalten (Abbildung 19).

Abbildung 19: Gelbe Kristalle von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] in einer Quarzglasküvette.

Laut Einkristallstrukturanalyse sind diese salzartig aus [MnBr(18-Krone-6)]$^+$-Kationen und [Mn_2Br_5(18-Krone-6)]$^-$-Anionen aufgebaut und kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 20). In den Kationen koordinieren alle Sauerstoffatome von 18-Krone-6 und ein Bromatom das zweiwertige Mangan, welches dadurch siebenfach koordiniert wird. Zweiwertiges Mangan liegt in Verbindungen häufig tetraedrisch oder oktaedrisch koordiniert vor.[11] Andere Koordinationszahlen werden in der Literatur selten beschrieben.[74,81] Die (Mn-O)-Bindungslängen zeigen einheitliche Werte zwischen 225,1 bis 232,5 pm. Die durchschnittlichen (Mn-O)-Abstände betragen 229,5 pm und sind 2 % länger als in $^1_\infty$[Mn_3Br_6(18-Krone-6)]. Die (O-Mn-O)-Bindungswinkel, der näherungsweise in einer Ebene liegenden Sauerstoffatome, zeigen Werte von 66,9° bis 72,1°. Ein Winkel von 72° entspricht einem (15-Krone-5)-Kronenether-Komplex, der in einer Ebene vollständig mit seinen Sauerstoffatomen koordiniert (D_{5h}-Punktsymmetrie der (MnO_5)-Einheit). Die an der Faltung beteiligten Sauerstoffatome weisen erwartungsgemäß einen wesentlich größeren (O-Mn-O)-Winkel von 82,2° auf. Der Bindungswinkel <(O-Mn-Br) des axialen Sauerstoffatoms beträgt 164,6° und weicht damit stark von der Linearität ab.

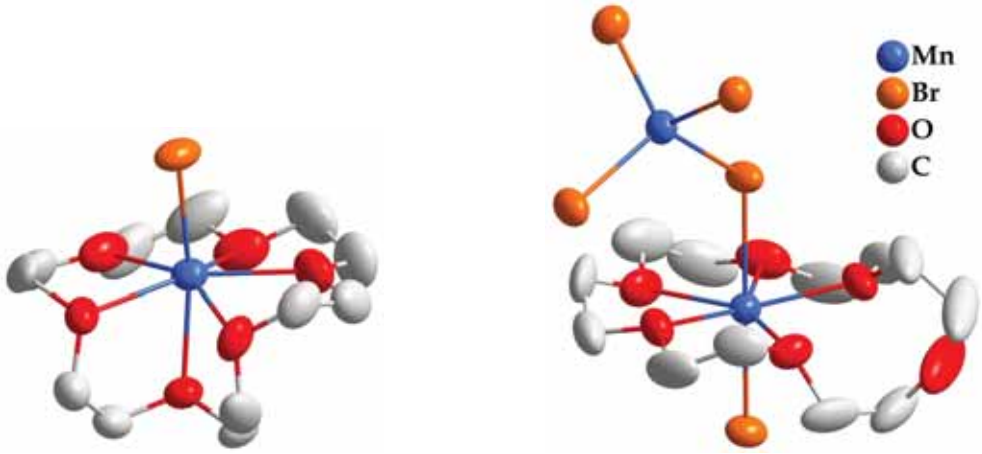


Abbildung 20: [MnBr(18-Krone-6)]$^+$-Kation (links) und [Mn_2Br_5(18-Krone-6)]$^-$-Anion (rechts) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die (O-Mn-Br)-Bindungswinkel der äquatorialen Sauerstoffatome liegen in einem Bereich von 92,9° bis 104,1° vor. Daraus ist ersichtlich, dass das Manganatom etwas aus der Ebene, welche von den Sauerstoffatomen aufgespannt wird, heraus in Richtung Bromatom orientiert ist. Der (Mn-Br)-Abstand von 249,7 pm entspricht einem Wert der typisch für tetraedrisch koordiniertes Manganatom ist (d(Mn-Br) = 249,4 bis 251,5 pm in $[Me_4N]_2[Mn(12\text{-Krone-}4)_2][MnBr_4]_2$ oder d(Mn-Br) = 248,0 bis 248,3 pm in $[Me_4N]_2[MnBr_4]$).[74,87]

Aufgrund des kleinen Ionenradius von Mangan (83,0 pm, KZ = 6) liegt 18-Krone-6 als gefalteter Ligand vor und koordiniert nicht, wie bei einem "klassischen" $[K(18\text{-Krone-}6)]^+$-Komplex (Ionenradius von K^+ beträgt 138,0 pm bei KZ = 6), mit allen Sauerstoffatomen in einer Ebene.[67,88] Gefaltete (18-Krone-6)-Komplexe sind in der Literatur bisher nur für Zn^{2+}-, Co^{2+}- und Na^+-Kationen berichtet worden.[37,89,90]

Eine ähnliche Auswirkung des kleinen Ionenradius von Mangan auf die Koordination von 18-Krone-6 wird auch im Anion $[Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]^-$ beobachtet. Hier liegt der Makrozyklus näherungsweise in einer Ebene vor, koordiniert aber "nur" mit fünf Sauerstoffatomen an das Manganatom. Hier werden (Mn-O)-Abstände von 222,8 bis 232,1 pm beobachtet, während das nicht-koordinierende Sauerstoffatom 431,1 pm weit von Mn^{2+} entfernt liegt. Dass dieses O-Atom nicht koordiniert, spiegeln auch die großen Schwingungsellipsoide der beteiligten Atome wider. Eine ähnliche Koordination von 18-Krone-6 und ebenso vergrößerte Schwingungsellipsoide des nicht-koordinierenden Sauerstoffatoms werden in dem Kronenether-Komplex $[ScCl_2(18\text{-Krone-}6)]^+$ beschrieben (Ionenradius von Sc^{3+} beträgt 74,5 pm bei KZ = 6).[67,91] Die (O-Mn-O)-Bindungswinkel betragen 68° bis 72°, wodurch eine Koordination vorliegt, wie sie üblicherweise von 15-Krone-5 zu erwarten ist, weshalb hier 18-Krone-6 auch als "pseudo-15-Krone-5" bezeichnet werden kann. Der (Br-Mn-Br)-Bindungswinkel des Kronenether-Komplexes zeigt mit 179,6° eine lineare Bindung an. Die beteiligten (Mn-Br)-Bindungen variieren stark und weisen Werte von 257,8 und 273,0 pm auf (Abbildung 21). Bei der verknüpften tetraedrischen $[MnBr_4]$-Einheit werden terminale Bindungen von 247,6 bis 250,8 pm beobachtet. Einen größeren (Mn-Br)-Abstand zeigt erwartungsgemäß die verbrückende (Mn-Br)-Bindung mit 254,3 pm.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

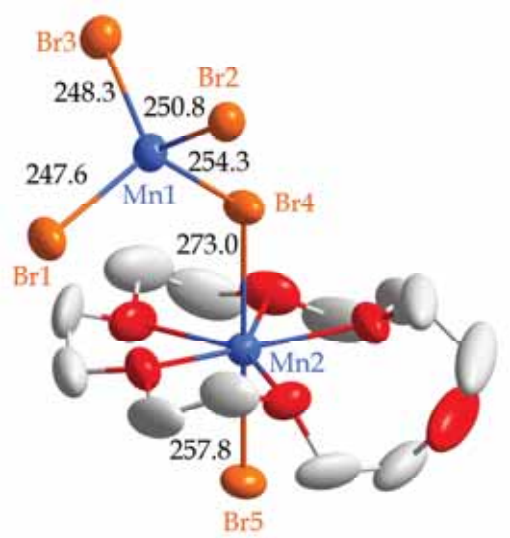


Abbildung 21: *(Mn-Br)-Bindungslängen der $[Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]^-$-Anionen (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).*

Die (2x2x2)-Superzelle von $[MnBr(18\text{-Krone-}6)][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]$ zeigt eine parallele Orientierung der $[MnBr_4]$-Tetraeder (gelb) entlang der kristallografischen *b*-Achse (Abbildung 22). Falls das Anion zusammengesetzt aus $[MnBr_4]^{2-}$ und $[MnBr(18\text{-Krone-}6)]^+$ betrachtet wird, liegt eine Anordnung aus Doppelschichten vor, die aus unterschiedlichen, sich abwechselnden $[MnBr(18\text{-Krone-}6)]$-Komplexen bestehen und von $[MnBr_4]^{2-}$ Anionenschichten umgeben sind.

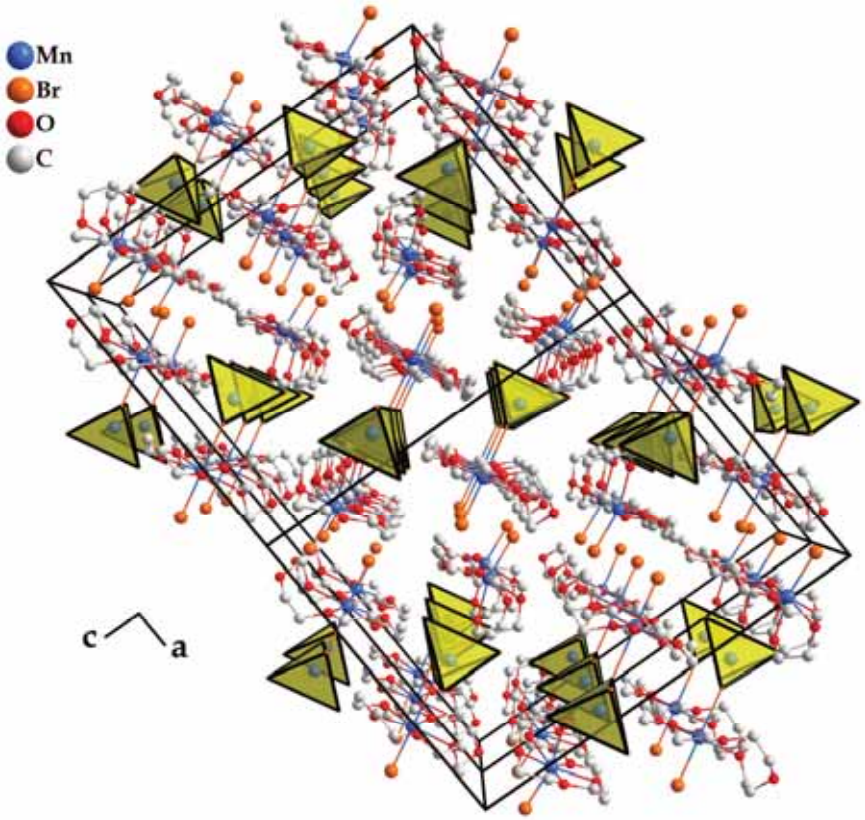


Abbildung 22: *(2x2x2)-Superzelle von $[MnBr(18\text{-Krone-}6)][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse, $[MnBr_4]$-Tetraeder sind gelb dargestellt.*

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Strukturchemisch gesehen ist es erstaunlich, dass trotz der großen Anzahl an publizierten (18-Krone-6)-Verbindungen noch keine Kristallstruktur eines Mangan-(18-Krone-6)-Komplexes beschrieben wurde. Laut Literaturrecherche in der CAS und CSD-Datenbank (Stand November 2014) ist kein Mangan-Komplex von 18-Krone-6 oder seiner Derivate bekannt. Hierfür können mehrere Gründe genannt werden. Die Ionische Flüssigkeit enthält das schwach-koordinierende Anion $[N(Tf)_2]^-$. Aufgrund dessen sehr schwacher Lewis-Basizität binden diese nicht an die Mn^{2+}-Kationen, wie es bei konventionellen Lösungsmitteln (z. B. Ether, Alkohole, Wasser, Acetonitril) der Fall ist. Deshalb ist in dem vorliegenden Reaktionsgemisch 18-Krone-6, neben Bromid, das stärkere Nucleophil im Vergleich zum Lösungsmittel. Die Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen in der Kristallstruktur bietet nicht nur die Möglichkeit neuartige Verbindungen aufbauen zu können, sondern auch den Vorteil, dass Photolumineszenz durch Schwingungsrelaxation nicht gelöscht wird. In der Literatur ist bekannt, dass tetraedrische $[MnBr_4]^{2-}$-Anionen durch UV-Licht angeregt werden können und im grünen Spektralbereich emittieren. Wenn [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] mit einer Wellenlänge von 373 nm angeregt wird, zeigt diese intensive orangefarbene Emission, welche im Kapitel 4.1.5 näher beschrieben wird.

Die Verbindung $[Mn_2Br_2(H_2O)_8][Br]_2$(18-Krone-6) kommt mit ihrer Zusammensetzung den hier vorgestellten Manganverbindungen am nächsten, wobei hier der Kronenether über H-Brücken an Wassermoleküle und nicht an Mn^{2+} gebunden ist.[92] Es werden ausschließlich Mangan-Kronenetherkomplexe der kleineren Makrozyklen 12-Krone-4[74,93,94] und 15-Krone-5[81,95-97] gefunden. Eine gefaltete Struktur von 18-Krone-6 wurde für den Molekülkomplex [Mn(18-Krone-6)$(CH_3OH)]^{2+}$ aus IR-Daten und theoretischen Rechnungen bestimmt.[98] Das Umsetzten von $MnBr_2$ x 4 H_2O mit 18-Krone-6 in Methanol führte laut IR- und Raman-Daten nicht zu Mn-(18-Krone-6)-Komplexen.[99] In dieser Studie wurde jedoch eine polymere Struktur für einen $MnBr_2$-(12-Krone-4)-Komplex vorgeschlagen.

Kristalle der Verbindung [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] wurden durch Waschen mit absolutem THF unter Schutzgas vom Reaktionsgemisch abgetrennt und unter vermindertem Druck getrocknet. Bei diesen Aufarbeitungsschritten kam es zu keiner Zersetzung der Probe.

Die thermogravimetrische Analyse (13,7 mg Probenmasse) zeigt ein ähnliches Verhalten wie diejenige von [Mn_3Br_6(18-Krone-6)]. Es werden wieder zwei Zersetzungsstufen beobachtet (Abbildung 23). Da der Anteil von 18-Krone-6 bei

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] höher ist, wird auch eine größere erste Zersetzungsstufe (-43,3 Gew.-%) für dessen Abspaltung gefunden, wofür der theoretische Wert 45,0 Gew.-% beträgt. Die zweite Änderung im Bereich von 500 bis 850 °C kann wiederum dem Verdampfen und der Zersetzung von $MnBr_2$ zugeordnet werden. Wie in der polymeren Manganverbindung bleibt ein Rückstand übrig, der auf das Vorliegen von Manganoxid zurückzuführen ist. Dieser beträgt 13,3 Gew.-% und entspricht ungefähr einem Manganatom pro Formeleinheit (9,3 Gew.-%).

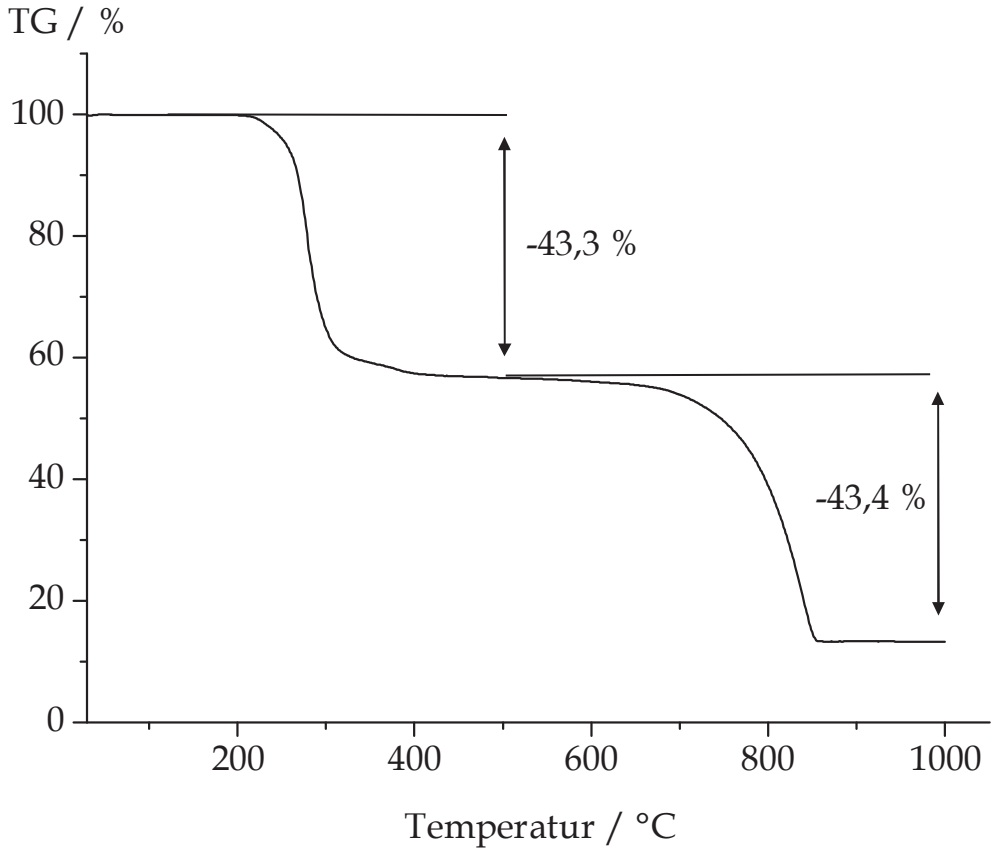


Abbildung 23: Thermogravimetrische Analyse von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] unter Stickstoffgasstrom (13,7 mg Probenmasse).

Die Phasenreinheit der Verbindung konnte mittels Pulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung 24). Dazu wurden die gelben Kristalle mehrmals mit absolutem THF gewaschen, unter vermindertem Druck getrocknet und zu einem Pulver gemörsert. Das EDX-Spektrum zeigt die Anwesenheit der Elemente Mangan, Brom, Kohlenstoff und Sauerstoff an (Abbildung 25). Die Quantifizierung der *K*-Linien ergibt ein (Brom/Mangan)-Verhältnis von 1,96. Im Rahmen der Messungenauigkeit entspricht diese Ergebnis dem erwarteten Wert von 2,0 aus der Summenformel.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

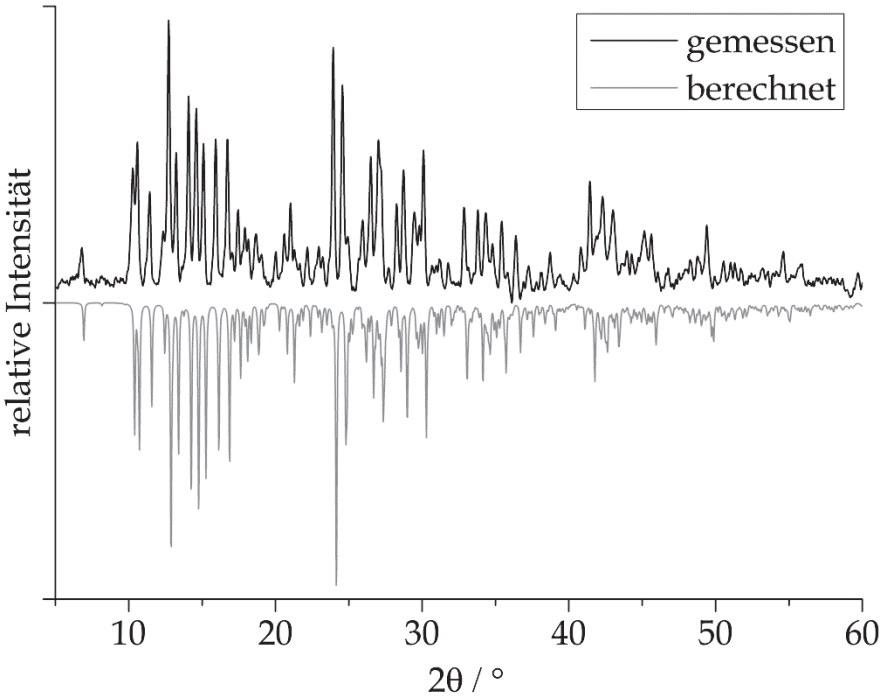


Abbildung 24: Gemessenes (λ (Cu)= 154 pm, 298 K) und aus Einkristalldaten berechnetes (λ (Mo)= 71 pm, 200 K) Pulverdiffraktogramm von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)].

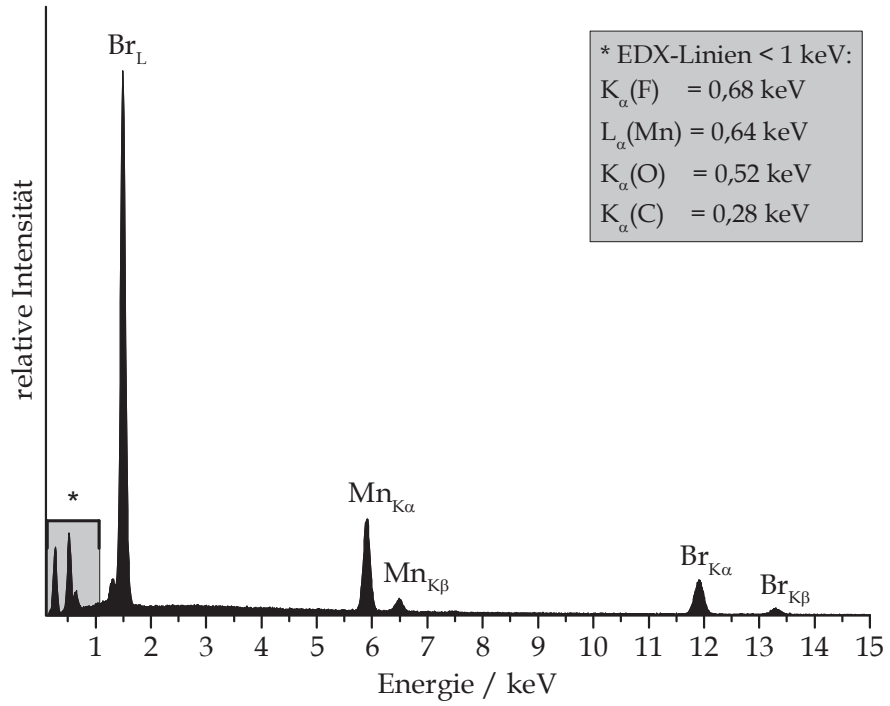


Abbildung 25: EDX-Spektrum von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.1.4 $MnBr_2$(18-Krone-6)

Wird Mangan(II)bromid und 18-Krone-6 bei 80 °C über eine Woche in der Ionischen Flüssigkeit [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] erhitzt und langsam mit 2 K/h abgekühlt, werden farblose, blockartige Kristalle in guter Ausbeute (circa 40 %) erhalten (Abbildung 26).

Abbildung 26: Farblose Kristalle von $MnBr_2$(18-Krone-6) unter dem Lichtmikroskop.

Gemäß Einkristallstrukturanalyse sind diese aus zwei kristallografisch unterschiedlichen [$MnBr_2$(18-Krone-6)]-Einheiten (Mn1-Komplex und Mn2-Komplex) aufgebaut und kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$. Dabei koordinieren, wie im [Mn_2Br_5(18-Krone-6)]$^-$-Anion, nur fünf der sechs Sauerstoffatome, weshalb 18-Krone-6 wieder als "pseudo-15-Krone-5" fungiert, was auch die (O-Mn-O)-Bindungswinkel 68,3° bis 70,6° (Mn1-Komplex) und 68,5° bis 71,8° (Mn2-Komplex) nahelegen. Lediglich die (O-Mn-O)-Öffnungswinkel zum nicht-koordinierenden Sauerstoffatom (84,4° und 81,8°) weichen stark von dem idealen 72°-Winkel der D_{5h}-Punktsymmetrie ab. Die (Mn-O)-Abstände betragen 229,8 bis 254,2 pm (durchschnittlicher d(Mn1-O) = 236,3 pm) für Mn1 und 228,0 bis 243,6 pm (durchschnittlicher d(Mn2-O) = 234,6 pm) für Mn2.

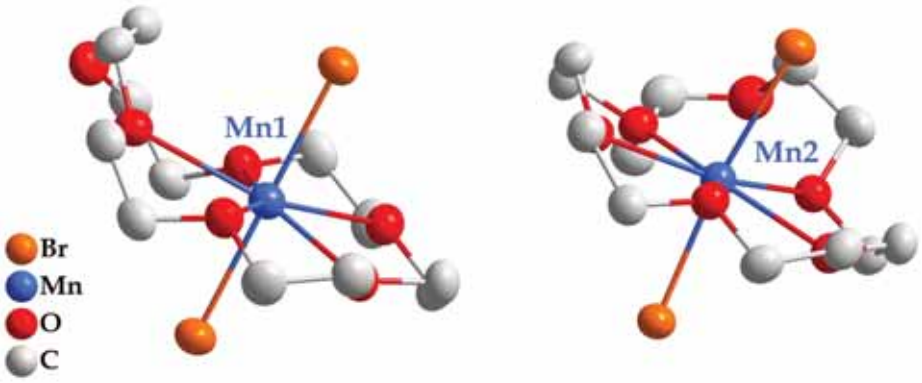


Abbildung 27: Kristallografisch unterschiedliche Baueinheiten $MnBr_2$(18-Krone-6) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die (Br-Mn-Br)-Bindungswinkel zeigen Werte von 178,4° für Mn1 und eine stärkere Winkelung (172,3°) für Mn2. Die Bindungslängen betragen 258,3 und 261,5 pm für (Mn1-Br) und 260,0 und 261,1 pm für (Mn2-Br), was Werten entspricht, die zwischen tetraedrisch- (250,5 pm) und oktaedrisch-koordiniertem (271,0 pm) Mn^{2+} liegen.[74,82] Die Elementarzelle von $MnBr_2$(18-Krone-6) (Abbildung 28) zeigt eine parallele Ausrichtung der kristallografisch unterschiedlichen Mangan-Kronenether-Komplexe. Diese sind hintereinander entlang der *a*-Achse angeordnet und bilden in der *ac*-Ebene Schichten der Folge ABBA, mit Stapelrichtung entlang der kristallografischen *b*-Achse.

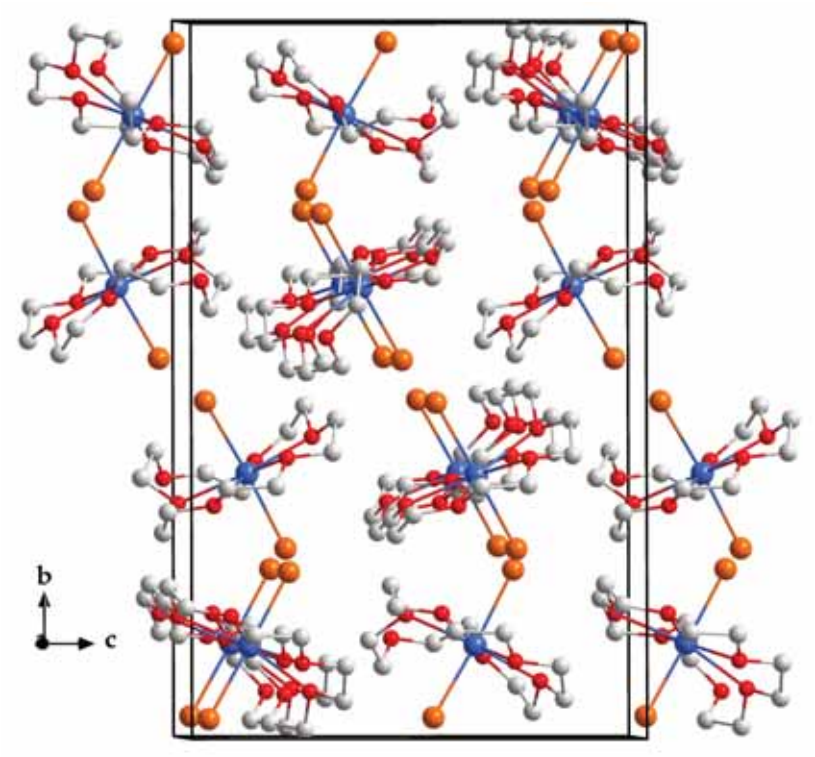


Abbildung 28: Elementarzelle von $MnBr_2$(18-Krone-6) und Stapelfolge ABBA entlang der b-Achse.

Kristalle von $MnBr_2$(18-Krone-6) konnten durch Waschen mit absolutiertem THF unter Schutzgas vom Reaktionsgemisch befreit werden, wobei keine Zersetzung der Verbindung auftrat. Anschließend wurde unter vermindertem Druck das kristalline Produkt getrocknet und die Probe unter Argon aufbewahrt.

Die TGA von 6,9 mg Probenmasse des Molekülkomplexes zeigt ähnliche Zersetzungsstufen wie die der zuvor beschriebenen Manganverbindungen (Abbildung 29). Eine beginnende Abspaltung von 18-Krone-6 wird bei circa 180 °C beobachtet, was der Zersetzung von reinem 18-Krone-6 entspricht.[86] Hier kommt zum Ausdruck, dass 18-Krone-6 offensichtlich sehr schwach an die ($MnBr_2$)-Einheiten gebunden sind. Der berechnete Wert von 55,2 Gew.-% für die Abspaltung von 18-Krone-6 stimmt gut mit der beobachteten Gewichtsänderung (56,1 Gew.-%) über-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

ein. Die zweite Zersetzungsstufe geht mit dem Verdampfen von $MnBr_2$ einher. Hier entsprechen die gemessenen (40,4 Gew.-%) näherungsweise den aus der Summenformel berechneten Werten (44,8 Gew.-%).

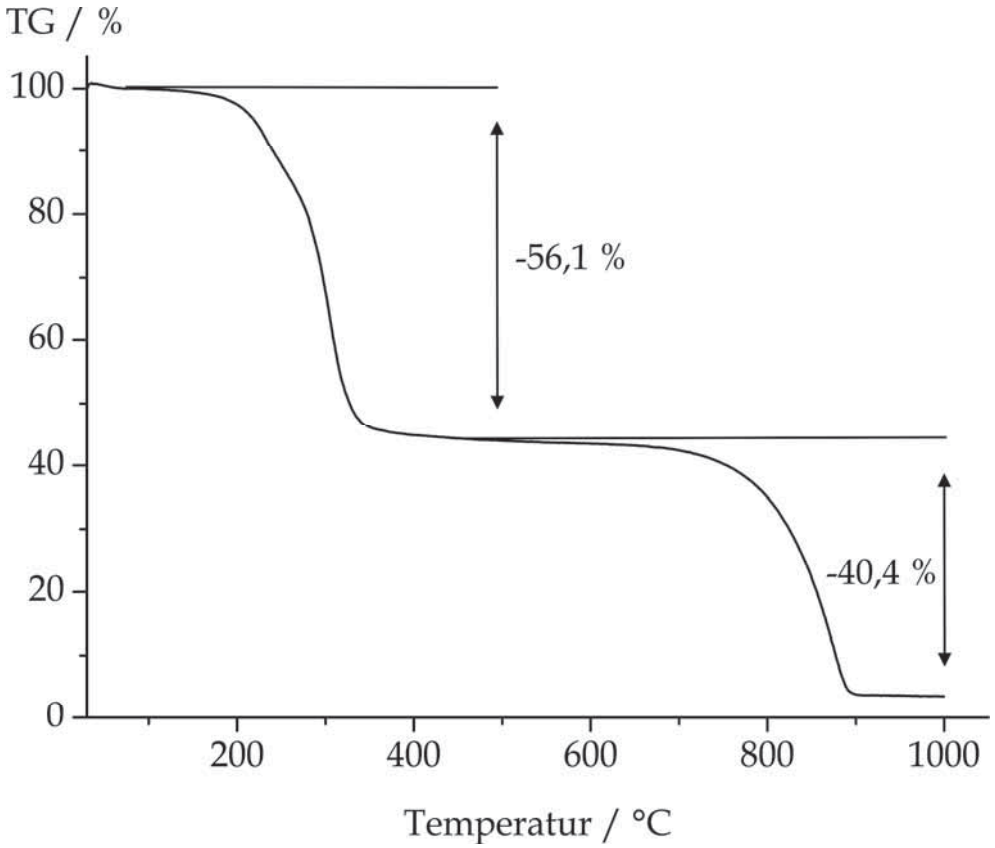


Abbildung 29: Thermogravimetrische Analyse von $MnBr_2$(18-Krone-6) unter Stickstoffgasstrom (6,9 mg Probenmasse).

Die Phasenreinheit des mit wasserfreiem THF gewaschenen Kristallpulvers konnte durch Pulverdiffraktometrie belegt werden (Abbildung 30). Auch diese Manganverbindung zeigt Fluoreszenz nach Anregung mit UV-Licht, wobei die Probe im gelben Wellenlängenbereich emittiert. Dass sehr ähnliche, aber keine identischen Molekülkomplexe vorliegen, äußert sich auch in dessen Anregungsspektrum, welches im folgenden Kapitel behandelt wird.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

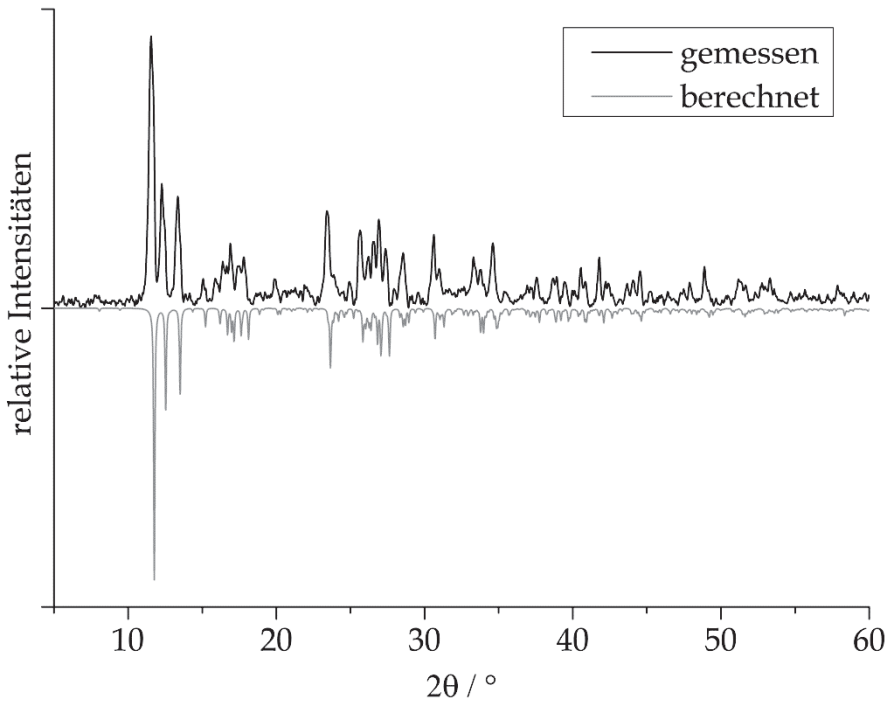


Abbildung 30: Gemessenes (λ (Cu)= 154 pm, 298 K) und aus Einkristalldaten berechnetes (λ (Mo)= 71 pm, 200 K) Pulverdiffraktogramm von $MnBr_2$(18-Krone-6).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.1.5 Photolumineszenz von $[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)_n]$ (n = 1-3)

Für lumineszierende Manganverbindungen wird häufig die Strategie dotierter Wirtsgitter verfolgt, wobei Mn^{2+}-Kationen in Konzentrationen von wenigen Mol-% eingebaut wird.[72] Strahlungslose Übergänge werden durch den Einbau von Mn^{2+} in ein starres Wirtsgitter effektiv verhindert (z. B. Zn_2SiO_4:Mn^{2+}).[51,100] Im Gegensatz dazu werden Löschprozesse (Quenchen) beobachtet, falls Kristallwasser in Manganverbindung eingebaut wird, da hier ein Energieübertrag von den angeregten Mn^{2+}-Kationen auf die Wassermoleküle erfolgt. Solche Löschprozesse werden allgemein auch durch Anregung anderer Moleküle mit funktionellen Gruppen (z. B. Hydroxyl-, Amino, Cyano-Gruppen et cetera) verursacht.[72,73] Aus diesem Grund sind stöchiometrische Manganverbindungen mit lumineszierenden Eigenschaften selten in der Literatur beschrieben. Das Verhältnis von emittierten und absorbierten Photonen wird durch die Quantenausbeute (engl. **Q**uantum **Y**ield, **QY**) quantitativ ausgedrückt.

$$QY = \frac{Anzahl\ emittierter\ Photonen}{Anzahl\ absorbierter\ Photonen}\ 100\ \%$$

Diese ist jedoch nicht das einzige Kriterium für einen guten Leuchtstoff, da auch Übergänge in großer Anzahl stattfinden müssen. Die Auswahlregeln besagen, dass oktaedrische Mn^{2+}-Komplexe (zentrosymmetrisch, d^5-Elektronenkonfiguration) sowohl spin- als auch paritätsverboten sind, was an der sehr schwachen Absorption von $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$-Kationen zu erkennen ist.[4] Eine Aufweichung dieser Regeln ist bei idealen Oktaeder-Einheiten nur über Symmetrieerniedrigung durch Schwingungen möglich.

Mn^{2+}-Halogenide können lumineszierende Eigenschaften aufweisen, falls (d-d)-Übergänge durch UV-Licht angeregt werden und dieser Zustand nicht vollständig über interne oder externe Schwingungsanregung (Wärme) in den Grundzustand relaxiert. Tetraedrische $[MnX_4]^{2-}$-Anionen emittieren dabei im grünen Spektralbereich, während oktaedrisch koordinierte $[MnX_6]$-Einheiten orange bis rote Emission zeigen.[21,26]
Wird ${}^{1}_{\infty}[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm bestrahlt, wird intensiv rote Emission beobachtet (Abbildung 31, rechte Küvette).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

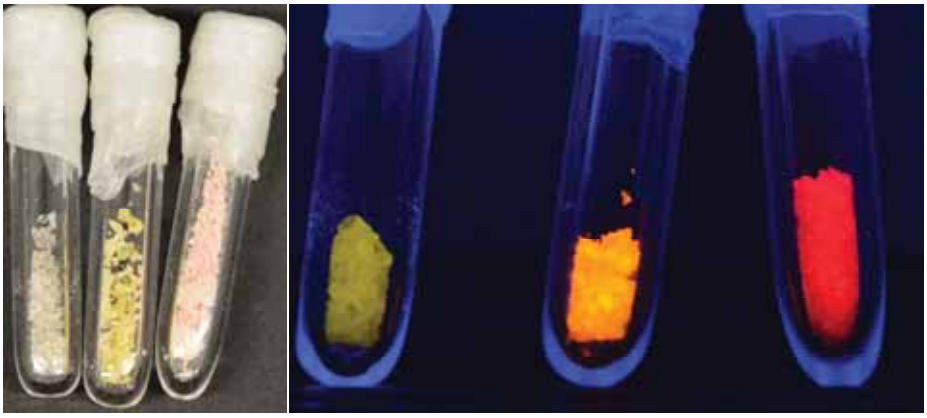


Abbildung 31: Kristalle der Manganverbindungen mit der Summenformel [Mn_3Br_6(18-Krone-6)$_n$] (n = 3-1) in Quarzküvetten (von links nach rechts mit ansteigendem Gehalt an $MnBr_2$) bei Tageslicht (links) und unter UV-Licht der Wellenlänge 366 nm (rechts).

Die Struktur von $^1_\infty$[Mn_3Br_6(18-Krone-6)] zeigt, dass Mangan sowohl homo- ([$MnBr_6$]) als auch heteroleptisch ([$MnBr_3O_3$]) koordiniert vorliegt (Abbildung 13). Es werden daher starke Abweichungen der idealen Oktaeder-Geometrie gefunden, wodurch zusammen mit der Symmetrie-Erniedrigung durch Schwingungen, offensichtlich das Paritätsverbot partiell aufgehoben wird. Einen weiteren Beitrag könnte das Mischen von geraden Atomorbitalen mit ungeraden Molekülorbitalen des Kronenethers liefern.[4] Der Grundterm ^{2s+1}L des freien Mn^{2+}-Ions ist ^6S, da L = 0 und S = 2,5 (L = 0, 1, 2, 3, 4 entspricht einem S, P, D, F oder G Term). Findet eine elektronische Anregung statt, muss diese zwangsläufig mit Spinpaarung einhergehen, sodass L = 4 und S = 1,5 beträgt (Abbildung 32). Der freie Term ^6S lautet im kubischen Kristallfeld $^6A_1$, während ^4G in die Terme E, T_1, T_2 und A_1 aufspaltet.[4]

Abbildung 32: Elektronischer Übergang von ^6S nach ^4G im freien Mn^{2+}.

Das Anregungsspektrum von $^1_\infty$[Mn_3Br_6(18-Krone-6)] (Abbildung 33, rote Linie) zeigt ähnliche Übergänge, wie sie für [Me_4N][$MnBr_3$] beobachtet werden.[101] Die intensivste Anregungsbande wird für $^6A_1$(S) nach $^4T_2$(D) bei 373 nm gemessen, welche zu einer starken Emission bei 694 nm führt (Übergang $^4T_1$(G) nach $^6A_1$(S)). Die absolute Quantenausbeute wurde bei der Anregungswellenlänge von 373 nm bestimmt und beträgt 70 %. Dieser Wert ist für oktaedrisch-koordiniertes Mangan außerordentlich hoch und ist auf das Unterdrücken strahlungsloser Prozesse, wie

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

der Anregung von Gitterschwingungen, koordinierenden Lösungsmitteln oder durch Defekte, zurückzuführen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass ein weitestgehend vibronisch entkoppeltes System vorliegt, indem die 18-Krone-6-Moleküle wie "Stoßdämpfer" fungieren, aber selbst wenig Energie aufnehmen. In der Literatur werden keine höheren Quantenausbeuten für stöchiometrische, oktaedrische Manganverbindungen berichtet. 2015 publizierten *Zhang et al.* die Verbindungen $[C_4NH_2][MnX_3]$ (X = Cl, Br), welche mit 54 % und 29 % die bisher höchsten absoluten Quantenausbeuten bei Raumtemperatur zeigen.[102,103] Eine nicht-stöchiometrische Manganverbindung ist mit Mn^{2+}-dotiertes Aluminiumnitrid ($AlN:Mn^{2+}$), wofür kürzlich eine Quantenausbeute von 82 % berichtet wurde, was laut den Autoren eine der höchsten für seltenerdfreie Verbindungen ist.[104]

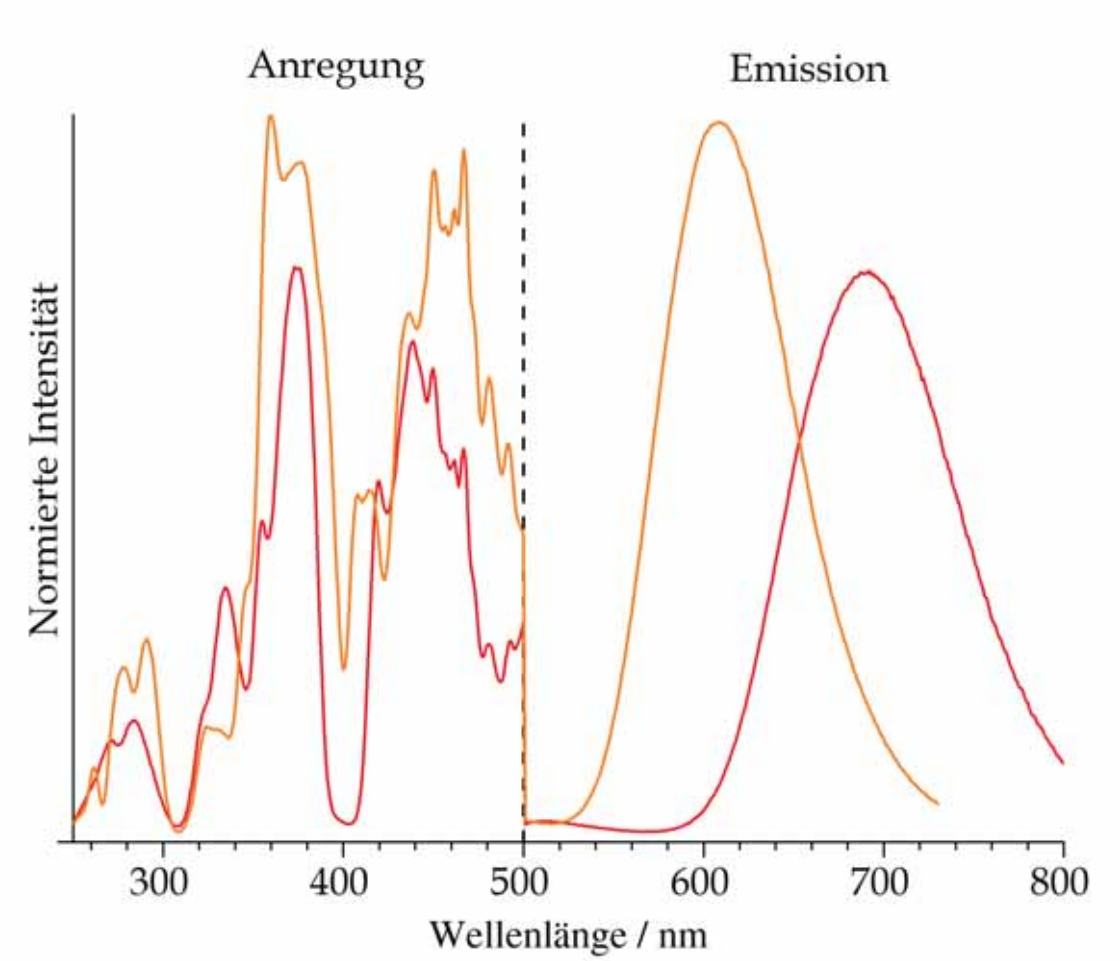


Abbildung 33: Anregungs- und Emissionsspektrum von $^1_\infty[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ (rot) und $[MnBr(18\text{-Krone-}6)][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]$ (orange).

Die salzartige Manganverbindung $[MnBr(18\text{-Krone-}6)][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]$ zeigt im Vergleich zu $^1_\infty[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ noch intensivere Absorptions- und Emissionseigenschaften. Dies ist aufgrund der tetraedrischen Koordination von Mangan auch zu erwarten, da ein Tetraeder kein Inversionszentrum aufweist, weshalb

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

für diese Komplexe das Paritätsverbot vollständig aufgehoben ist. Durch Anregung mit einer UV-Lampe bei 366 nm wird intensive, orangefarbene Emission beobachtet (Abbildung 31, mittlere Küvette). Die Emissionsbande von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] hat ein Maximum bei 611 nm und ist weniger breit als die von $^1_\infty$[Mn_3Br_6(18-Krone-6)]. Das Anregungsspektrum ist dem Spektrum von [Me_4N][$MnBr_4$] sehr ähnlich, hat ein Maximum bei 361 nm und weist hier eine absolute Quantenausbeute von 99 % auf.[101] Für eine stöchiometrische Manganverbindung mit tetraedrischer Umgebung kann keine Veröffentlichung mit höheren, bei Raumtemperatur gemessenen, absoluten Quantenausbeuten gefunden werden. Eine Quantenausbeute von 50 % wird für [Et_4N]$_2$[$MnBr_4$] berichtet,[105] während die Autoren für den Molekülkomplex $MnBr_2$(DPEPO) eine sehr hohe Quantenausbeute von 70 % beobachteten. Hier erfolgt eine Anregung des Liganden erfolgt und anschließender Energieübertrag auf das emittierende Mn^{2+}.[106]

Die orange Emissionsfarbe spricht eher für eine Anregung eines siebenfachkoordiniertem Mangans als einer tetraedrischen [$MnBr_4$]$^{2-}$-Einheit, die grün emittieren sollte. Daraus und aus der hohen Quantenausbeute ist zu folgern, dass ein sehr effektiver Energietransfermechanismus zwischen den eckenverknüpften [MnBr(18-Krone-6)]$^+$- und [$MnBr_4$]$^{2-}$-Einheiten vorliegen muss. Mit [NH_4(18-Krone-6))$_4$$MnCl_4$][$TlCl_4$]$_2$ wurde von einer Verbindung berichtet, deren Emissionsmaximum eine Rotverschiebung zeigt, wenn diese gekühlt wird (558 nm bei 77 K gegenüber 521 nm bei 298 K).[107,108] Dieses Verhalten führten die Autoren auf einen effektiveren Energietransfer von der tetraedrischen [$MnCl_4$]$^{2-}$-Einheit bei tiefen Temperaturen auf den Kronenether-Komplex zurück. Eine ähnliches Verhalten ist auch durch Kühlen von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] mit flüssigem Stickstoff zu beobachten. Da das verwendete Fluoreszenzspektrometer keine Vorrichtung für gekühlte Proben hat, ist eine Rotverschiebung allein durch die beobachtbare Farbgebung nur qualitativ zu erkennen (Abbildung 34).

Abbildung 34: Kristalle von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] unter UV-Licht bei Raumtemperatur (links) und unmittelbar nach Kühlen mit flüssigem Stickstoff (77 K, rechts).

Eine Ausnahme im Anregungsspektrum stellt die Bande bei 409 nm dar, welcher der Anregung der Mangan-(18-Krone-6)-Komplexe zuzuordnen ist. Um diese

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Vermutung zu bestätigen, wurde ein Anregungs- und Emissionsspektrum von $MnBr_2$(18-Krone-6) gemessen (Abbildung 35). Hier werden ausschließlich Anregungsbanden bei 409 und 417 nm gefunden, womit die vorhergehende Zuordnung bestätigt werden kann. Die Aufspaltung in zwei Anregungsmaxima ist auf das Vorliegen zweier kristallografisch unterschiedlicher Komplexe in der Kristallstruktur zurückzuführen. Das Emissionsmaximum liegt bei 574 nm, weshalb diese Verbindung nach UV-Anregung gelb lumineszieren (Abbildung 31, linke Küvette). Bei 407 nm wurde die absolute Quantenausbeute zu 32 % bestimmt. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Anregung ohne das tetraedrische $[MnBr_4]^{2-}$-Anion weniger effektiv ist.

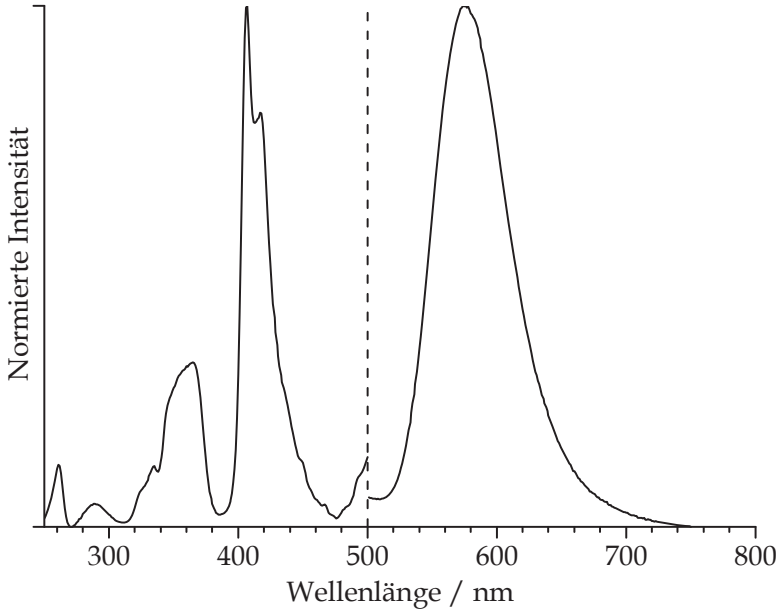


Abbildung 35: Anregungs- und Emissionsspektrum von $MnBr_2$(18-Krone-6).

In der Literatur werden mit $[Mn(12\text{-Krone-}4)_2][MnBr_4]_2$ und $[Mn(15\text{-Krone-}5)(D_2O)_2][MnBr_4]_2 \times (D_2O)$ von *Reid et al.* zwei ähnliche Systeme mit Lumineszenzeigenschaften beschrieben, aber keine Quantenausbeuten berichtet.[74,81] Im Fall des $[Mn(12\text{-Krone-}4)_2]^{2+}$-Sandwichkomplexes reduzierten die Autoren durch Substitution mit $[ZnBr_4]^{2-}$-Anionen die Konzentration an $[MnBr_4]^{2-}$. In den Anregungsspektren konnte eine Zunahme der Intensität der Bande bei 410 nm mit sinkendem Anteil an $[MnBr_4]^{2-}$ beobachtet werden. Folglich wurde diese Bande der Anregung des Sandwichkomplexes $[Mn(12\text{-Krone-}4)_2]^{2+}$ zugeordnet.[74]

Trotz der hohen Quantenausbeuten von ${}^{1}_{\infty}[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ und $[MnBr(18\text{-Krone-}6)][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]$ ist eine Anwendung als Leuchtstoffe aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit als eher problematisch anzusehen. Jedoch könnten diese als Vorstufe zur Darstellung inerter Manganbromide nützlich sein, die potentiell ähnlich gute, lumineszierende Eigenschaften aufweisen sollten.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.1.6 Bildungsmechanismus

Warum Mangan(II)triflat zu einer oktaedrisch koordiniertem Mangankronenetherverbindung führt und unter Bromidüberschuss eine $[MnBr_4]$-Tetraedereinheit mit einem $[MnBr(18\text{-Krone-}6)]^+$-Komplex verknüpft wird, kann durch folgende Überlegungen erklärt werden.

Der Reaktionsmechanismus der Bildung von $[Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]$ ist weniger komplex, weshalb dieser zuerst behandelt wird. Im Reaktionsgemisch liegen ein Äquivalent Bromidsalz, zwei Äquivalente Manganbromid und ein Äquivalent 18-Krone-6 vor. Durch Komplexierung mit 18-Krone-6 ist die Bildung von $[MnBr_2(18\text{-Krone-}6)]$ und $[Mn(18\text{-Krone-}6)Br]^+$ möglich. Die Bildung von $[Mn(18\text{-Krone-}6)Br]^+$ geht mit einer Freisetzung von Bromidionen einher, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass diese Reaktion die Bromidkonzentration zusätzlich erhöht, die hauptsächlich durch gelöstes $[(n\text{-Bu})_3MeN][Br]$ bestimmt wird. Daher kann davon ausgegangen werden, dass $[MnBr_3]^-$ und $[MnBr_4]^{2-}$ aus nicht komplexiertem $MnBr_2$ und $[Br]^-$ in der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ gebildet werden. Die prinzipielle Existenz von dreifach koordiniertem Mangan $[MnBr_3]^-$ wurde von *Crozier et al.* durch EXAFS-Studien von Schmelzen im System $[(n\text{-Bu}_4N]Br/MnBr_2$ gezeigt.[109]

Die Entstehung der dinuklearen Anionen kann nun durch folgende Reaktionsgleichungen formuliert werden:

Komplexbildung mit 18-Krone-6:

$$MnBr_2 + 18\text{-Krone-}6 \longrightarrow [MnBr(18\text{-Krone-}6)]^+ + Br^-$$

$$MnBr_2 + 18\text{-Krone-}6 \longrightarrow [MnBr_2(18\text{-Krone-}6)]$$

Bildung der anionischen Manganbromid-Spezies:

$$MnBr_2 + Br^- \longrightarrow [MnBr_3]^-$$

$$MnBr_2 + 2\,Br^- \longrightarrow [MnBr_4]^{2-}$$

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Bildung des dinuklearen Anions:

$[MnBr_4]^{2-}$ + $[Mn(18\text{-Krone-6})Br]^+$ ⟶ $[Mn_2Br_5(18\text{-Krone-6})]^-$

$[MnBr_3]^-$ + $[MnBr_2(18\text{-Krone-6})]$ ⟶ $[Mn_2Br_5(18\text{-Krone-6})]^-$

Die Nettoreaktionsgleichung der Produktbildung ist folglich:

$3\ MnBr_2 + 2\ (18\text{-Krone-6})$ ⟶ $[MnBr(18\text{-Krone-6})][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-6})Br]$

Festzustellen bleibt, dass gemäß der Nettoreaktionsgleichung kein Bromidsalz für die Produktbildung notwendig ist. Dieses bewirkt jedoch höhere $[MnBr_3]^-$- und $[MnBr_4]^{2-}$-Konzentrationen, weshalb nach dem Prinzip von *Le Chatelier* das Gleichgewicht der Bildung des dinuklearen Anions in Richtung der Produktseite verschoben wird. Weiterhin beweist die Synthese von $MnBr_2$(18-Krone-6) durch die Reaktion von $MnBr_2$ und 18-Krone-6 (ohne Bromidsalz), dass tatsächlich eine hohe Konzentration anionischer Manganbromid-Spezies vorliegen muss, damit das dinukleare Anion gebildet wird.

Die Bildung der oktaedrisch koordinierten polynuklearen Manganverbindung $[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-6})]$ ist weniger trivial. Im ersten Schritt findet die Bildung der heteroleptischen Manganspezies statt. Dabei kann das Bromid, wie zuvor gezeigt, aus der Komplexierungsreaktion mit 18-Krone-6 oder durch Lösen mit der Ionischen Flüssigkeit stammen.

Bildung der heteroleptischen Manganspezies:

$Mn(OTf)_2 + Br^-$ ⟶ $[MnBr(OTf)_2]^-$

$MnBr_2 + [OTf]^-$ ⟶ $[MnBr_2(OTf)]^-$

Exocyclische Koordination von Mn^{2+}:

$[MnBr(OTf)_2]^-$ + 18-Krone-6 ⟶ $[MnBr(OTf)_2(18\text{-Krone-6})]^-$

$[MnBr(OTf)_2]^-$ + 18-Krone-6 ⟶ $[MnBr(OTf)(18\text{-Krone-6})] + [OTf]^-$

Dabei erscheint letztere Reaktion aus sterischen Gründen bevorzugt zu sein. Im weiteren Verlauf ist eine exocyclische Anlagerung von $[MnBr_3]^-$ an die nicht-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

koordinierenden Sauerstoffatome von 18-Krone-6 auf der gegenüberliegenden (frei zugänglichen) Seite plausibel:

$$[MnBr(OTf)(18\text{-Krone-}6)] + [MnBr_3]^- \longrightarrow [MnBr(OTf)(18\text{-Krone-}6)MnBr_3]^-$$

Dies ist der entscheidende Schritt und die Erklärung dafür, warum eine polymere Struktur ausgebildet wird. Im weiteren Verlauf der Reaktion findet die Kettenbildung (Polymerisation) unter Anlagerung von *n* $MnBr_2$ und Abspaltung von *n* $[OTf]^-$ statt, was kinetisch weniger günstig ist, weshalb lange Reaktionszeiten notwendig sind.

$$n\ [MnBr(OTf)(18\text{-Krone-}6)MnBr_3]^- + n\ MnBr_2 \longrightarrow n\ [Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)] + n\ [OTf]^-$$

In Abbildung 36 sind zwei gleiche Reaktionsgemische abgebildet, die sich nur in der Wahl der Ionischen Flüssigkeit unterscheiden. $MnBr_2$, $Mn(OTf)_2$ und 18-Krone-6 wurde in der linken Ampulle in $[C_1C_4Pyr][OTf]$ und in der rechten in $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ erhitzt. Eine zu große Konzentration von Triflat-Anionen in dem Reaktionsgemisch, wie es bei Verwendung der Ionischen Flüssigkeit $[C_1C_4Pyr][OTf]$ der Fall ist, führt nicht zur Bildung von $[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$. Hier wird offensichtlich das tetraedrische, grün lumineszierende $[MnBr_4]^{2-}$ gebildet, was durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben wird:

$$2\ MnBr_2 + 2\ [C_1C_4Pyr][OTf] + 18\text{-Krone-}6 \longrightarrow Mn(18\text{-Krone-}6)(OTf)_2 + [C_1C_4Pyr]_2[MnBr_4]$$

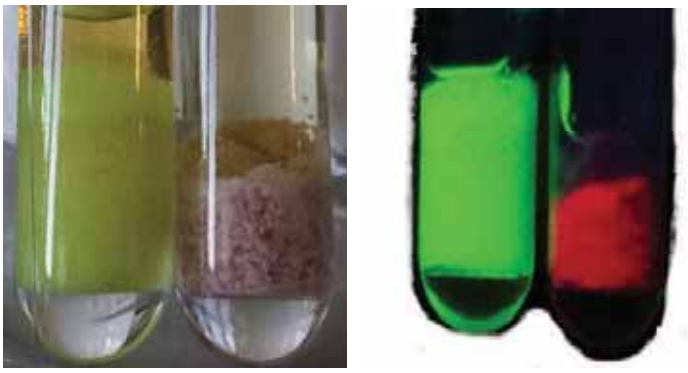


Abbildung 36: Gleiche Reaktionsgemische nach Erhitzen in $[C_1C_4Pyr][OTf]$ (linke Ampulle) und $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ (rechte Ampulle) bei Tages- (links) und UV-Licht (rechts).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die Synthese von ähnlichen Mn^{2+}-haltigen Ionischen Flüssigkeiten haben *Pitula* und *Mudring* mit $[C_nC_1Im]_2[MnBr_4]$ (n = 2, 3, 4, 6) beschrieben, welche ebenfalls grüne Fluoreszenz nach Bestrahlen mit UV-Licht zeigen.[26] Im Unterschied zu den $[N(Tf)_2]$-Anionen der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ ist $[OTf]^-$ die stärkere Lewis-Base, was durch deren Donorzahlen als Maßstab der Elektrophilie belegt ist ($[C_2C_1Im][N(Tf)_2]$ = 11,2 kcal/mol gegenüber $[C_2C_1Im][OTf]$ = 20,4 kcal/mol).[110,111] Weiterhin ist mit $[Mn(\text{Cyclohexano-15-Krone-5})][OTf]_2$ eine Kristallstruktur eines stabilen Mangantriflat-Kronenether-Komplexes beschrieben worden, wohingegen keine $Mn[N(Tf)_2]$-Kronenether-Komplexe in der CSD- und CAS-Datenbank gefunden werden.[95] Daraus ist ersichtlich, dass durch die hohen Konzentration an Triflat-Anionen stabile Kronenether-Komplexe $[Mn(OTf)_2(18\text{-Krone-6})]$ gebildet werden, was mit der Freisetzung von Bromid-Ionen einhergeht, welche dann mit $MnBr_2$ zu $[MnBr_4]^{2-}$ (grüne Lumineszenz) reagieren können. Im Gegensatz dazu werden von Mn^{2+} mit den (Bis(Trifyl)imid)-Anionen offenbar keine stabilen Kronenether-Komplexe gebildet.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.2 Polynukleare Zinkbromide

4.2.1 Vorbemerkungen

Polynukleare Metallhalogenide umfassen jene Metallhalogenide, bei denen mindestens zwei Metallkationen über Halogenidatome miteinander verbunden sind. Für divalente Metallhalogenide MX_2 (M = Metall, X = Halogen) sind verknüpfte Tetraeder und Oktaeder das vorherrschende Strukturmotiv.[11] Dabei werden Tetraeder-Einheiten (MX_4) über gemeinsame Ecken oder Kanten verknüpft, während flächenverknüpfte Tetraeder sehr selten beschrieben werden (beispielsweise in $[Cu_3I_6]^{3-}$),[112] da hier repulsive Coulomb-Kräfte, der dann sehr nahe beieinander liegenden, Metallkationen wirken. Von oktaedrisch koordinierten Metallhalogeniden werden hingegen alle drei Verknüpfungsmuster sowohl von homo- als auch heteroleptischen Verbindungen beobachtet.[113-116]

Mit Ausnahme von oktaedrisch koordiniertem Zn^{2+} in ZnF_2 weisen alle anderen binären Zink(II)halogenide die Koordinationszahl vier auf,[11,116] wobei die größte Strukturvielfalt bei $ZnCl_2$ mit vier polymorphen Formen beobachtet wird.[117,118] Von homo- und heteroleptisch koordiniertem Zinkchlorid sind auch gemischte Koordinationszahlen bekannt, z. B. 4/5 in $[C_1C_2Im]_2\{Zn_4Cl_{10}\}$[35] oder 4/6 in $ZnCl_2 \times 2{,}5\ H_2O$.[119] Für ZnI_2 und $ZnBr_2$ sind hingegen nur eine Modifikation bekannt, die isotyp in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ kristallisiert.[120,121] $ZnBr_2$ ist im Festkörper aus vollständig eckenverknüpften ($ZnBr_4$)-Tetraedern aufgebaut, die (Zn_4Br_{10})-Supertetraeder bilden, welche wiederum über gemeinsame Kanten mit vier weiteren (Zn_4Br_{10})-Einheiten verknüpft sind.

In der Literatur ist die Bildung verschiedener polynuklearer Zinkhalogenidspezies in Salzschmelzen vom Typ $[K][Cl]/ZnCl_2$ (K = Kation) durch Raman-Spektroskopie belegt.[122,35] Dabei wurden ausschließlich Systeme mit $ZnCl_2$ untersucht und die Spezies $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Zn_2Cl_6]^{2-}$, $[Zn_3Cl_8]^{2-}$ und $[Zn_4Cl_{10}]^{2-}$ nachgewiesen. Jedoch sind von reinen Zinkbromidschmelzen Raman-spektroskopische Messungen bekannt, welche die Bildung von polynuklearen Spezies in der Schmelze nahelegen, die kettenförmig aufgebaut sind.[123] Bisher sind jedoch keine polynuklearen Zinkbromidspezies, die mehr als vier Metallatome enthalten, kristallografisch charakterisiert worden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.2.2 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$

Durch Umsetzen von wasserfreiem Zinkbromid mit 18-Krone-6 unter Lewis-sauren Bedingungen ($SnBr_4$) in der Ionischen Flüssigkeit [(*n*-Bu)$_3$MeN] [N(Tf)$_2$] bei 100 °C wird die Bildung zweier unterschiedlicher kristalliner Phasen beobachtet. Nach mehreren Tagen Reaktionszeit und Abkühlen auf 25 °C mit einer Rate von 2 K/h werden farblose Kristalle erhalten, die blockartige (Abbildung 37) und stäbchenförmige Morphologie aufweisen. Beide Verbindungen werden im gleichen Ansatz erhalten, können jedoch aufgrund ihrer Morphologie gut voneinander unterschieden werden. Gemäß Einkristallstrukturanalyse handelt es sich bei den blockartigen Kristalle um Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ und bei den stäbchenförmigen um $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$. Beide Verbindungen kristallisieren isotyp in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthalten ungeladene Zinkbromidstränge, die durch 18-Krone-6 terminal abgesättigt sind.

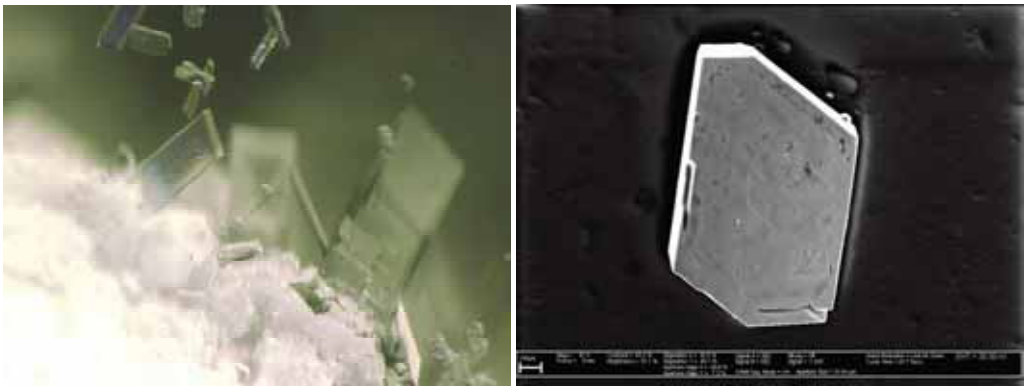


Abbildung 37: Digitalmikroskopische Aufnahme (links) und REM-Bild der blockartigen Kristalle der Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$.

Weiterhin wurde beobachtet, dass die Bildung der hexanuklearen Verbindung in dem Bereich der Reaktionsmischung stattfindet, wo niedrigere Zinkbromid-Konzentrationen vorliegen. Die Bildung der dekanuklearen Spezies hingegen, findet in dem Bereich statt, wo noch teilweise ungelöstes Zinkbromid vorhanden ist. Diese Beobachtung steht auch im Einklang mit den berechneten Dichten der beiden Verbindungen, da $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ mit 2,88 g/cm^3 eine um etwa 14 % höhere Dichte als Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ mit 2,53 g/cm^3 hat. Aus Sicht der 18-Krone-6-Konzentration lässt sich umgekehrt argumentieren, dass dort wo die Dichte geringer ist, mehr 18-Krone-6 vorhanden ist und damit dort die 18-Krone-6 reichere Phase Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ gebildet wird.

Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ ist aus zentralen (Zn_2Br_6)-Einheiten aufgebaut, an die durch Kantenverknüpfung zu beiden Seiten ($ZnBr_3O$)-Tetraeder gebunden sind (Abbildung 38). Das Sauerstoffatom der heteroleptischen Tetraeder-Einheit

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

stammt von dem, formal positiv geladenen, Zinkkronenether-Komplex [ZnBr(18-Krone-6)]$^+$.

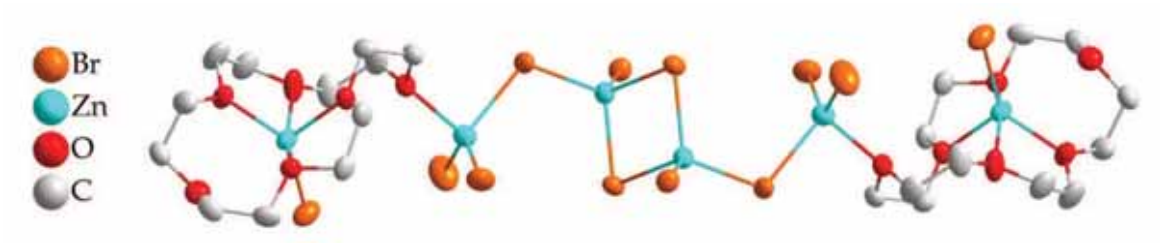


Abbildung 38: Aufbau von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Im Folgenden soll auf die Bindungsverhältnisse detailliert eingegangen werden. Der polynukleare Zinkbromid-Strang der Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ ist aus einer zentralen (Zn_2Br_6)-Einheit aufgebaut, welche wiederum durch kantenverknüpfte Tetraeder-Einheiten gebildet wird. Neben den einfachen $[ZnX_4]^{2-}$-Salzen, ist die Baueinheit zweier kantenverknüpfter Tetraeder-Einheiten für die Zinkhalogenid-Dianionen $[Zn_2X_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) häufig in der Literatur beschrieben worden.[38,124,125] Weiterhin sind diese Spezies nicht nur kristallografisch, sondern auch in Lösung durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen worden.[35,122] Über eine gemeinsame Ecke (Br4) ist die (Zn_2Br_6)-Einheit zu ($ZnBr_3O$)-Tetraeder beidseitig verknüpft (Abbildung 39).

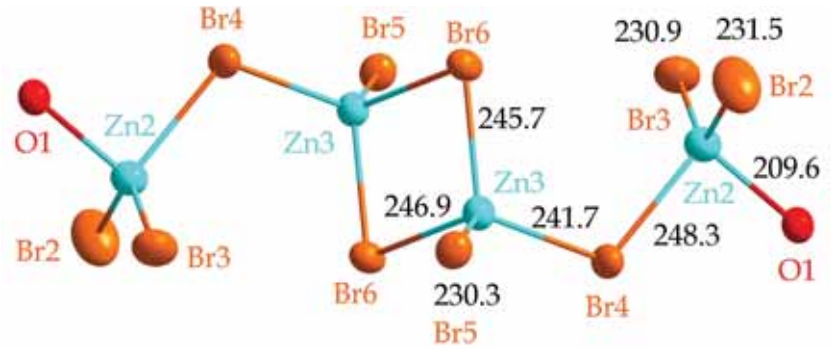


Abbildung 39: Polynuklearer Zinkbromid-Strang (Bindungslängen in pm, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Hierbei stammt das Sauerstoffatom O1 von 18-Krone-6, der dadurch exocyclisch an Zn2 koordiniert. Insgesamt liegt eine formal anionische Tetraeder-Kette der Niggli-Formel $[(ZnBr_{3/2}Br_{1/1})_2(ZnBr_{1/2}Br_{2/1})_2]^{2-}$ vor. Die (Zn-Br)-Bindungslängen werden mit zunehmendem Verknüpfungsgrad größer, was im Einklang mit den Erwartungen und Literaturwerten steht.[124,125] Die (Zn-Br)-Abstände der terminalen Bindungen betragen 230, 231 und 232 pm, während für eckenverknüpfte Tetraeder 242, 248 pm und kantenverknüpfte 246, 247 pm gefunden werden. Das Strukturmotiv eckenverknüpfter Tetraeder-Einheiten liegt auch in der Festkörperstruktur von wasserfreiem $ZnBr_2$ vor. Hier wurden durchschnittliche (Zn-Br)-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Bindungslängen von 242 pm berichtet und sind damit den in Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ sehr ähnlich.[120]

Da Zink einen sehr kleinen Ionenradius aufweist (74 pm, KZ = 6),[67] ist 18-Krone-6 als Ligand zu groß, um mit allen Donoratomen vollständig an das Metallzentrum zu binden, weshalb nur vier der sechs Sauerstoffatome endocyclisch an ein Zinkatom (Zn1) koordinieren (Abbildung 40).

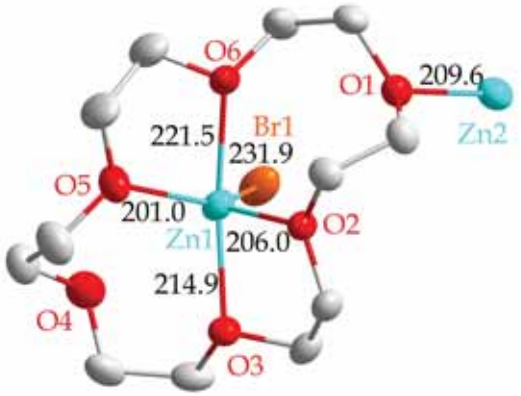


Abbildung 40: *[Zn_2Br(18-Krone-6)]-Einheit mit exo- und endocyclischer Koordination (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, Bindungslängen in pm, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).*

Die (Zn-O)-Abstände betragen 201 bis 222 pm, welche üblich für Zinkkronenether-Komplexe sind.[38] O4 liegt 288 pm von Zn1 entfernt, weshalb dieses nicht an einer Koordination des Metallzentrums beteiligt ist. Weiterhin bindet Br1 terminal (232 pm) an Zn1, wodurch sich insgesamt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination von Zn1 ergibt. Die seitliche exocyclische Koordination von O1 an Zn2 (Zn-O = 210 pm) der polynuklearen Zinkbromidkette verbindet die formal kationischen [ZnBr(18-Krone-6)]$^+$-Einheiten mit den formal anionischen $[Zn_4Br_{10}]^{2-}$-Ketten, wodurch in Summe die neutrale Zinkbromidspezies Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ gebildet wird.

Die Elementarzelle von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ kann als verzerrt hexagonale Stapelung der Zinkbromidstränge betrachtet werden, zwischen denen die Zinkbromid-kronenether-Komplexe angeordnet sind (Abbildung 41).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

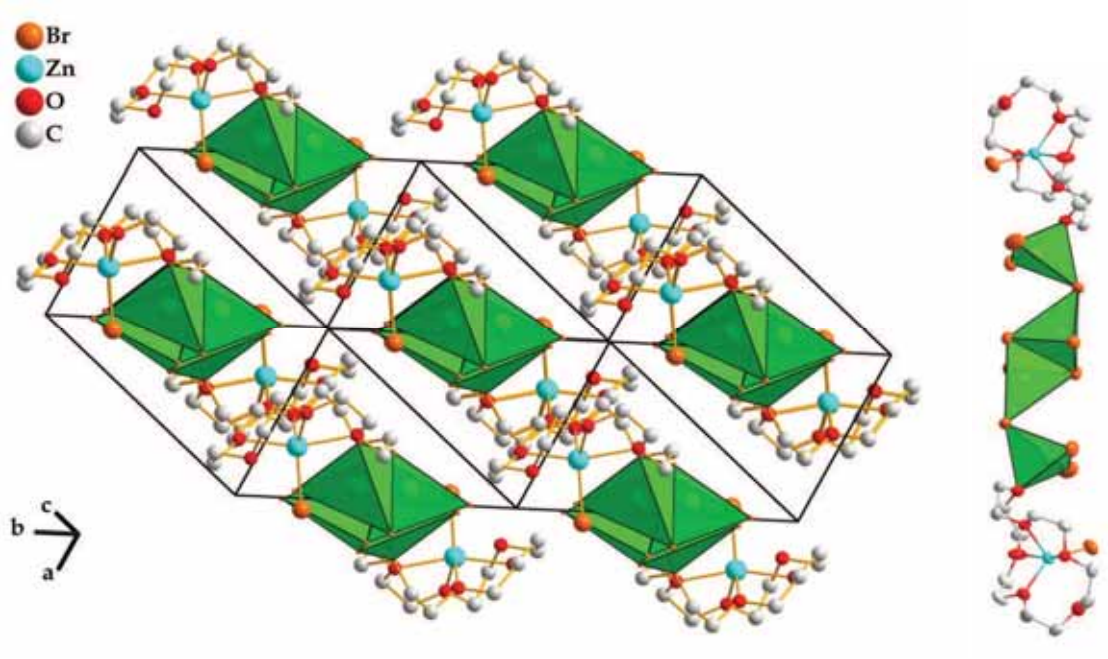


Abbildung 41: Verdoppelte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der polynuklearen Zinkbromid-Ketten und Darstellung der Polyeder-Einheiten in Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Die ($ZnBr_4$)- und ($ZnBr_3O$)-Tetraeder sind hierbei als grüne Polyeder gezeichnet (Abbildung 41 rechts). Alternativ kann die Festkörperstruktur auch ionisch betrachtet werden, die abwechselnd aus $[Zn_4Br_{10}]^{2-}$-Anionen- und [ZnBr(18-Krone-6)]$^+$-Kationen-Schichten aufgebaut ist. Werden nur die anionischen Ketten betrachtet, wie in der (3x3x3)-Superzelle in Abbildung 42, wird eine Stapelung der Folge ABCABC der Stränge ersichtlich. Dadurch wird ein sehr effizientes Packen ermöglicht, was aus elektrostatischer Sicht bevorzugt ist.

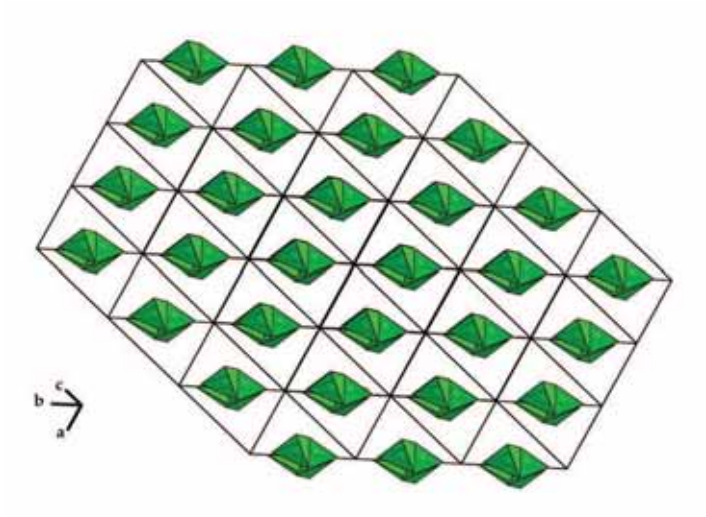


Abbildung 42: (3x3x3)-Superzelle zeigt ABC Stapelung der polynuklearen Zinkbromid-Ketten.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Kristalle der Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ wurden mit absolutem THF gewaschen, wobei die Titelverbindung fast vollständig gelöst wurde. Das EDX-Spektrum (Abbildung 43) zeigt charakteristische *K*- und *L*-Linien für Brom und Zink. Durch Quantifizierung der *K*-Linien konnte hier das (Brom/Zink)-Verhältnis zu 2,1 bestimmt werden. Weiterhin ist an der Abwesenheit der *K*-Linie von Schwefel bei circa 2,3 keV zu erkennen, dass die Verbindung tatsächlich von der Ionischen Flüssigkeit durch Waschen mit THF befreit werden konnte. Eine Quantifizierung der Leichtelemente H, C, N, O ist nicht möglich. Das EDX-Spektrum zeigt im Bereich kleiner 1,0 keV, dass an Leichtelementen hauptsächlich C und O in der Probe vorhanden sind.

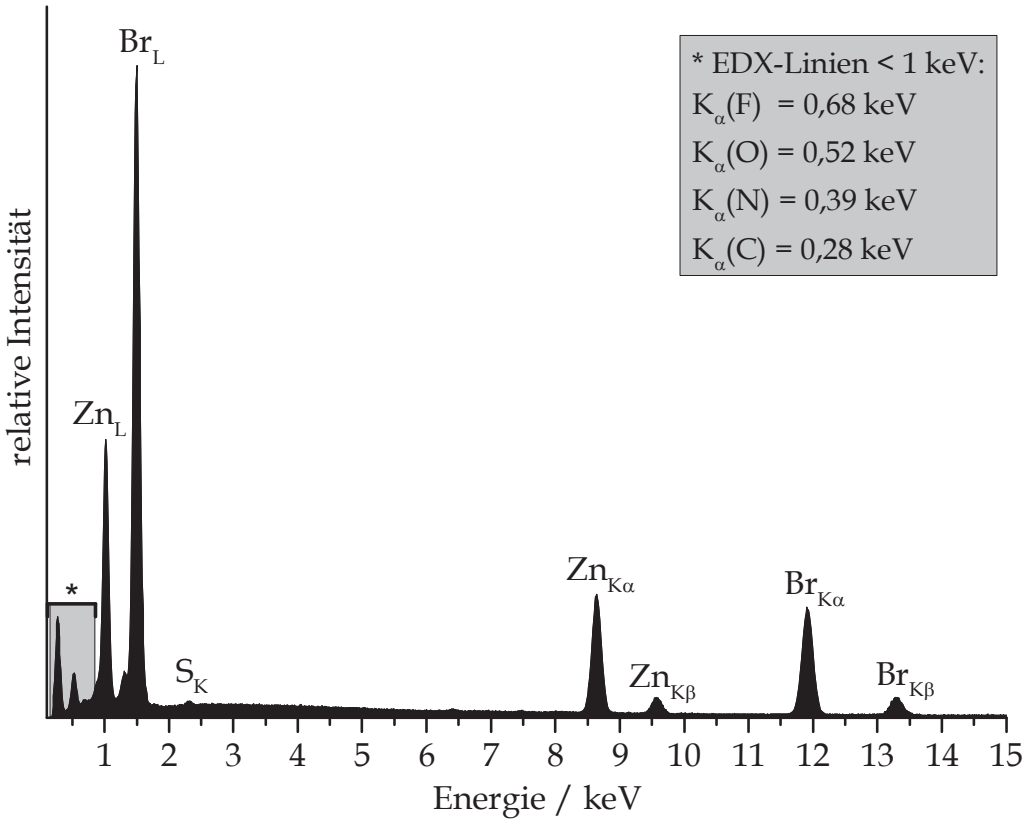


Abbildung 43: EDX-Spektrum von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.2.3 $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, kristallisiert diese Verbindung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form stäbchenförmiger Kristalle (Abbildung 44).

Abbildung 44: Digitalmikroskopische Aufnahme der stäbchenförmigen Kristalle unter polarisiertem Licht (links) und REM-Aufnahme (rechts) von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$.

Gemäß Einkristallstrukturanalyse ist die Verbindung aus drei eckenverknüpften (Zn_2Br_6)-Einheiten aufgebaut, die durch dinukleare [Zn_2Br_2(18-Krone-6)]-Einheiten zu beiden Seiten terminiert sind (Abbildung 45).

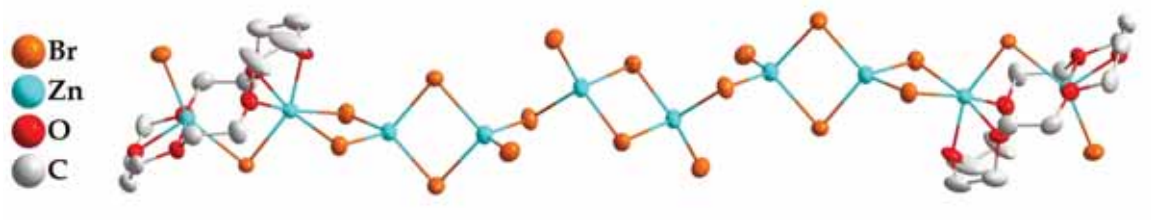


Abbildung 45: Aufbau von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die drei (Zn_2Br_6)-Einheiten bilden durch Eckenverknüpfung das formal vierfach negativ geladene Anion $[(ZnBr_{3/2}Br_{1/1})_2(ZnBr_{3/2}Br_{1/1})_2(ZnBr_{3/2}Br_{1/1})_2]^{4-}$, welches in der Literatur bisher unbekannt ist. Die Bindungsverhältnisse des Zinkbromidstrangs entsprechen den erwarteten Werten und betragen für die (Zn-Br)-Bindungen 229 bis 230 pm (terminal), 240 bis 246 pm (eckenverknüpft) und 238 bis 261 pm (kantenverknüpft) (Abbildung 46).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

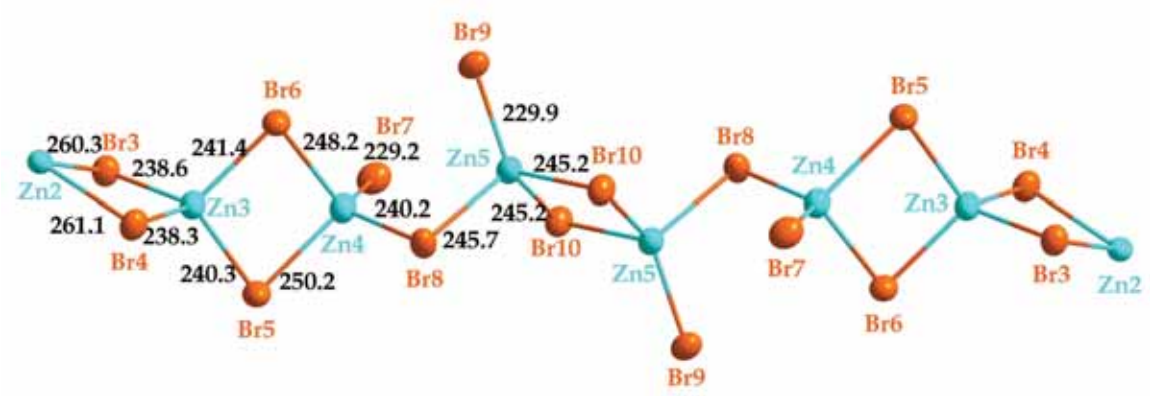


Abbildung 46: *Drei eckenverknüpfte (Zn_2Br_6)-Einheiten (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).*

Die polynukleare Zinkbromidkette wird über eine Kantenverknüpfung eines ($ZnBr_4$)-Tetraeders mit einer verzerrt oktaedrischen ($ZnBr_3O_3$)-Einheit an einen dinuklearen Zinkkronenether-Komplex $[Zn_2Br_2(18\text{-Krone-6})]^{2+}$ gebunden, der formal zweifach positiv geladen ist (Abbildung 47). Bemerkenswerterweise liegen die Sauerstoffatome von 18-Krone-6 hier näherungsweise in einer Ebene vor und koordinieren Zn1 endo- und Zn2 exocyclisch.

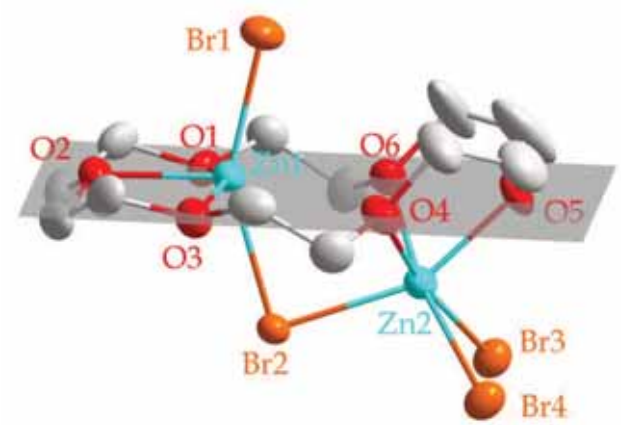


Abbildung 47: *Dinuklearer Zinkkronenether-Komplex $[Zn_2Br_2(18\text{-Krone-6})]$ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).*

Eine sehr ähnliche Verbindung der Zusammensetzung $Zn_8Br_{16}(18\text{-Krone-6})_2$ wurde in der Diplomarbeit über komplexe Metallbromide in Ionischen Flüssigkeiten von *Hausmann* beschrieben.[37] Hier liegen zwei eckenverknüpfte (Zn_2Br_6)-Einheiten $[(ZnBr_{2/1}Br_{4/2})_2(ZnBr_{2/1}Br_{4/2})_2]^{4-}$ vor, die über gleichartige dinukleare Zinkkronenether-Komplexe $[Zn_2Br_2(18\text{-Krone-6})]^{2+}$ zu beiden Enden abgesättigt sind. Die dinukleare Koordination von 18-Krone-6 an Zn^{2+} wurde hier zum ersten Mal beschrieben.[37] Eine dinukleare Koordination an Zn^{2+} von größeren Makrozyklen, die sowohl Stickstoff- als auch Sauerstoffatome als Donoratome haben, wurde von *Bazzicalupi et al.* beobachtet.[126] Dinukleare Komplexe von 18-Krone-6

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

sind in der Literatur selten anzutreffen und werden naturgemäß für sehr kleinen Kationen berichtet, zum Beispiel Li^+ oder Be^{2+}.[68,127]

Die terminale Zn1-Br1 Bindungslänge beträgt 234 pm, während die verbrückenden Bindungen 241 (Zn2-Br2) und 251 pm (Zn1-Br2) lang sind. Die (Zn-O)-Abstände liegen im Bereich von 207 bis 225 pm. In der polynuklearen Zinkbromid-Kette und den anknüpfende dinuklearen Kronenether-Komplexen werden insgesamt zehn Zinkatome über Bromatome miteinander verbunden, wodurch die bisher größte in der Literatur beschriebene kettenförmige Metallhalogenidspezies $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ gebildet wird.

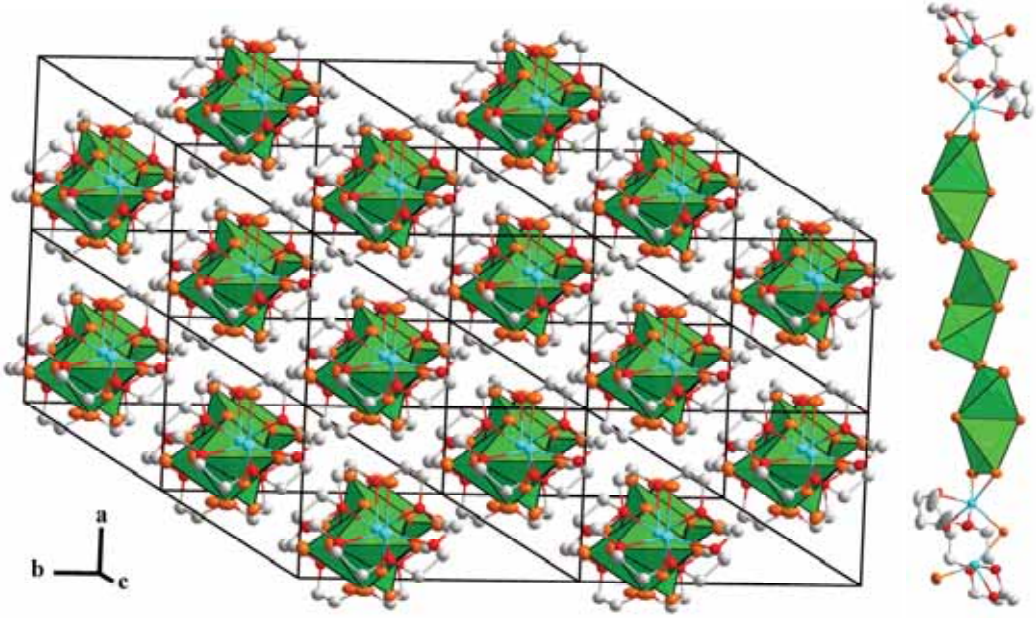


Abbildung 48: Hexagonale Anordnung der polynuklearen Zinkbromidketten in $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$.

Die Packung der Zinkbromid-Ketten im Festkörper ist durch die hexagonale Anordnung (Abbildung 48) ABAB Stapelfolge sehr effizient und dicht gepackt, was energetisch bevorzugt ist. Ein ähnliches Packungsmuster zeigt SiS_2[128] oder $BeCl_2$[129] bei denen Tetraeder-Stränge aus kantenverknüpften $[M_2X_6]$-Einheiten in einer hexagonalen Art in der Stapelfolge ABAB angeordnet sind (Abbildung 49).

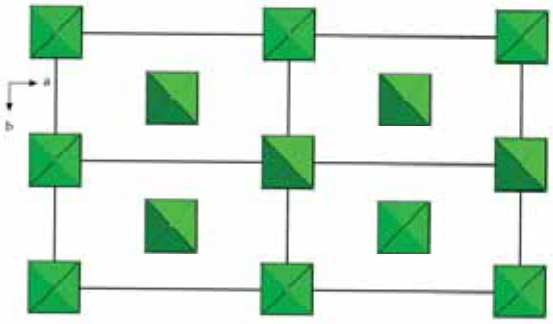


Abbildung 49: Ähnliches Packen der Tetraeder-Ketten aus kantenverknüpften $[Be_2Cl_6]$-Einheiten.[129]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Unter den polynuklearen Zinkbromiden ist mit der würfelförmigen (Zn_4Br_4)-Einheit in [(^{t}Bu$_3$Si)ZnBr]$_4$[130] die bislang größte Zinkbromidspezies kristallografisch beschrieben worden. Eine weitaus größere Strukturvielfalt wird bei Zinkchlorid-Derivaten beobachtet. In der Verbindung [H_2L^{ImAr}][Zn_4Cl_{10}][131] bilden zwei (Zn_2Cl_6)-Einheiten durch Eckenverknüpfung die tetrameren Einheiten [($ZnCl_{3/2}Cl_{1/1}$)$_4$]$^{2-}$. Das Anion mit der identischen Summenformel in der Netzwerkverbindung [C_1C_2Im]$_2${Zn_4Cl_{10}}[35] zeigt hingegen eckenverknüpfte ($ZnCl_4$)-Tetraeder neben erstmals fünffach koordinierten kantenverknüpften ($ZnCl_5$)-Einheiten. Eine adamantanartige Struktur aus eckenverknüpften Tetraedern wird für das tetramere Anion [($ZnCl_{3/2}Cl_{1/1}$)$_4$]$^{2-}$ berichtet.[132] Das Strukturmotiv der Supertetraeder-Einheiten aus der Festkörperstruktur des $ZnBr_2$ konnte in der Verbindung $Zn_{10}Cl_{12}${$PSiMe_3$}$_4$(O^iPr)$_4$ isoliert werden, welche hier aus ($ZnCl_3P$)- und ($ZnCl_2P_2$)-Tetraedern aufgebaut ist und mittels sperriger Liganden stabilisiert wird.[133] Ebenfalls ist eine Ringstruktur zu erwähnen bei der zwölf Zinkatome über Chloridatome miteinander verbunden sind und durch verbrückende Carbanionen gebildet wird.[134]

Unter den Metallhalogeniden mit noch stärker ausgeprägtem kovalentem Charakter der Bindungen, im Vergleich zu den Zinkhalogeniden, werden mit [$Ag_{13}I_{13}P(Bn_3)_6$] oder [$Ag_{\sim 11.5}Br_{\sim 11.5}P(Bn_3)_{16}$ x 5,5 H_2O] zwei Verbindungen beschrieben,[135] die noch größere Aggregate als $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ bilden. Jedoch ist hier ein Vergleich nur bedingt möglich, da sich die Bindungssituation und Stabilität sehr von denen der Zinkhalogenide unterscheidet. Weiterhin sind Iodocuprate(I) [Cu_mI_n]$^{(m-n)}$ ($m < n \in \mathbb{N}$) dafür bekannt, hochmolekulare Verbindungen bilden zu können.[136]

Die thermogravimetrische Analyse von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ zeigt drei charakteristische Zersetzungsstufen (Abbildung 50). Diese können der Zersetzung von 18-Krone-6 (240-280 °C), der Ionischen Flüssigkeit [(n-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] (360-400 °C) und dem Verdampfen von $ZnBr_2$ (Smp. 396 °C, Sdp. 650 °C)[11] bei Temperaturen oberhalb von 400 °C zugeordnet werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

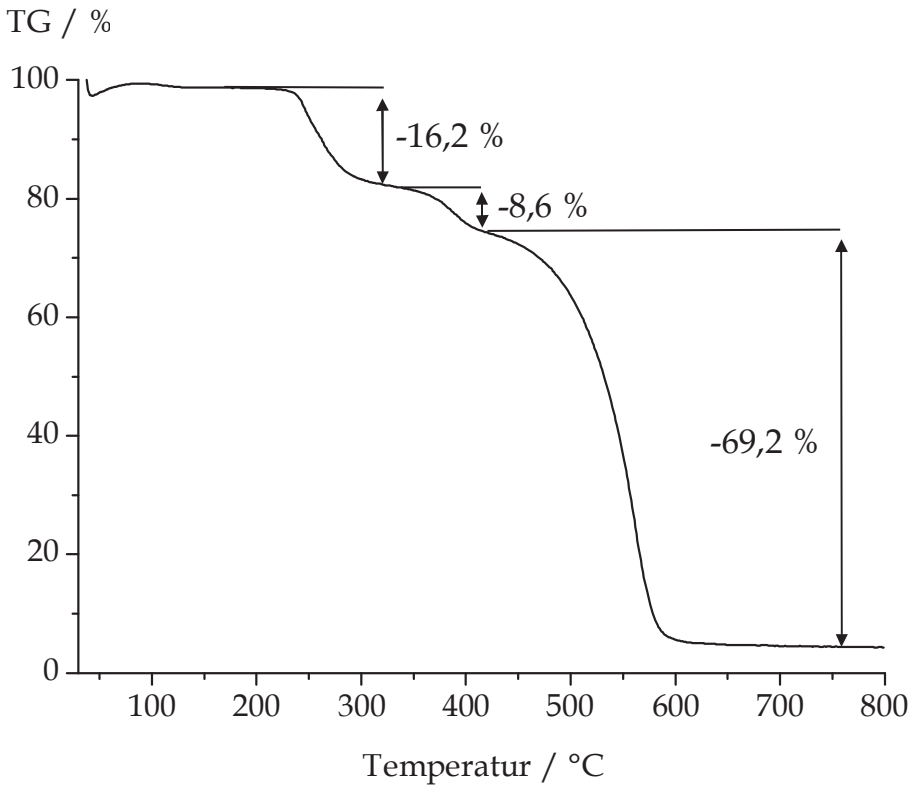


Abbildung 50: Thermogravimetrische Analyse von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$.

In der Literatur ist ein TGA von reinem 18-Krone-6 beschrieben worden. Die Zersetzung wird hier ab einer Temperatur von circa 180 °C beobachtet, also ungefähr 60 °C früher.[86] Dies bedeutet, dass 18-Krone-6 in dem dinuklearem Zinkkronenether-Komplex in $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ stärker gebunden ist, weshalb dieser erst später in die Gasphase übergeht.

Wird die Verunreinigung der Verbindung mit anhaftender Ionischer Flüssigkeit von 8,6 Gew.-% berücksichtigt, können die gemessenen Werte auf die, der reinen Verbindung umgerechnet werden. Die korrigierten Gewichtsänderungen betragen dann -19,1 % für die erste und -80,9 % für die dritte Zersetzungsstufe, welche damit sehr gut mit den theoretisch berechneten von -19,0 % und -81,0 % übereinstimmen.

Das EDX-Spektrum von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ zeigt die Anwesenheit von Zn, Br, S und der Leichtelemente F, O, N und C an. Die Quantifizierung der *K*-Linien liefert ein (Brom/Zink)-Verhältnis von 2,1, was gut mit den erwarteten Werten übereinstimmt. Die Probenpräparation erfolgte in der Glovebox, indem Kristalle geeigneter Qualität und Form selektiert und anschließend durch Abtupfen mit getrockneten Papiertüchern von der Ionischen Flüssigkeit befreit wurden. Jedoch zeigen die Peaks von S, F und N die Anwesenheit von anhaftender Ionischer Flüssigkeit an. Dass diese schwer durch Abtupfen zu entfernen ist, zeigen auch die Ergebnisse aus der TGA, bei der zuvor die Probe in analoger Weise präpariert worden war.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

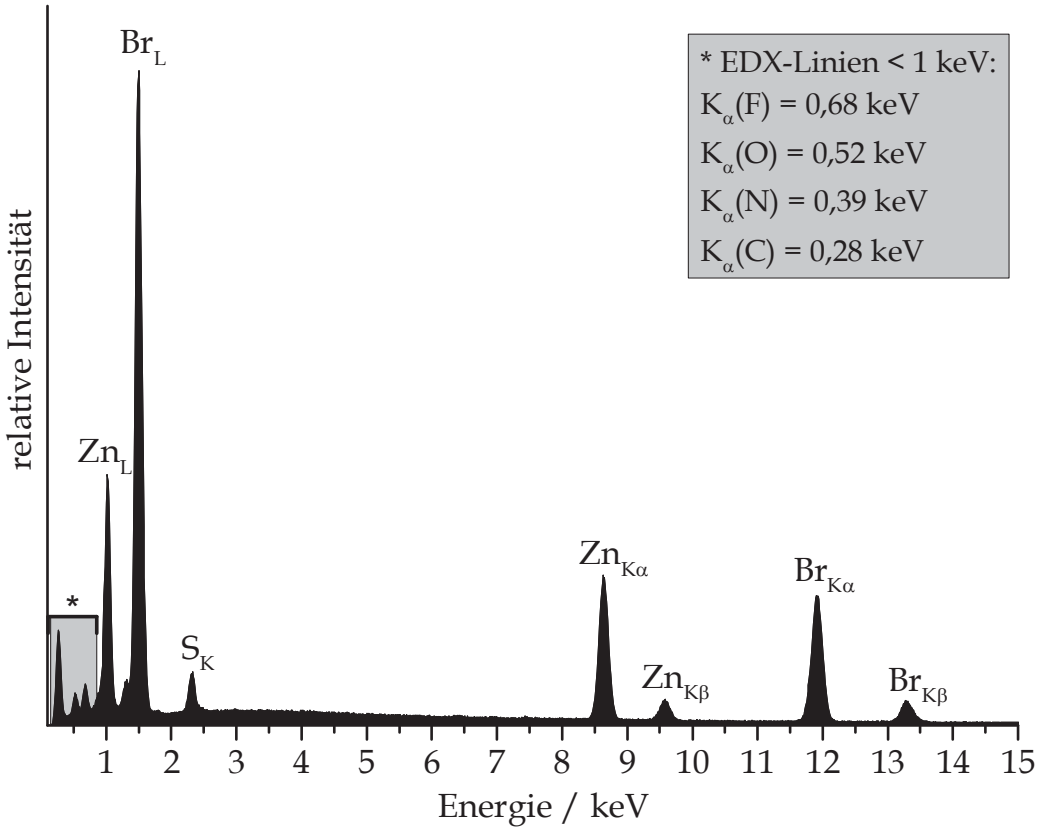


Abbildung 51: EDX-Spektrum von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.2.4 Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$

Die Darstellung der polynuklearen Verbindungen Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ und $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ erfolgte unter Lewis-sauren Bedingungen in Anwesenheit von $SnBr_4$. Um zu überprüfen, ob diese Lewis-Säure tatsächlich notwendig ist, damit polynukleare Spezies aufgebaut werden können, wurde $ZnBr_2$ mit 18-Krone-6 bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen ohne $SnBr_4$ unter sonst identischen Bedingungen umgesetzt. In jedem Fall wurden farblose Kristalle (Abbildung 52) erhalten, die gemäß Einkristallstrukturanalyse aus [ZnBr(18-Krone-6)]$^+$ und $[Zn_2Br_6]^{2-}$ aufgebaut sind. In der Literatur ist die Reaktion von ZnI_2 mit 18-Krone-6 in Acetonitril[137] als Lösungsmittel beschrieben worden. Der Autor berichtete über die Bildung der Koordinationsverbindung $[ZnI_2(H_2O)_2$(18-Krone-6)], wobei das Wasser von dem nicht trockenem Kronenether stammen soll.

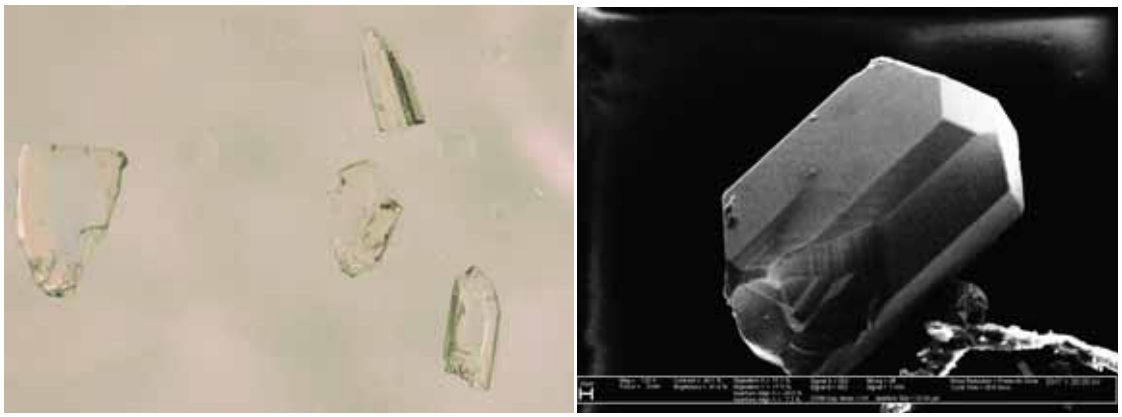


Abbildung 52: Digitalmikroskopische Aufnahme (links) und REM-Bild (rechts) der blockartigen Kristalle von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$.

Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen kettenförmigen neutralen Zinkbromidspezies, ist Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ salzartig aus [ZnBr(18-Krone-6)]$^+$ und $[Zn_2Br_6]^{2-}$ aufgebaut. Das Kation zeigt eine gefaltete Konformation des Kronenethers, welche bisher nur zweimal in der Literatur für 18-Krone-6 beschrieben wurde.[89,90] Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten dinuklearen Kronenether-Komplexen koordiniert der Makrozyklus mit allen Donoratomen an das Metallzentrum, was durch die gefaltete Struktur ermöglicht wird. Es liegen zwei kristallografisch unterschiedliche Kronenether-Komplexe in der asymmetrischen Einheit vor, die sehr ähnliche Bindungslängen aufweisen. Die (Zn-O)-Abstände variieren zwischen 209 und 250 pm für [Zn3Br7(18-Krone-6)] und 206 bis 249 pm [Zn4Br8(18-Krone-6)].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

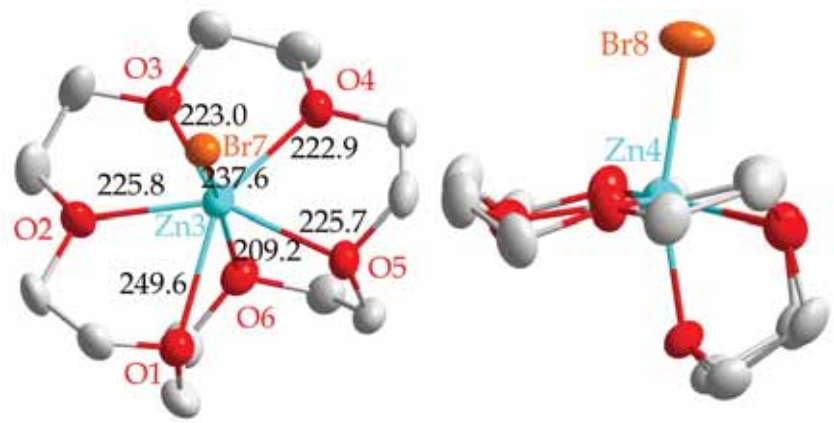


Abbildung 53: Bindungslängen in [ZnBr(18-Krone-6)]⁺ des Zn3-Komplexes (links) und gefaltete Struktur des Zn4-Komplexes seitlich betrachtet (rechts) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Dianion $[Zn_2Br_6]^{2-}$ ist aus zwei kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut (Abbildung 54) und in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden.[124,125]

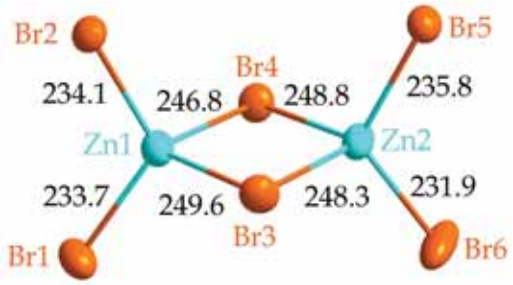


Abbildung 54: Bindungslängen im Dianion $[Zn_2Br_6]^{2-}$ (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Hier sind die terminalen (Zn-Br)-Bindungen mit 232 bis 236 pm naturgemäß kürzer als die verbrückenden mit 248 bis 250 pm entsprechen damit den Literaturwerten und den zuvor beschrieben Verbindungen. Die (2x2x2)-Superzelle in Abbildung 55 lässt den salzartigen Aufbau aus anionischen Schichten des Dianions und Doppelschichten aus [ZnBr(18-Krone-6]⁺Kationen erkennen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

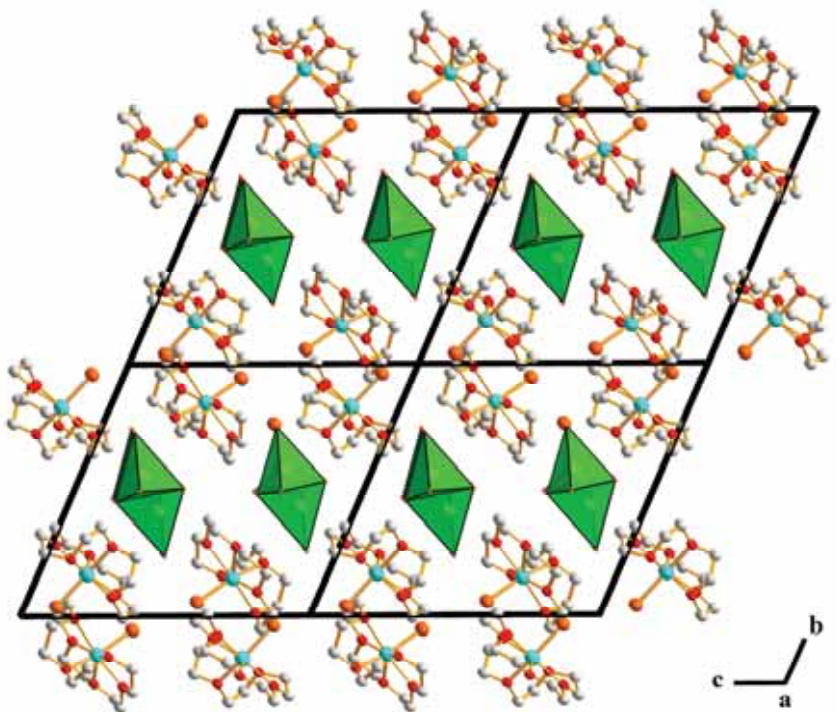


Abbildung 55: (2x2x2)-Superzelle von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

Die strukturellen Eigenschaften von [ZnBr(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6] sind weniger interessant, als vielmehr der Beweis, dass offensichtlich eine Lewis-Säure wie Zinn(IV)bromid notwendig ist, um höhermolekulare Spezies jenseits von (Zn_2Br_6)-Einheiten aufbauen zu können. Zur genauen Spezienbildung der Zinkbromide in Lösung und deren Festkörperstrukturen sei an dieser Stelle auf Kapitel 4.2.1 verwiesen.

Die Probe konnte allein durch Abtupfen der Reaktionslösung mit getrockneten Papiertüchern in einer Glovebox von der Ionischen Flüssigkeit befreit werden, da in polaren Lösungsmitteln die Löslichkeit der Titelverbindung zu stark war und nicht-polare Lösungsmittel die Ionische Flüssigkeit nicht zu lösen vermögen. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass noch größere Mengen Ionischer Flüssigkeit auf den Kristallen vorhanden ist.

Das thermische Verhalten von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ zeigt drei Zersetzungsstufen (Abbildung 56). Die erste Zersetzungsstufe im Bereich von 240 bis 280 °C kann dem Verdampfen von 18-Krone-6 zugeordnet werden. Von circa 360 bis 400 °C verdampft die anhaftende Ionische Flüssigkeit [(n-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$], während ab 420 °C Zink(II)bromid abgespalten wird.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

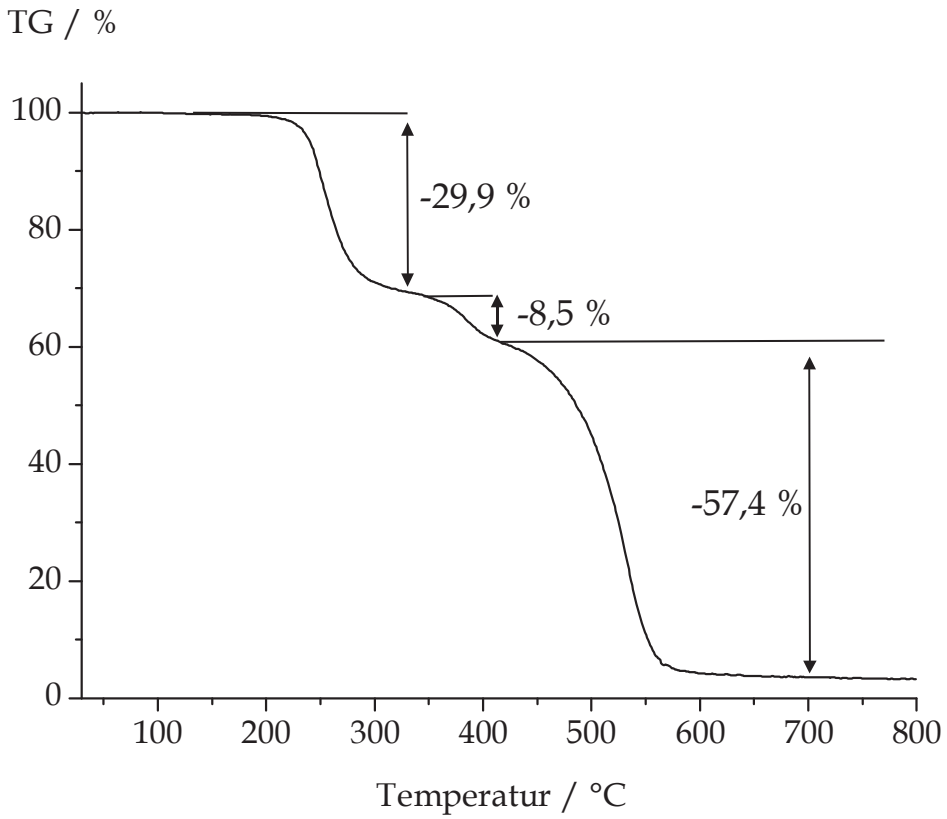


Abbildung 56: Thermogravimetrische Analyse von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$.

Eine Korrektur der gemessenen Werte auf die, die der reinen Verbindung entsprechen würden, wurde durch Subtraktion des Anteils an Ionischer Flüssigkeit (8,5 Gew.-%) durchgeführt. Daraus ergeben sich die korrigierten Werte für die erste Zersetzungsstufe zu -34,1 Gew.-% und -65,9 Gew.-% für die zweite. Diese Werte stimmen gut mit den theoretisch berechneten Werten von -36,9 Gew.-% und -63,1 Gew.-% aus der Summenformel überein.

Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ (Abbildung 57), konnte die Anwesenheit der Elemente C, O, Zn, Br qualitativ und das (Brom/Zink)-Verhältnis zu 2,0 quantitativ bestätigt werden. Weiterhin wurde ein großer Peak bei circa 2,3 keV gefunden. Dieser ist der *K*-Linie von Schwefel zuzuordnen und zeigt, dass die Kristalle mit Ionischer Flüssigkeit verunreinigt sind, was mit den Ergebnissen aus der TGA im Einklang steht.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

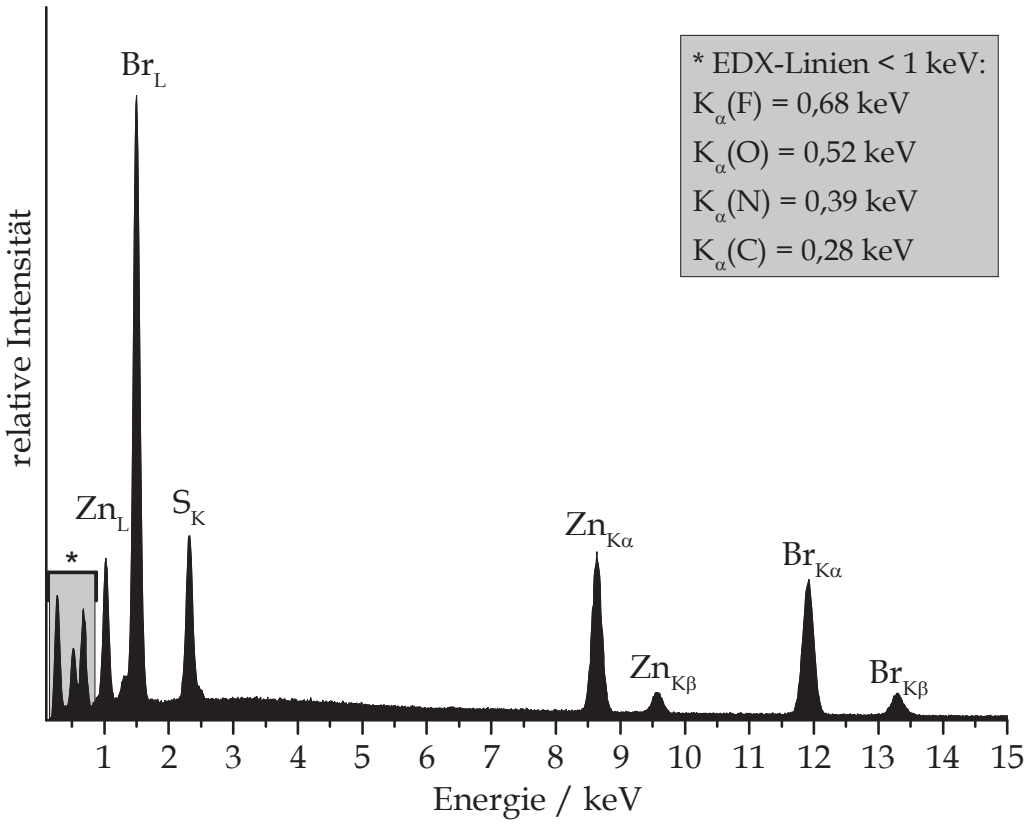


Abbildung 57: EDX-Spektrum von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$.

Sowohl die thermogravimetrische Analyse, als auch die energiedispersive Röntgenspektroskopie von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$, bestätigen deren chemischen Zusammensetzung.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.2.5 $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$

Durch Umsetzen von $ZnBr_2$ mit 18-Krone-6 und $SnBr_4$ in der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ bei 100 °C und schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur, werden aus der Reaktionslösung farblose Kristalle erhalten (Abbildung 58).

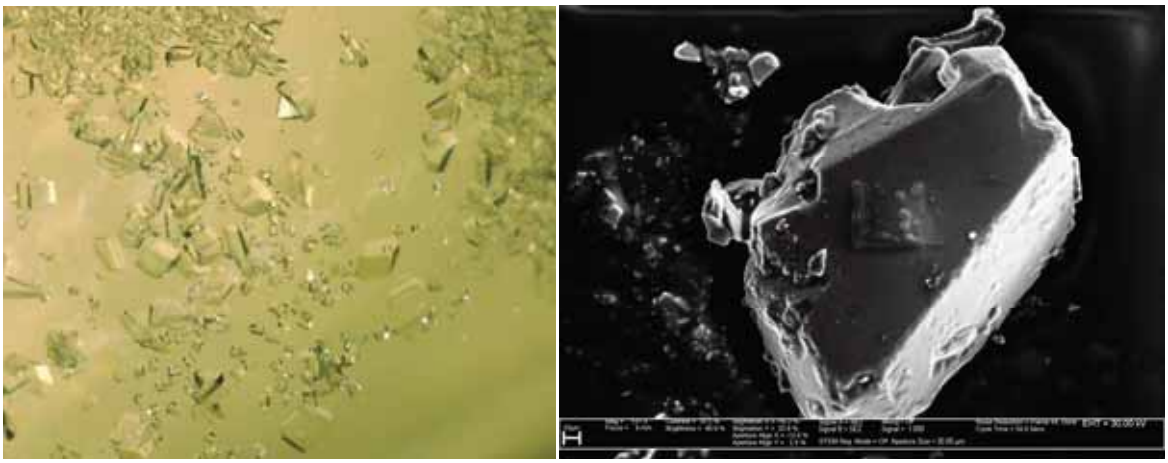


Abbildung 58: Digitalmikroskopische Aufnahme (links) und REM-Bild (rechts) von $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$.

Gemäß Einkristallstrukturanalyse kristallisiert diese polynukleare Zinkbromidverbindung in der monoklinen und nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pc* und ist aus $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2]^+$ Kationen und schwach-koordinierenden $[N(Tf)_2]$-Anionen (Tf = Trifylimid) aufgebaut. Die kationische Spezies wird aus zwei näherungsweise spiegelbildlich zueinander orientierten $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-}6)]^+$-Komplexen gebildet, die über einen $[ZnBr_4]$-Tetraeder miteinander verknüpft sind. Strukturell gesehen ist dieses Kation außergewöhnlich, da Zink sowohl tetraedrisch ($ZnBr_4$), verzerrt trigonal-bipyramidal ($ZnBr_3O_2$), als auch verzerrt oktaedrisch ($ZnBr_3O_3$) koordiniert wird und somit gleiche Metallkationen in einer Baueinheit insgesamt drei unterschiedliche Koordinationszahlen aufweisen. Die kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung (closed-shell Konfiguration) von Zn^{2+} mit $3d^{10}$-Elektronenkonfiguration macht diese Vielfalt möglich, da eine bestimmte Koordinationszahl, im Hinblick auf den Gewinn an Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie, nicht bevorzugt wird.

Die (Zn-Br)-Bindungen liegen für terminale bei 232 bis 233 pm (Abbildung 59). Die Eckenverknüpfung Zn3-Br4-Zn2 zeigt mit 240 und 262 pm eine starke Varianz der Bindungslängen. Eine weniger starke Abweichung wird für die Kantenverknüpfung Zn3-Br7-Zn4 und Zn3-Br6-Zn4 erhalten, die Bindungslängen von 242 bis 251 pm aufweist. Die Zinkbromidkette kann, ausgehend von Zn5, in Niggli-Schreibweise folgendermaßen formuliert werden: $[ZnBr_{1/1}Br_{1/2}][ZnBr_{3/2}]$-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

$[ZnBr_{1/1}Br_{3/2}][ZnBr_{1/1}Br_{2/2}][ZnBr_{1/1}Br_{1/2}]$. Die dinuklearen Zinkkronenether-Komplexe zeigen einheitliche (Zn-Br)-Abstände von 242 bis 246 pm für verbrückende und 231 und 232 pm für terminale Bindungen. Hier werden weiterhin (Zn-O)-Abstände von 204 bis 248 pm beobachtet, welche denen des dinuklearen Kronenether-Komplexes in $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ entsprechen. Ein Sauerstoffatom (O4) ist 330 pm von Zn1 entfernt und kann somit als nicht-koordinierend angesehen werden.

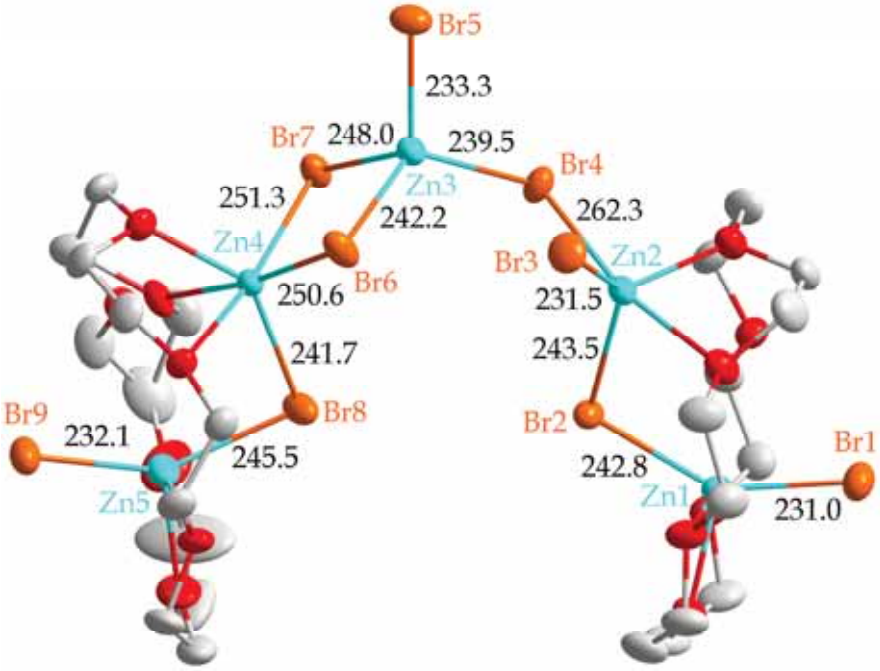


Abbildung 59: Polynukleares Kation $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2]^+$ (Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Weiterhin wird eine Fehlordnung von 18-Krone-6 in der Nähe von Zn4 beobachtet (Abbildung 60), wodurch die die Atome C18 und O10 des Kronenethers auf je zwei Positionen C181, C182 und O101, O102 mit einer freien Besetzungsvariablen verfeinert wurde, wobei diese einen Wert nahe der Halbbesetzung annahm (49 % für C181-O101 Atomlagen).

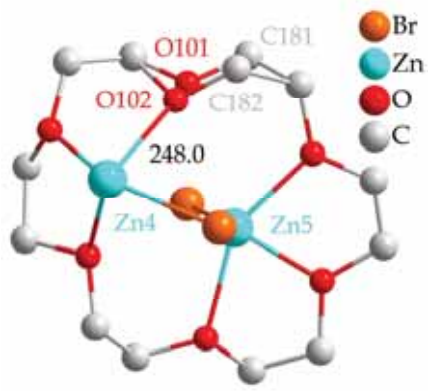


Abbildung 60: Fehlgeordnetes Sauerstoffatom O10 ordnet auf zwei Lagen (O101, O102) aus.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Es liegt folglich eine Bindungssituation vor, bei der das Sauerstoffatom O10 in einer Position (O102) an Zn4 koordiniert (d(Zn-O) = 248 pm)), während es auf der anderen Position 315 pm von Zn4 entfernt liegt und dieses folglich nicht koordiniert. Aufgrund der Halbbesetzung beider Fehlordnungen kann von sehr ähnlichen Energien für beide Anordnungen ausgegangen werden.

Bildungstechnisch kann die Verbindung als Reaktion zweier $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-6})]^+$ Kationen mit einem $[ZnBr_3(N(Tf)_2)]^{2-}$ Dianion betrachtet werden, wodurch gleichzeitig das schwach koordinierende $[N(Tf)_2]^-$-Anion eingebaut wird.

Die (2x2x2)-Superzelle (Abbildung 61) zeigt die abwechselnde Anordnung der kationischen polynuklearen Zinkbromidspezies und den $[N(Tf)_2]^-$-Anionen in der Folge ABAB entlang der kristallografischen *a*-Achse. Dabei sind die jeweiligen Kationen und Anionen hintereinander entlang der kristallografischen *b*-Achse angeordnet. Entlang der *c*-Achse ergibt sich auch eine Stapelung der Folge ABAB, jedoch zeigen dabei die Spitzen der $[ZnBr_4]^{2-}$-Tetraeder alternierend aus der *ac*-Ebene heraus und herein. Die dinuklearen Zinkkronenether-Komplexe sind hingegen gleichförmig entlang der kristallografischen *c*-Achse angeordnet.

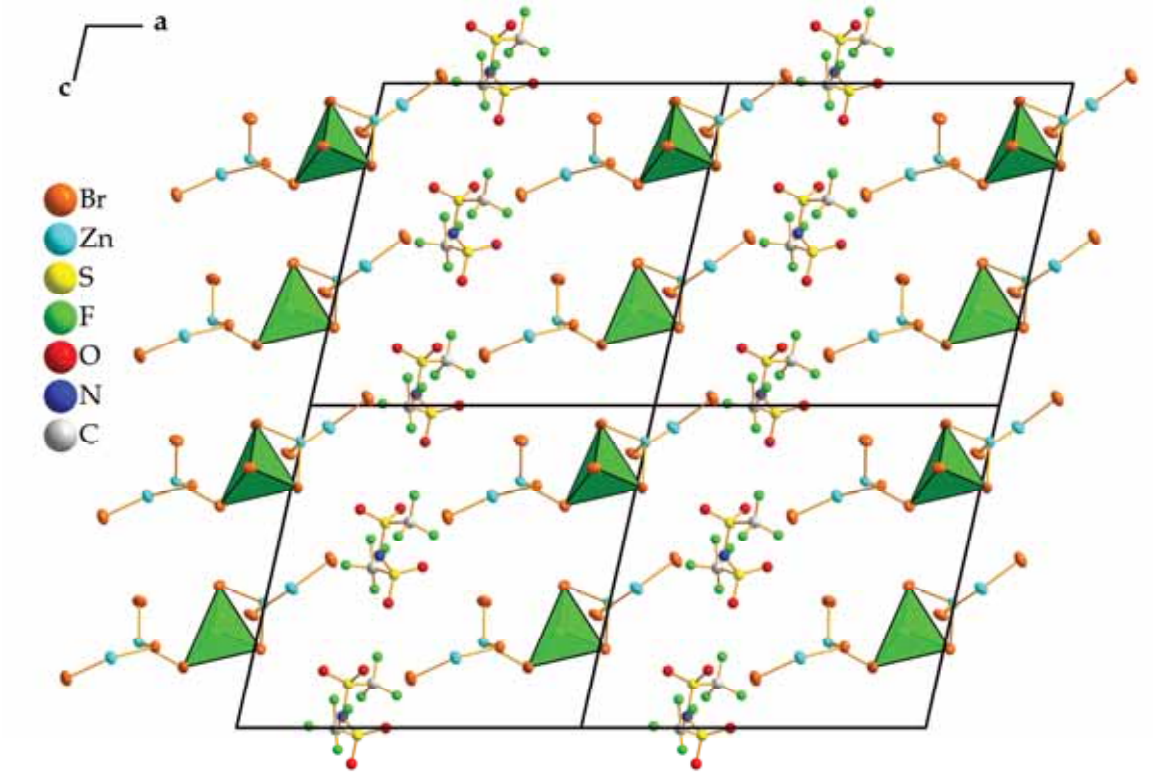


Abbildung 61: *(2x2x2)-Superzelle von $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-6})_2][N(Tf)_2]$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse, 18-Krone-6 wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.*

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Eine alternative Sichtweise wird erhalten, wenn $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2]^+$ als ionisch zusammengesetzt, aus $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-}6)]^+$ (A) $[ZnBr_4]^{2-}$ (B) und $[Zn_2Br_2(18\text{-Krone-}6)]^{2+}$(C), betrachtet wird. Dann ergibt sich zusammen mit dem $[N(Tf)_2]^-$ (D) die Stapelfolge der Kationen und Anionen der Folge ABCDABCD entlang der kristallografischen *a*-Achse.

Das EDX-Spektrum (Abbildung 62) zeigt quantitativ ein (Zn/Br)- von 1,0/1,8 und ein (Zn/S)-Verhältnis von 5,0/2,0. Diese Werte stimmen mit den theoretischen (Zn/Br = 1,0/1,8 und Zn/S = 5,0/2,0) überein und bestätigen so die Zusammensetzung der Scheratome von $H_{48}C_{26}N_1O_{14}F_6S_2Zn_5Br_9$, welche aus der Einkristallstrukturanalyse resultiert.

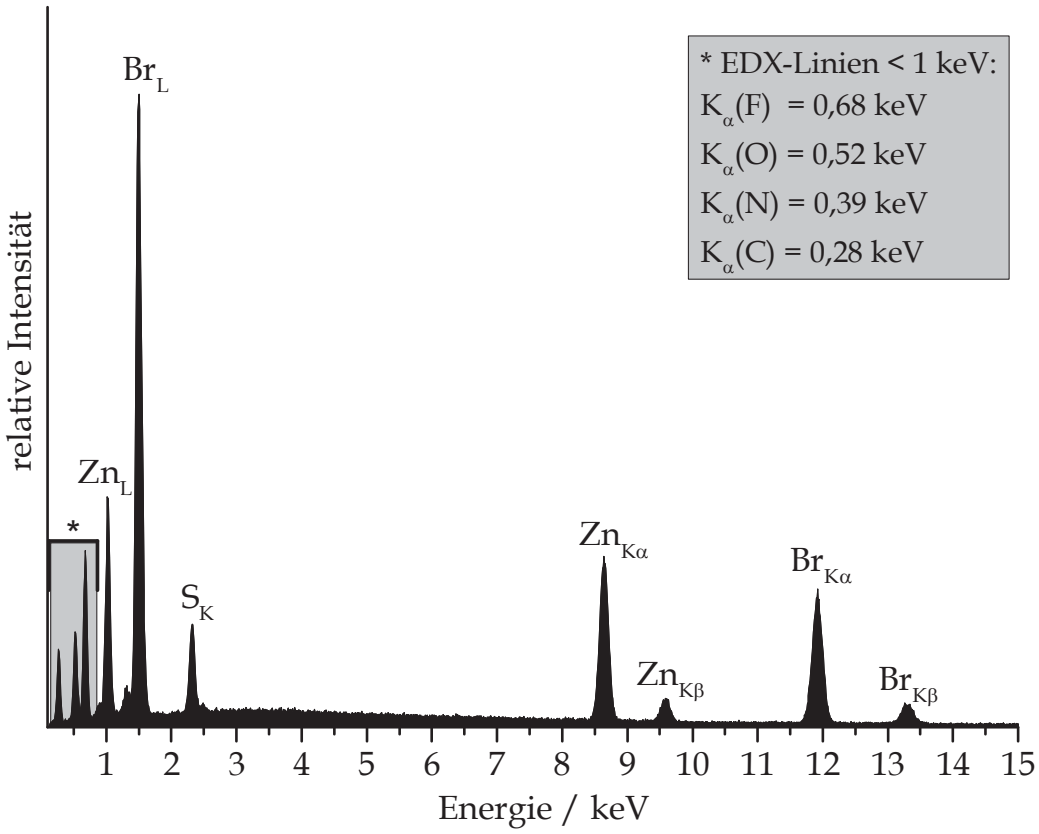


Abbildung 62: EDX-Spektrum von $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$.

Eine Quantifizierung der Leichtelemente ist aus den zuvor beschriebenen Gründen nicht möglich. Die *K*-Linien der Leichtelemente, insbesondere von Fluor, können im EDX-Spektrum beobachtet werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.3 Bromreiche Zinkbromide

4.3.1 Vorbemerkungen

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es neuartige und halogenreiche Verbindungen darzustellen. Es besteht großes Interesse seitens der Forschungsgemeinschaft am Aufbau und der Charakterisierung halogenreicher Verbindungen. Die schwachen intermolekularen Halogenbindungen (X···Y-R) (X = Halogen, Y = Halogen R = organischer Rest) ermöglichen einen ähnlichen Aufbau makromolekularer Strukturen, wie dies durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (X···H-R) der Fall ist.[138,139] Deshalb wurde von der IUPAC das Projekt mit dem Titel "Categorizing Halogen Bonding and Other Noncovalent Interactions Involving Halogen Atoms" initiiert, welches die Erforschung der Halogenbrücke in der Gasphase und in Festkörpern zum Inhalt hat.[140] Der große Forschungsbedarf einerseits und bereits erfolgreiche Synthesen von Poly(inter)halogeniden aus Ionischen Flüssigkeiten andererseits, stellen Motivation und Herausforderung zugleich dar, auf diesem Gebiet neuartige Synthesestrategien im Bereich der Phosphorhalogenide und der halogenreichen Zinkbromide zu entwickeln.[32,63,141,142]

Festkörper, die molekulares Brom enthalten, sind in der Literatur selten beschrieben, was auf dessen Reaktivität und Flüchtigkeit zurückzuführen ist. Grundsätzlich werden zwei Kategorien von Verbindungen die Br_2 enthalten beschrieben: Polybromide und bromhaltige Metallbromide.[32,62,142]

Polybromide bestehen typischerweise aus einem sterisch anspruchsvollem, organischem Kation, wie alkyliertem Ammonium $[NR_4]^+$, Pyrrolidinium $[R^1R^2Pyr]^+$ oder Phosphonium $[PR_4]^+$ und einem Polyanion der Form $[(Br)^-(Br_2)_x]$ (x = 1 - 6). Die Struktur des Polybromids hängt stark mit der Form und Größe des organischen Kations zusammen, weshalb man in diesem Zusammenhang auch von einem "Templat-Effekt" des Kations sprechen kann.[141] Durch den Einsatz Ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedium, welche durch den Einbau des Kations gleichzeitig Reaktand sein kann, erfuhr das Gebiet der Polybromide eine Art Renaissance.[142] So konnten in den letzten Jahren eine Reihe neuartiger Polybromide, unter anderen das $[(Br_{11})\ x\ (Br_2)]^-$, $[Br_{20}]^{2-}$ und $[Br_{24}]^{2-}$, dargestellt werden.[63,143,144]

In bromhaltigen Metallbromiden wird molekulares Br_2 über eine Halogenbrücke an das Metallhalogenid gebunden (M-Br)···Br_2 (M = Metall). Im Gegensatz zu den Polybromiden sind in der letzten Dekade nur wenige Veröffentlichungen über

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

bromreiche Metallhalogenide erschienen. Vertreter dieser Verbindungsklasse sind: $[Me_4N]_3[Sb_2Br_9]$ x (Br_2),[145] $[Bu_4N]_2[Pt_2Br_{10}]$ x $(Br_2)_7$,[146] $[Bu_4N]_2[PtBr_4Cl_2]$-x $(Br_2)_6$,[146] $[P(o\text{-tolyl})_3Br]_2[Cu_2Br_6$ x $(Br_2)]$,[62] $[(^tBu_3P)_2Au][(Br_3)$ x $(Br_2)]$[147] oder $\{[(Me_3P)AuBr_3]$ x $(Br_2)\}$.[147] Unter diesen bromhaltigen Metallhalogeniden weist $[Bu_4N]_2[PtBr_4Cl_2]$ x $(Br_2)_6$ mit 47 Gew.-% den höchsten Bromgehalt auf. Die Verbindungen $Cs_3[(AuBr_4)_2(Br_3)]$,[148] [K(18-Krone-6)]$[Br_3]$[149] oder cis-$[Ni(dppt)_2(Br_3)_2]$[150] enthalten ein Metall-Kation und ein Tribromid-Anion und können daher als intermediäre Spezies der beiden zuvor dargestellten Verbindungsklassen betrachtet werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.3.2 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$

In der Literatur ist beschrieben, dass große, weiche Komplex-Kationen in der Lage sind mit Poly(inter)halogenid-Anionen Kristallstrukturen zu bilden,[151,152] weshalb 18-Krone-6 auch zur Synthese bromreicher Zinkbromide eingesetzt wurde. Die (Zn-Br)-Bindung weist durchaus kovalente Bindungsanteile auf, was unter anderem an der Bildung neutraler, polynuklearer Zinkbromide $(ZnBr_2)_n$(18-Krone-6)$_2$ (n = 3-5)[65] und dem für Salze niedrigen Schmelzpunkt von 396 °C[11] für $ZnBr_2$ zu erkennen ist. Diese Eigenschaften legen den Schluss nahe, dass es möglich sein sollte, elektrophile Brommoleküle durch eine Halogenbrücke an die terminalen Bromidatome polynuklearer Zinkbromidspezies zu binden. Analog der Synthese polynuklearer Zinkverbindungen, wurde $ZnBr_2$, 18-Krone-6 und $SnBr_4$ in der Ionischer Flüssigkeit [(*n*-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] in einem ersten Schritt bei 100 °C umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und Brom im Überschuss zugegeben. Nach mehreren Tagen bildeten sich orangerote Kristalle (Abbildung 63), die laut Einkristallstrukturanalyse in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren und die Zusammensetzung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ aufweisen.

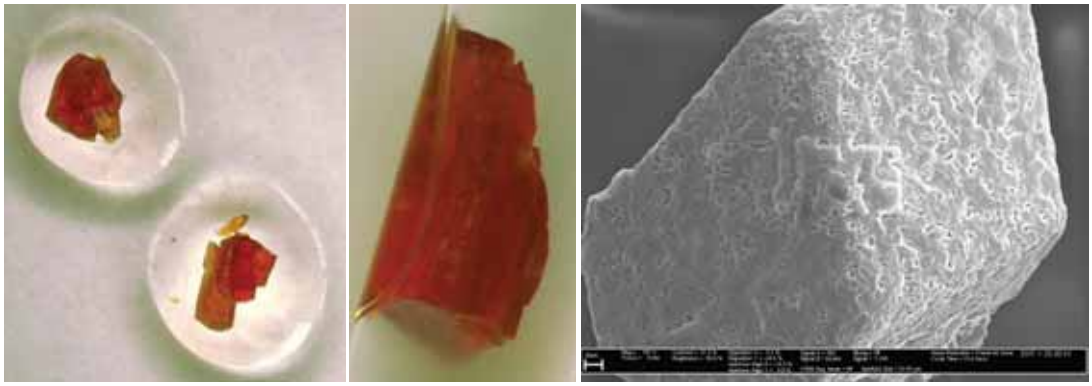


Abbildung 63: Orangerote Kristalle der bromreichen Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ unter Inertöl (links), in einem Markröhrchen (mittig) und deren REM-Aufnahme (rechts).

Die bromreiche Zinkbromidverbindung ist aus ungeladenen, polynuklearen [Zn_3Br_6(18-Krone-6)]-Einheiten aufgebaut, welche durch Brom miteinander verbunden sind (Abbildung 64).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

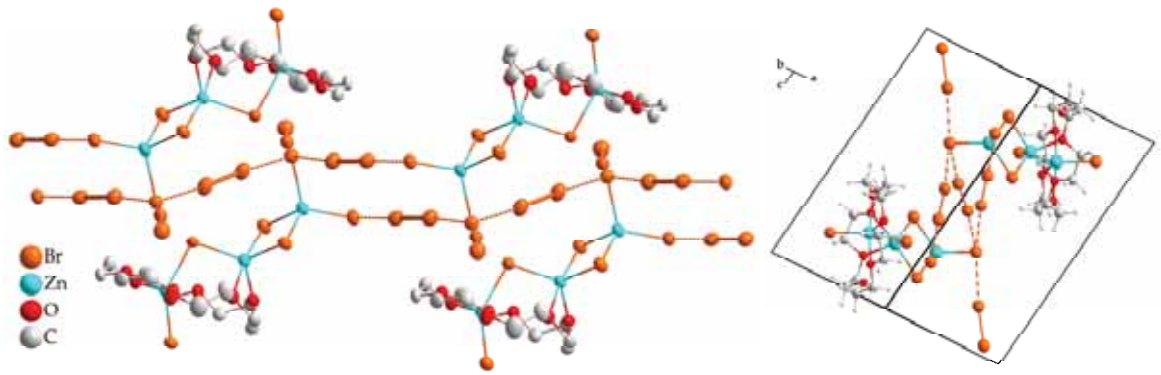


Abbildung 64: *Durch Brom verknüpfte [Zn_3Br_6(18-Krone-6)]-Einheiten (links), Verknüpfung der polynuklearen Einheiten (rechts) mit Blickrichtung entlang der Ketten (Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).*

Um die Koordination des Broms klarer hervorzuheben, sind in den folgenden Abbildungen die Bromatome des polynuklearen Zinkbromids gelb dargestellt.

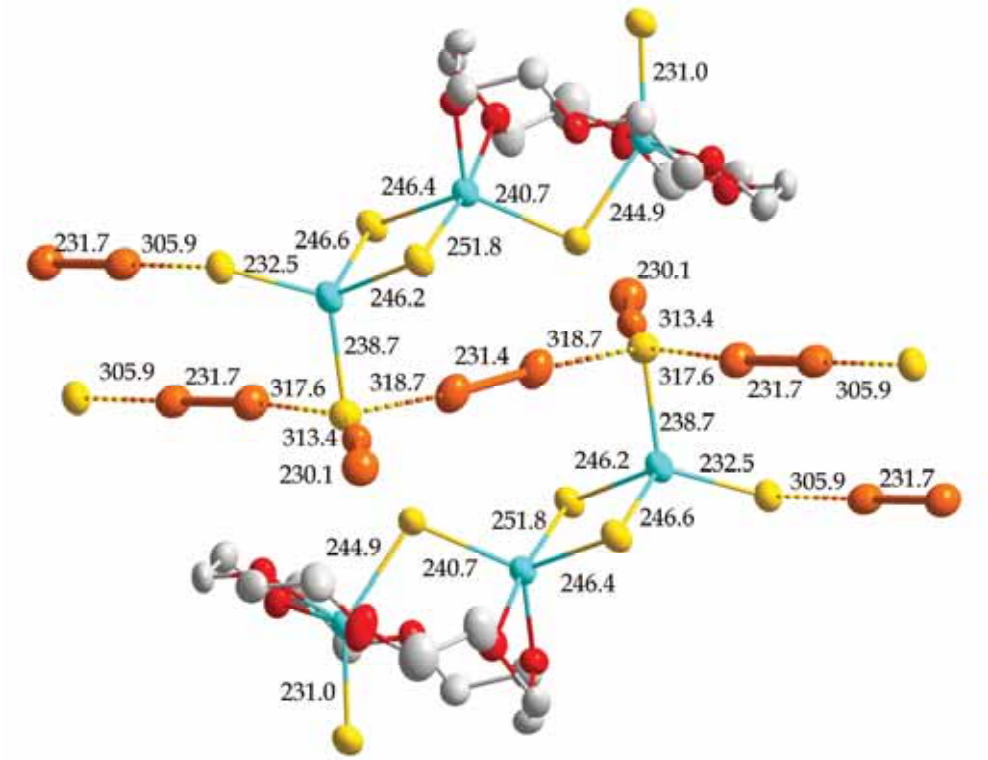


Abbildung 65: *Wichtigste Bindungslängen in Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ mit $[Br]^-$ (gelb), Br_2 (orange), Zn (türkis), O (rot) und C (grau) (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).*

Die Verknüpfung mit Br_2 findet über die endständige ($ZnBr_4$)-Tetraedereinheit der trinuklearen Zinkbromidverbindung statt (Abbildung 65). Die (Zn-Br···Br_2)-Bindungen nehmen Werte zwischen 306 bis 319 pm an und stimmen somit sehr gut, mit den Werten sekundärer Bindungen anderer Übergangsmetallbromid-Brom-Verbindungen überein, beispielsweise mit 315 pm für d(Cu-Br ··· Br_2).[62] Br6 in Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ wird von gleich drei Brommolekülen in einer Art

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Y-Formation koordiniert (Abbildung 66), was hier zum ersten Mal beobachtet wird und in der Literatur für tetraedrische $[MX_4]$-Einheiten (M = Metall) noch nicht beschrieben wurde. Hier liegen die (Brom-Bromid-Brom)-Bindungswinkel für (Br9-Br6-Br10) bei 78°, (Br9-Br6-Br7) bei 134° und (Br10-Br6-Br7) bei 148°. Eine Koordination von drei Br_2-Molekülen ist bisher nur für einen $(PtBr_6)$-Oktaeder in der Verbindung $[Bu_4N]_2[Pt_2Br_{10}]$ x $(Br_2)_7$ beschrieben worden.[146] Br5 wird hingegen nur von einem Brommolekül (Br11-Br10) mit Br6 verbunden. Ausgehend von der Tetraeder-Einheit werden insgesamt drei Br_2-Brücken (Br9-Br9), (Br10-Br11), (Br11-Br10) zu anderen $(ZnBr_4)$-Tetraedern ausgebildet. Weiterhin koordiniert eine terminal gebundene Br_2-Einheit (Br7-Br8) an Br6. Die kovalenten Bindungen der koordinierenden Brommoleküle nehmen Werte zwischen 230 bis 232 pm an und sind im Vergleich zu denen in festem Brom (227 pm,[153] 231 pm[154]) nur leicht verlängert.

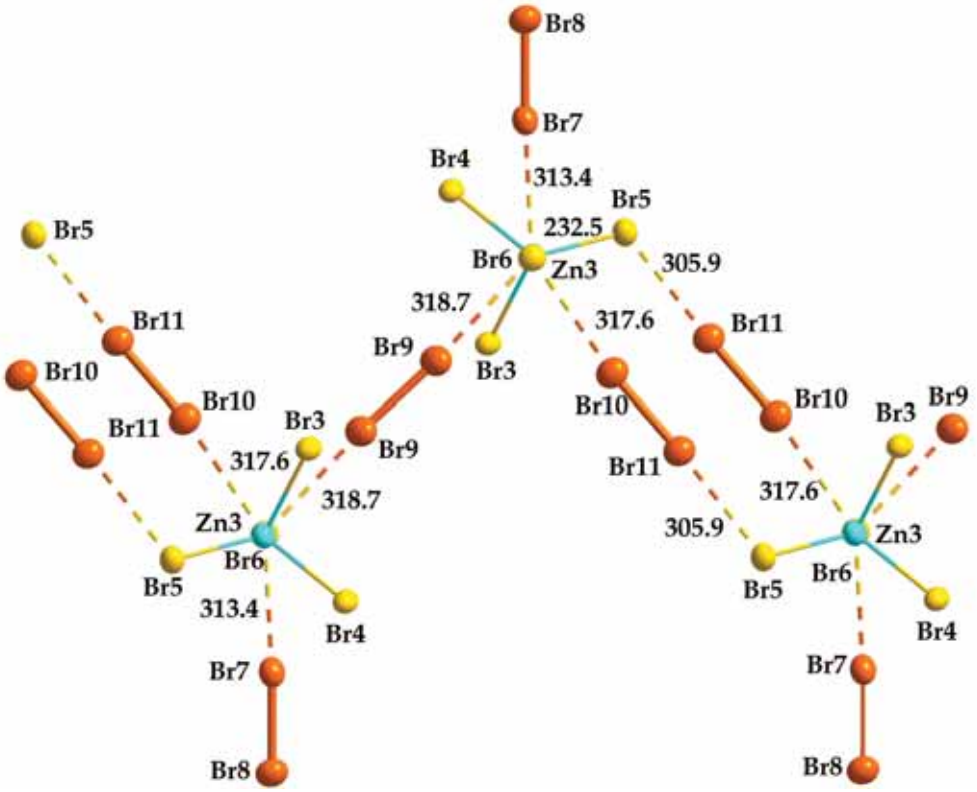


Abbildung 66: Y-förmige Koordination von Br_2 an $(ZnBr_4)$-Tetraeder der $[Zn_3Br_6$(18-Krone-6)$]$-Einheiten.

Im Gegensatz zu ionischen Bromidverbindungen findet nach der Reaktion mit Brom kein Einbau von Tribromid $[Br_3]^-$ statt, was sehr häufig in der Literatur vorgefunden wird.[142] Daraus lässt sich ableiten, dass offensichtlich nur geringe Bromid-Konzentrationen (reagiert mit $SnBr_4$ zu $[SnBr_5]^-$ und $[SnBr_6]^{2-}$) in der Lösung vorliegen und das Verbrücken der trinuklearen $[Zn_3Br_6$(18-Krone-6)$]$-Einheiten mit einem nicht zu vernachlässigen Bindungsenergiegewinn einhergehen muss. Die $[Zn_3Br_6$(18-Krone-6)$]$-Einheit (Abbildung 67) zeigt eine gleichartige dinukleare

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Koordination von zwei Zinkatomen, wie sie in der Verbindung $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$ vorliegt.

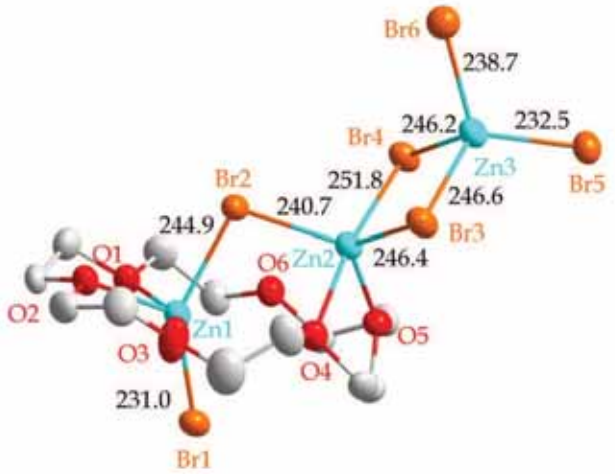


Abbildung 67: Trinukleare Zinkbromid-Kronenether-Einheit.

An diesen dinuklearen Zink-Kronenether-Komplex wird über eine Kante ein $(ZnBr_4)$-Tetraeder verknüpft. Hier liegen die (Zn-Br)-Bindungslängen im Bereich von 246 bis 252 pm. Eine terminale (Zn-Br)-Bindung weist einen unauffälligen Wert von 233 pm auf,[125] während die andere mit 239 pm verlängert erscheint. Der Grund hierfür ist, dass gleich drei elektronenziehenden Brommoleküle das Br6 koordinieren und so von diesem Elektronendichte abziehen.

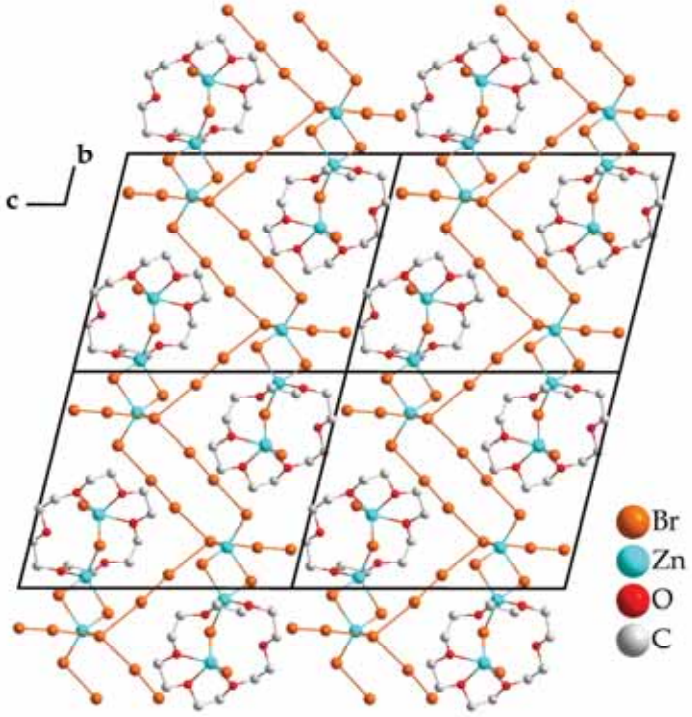


Abbildung 68: (2x2x2)-Superzelle von $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2$ x $(Br_2)_5$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die (2x2x2)-Superzelle (Abbildung 68) zeigt den parallelen Verlauf der Doppelstränge und deren Verlauf entlang der *b*-Achse. Die terminal-koordinierenden Br_2-Einheiten sind in Richtung der *c*-Achse orientiert.

Wird die Superzelle entlang der Ausbreitungsrichtung der Ketten aus bromverknüpften Zn_3Br_6(18-Krone-6)-Einheiten dargestellt, wird ein noch besseres Verständnis des Aufbaus der Verbindung erhalten (Abbildung 69). Hier ist zu erkennen, dass die trinuklearen Zink-Kronenether-Strukturen sich in Schichten anordnen und dabei innerhalb dieser parallel angeordnet sind. In der darunterliegenden Schicht befinden sich die verbrückenden Brommoleküle, sodass mit weiteren Zn_3Br_6(18-Krone-6)-Einheiten die Ketten ausgebildet werden. Diese Ketten werden von Schichten aus terminal koordiniertem Br_2 umschlossen, sodass insgesamt eine Stapelfolge ABCDABCD vorliegt.

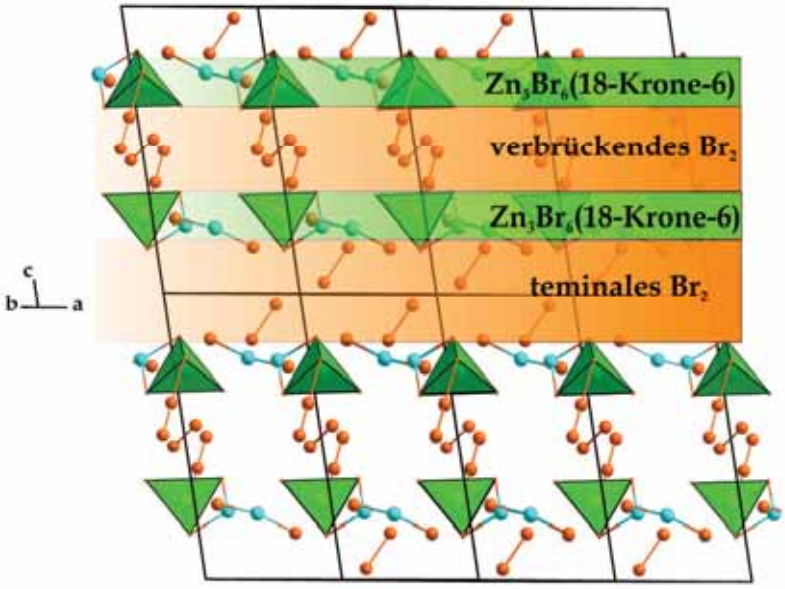


Abbildung 69: Aufbau der Verbindung mit Blickrichtung entlang des Verlaufs der Ketten aus Bromverknüpften [Zn_3Br_6(18-Krone-6)]-Einheiten (18-Krone-6 wurde aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Mit Hilfe der TGA kann die Zusammensetzung der Verbindung unabhängig von röntgenografischen Methoden bestätigt werden. Es werden drei Zersetzungsstufen beobachtet (Abbildung 70), die der Abspaltung von Brom (30 bis 150 °C), 18-Krone-6 (150 bis 350 °C) und $ZnBr_2$ (350 bis 600 °C) entsprechen. Dabei treten folgende Gewichtsänderungen auf: -28,7 Gew.-%, -18,6 Gew.-% und 51,1 Gew.-%, welche mit den berechneten: -29,8 Gew.-%, 19,7 Gew.-% und 50,4 Gew.-% gut übereinstimmen. Bei Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ entsprechen die Zersetzungsstufen und -temperaturen nach der Br_2-Abspaltung jenen, die bei der TGA von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ beobachtet werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

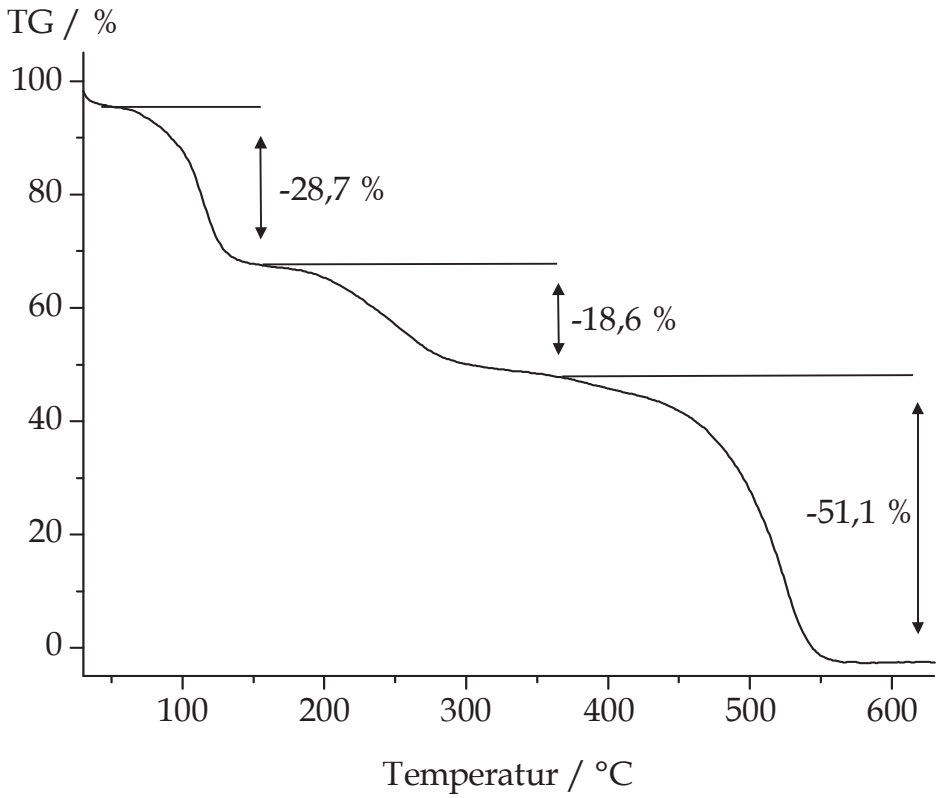


Abbildung 70: TGA von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ (6,7 mg Probenmasse, unter Stickstoffgasstrom).

Im Vergleich zu anderen bromhaltigen Metallhalogeniden weist Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ mit 30 Gew.-% einen sehr hohen Bromgehalt auf, welcher nur von den bromreichen Platinhalogenid-Verbindungen $[Bu_4N]_2[Pt_2Br_{10}]$ x $(Br_2)_7$ (40 Gew.-%) und $[Bu_4N]_2[PtBr_4Cl_2]$ x $(Br_2)_6$ (47 Gew.-%) übertroffen wird.[146]

Das EDX-Spektrum zeigt charakteristische *K*- und *L*-Linien von Brom und Zink (Abbildung 71). Weiterhin wird Schwefel und im Bereich < 1 keV die Leichtelemente F, O, N und C gefunden, was durch eine Verunreinigung der Probe mit anhaftender Ionischer Flüssigkeit bedingt ist. Die Quantifizierung der *K*-Linien von Brom und Zink zeigt ein Verhältnis von 2,16 an, was wesentlich niedriger ist als der berechnete Wert von 3,67. Das liegt darin begründet, dass trotz Kühlen der Probe auf -20 °C, während der Messung Brom aus der Probe im Hochvakuum sublimierte. Dies ist an der porösen Struktur (REM-Bild Abbildung 63), die durch das Entweichen von Br_2 entstanden ist, und an der Kristallaufnahme (Abbildung 71 rechts) gut zu erkennen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

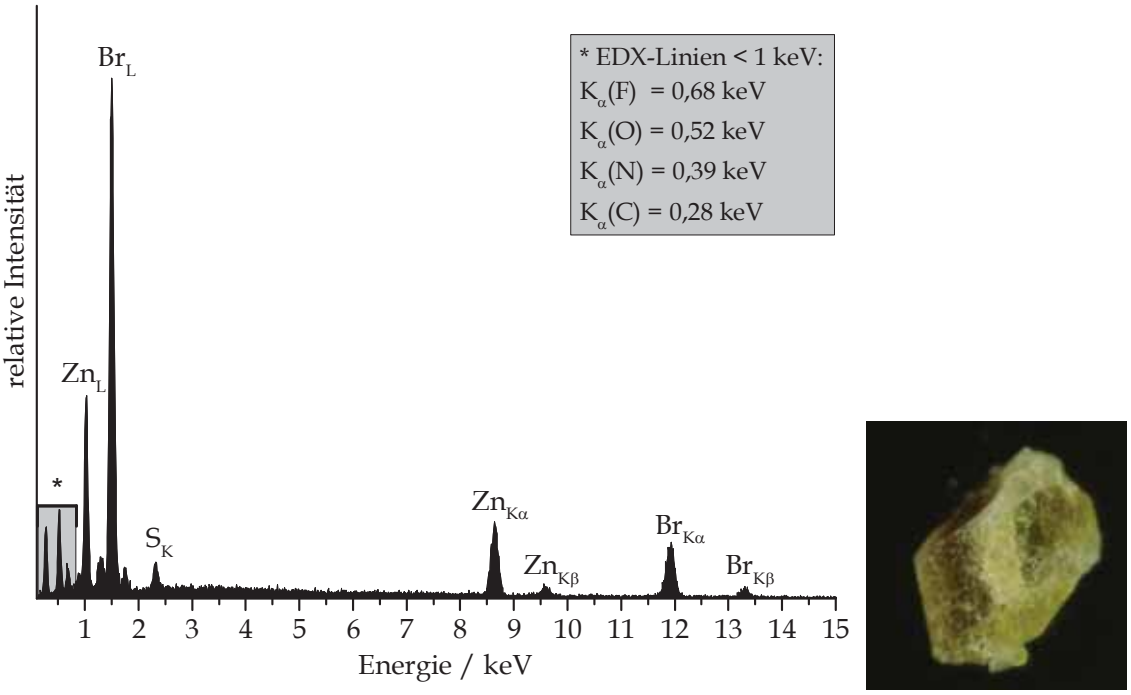


Abbildung 71: EDX-Spektrum (links) und Kristall nach EDX-Messung (rechts) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$.

Wie in einem REM liegen auch bei der Messung in einem Massenspektrometer sehr niedrige Drücke vor. Durch Elektronenstoßionisation von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ (Abbildung 72) konnte Brom im Massenspektrum (Positivmodus) eindeutig nachgewiesen werden. Folgende gemessenen {m/z}-Werte werden Brom zugeordnet:[155] {m/z}($[^{79}Br_2]^+$) = 157,83 (157,84 ber.), {m/z}($[^{79}Br^{81}Br]^+$) = 159,82 (159,83 ber.) und {m/z}($[^{81}Br_2]^+$) = 161,82 (161,83 ber.). Weiterhin stimmen die gemessenen Isotopenverhältnisse von 52,92 : 100 : 51,09 gut mit den aus der Literatur[155] berechneten 51,09 : 100 : 48,93 überein.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

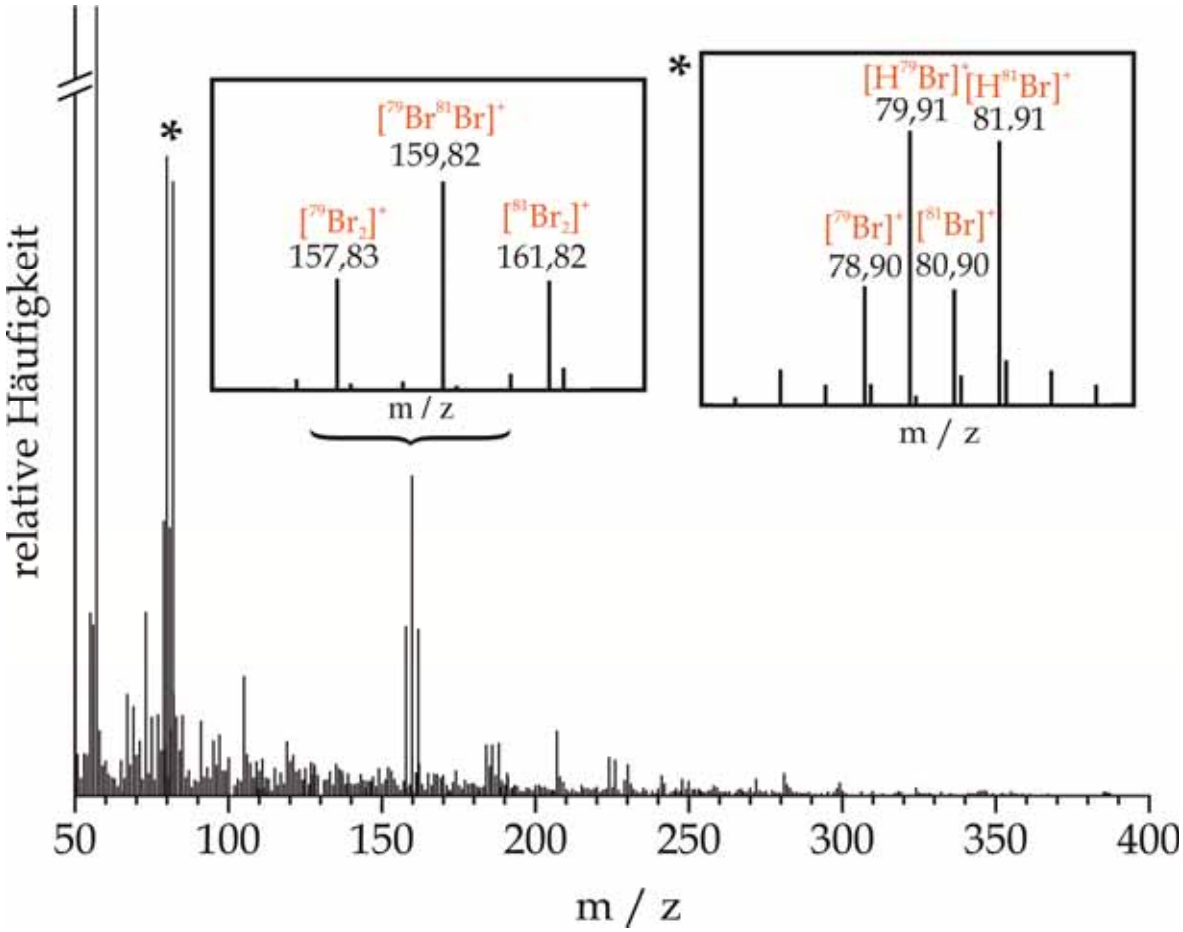


Abbildung 72: Massenspektrum von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ (Elektronenstoßionisation, Positivmodus).

Andere signifikante Peaks werden bei {m/z} = 78,90 bis 81,91 beobachtet, was auf die Spezies $[Br]^+$ und $[HBr]^+$ schließen lässt. Der größte Peak bei {m/z} = 56,98 entspricht dem Fragment $[C_4H_9]^+$ (berechnet: {m/z} = 57,11), welches durch Zersetzung des Kations der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3\text{MeN}][\text{N(Tf)}_2]$ erzeugt wurde.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.3.3 Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$

Werden Kristalle der Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ nicht unter Mutterlauge mit hoher Bromkonzentration aufbewahrt, tritt nach mehreren Stunden merkliche Zersetzung, unter Abgabe von Brom, auf. Nach der Zersetzung dieser orangeroten Kristalle der bromreichen Zinkbromidverbindung, welche unter Inertöl in der Glovebox aufbewahrt wurden, konnte die Bildung oranger Kristalle beobachtet werden (Abbildung 73).

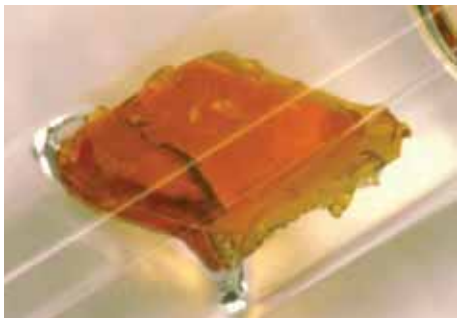


Abbildung 73: Orangefarbener Kristall der Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$ unter Inertöl in einem Markröhrchen.

Diese haben gemäß Einkristallstrukturanalyse die Zusammensetzung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$ und sind salzartig aus $[Zn_2Br_3$(18-Krone-6)$]^+$-Kationen und $[Zn_2Br_6$ x $(Br_2)_2]^{2-}$-Anionen aufgebaut (Abbildung 74).

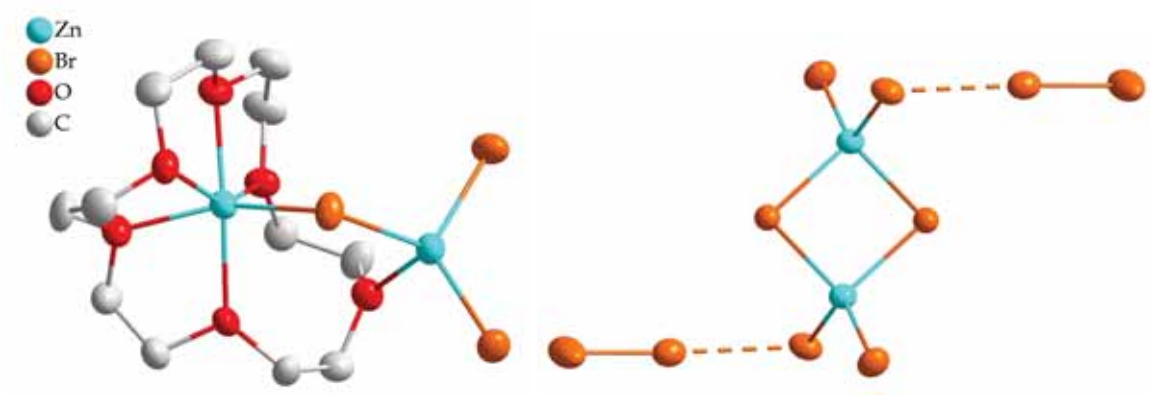


Abbildung 74: Dinukleares Kation $[Zn_2Br_3$(18-Krone-6)$]^+$ und Bromkoordination an $[Zn_2Br_6]^{2-}$(Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Anion ist aus kantenverknüpften $(ZnBr_4)$-Tetraedern aufgebaut und wird von zwei Brommolekülen an terminale (Zn-Br)-Bindungen, die transständig zueinander stehen, koordiniert (Abbildung 75). Dabei werden schwache Bindungen von Br_2 zu den $[Zn_2Br_6]^{2-}$-Anionen ausgebildet, die Bindungslängen von 309 pm zeigen. Die interatomaren Abstände des Broms betragen 229 pm, was dem Wert im festen Brom entspricht.[153,154]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

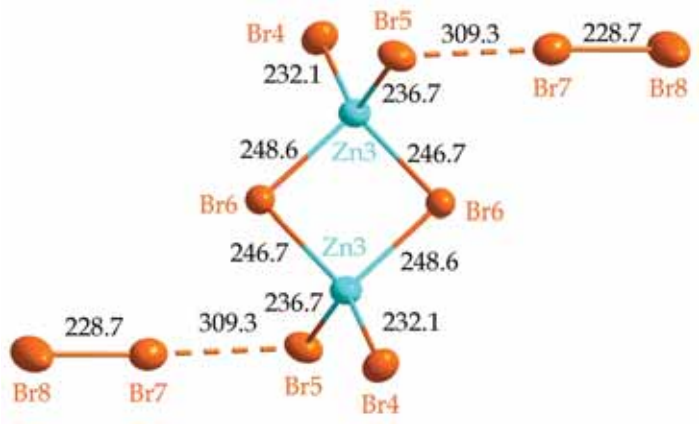


Abbildung 75: Bindungsverhältnis im Dianion $[Zn_2Br_6 \times (Br_2)_2]^{2-}$.

Eine sehr ähnliche Bromkoordination ist für das $[Cu_2Br_6]^{2-}$-Anion in $[P(o\text{-tolyl})_3Br]_2[Cu_2Br_6 \times (Br_2)]$[62] beschrieben worden. Jedoch werden hier die Dianionen durch Br_2 in einer spiralartigen Form miteinander verbunden. Der Bromgehalt in $[P(o\text{-tolyl})_3Br]_2[Cu_2Br_6 \times (Br_2)]$ beträgt 10 Gew.-% und ist damit geringer als 15 Gew.-% in Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2 \times (Br_2)_2$. Die (Zn-Br)-Abstände differieren von 232 bis 237 pm für die terminalen und 247 bis 248 pm für die verbrückenden Bindungen, was im Einklang mit den bereits diskutierten Bindungslängen polynuklearer Zinkbromide steht. Die Bromkoordination (Br8-Br7)···Br5 macht sich hier mit einer Schwächung der terminalen (Zn3-Br5)-Bindung bemerkbar.

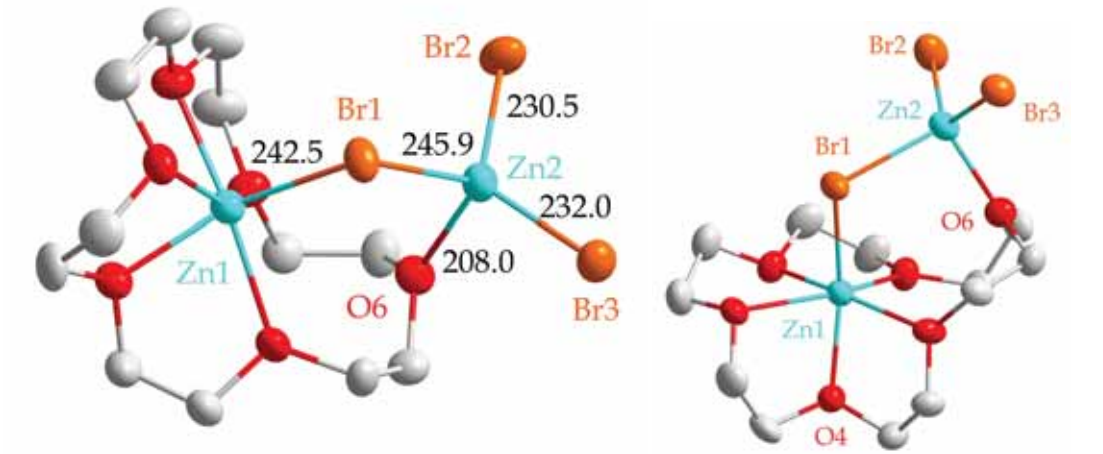


Abbildung 76: Bindungslängen des dinuklearen Kations $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-6})]^+$ und gefaltete Struktur.

In $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-6})]^+$ liegt sowohl eine exocyclische (d(Zn-O) = 205 bis 223 pm), als auch eine endocyclische Koordination (d(Zn-O) = 208 pm) der Zinkatome durch 18-Krone-6 vor. Hierbei ist Zn1 sechsfach von fünf Sauerstoffatomen (O1-O5) und einem Bromidatom (Br1) umgeben, während Zn2 verzerrt tetraedrisch an drei Bromatome und an ein Sauerstoffatom gebunden ist. Die Konformation des

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Kronenethers ähnelt dem gefalteten Kronenether-Komplex $[ZnBr(18\text{-Krone-}6)]^+$. Bei diesem koordinieren fünf Sauerstoffatome in einer Ebene, während je ein Sauerstoff- und Bromidatom apikale Positionen einnehmen (Abbildung 53). Da bei dem $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-}6)]^+$-Komplex ein Sauerstoffatom für eine seitliche exocyclische Bindung verwendet wird, fungiert der gefaltete Teil des 18-Krone-6 hier wie ein gefalteter 15-Krone-5. Dies legt den Schluss nahe, dass auch ein gefalteter Zinkkronenether-Komplex von 15-Krone-5 realisierbar sein sollte, der in der Literatur jedoch noch nicht beschrieben wurde.[68]

Die (Zn-Br)-Bindungslängen liegen im dinuklearen Kation im Bereich 243-246 pm für verbrückende und 231 bis 232 pm für terminale Bindungen. Das dinukleare Kation $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-}6)]^+$ ist neben $[ZnBr(18\text{-Krone-}6)]^+$, $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)]^+$ die dritte hier beschriebene kationische Zinkbromidspezies. Die Bildung von $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-}6)]^+$ kann mechanistisch aus dem Zerfall von $Zn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)$ durch unzureichende Bromkoordination an die endständigen $(ZnBr_4)$-Tetraeder verstanden werden. Da der Brompartialdruck der Verbindung $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_5$ größer ist, als der in der Umgebung (Glovebox) vorliegende, zersetzt sich die Ausgangsverbindung unter Bromabgabe, wodurch die intermediäre Spezies $(Zn_3Br_6(18\text{-Krone-}6) \times (Br_2)_{x<2,5})$ gebildet wird. Diese neutrale Spezies zerfällt weiter in die ionischen Bestandteile $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-}6)]^+$ und $[ZnBr_3 \times (Br_2)_x]^-$ (x = 0, 1, 2), wobei letztere Spezies mit gleichartigen Anionen das stabilere $[Zn_2Br_6 \times (Br_2)_2]^{2-}$ bildet. Zukünftige Raman-spektroskopische Messungen könnten diesen vorgeschlagenen Zersetzungsmechanismus bestätigen. Ein solcher Bildungsmechanismus bei dem ein bromärmeres aus einem bromreicheren Metallbromid entsteht, ist nach bestem Wissen für noch keine Metallhalogenid-Verbindung in der Literatur beschrieben worden.

Abbildung 77 zeigt die Elementarzelle von $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_2$ entlang der kristallografischen *a*-Achse. Hier liegt das Anion genau im Zentrum der Elementarzelle, wobei die koordinierenden Brommoleküle entlang der *a*-Achse orientiert sind. Insgesamt wechseln sich Kation-Doppelschichten mit den Dianionen in der Folge ABAB ab. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu ihrer Ausgangsverbindung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

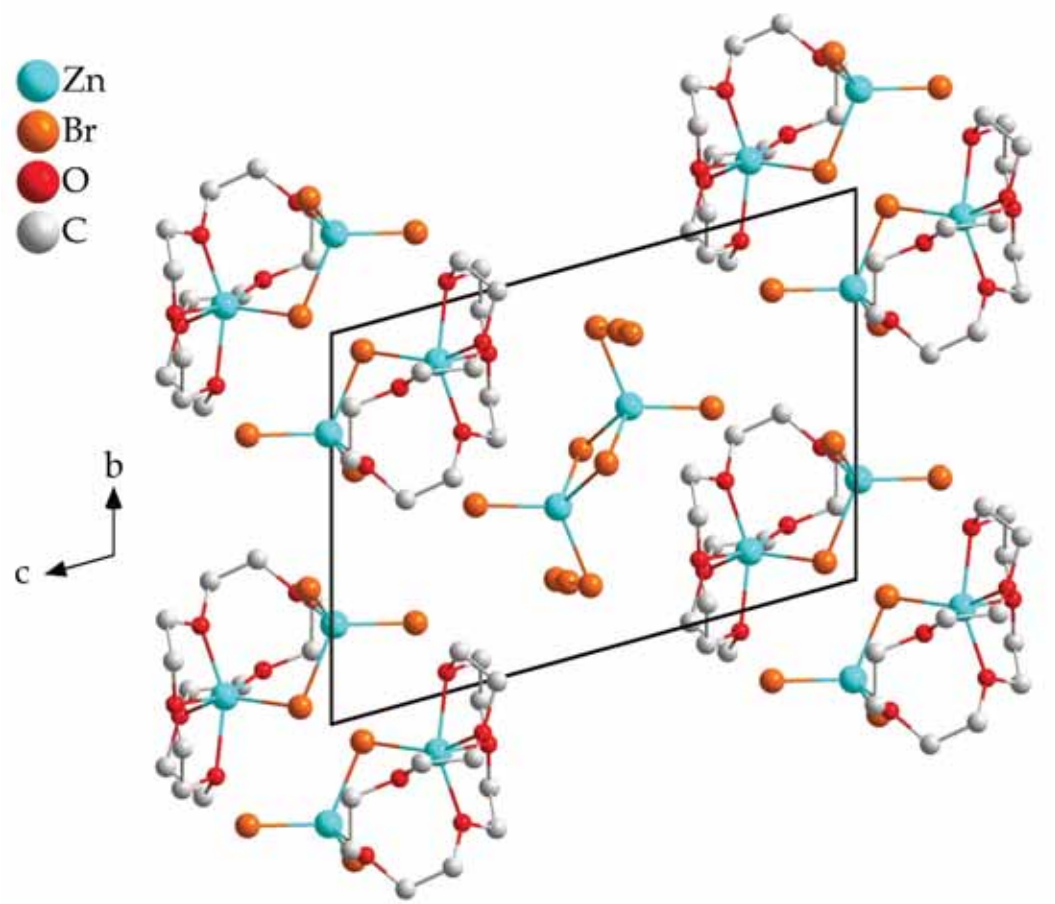


Abbildung 77: *Elementarzelle von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse*

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.3.4 Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$

Werden Kristalle der bromreichen Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ in der Bromdampfphase und nicht unter Inertöl bei Raumtemperatur aufbewahrt, wird nach einigen Tagen die Bildung gelber Kristalle beobachtet (Abbildung 78).

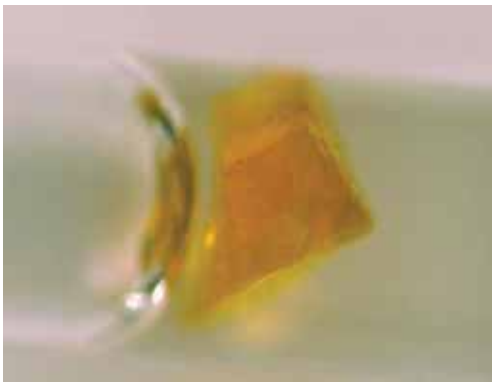


Abbildung 78: Gelber Kristall der Verbindung Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ unter Inertöl in einem Markröhrchen.

Gemäß Einkristallstrukturanalyse haben diese die Zusammensetzung Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ und sind aus mit Brom verknüpften [Zn_2Br_4(18-Krone-6)]-Einheiten aufgebaut (Abbildung 79).

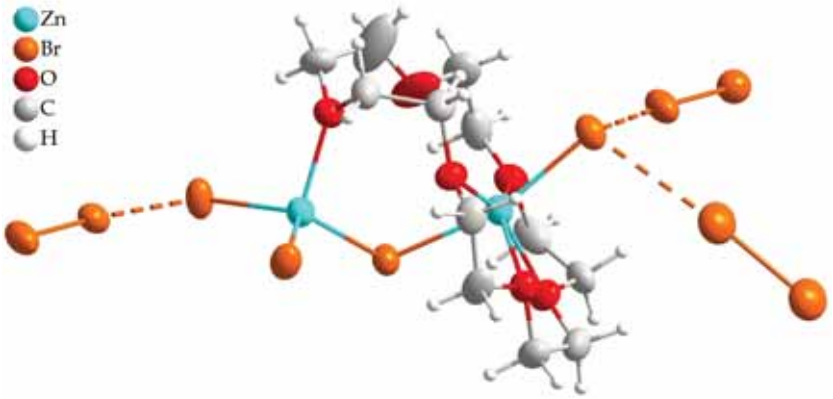


Abbildung 79: Bromkoordination der [Zn_2Br_4(18-Krone-6)]-Einheiten (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit Ausnahme der H-Atome).

Drei Brommoleküle verbinden insgesamt vier Bromidatome, die jeweils von einer terminalen (Zn-Br)-Bindung (Br1) und einem ($ZnBr_3O$)-Tetraeder (Br4) stammen, zu einer Formation, die an den Buchstaben S erinnert (Abbildung 80).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

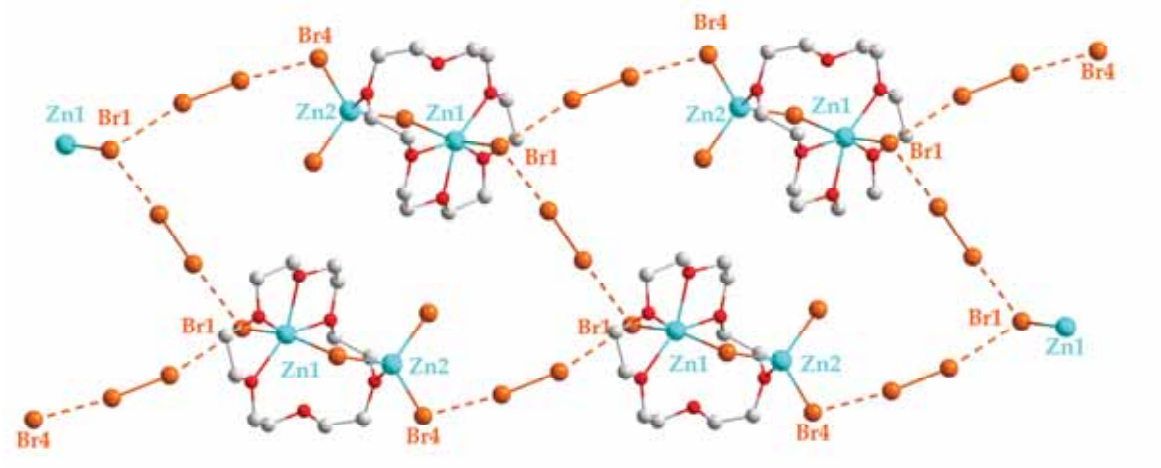


Abbildung 80: Verknüpfung der Zn_2Br_4(18-Krone-6)-Einheiten durch Brom.

Wird der dinukleare Zinkkronenether-Komplex bei der Betrachtung mit einbezogen, lässt sich die Verbindung alternativ durch Ausbildung einer 20-gliedrigen Ringstruktur beschreiben. Diese ist aus zwei Zn_2Br_4(18-Krone-6)-Einheiten, die durch vier Br_2-Moleküle und zwei Bromid-Atomen (Br1) benachbarter Zn_2Br_4(18-Krone-6)-Einheiten, zusammengesetzt.

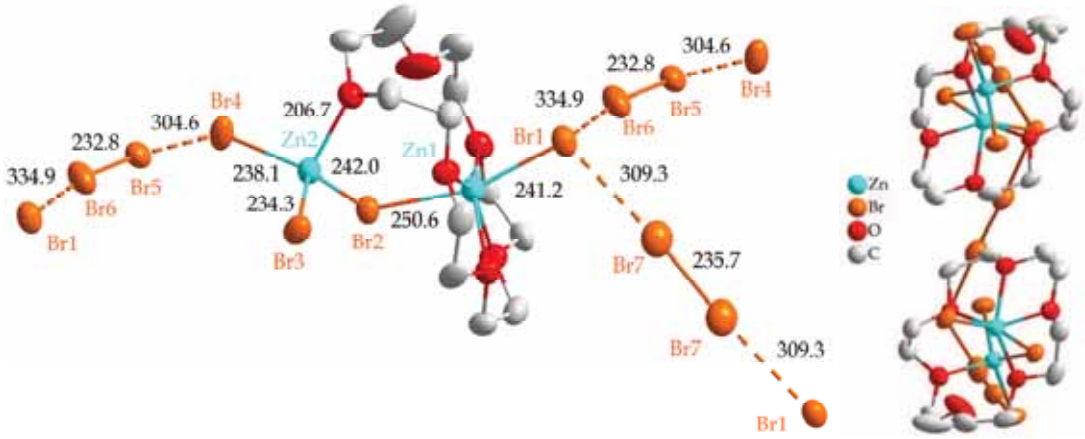


Abbildung 81: Wichtigste Bindungslängen in Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ (links) und dessen Anordnung entlang der Ausbreitungsrichtung der Ketten (rechts).

Diese Ringe bilden durch gemeinsame Kantenverknüpfung an Br1···$(Br7)_2$···Br1 unendliche Ketten aus, welche entlang keiner bestimmten Achse verlaufen. Abbildung 81 rechts zeigt diese Kette entlang ihrer Ausbreitungsrichtung. Im Vergleich zu den bereits vorgestellten bromreichen Zinkbromidverbindungen, werden hier längere (Br-Br)-Abstände für die koordinierenden Brommoleküle (233-236 pm) gefunden (Abbildung 81 links). Weiterhin werden (Zn-Br···Br_2)-Abstände beobachtet, die Werte zwischen 305 und 335 pm annehmen. Die terminalen Bromid-Atome, über die Brom gebunden wird, zeigen im Vergleich zu nicht verknüpften Zn2-Br3 (234 pm), verlängerte (Zn-Br)-Bindungslängen von 238 und 241 pm. Dies spricht wiederum dafür, dass Elektronendichte vom Bromid in Richtung koordi-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

nierenden Broms verschoben wird, was sich in der Schwächung der terminalen (Zn-Br)-Bindungen widerspiegelt.

Die (2x2x2)-Superzelle (Abbildung 82) von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ zeigt, dass die Ausbreitungsrichtung der Ringstruktur ungefähr senkrecht zu den Kronenether-Komplexen steht. Insgesamt findet ein paralleles Packen der in der Projektion an ein S-erinnernde Struktur. Die Verbindung ist abwechselnd aus [Zn_2Br_4(18-Krone-6) x (Br_2)]-Einheiten (A), welche durch Brom $(Br7)_2$ (B) miteinander verbunden werden, aufgebaut (Stapelfolge entlang *c*-Achse ABAABA).

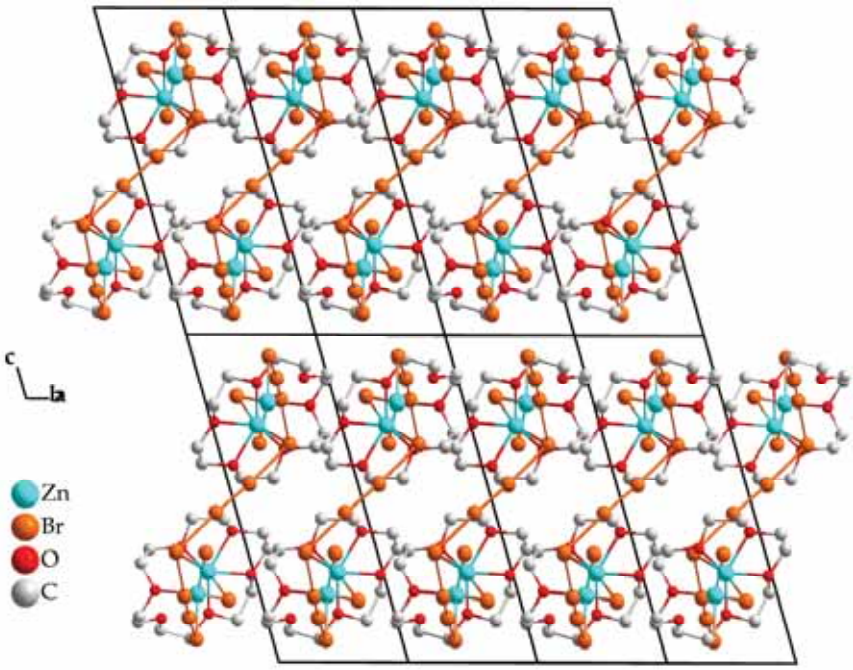


Abbildung 82: (2x2x2)-Superzelle von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ mit Blickrichtung entlang der Ausbreitung der Ringstruktur.

Die Bildung der Verbindung Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ aus Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ kann durch Abspalten von je zwei Formeleinheiten $ZnBr_2$ verstanden werden, wodurch folgende Reaktionsgleichung formuliert werden kann:

$$Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-6})_2 \times (Br_2)_5 \xrightarrow{\text{Bromdampf, RT}} Zn_4Br_8(18\text{-Krone-})_2 \times (Br_2)_3 + 2\,ZnBr_2 + 2\,Br_2$$

Die Umwandlung der bromreichsten Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ in Zn_4Br_8(18-Krone-)$_2$ x $(Br_2)_3$ läuft bei Raumtemperatur unter Bromfreisetzung ab. Bei Betrachtung der Gitterparameter fällt auf, dass diese sehr ähnlich sind (Tabelle 2).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 2: Ähnliche Gitterparameter der bromreichen Zinkbromide Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ und Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$.

Verbindung	**Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$**	**Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$**
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 7,780(2) Å	a = 8,227(2) Å
	b = 13,415(3) Å	b = 10,418(2) Å
	c = 16,330(3) Å	c = 15,527(3) Å
	V = 1560,4(7) Å ^{3}	V = 1261,4(5) Å^3
	α = 99,96(3)°	α = 98,48(3)°
	β = 103,74(3)°	β = 101,72(3)°
	γ = 103,69(3)°	γ = 99,71(3)°

In Abbildung 83 sind die Superzellen der beiden Verbindung mit Blickrichtung entlang der kristallografischen *a*-Achse abgebildet. Die durch Brom zu Ketten verknüpften Zinkbromid-Kronenether-Komplexe sind in beiden Fällen ähnlich orientiert (schwarze Kreise). Findet nun eine Abspaltung von Brom und $ZnBr_2$ aus Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ statt, rücken die dinuklearen Kronenetherkomplexe unter Umorientierung der Brommoleküle näher zusammen, weshalb die *b*-Achse kleiner wird. Aus thermodynamischer Sichtweise ist diese Umwandlung mit keiner großen Energiebarriere verbunden, weshalb diese bei Raumtemperatur ablaufen kann.

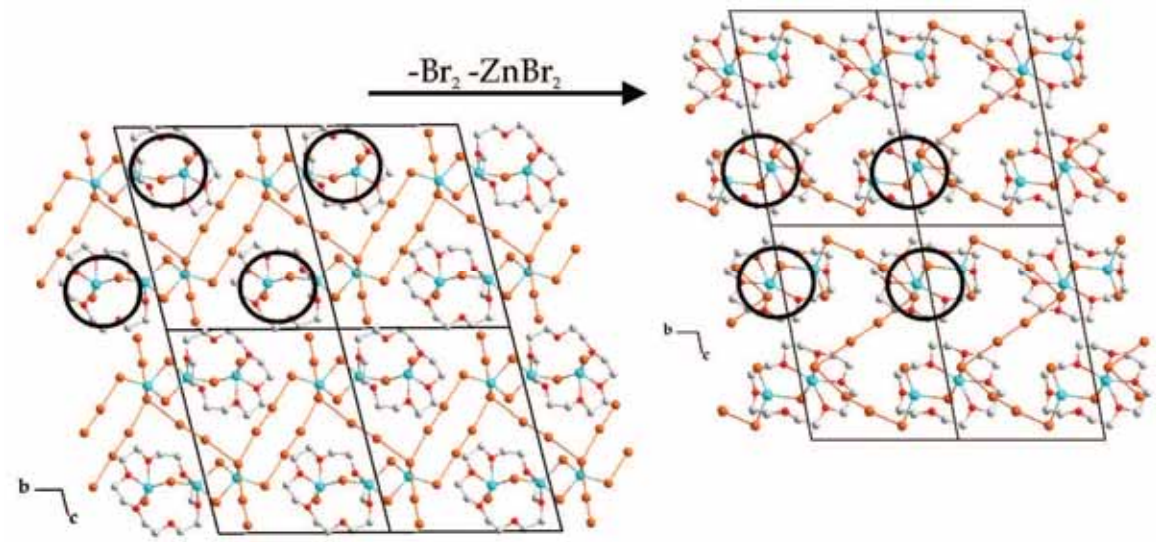


Abbildung 83: Superzellen mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achsen von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ (links) und Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ (rechts).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zn_4Br_8(18-Krone-)$_2$ x $(Br_2)_3$ ist, wie ihre bromreichere Ausgangsverbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$, nicht stabil und zersetzt sich in einem weiteren Schritt unter Bromabgabe, wenn sie nicht unter Bromdampf aufbewahrt wird. Dabei bildet sich nicht die bromärmere Phase Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ sondern direkt die Verbindung $[Zn_5Br_9$(18-Krone-6)$_2][N(Tf)_2]$ (siehe Kapitel 4.2.5), die in Form gut ausgeprägter hexagonaler Kristalle anfällt (Abbildung 84).

Dabei sind $\{ZnBr_2[N(Tf)_2]\}^-$-Anionen, die durch Lösen von $ZnBr_2$ in der IF $[(n\text{-}Bu)_3MeN][N(Tf)_2]$ entstehen, an der Reaktion beteiligt. Für dieses "Ausbluten" von Brom unter Bildung der kationischen polynuklearen Zinkbromidspezies kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:

$$Zn_4Br_8(18\text{-Krone-}6)_2 \text{ x } (Br_2)_3 + \{ZnBr_2[N(Tf)_2]\}^- \xrightarrow{\text{Raumtemperatur}} [Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2] + [Br]^- + 3\ Br_2$$

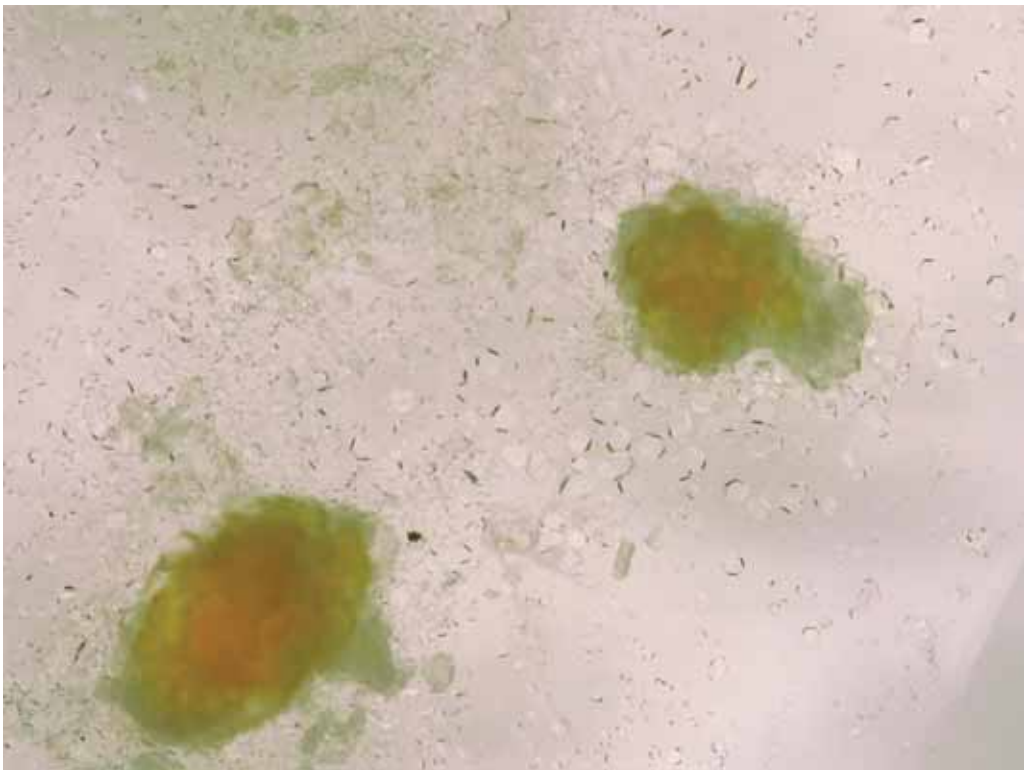


Abbildung 84: "Ausbluten" von Br_2 in Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ (gelbe Kristalle) und Bildung farbloser, hexagonaler Kristalle der Verbindung $[Zn_5Br_9$(18-Krone-6)$_2][N(Tf)_2]$.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.4 Bromreiche Zinkbromide mit $[H(18\text{-Krone-}6)]^+$

4.4.1 $[H(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6 \times (Br_2)]$

Durch Umsetzen von $ZnBr_2$, 18-Krone-6 und Einkondensieren von Brom in der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ wurden nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur gelbe Kristalle erhalten (Abbildung 85).

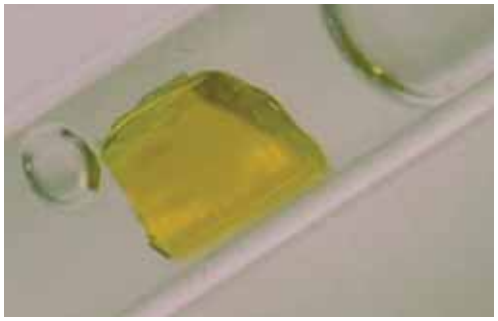


Abbildung 85: Gelbe Kristalle der Verbindung $[H(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6 \times (Br_2)]$ in 0,2 mm Markröhrchen unter Inertöl.

Die Einkristallstrukturanalyse ergab nach der Verfeinerung eine Verbindung, die aus 18-Krone-6 und $[Zn_2Br_6]^{2-}$-Anionen, welche untereinander mit Br_2 verknüpft sind, (Abbildung 86) zusammengesetzt ist. Hier werden typische Werte für die (Zn-Br)- und sekundären ($Br_2 \cdots$Br-Zn)-Bindungen beobachtet, welche im Wesentlichen denen der Verbindung $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_2$ entsprechen.

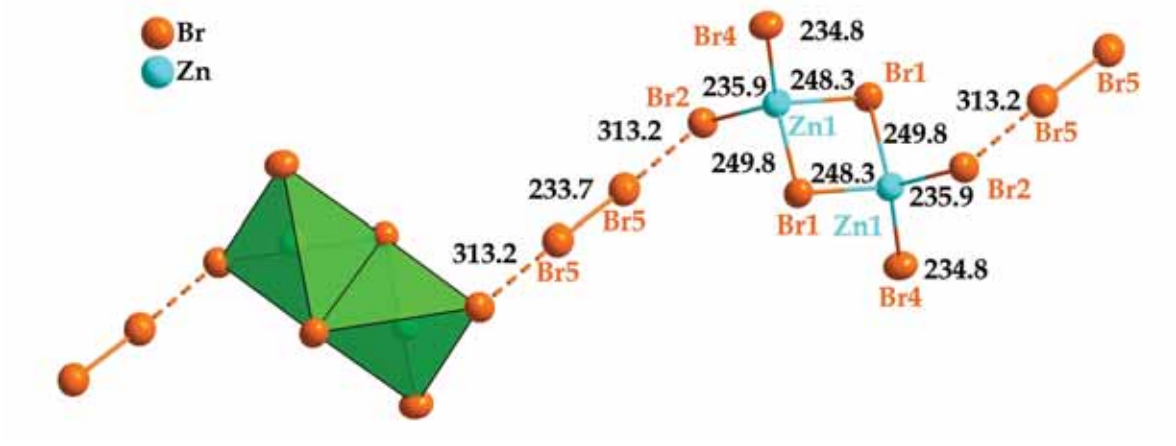


Abbildung 86: Anionische $[Zn_2Br_6]$-Einheiten sind mit Br_2 verbunden (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Strukturmodell lieferte einen R1($I>2\sigma_I$)-Wert von 5,09 %. Die Restelektronendichten waren ebenfalls gering und hauptsächlich in der Nähe der Schweratome Br und Zn lokalisiert. Daraus ließ sich ableiten, dass kein "klassisches Kation", also weder Zn^{2+}, $[(n\text{-Bu})_3MeN]^+$ (das Kation der Ionischen Flüssigkeit) noch $[H_3O]^+$ in die Verbindung eingebaut wurde. Die logische Erklärung ist folglich, dass ein sehr

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

elektronenarmes, leichtes Kation eingebaut wurde. Bei genauerer Betrachtung der Stellung der Kronenether-Moleküle zueinander, fällt deren fast senkrechte Orientierung zueinander auf. Dies erscheint auf den ersten Blick ungewöhnlich, da diese Anordnung kein dichtes Packen ermöglicht, wie es für Festkörperstrukturen üblicherweise beobachtet wird. Aus diesem Grund und aufgrund der Ladungsbilanz, wurde das Vorliegen eines Protons zwischen den kristallografisch unterschiedlichen Kronenether-Molekülen angenommen (Abbildung 87).

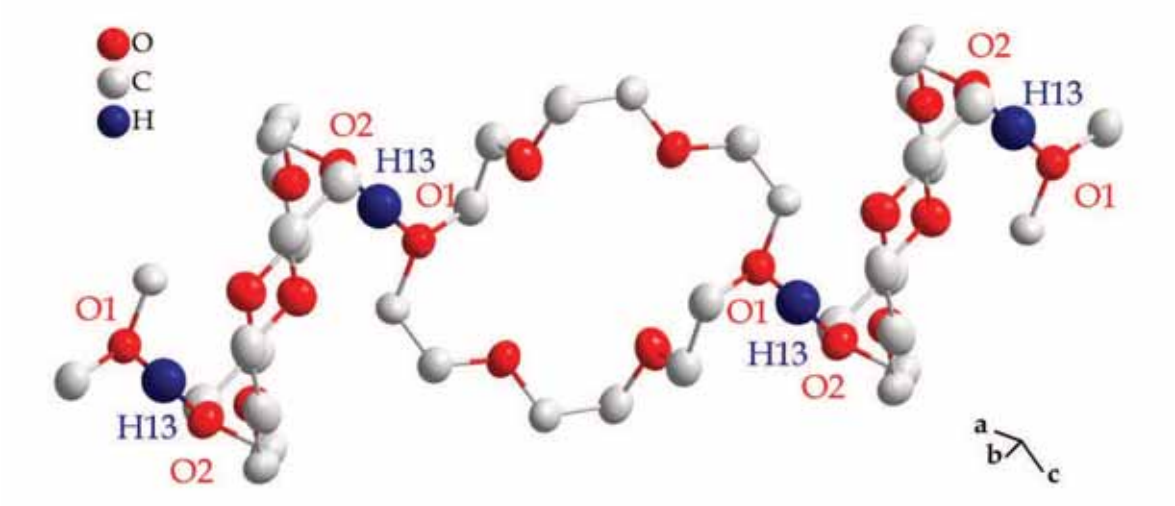


Abbildung 87: Orientierung der Kronenether, die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind.

Dieses Proton stammt vermutlich aus dissoziiertem HBr, das aus Brom und Wasser gebildet werden kann. Letzteres kann jedoch nur in Spuren in dem Reaktionsgemisch vorhanden sein, da ansonsten $[H_3O]^+$ oder H_2O-Moleküle in der Verbindung existieren sollten, wie es an anderer Stelle mehrfach für Zinkkronenether-Komplexe beschrieben wurde.[38,156,157] Wenn nur geringe Mengen Wasser vorhanden sind, wird die Bildung eines endocyclisch koordinierten $[H_3O]^+$ beobachtet, wie in $[H_3O(18\text{-Krone-6})][HCl_2]$.[158]

Bei der Verfeinerung konnte eine Position mit Elektronendichte zwischen den Sauerstoffatomen O2 und O1 lokalisiert und darauf mit einem Wasserstoffatom (H13) frei verfeinert werden. Da Röntgenstrahlung nur an Elektronen- und nicht am Kern gebeugt wird, muss folglich ein wenig Elektronendichte von den Sauerstoffatomen des Kronenethers in die leeren 1s-Orbitale des Protons delokalisiert worden sein. Der R1($I>2\sigma_I$)-Wert verbesserte sich (erwartungsgemäß) nur leicht auf 5,06 %. Eine genauere Lokalisierung der Position des H^+ würde die Neutronenbeugung ermöglichen, da hier am Atomkern gebeugt wird, weshalb dessen Position exakt bestimmt werden kann. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen einer Wasserstoffbrücke ist der (O1-O2)-Abstand, der mit 241 pm einen Wert auf-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

weist, der nur einen pm von jenem abweicht, welcher für die Verbindung [H(18-Krone-6)$_2$][PCl$_6$] berichtet wurde (Abbildung 88).[159]

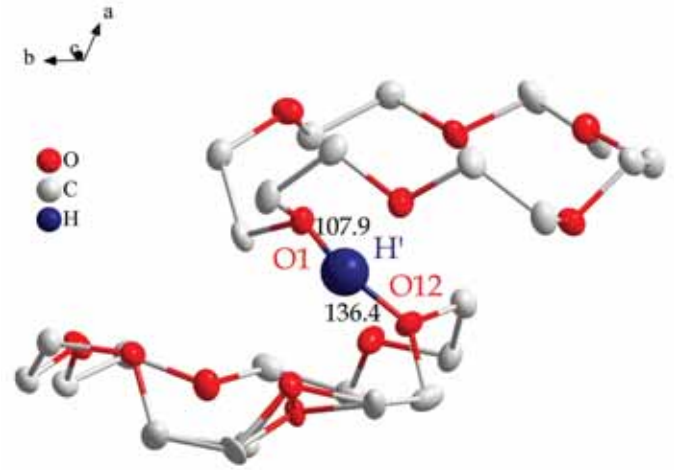


Abbildung 88: [H(18-Krone-6)$_2$]$^+$-Einheit der Referenzverbindung.[159]

Hier werden zwei 18-Krone-6-Einheiten durch ein Proton über eine unsymmetrisch H-Brücke (d(O··H$^+$) = 108 und 136 pm) verbunden. Der Bindungswinkel <(O-H-O) ist näherungsweise linear und beträgt 167°.

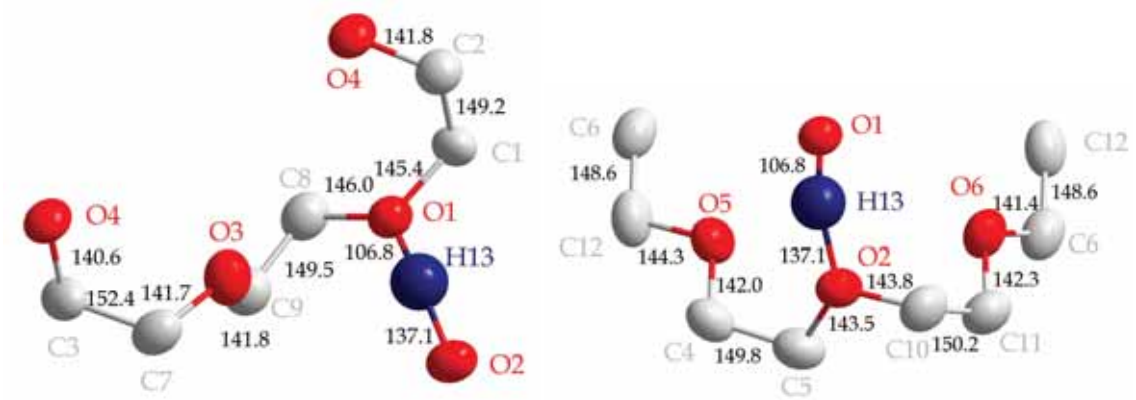


Abbildung 89: Bindungsverhältnisse der asymmetrischen Einheiten der beiden verbundenen 18-Krone-6 in [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn$_2$Br$_6$(Br$_2$)].

Die H-Brücke (C$_{12}$O$_5$H$_{24}$)-O1-H13··O2-(C$_{12}$O$_5$H$_{24}$) in [H(18-Krone-6)]$_2$ [Zn$_2$Br$_6$ x (Br$_2$)] ist ebenso unsymmetrisch und weist sehr ähnliche Werte im Vergleich zur Referenzverbindung auf (Bindungslängen: 107 und 137 pm, Bindungswinkel = 162°). Der Elektronendichtetransfer der betreffenden Sauerstoffatome in das leere 1s-Orbital des Protons sollte außerdem mit einer Schwächung der benachbarten (C-O)-Bindungen einhergehen. Dies wird ebenfalls beobachtet und ist für eine stärkere H-Brücke erwartungsgemäß stärker ausgeprägt. Die größten (C-O)-Bindungslängen werden in beiden (18-Krone-6)-Molekülen für diejenigen Sauerstoffatome beobachtet, welche direkt an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind. Für die stärkere Wasserstoffbrücke wird auch eine stärkere Schwächung der betroffene (C-O)-Bindungen gefunden ((C1-O1, C8-O1) = 145,7 pm), was den

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Erwartungen entspricht. Der durchschnittliche (C-O)-Abstand in reinem 18-Krone-6 ist kristallografisch auf 141,0 pm[160] (298 K) und 142,3 pm[161] (100 K) bestimmt worden.

Im Unterschied zu der Referenzverbindung $[H(18\text{-Krone-}6)_2][PCl_6]$, bei der eine Wasserstoffbrücke 18-Krone-6 paarweise verbindet, werden bei $[H(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6(Br_2)]$ unendlich ausgedehnte Ketten gebildet, was hier zum ersten Mal für einen protonierten Kronenether beschrieben wird.

Die (2x2x2)-Superzelle ist in Abbildung 90 dargestellt. Aus dieser ist zu entnehmen, dass die Kationen- und Anionen-Ketten genau senkrecht zueinander stehen und im Fall der Anionen eine verzerrt hexagonale Anordnung annehmen. Während die Kationenketten ein rautenförmiges Muster bilden.

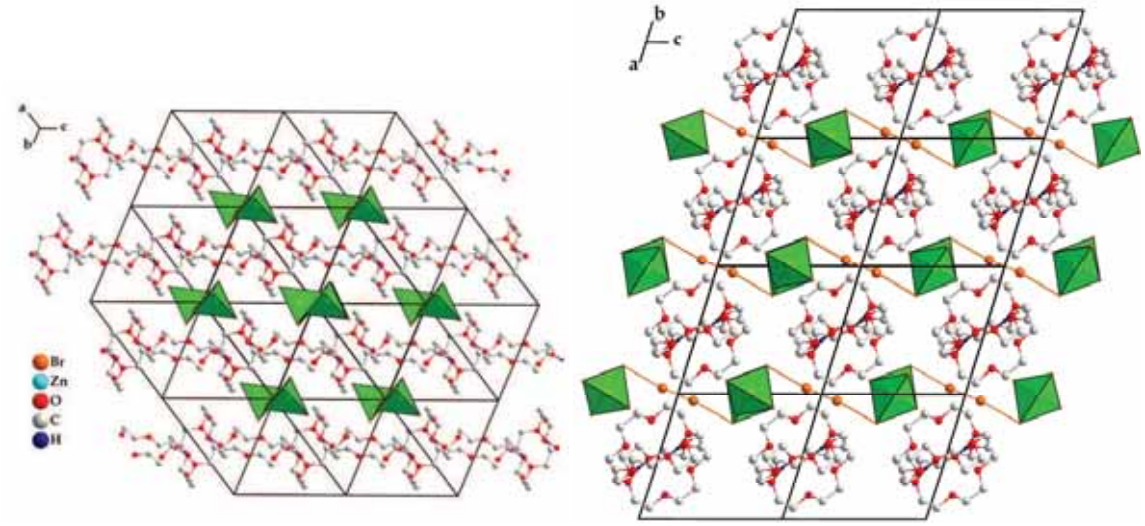


Abbildung 90: (2x2x2)-Superzelle von $[H(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6\ x\ (Br_2]$ in unterschiedlichen Orientierungen.

Insgesamt wechseln sich Kationen- und Anionen-Schichten in der Folge ABAB ab, was den salzartigen Charakter der Verbindung widerspiegelt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.4.2 $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2 \times (Br_2)(18\text{-Krone-}6)][Br_{14}]$

Aus dem gleichen Ansatz, der bei der vorherigen Verbindung beschrieben wurde, fielen im Bereich höherer Bromkonzentrationen des Reaktionsgemischs orange Kristalle aus (Abbildung 91).

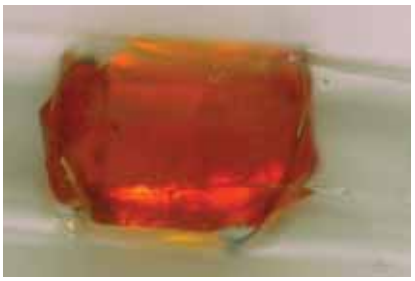


Abbildung 91: Orange Kristalle der Verbindung $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2 \times (Br_2)(18\text{-Krone-}6)][Br_{14}]$

Gemäß Einkristallstrukturanalyse sind diese salzartig aus $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2 \times (Br_2)(18\text{-Krone-}6)]^{2+}$ und $[Br_{14}]^{2-}$ zusammengesetzt. Die gleiche Herangehensweise, wie bei der zuvor beschriebenen Verbindung, wurde hier angewandt, um eine chemisch sinnvolle Position für ein Proton zu bestimmen, da erneut keine Restelektronendichte gefunden wurde, die einem "klassischen Kation" zugeordnet werden konnte. Die Kronenether-Moleküle sind zueinander nicht parallel (Abbildung 92) angeordnet, was auch ein weiteres Merkmal für das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung ist.

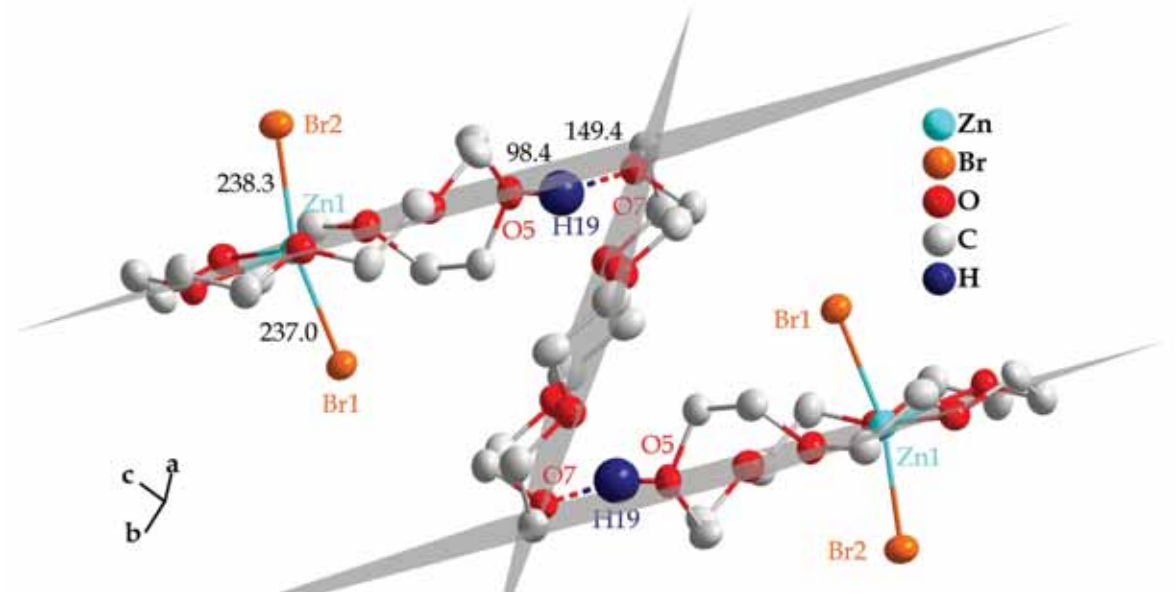


Abbildung 92: Kationische Einheit $\{[ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))]_2(18\text{-Krone-}6)\}^{2+}$ (Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme des Protons der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Diese ist weniger symmetrisch, als die zuvor beschriebene und weist Bindungslängen von 98 (O5-H19) und 149 pm (O7-H19) auf. Durch diese Wasserstoffbrü-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

ckenbindung werden zwei symmetrieäquivalente $ZnBr_2$(18-Krone-6)-Komplexe über einen 18-Krone-6 in einer Art Z-Formation miteinander verbunden. Alle Donoratome, sowohl der verbrückten als auch verbrückenden Makrozyklen, liegen näherungsweise in einer Ebene. Der $ZnBr_2$(18-Krone-6)-Komplex zeigt, dass nur die Hälfte der O-Atome an Zn^{2+} koordinieren (d(Zn-O) = 217 - 233 pm). Zwei Sauerstoffatome können als nicht-koordinierend (d(Zn-O) = 277, 290 pm) betrachtet werden, während O7 die Wasserstoffbrückenbindung eingeht.

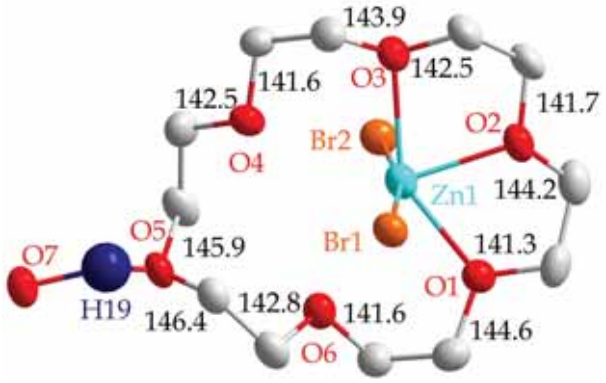


Abbildung 93: Wasserstoffbrückenbindung und (C-O)-Bindungslängen.

Wie bei der vorigen Verbindung, kann aufgrund der Delokalisierung von Elektronendichte in Richtung des Protons, eine Bindungsschwächung der direkt benachbarten (C-O)-Bindungen beobachtet werden. Die (C-O)-Abstände betragen hier 146,2 pm, während die übrigen im Durchschnitt 142,7 pm aufweisen (Abbildung 93). Die $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2(18\text{-Krone-}6)]^{2+}$-Kationen sind wiederum miteinander über eine Halogenbrücke verbunden (Abbildung 94). Hier werden die Bromidatome Br2 der terminalen (Zn-Br)-Bindungen durch ein Brommolekül (Br3-Br3) (d(Br3-Br3) = 234 pm) linear (176°) verbunden ($d(Br2\cdots(Br3)_2)$ = 318 pm).

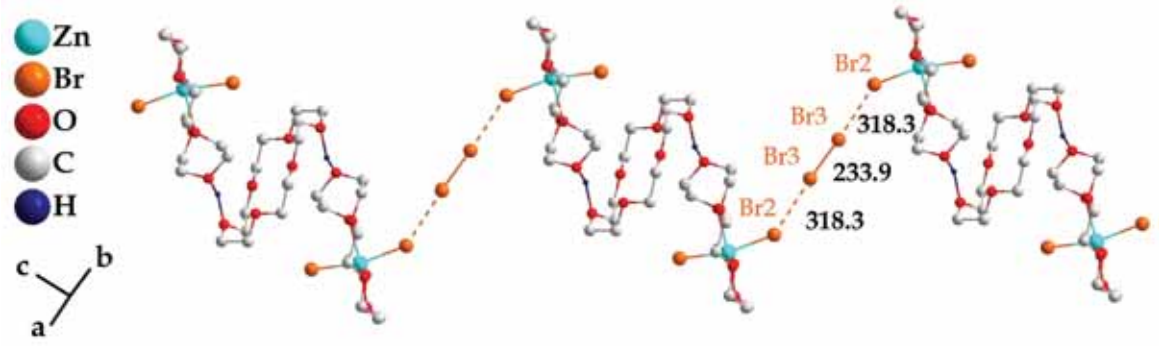


Abbildung 94: Halogenbrücke verbindet kationische $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2(18\text{-Krone-}6)]^{2+}$ Einheiten.

Dadurch werden kationische Stränge gebildet, deren Anordnung im Folgenden näher beschrieben wird. Die Ketten werden sehr effizient gepackt, was die

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

(2x2x2)- Superzelle zeigt. Durch die ellipsenförmige Form kommt es zu einer Verzerrung der hexagonalen Stabpackung (Abbildung 95).

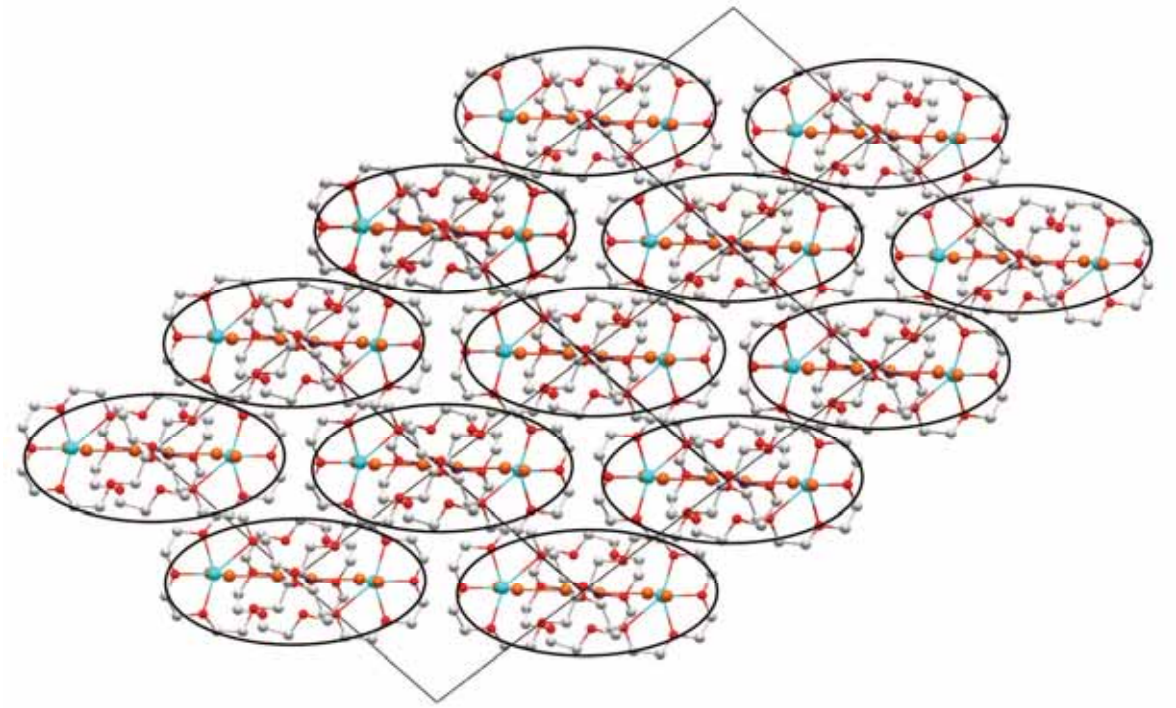


Abbildung 95: (2x2x2)-Superzelle zeigt Stapelung der kationischen Ketten [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)]$^{2+}$.

Wie bereits bei den bromreichen Zinkbromiden angesprochen, sind in der Literatur weitaus weniger Polybromide als Polyiodide bekannt. In der vorliegenden Verbindung wird das Polybromid $[Br_{14}]^{2-}$ (Abbildung 96 links) als anionische Spezies gefunden, welche aus zwei durch Bromid und Brom zusammengesetzten $[Br_7]^-$–Anionen aufgebaut ist. Dieses hat die Form einer trigonalen Pyramide mit einem Bromid (Br4) an der Spitze. Diese Formation von drei Brommolekülen und einem Bromid wurde in der netzwerkartigen Verbindung $[P(Ph)_3Br][Br_7]$ gefunden (Abbildung 96 rechts). Hier sind die (Br_7)-Einheiten miteinander und über Bromatome des organischen Kations verknüpft d($[Br_7]^{2-} \cdots [Br_7]^{2-}$ = 332 - 340 pm), wobei die intermolekularen Abstände weit unterhalb des doppelten Van-der-Waals-Radius von Brom liegen (370 pm).[11]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

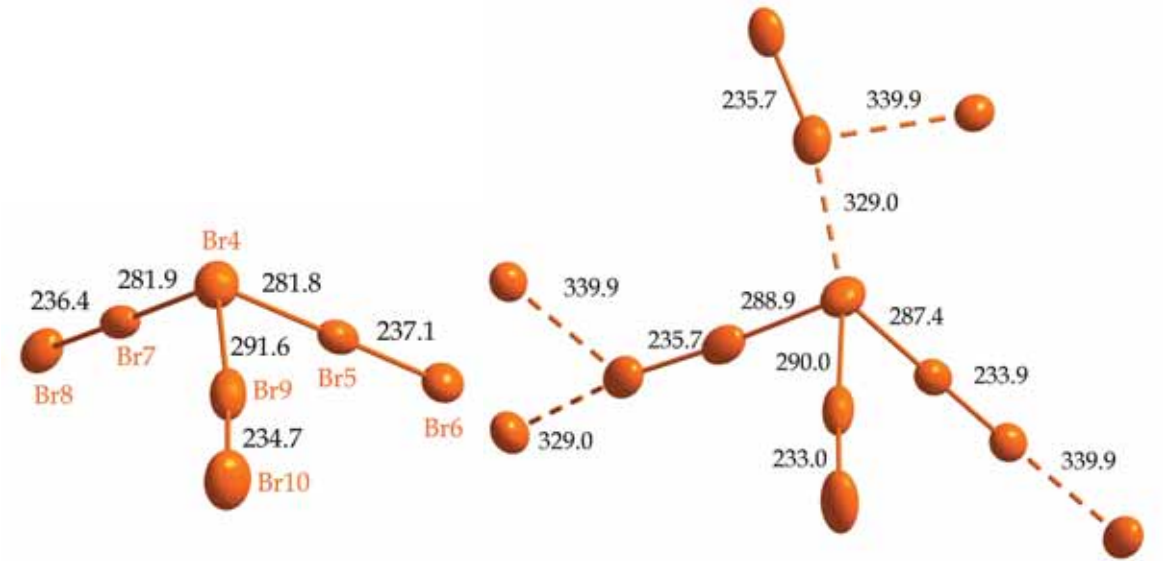


Abbildung 96: *$[Br_7]^-$-Anion in $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2 \times (Br_2)(18\text{-Krone-}6)][Br_{14}]_2$ (links) und verknüpftes $[Br_7]^-$ in $[PPh_3Br][Br_7]$[63] (rechts).*

Das hier vorliegende $[Br_7]^-$ ist über eine schwache Bindung d(Br10···Br6)= 358,5 pm zu Dianionen $[Br_{14}]^{2-}$ verknüpft. Der Abstand dieser Verknüpfung liegt unterhalb des doppelten Van-der-Waals-Radius von Brom und lässt Interpretationsspielraum, ob das Dimer nicht tatsächlich ein $[Br_{14}]^{2-}$ darstellt. Das $[Br_7]^-$ ist trigonal-pyramidal aufgebaut und weist einheitliche Bindungslängen, sowohl für die intramolekularen Bindungen (234,7 bis 237,1 pm) der Brommoleküle, als auch für die intermolekularen (Br4···Br_2)-Abstände (281,8 bis 291,6 pm) auf.

Chen et al. zeigten durch ab initio Rechnungen mit dem Basis-Set MP2/6-31G(d), dass für das $[Br_7]^-$ eine C_{3v} Punktgruppe das energetische Minimum der möglichen Strukturen darstellt.[162] Durch DFT-Rechnungen konnte ebenso *Pichierri* belegen, dass die C_{3v} Punktsymmetrie von $[Br_7]^-$ bevorzugt sein sollte.[163] Hier wurden {(Br_2)-Br-(Br_2)}-Bindungswinkel von 84° und Bindungslängen zu 235,5 und 283,5 pm berechnet. Die Bindungslängen des vorliegenden $[Br_7]^-$ liegen in einem ähnlichen Bereich, während die Bindungswinkel <(Br9-Br4-Br5) = 94,5°, <(Br5-Br4-Br7) = 91,5° und <(Br7-Br4-Br9) = 114,4° größer sind und damit stärker von der optimierten Geometrie abweichen. Es liegt also eine Stauchung der trigonalen Pyramide im Vergleich zur berechneten Struktur vor, was in den kleineren intermolekularen Bromid-Brom-Abständen (281,8 pm Br4···Br5 und Br4···Br7) begründet liegt.

In einem anderen Polyhalogenid, dem $[I_3Br_4]^-$ wird ebenfalls eine Aufweitung der Bindungswinkel (87,1°, 103,3°, 121,2°) und damit eine Abweichung zur C_{3v} Punktsymmetrie gefunden. Im Vergleich zu den verknüpften $[Br_7]$-Einheiten in $[P(Ph)_3Br][Br_7]$ sind die intermolekularen (Br-Br)-Bindungen in [{$ZnBr_2$(H(18-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}] durchschnittlich 1,9 pm länger (236,1 pm - 234,2 pm), während die intermolekularen (Br_2)-Bromid-Abstände um 3,7 pm kürzere (285,1 bis 288,8 pm) Bindungen zeigen. Die größeren intermolekularen Abstände in [PPh_3Br][Br_7] begünstigen auch kleinere Winkel (85,1°, 89,6°, 95,4°), weshalb dessen Struktur einer der C_{3v}-Punktgruppensymmetrie recht nahe kommt. Ein ähnliches Netzwerk wie in [PPh_3Br][Br_7] eines [Br_7]-Polybromids wurde von *Alhanash et al.* mit dem Kation [(*o*-$SCH_3C_6H_4$)$_3$PBr]$^+$ beschrieben[164] (jedoch wurden hier keine kristallografischen Daten hinterlegt).

Es bleibt festzuhalten, dass in beiden berichteten Verbindungen das [Br_7]$^-$ einen Teil eines größeren Netzwerks darstellt.[142] Im Gegensatz dazu, wird in der vorliegenden Verbindung [Br_7]$^-$ als ein vom Kation isoliertes Anion erhalten. Das liegt daran, dass das Proton durch die Koordination der Kronenether-Moleküle maskiert vorliegt, was diese Verbindung grundsätzlich zu den zuvor genannten unterscheidet. In der Literatur ist mit [H_2(Krypt-222)]$^{2+}$ ein protonierter Makrozyklus beschrieben worden, der mit [Br_3]$^-$ eine Verbindung bildet.[165] Das vorliegende [Br_7]$^-$ ist das Erste seiner Art, das vom Kation isoliert und nicht ein Teil eines größeren Anionen-Netzwerkes ist.

Dass die ([Br_7]$^-$)$_2$-Dimere tatsächlich ein [Br_{14}]$^{2-}$ bilden und es sich nicht um zwei nebeneinander liegende [Br_7]$^-$ Anionen handelt, wird sowohl durch die Linearität (173°) des {Br10$\cdots$(Br6-Br5)}-Bindungswinkels, als auch der Bindungsschwächung von (Br6-Br5) belegt (Abbildung 97). Hier wird mit 237,1 pm der größte intramolekulare (Br-Br)-Abstand der Brommoleküle beobachtet. Weiterhin weicht die Struktur des [Br_7]$^-$ stark von seiner optimierten C_{3v} Punktgruppe, was insbesondere im Bindungswinkel <(Br7-Br4-Br9) = 114,4° zum Ausdruck kommt (theoretisch berechnet = 84°). Diese Befunde entsprechen den Kriterien, die die IUPAC für eine Halogenbindung definiert.[166] Zukünftige Raman-spektroskopische Untersuchungen könnten weitere Beweise für die Bildung des [Br_{14}]$^{2-}$ liefern. Hierbei sollten neuartige Schwingungsmoden beobachtet werden, wodurch die Halogenbrücke zwischen den Polybromid-Anionen [Br_7]$^-$ bestätigt werden könnte.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

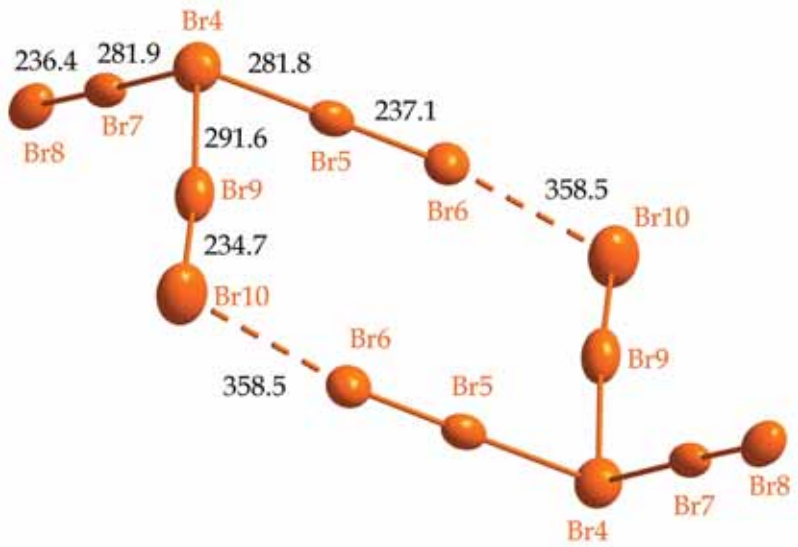


Abbildung 97: Schwache Bindung zwischen $[Br_7]^-$ in $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2 \times (Br_2)(18\text{-Krone-}6)][Br_{14}]$.

Von *Cunningham* ist ein $[Br_{10}]^{2-}$ beschrieben worden,[167] welches aus zwei Tribromid-Anionen und zwei Brommolekülen aufgebaut ist. Diese bilden alternierend aus $[Br_3]^-$ und Br_2 eine planare Ringstruktur, wobei deren intermolekulare Abstände 347 und 350 pm betragen. Es sind jedoch keine kristallografischen Daten für einen Vergleich hinterlegt. Dennoch lässt sich nun das vorliegende $[Br_{14}]^{2-}$ aus strukturverwandtschaftlicher Sichtweise als $\{[Br_{10}]^{2-} \times (Br_2)_2\}$ beschreiben. Unter den Polyiodiden ist keine analoge Struktur eines $[I_{14}]^{2-}$ beschrieben worden.[168] Dieses Anion wurde zwar in der Verbindung $[Fe(phen)_3]I_{14}$[169] dargestellt, bildet aber eine Art "Zick-Zack-Kette" aus und liegt nicht als isoliertes Anion vor.

Abbildung 98 zeigt die kationische Kettenstruktur und deren "Hohlräume", welche genau im Inneren der Elementarzelle sind und durch die dimeren $[Br_7]^-$-Einheiten exakt ausgefüllt werden ("Templat-Effekt" des Kations).

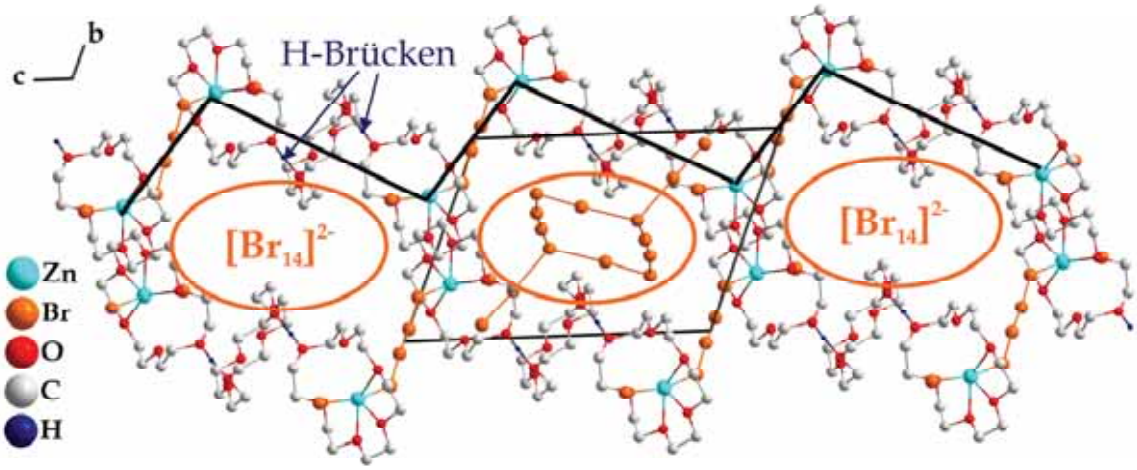


Abbildung 98: Die kationische Kettenstruktur aus $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2(Br_2)(18\text{-Krone-}6)]^{2+}$ bildet "Hohlräume", in denen das Polybromid $[Br_{14}]^{2-}$ Platz findet ("Templat-Effekt").

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.5 Iodbromidreiches Zinkchlorid

4.5.1 $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][Zn_2Cl_6 \text{ x } (IBr)_3]$

Eine ähnliche Strategie wie bei der Synthese bromreicher Zinkbromide wurde gewählt um Iod(I)chlorid an Zinkbromid zu binden. Hierzu wurde Zinkbromid, 18-Krone-6 und Iod(I)chlorid in der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ bei 50 °C über 12 Stunden erhitzt. Nachdem mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, konnte die Bildung dunkelroter und farbloser Kristalle beobachtet werden (Abbildung 99).

Abbildung 99: Digitalmikroskopische Aufnahmen von $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][Zn_2Cl_6 \text{ x } (IBr)_3]$ (links) und $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]_2$ (rechts).

Die farblosen Kristalle haben gemäß Einkristallstrukturanalyse die Zusammensetzung $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$. Die dunkelrote, kristalline Verbindung ist aus den gleichen Kationen und wesentlich komplexeren Anionen aufgebaut (Abbildung 100). Diese bestehen aus $[Zn_2Cl_6]^{2-}$-Einheiten, welche mit drei Formeleinheiten Iod(I)bromid untereinander verknüpft sind.

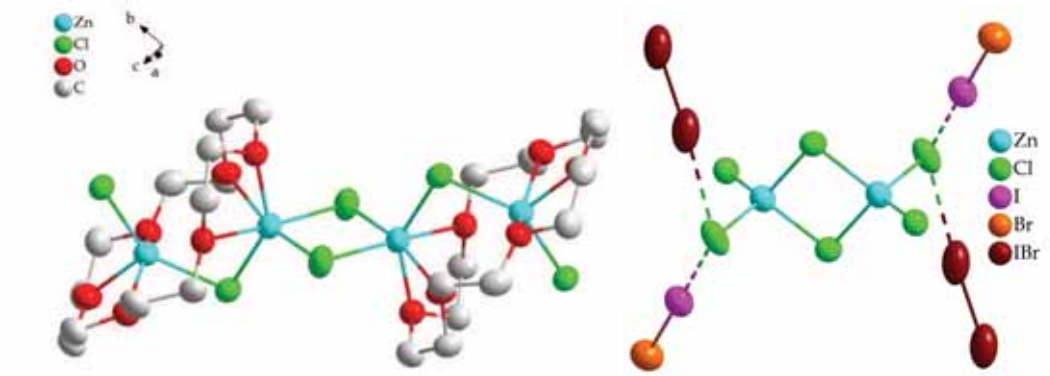


Abbildung 100: Darstellung der Baueinheiten von $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][Zn_2Cl_6 \text{ x } (IBr)_3]$ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Bildung der polynuklearen Zinkchloridspezies $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2]^{2+}$ erscheint auf den ersten Blick überraschend. Bei Betrachtung der Standardbildungsenthalpien wird klar, dass Zinkchlorid (ΔH_f = -415 kJ/mol) wesentlich stabiler ist,

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

als Zinkbromid (ΔH_f = -329 kJ/mol), während ICl (ΔH_f = -24 kJ/mol) und IBr (ΔH_f = -11 kJ/mol) ähnliche Werte aufweisen. Daraus lässt sich folgende Reaktionsgleichung für den enthalpisch bevorzugten Halogenaustausch zwischen ICl und $ZnBr_2$ ableiten.

$$6\ ZnBr_2 + 12\ ICl + 2\ (18\text{-Krone-6}) \longrightarrow [Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-6})_2][Zn_2Cl_6] + 12\ IBr$$

Weiterhin begünstigt ICl als Lewis-Säure durch Bildung von $[ICl_2]^-$ die Entstehung kationischer Zinkchloridspezies. $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-6})_2]^{2+}$ ist ähnlich den neutralen polynuklearen Zinkbromidketten $Zn_8Br_{16}(18\text{-Krone-6})_2$ und $Zn_{10}Br_{20}(18\text{-Krone-6})_2$ aufgebaut.[65] Der Bildungsmechanismus eines Dikations ist aus elektrostatischer Sicht durch Zusammenschluss zweier kationischer Spezies $[Zn_2Cl_3(18\text{-Krone-6})]^+$ wenig plausibel, weshalb ein anderer Mechanismus zu Grunde liegen sollte. Dieser beinhaltet zunächst die Bildung einer Kette der Zusammensetzung $[Zn_3Cl_5(18\text{-Krone-6})]^+$, welche dem $Zn_3Br_6(18\text{-Krone-6})$ (siehe Kapitel 4.3.2) ähnlich ist. Das Zinkatom am Ende der Kette sollte eine freie Koordinationsstelle aufweisen, da es nur von drei Chloratomen koordiniert wird. Dadurch kann ein zweites Molekül 18-Krone-6 exocyclisch an dieses Zinkatom binden, womit sich die Zwischenstufe $[(18\text{-Krone-6})\cdots ZnCl_3(Zn_2Cl_2(18\text{-Krone-6}))]^+$ ergibt. Diese bindet in einem weiteren Schritt durch Koordination freier Sauerstoffatome an eine kationische $[ZnCl]^+$-Einheit (als $[ZnCl][N(Tf)_2]$), sodass insgesamt die zweifach positiv geladene Spezies $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-6})_2]^{2+}$ gebildet wird.

Strukturell zeigt dieses terminale (Zn-Cl) Bindungslängen von 222,4 pm und verbrückende (Zn-Cl)-Bindungen von 232,5 bis 239,0 pm (Abbildung 101, links), womit diese gut mit Literaturwerten übereinstimmen ($d(Zn\text{-}Cl_{term.})$ = 220,9 pm und $d(Zn\text{-}Cl_{verb.})$ = 234,7 pm für das $[Zn_2Cl_6]^{2-}$Anion).[38] Die (Zn-O)-Abstände zeigen mit 207,1 bis 242,2 pm ähnliche Werte, wie sie bei den dinuklearen Zinkbromidkronenether-Komplexen vorzufinden sind (Abbildung 101, rechts).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

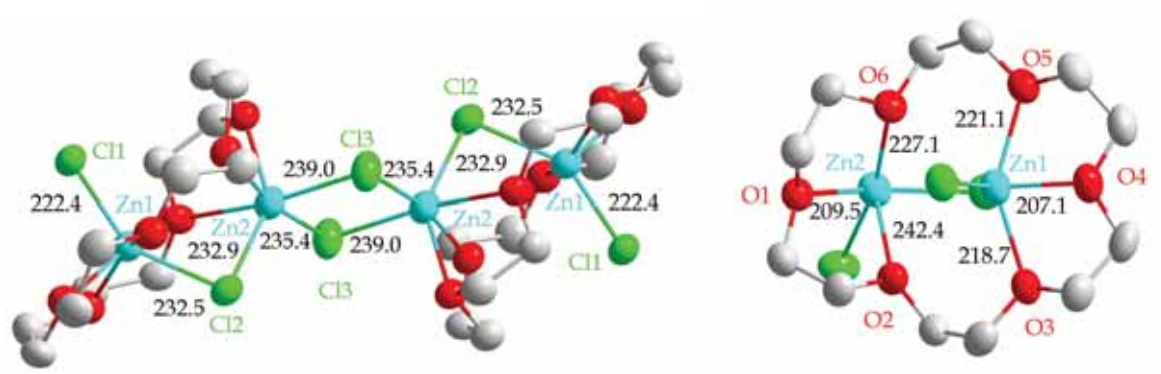


Abbildung 101: Bindungsverhältnisse der kationischen Kette (links) und im dinukleraren Zinkchlorid-Kronenetherkomplex (rechts) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, Bindungslängen in pm, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Eine komplexere Bindungssituation liegt im Anion vor. Hier werden $[Zn_2Cl_6]^{2-}$-Anionen von vier (IBr)-Molekülen transständig koordiniert. Dabei wird eine Bindungsschwächung der mit Iod(I)bromid koordinierten, terminalen (Zn3-Cl5)-Bindung auf 227,4 pm beobachtet (Abbildung 102), während die andere terminale (Zn3-Cl6)-Bindung ungefähr 9 pm kürzer ist. Die (IBr)-Moleküle zeigen Abstände zum $[Zn_2Cl_6]^{2-}$-Dianion von 303,6 und 320,9 pm, was auf schwache Bindungen schließen lässt. Die intramolekularen Abstände von IBr betragen 254,8 und 253,8 pm, was sehr gut mit dem Wert von 252,1 pm von festem IBr übereinstimmt.[170]

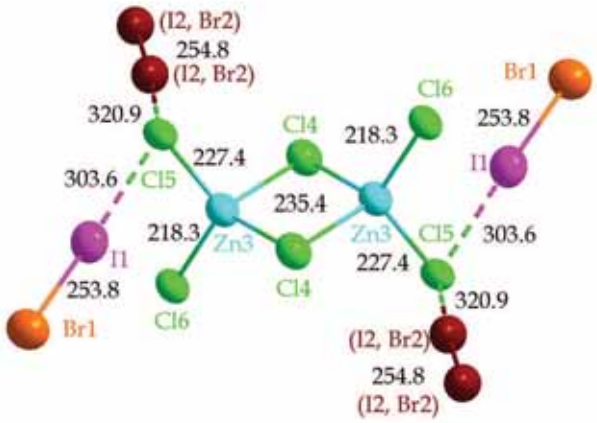


Abbildung 102: Durch IBr koordiniertes $[Zn_2Cl_6]^{2-}$ (fehlgeordnetes I2Br2-Molekül).

Der Grund für die Fehlordnung des (IBr)-Moleküls (I2Br2) in $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][Zn_2Cl_6(IBr)_3]$ wird bei der Betrachtung, der aus $[Zn_2Cl_6]$-Anionen und IBr aufgebauten Schichten klar (Abbildung 103). Das ausgeordnete (I1Br1) ist so ausgerichtet, dass es über das partiell positiv geladene (δ^+) Iodatom (I1) an die partiell negativ geladenen (δ^-) terminalen Chloridatome (Cl5) der $[Zn_2Cl_6]^{2-}$-Einheiten wechselwirkt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

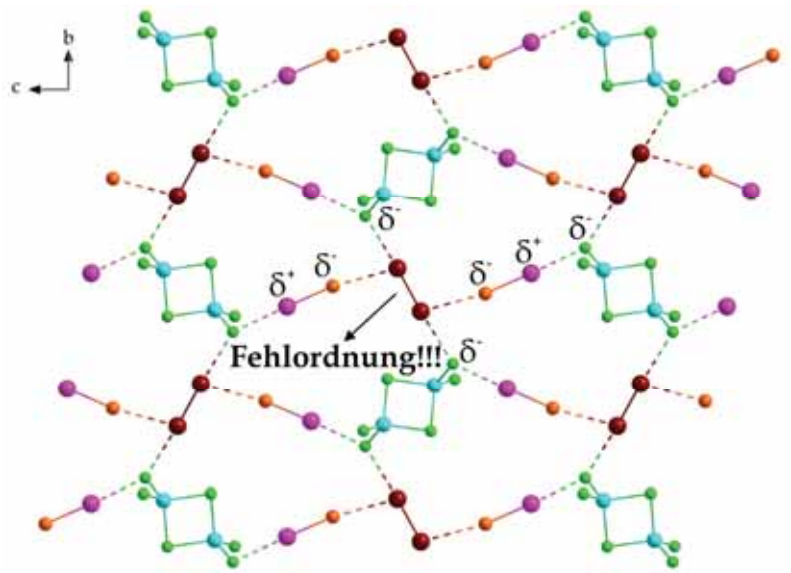


Abbildung 103: Elektrostatische Frustration des I2Br2-Moleküls führt zur Fehlordnung.

Das fehlgeordnete (IBr)-Molekül I2Br2 ist sowohl von zwei partiell negativ geladenen Bromatomen (Br1) des ausgeordneten Iodbromids (d(IBr-Br) = 335,4 pm), als auch von partiell negativ geladenen Chloratomen (Cl5, d(IBr-Cl) = 320,9 pm) der $[Zn_2Cl_6]^{2-}$-Anionen, umgeben (Abbildung 104). Deshalb wirken in jeder Anordnung des I2Br2 repulsive Kräfte auf dessen negativ geladenes Bromatom Br2. Damit findet das (I2Br2) in jeder Ausrichtung eine frustrierte Situation vor, weshalb diese auf beiden Atomlagen hälftig mit Iod und Brom besetzt sind.

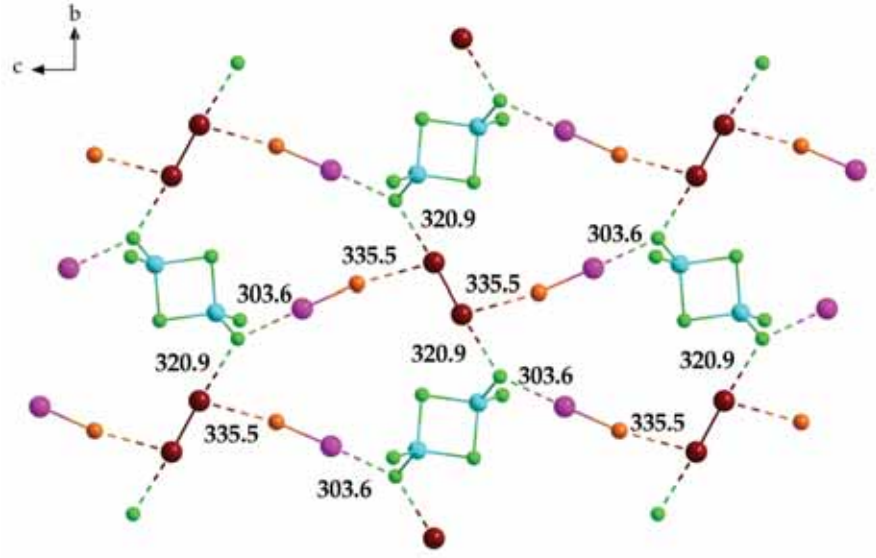


Abbildung 104: Interatomare Abstände der Anionen-Schichten der Zusammensetzung $[Zn_2Cl_6\ x\ (IBr)_3]^{2-}$.

Durch die Verknüpfung der $[Zn_2Cl_6]^{2-}$-Anionen durch Iod(I)bromid werden Schichten aufgebaut. Das Vorliegen der Halogenbrücken wird gemäß IUPAC-Definition sowohl durch das Abstandskriterium (304, 321, 336 pm << Σ(Van-der-Waals-Radien): IBr = 400 pm, ICl = 390 pm, BrCl = 370 pm), als auch der Bin-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

dungswinkel <(I-Br-I), (Cl-I-Br) und (Cl-Br-I) nahe 180° (171,2° bis 178,6°) belegt.[166,11]

Die Anordnung der Anionen und Kationen der Verbindung $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][Zn_2Cl_6 \text{ x } (IBr)_3]$ zueinander, lässt sich am besten als Abfolge von Anionen-Schichten beschreiben (verlaufen in der *bc*-Ebene), zwischen denen $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2]^{2+}$-Kationen eingebaut sind (Abbildung 105). Entlang der kristallografischen *a*-Achse ergibt sich damit eine Stapelfolge ABAB.

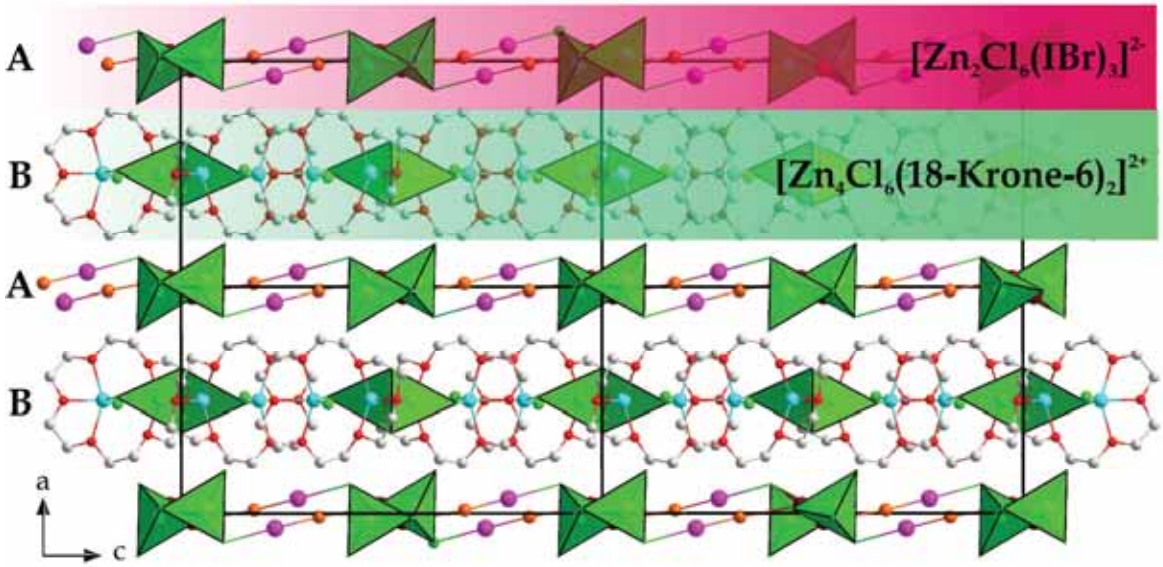


Abbildung 105: (2x2x2)-Superzelle und schichtartiger Aufbaus in $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2]$-$[Zn_2Cl_6 \text{ x } (IBr)_3]$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

Das 2003 von *Pantenburg* und *Müller* beschriebene $[K(18\text{-Krone-}6)]I_5$ zeigt einen ähnlichen Aufbau, in der das Polyiodid $[I_5]^-$ zwischen den Kronenether-Komplexen eingebaut wird.[171] Die Koordination von (IBr)-Molekülen an ein Metallhalogenid wird mit dieser Verbindung erstmalig beobachtet. Jedoch sind eine Reihe von Donor-Akzeptor-(IBr)-Komplexen beschrieben worden, wobei intermolekulare Abstände von 256,4 bis 280,8 pm auftreten.[172] Eine Verbindung mit einem $[K(18\text{-Krone-}6)]^+$-Kation und einem Anion der Zusammensetzung $[Br_{1,16}I_{1,84})]^-$ wurde von *Chekhlov* berichtet.[173] Die Stabilisierung und Kristallisation verschiedener Polyiodide mit $[Ag]^+$-Thiokronenether-Komplexen wurde von *Blake* beschrieben.[174] *Birchall* und *Myers* stellten das kationische $[IBr_2]^+$ in der Verbindung $[IBr_2][Sb_2F_{11}]$ dar,[175] wobei Antimonfluorid mehr als molekulare Spezies und nicht als klassisches Metallhalogenid mit ionischen Bindungsanteilen angesehen werden muss. In TlClBrI liegen gleich drei unterschiedliche Halogene in einer Verbindung vor,[176] die durch Oxidation von TlCl mit IBr synthetisiert wurde. Die Chemie des Iodbromids ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung, wofür beispielhaft das kürzlich veröffentlichte Polyiodbromid $[I_2Br_6]^{2-}$ stehen kann.[177]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.6 Phosphor(V)polyiodbromide

4.6.1 Vorbemerkungen

Phosphorhalogen-Verbindungen zeigen abhängig von ihrer Oxidationsstufe unterschiedliche strukturelle Eigenschaften. Während die Phosphor(III)halogenide PI_3, PBr_3 und PCl_3 Molekülverbindungen[11] darstellen, sind PBr_5 ($[PBr_4]^+[Br]^-$)[178] und PCl_5 ($[PCl_4]_2^+$ $[PCl_6]^{2-}$)[179] im Festkörper ionisch aufgebaut. Die Untersuchung der Eigenschaften und der Aufbau kationischer und gemischter Phosphorhalogenidspezies ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung.[180,181] Die Reaktion von PBr_5 mir elementarem Brom führt zur Bildung von PBr_7, welches aus $[PBr_4]^+$ Kationen und $[Br_3]^-$ Anionen aufgebaut ist.[182] Die Bildung und der Aufbau von PBr_6I ist mehrfach in der Literatur durch verschiedenste Analytikmethoden belegt worden, jedoch ist bis heute keine Einkristallstruktur veröffentlicht worden. So wurde die Existenz von PBr_6I im Jahr 1949 erstmals von *Fialkov* und *Kuz'menko* aus Schmelzpunkt- und Leitfähigkeitsmessungen in den Systemen PBr_5/I_2, PBr_3/IBr, und PBr_5/IBr abgeleitet.[183,184] *Popov* und *Schmorr* beschrieben wenige Jahre später die Synthese von PBr_6I aus PBr_5 und IBr in CCl_4 oder CS_2.[185] *Wieker* und *Grimmer* konnten 1967 den salzartigen Aufbau $[PBr_4][IBr_2]$ aus ^{31}P-NMR-Untersuchungen bestätigen,[186] während Raman-spektroskopische Untersuchungen im Jahr 1973 von *Rafaeloff* und *Shamir* zum gleichen Ergebnis kamen.[187] Die Bildung von PBr_7 beziehungsweise PBr_6I kann als Lewis-Säure-Base Reaktion zwischen Br_2 beziehungsweise IBr mit Bromid aufgefasst werden.

4.6.2 $[PBr_4][IBr_2]$

Durch Umsetzen von PBr_5 und IBr in der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN]$-$[N(Tf)_2]$ bei 50 °C für 74 Stunden und Abkühlen innerhalb 48 Stunden auf 15 °C in einem Peltier-Reaktor wurden rote Kristalle erhalten, die blockartige aber auch nadelförmige Morphologie zeigen (Abbildung 106). PBr_6I kann unter Mutterlauge aufbewahrt werden, zersetzt sich aber nach mehreren Stunden unter Argon, falls diese entfernt wurde. Die Kristalle waren im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Synthesen von sehr guter Qualität, sodass eine Einkristallstrukturanalyse erfolgreich durchgeführt werden konnte. Damit wird hier erstmalig die Kristallstruktur einer Verbindung im ternären Systems (P-Br-I) beschrieben.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

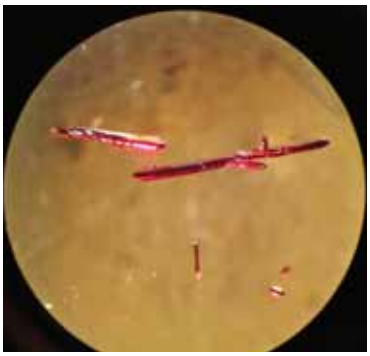


Abbildung 106: Rote Kristalle der Verbindung PBr_6I unter einem Lichtmikroskop in der Glovebox.

PBr_6I kristallisiert isotyp zu PBr_7 in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* und ist salzartig, aus tetraedrischen $[PBr_4]^+$-Kationen und linearen $[IBr_2]^-$-Anionen, aufgebaut (Abbildung 107). Die $[PBr_4]^+$-Tetraeder weisen einheitliche Bindungslängen von 213,0 bis 213,7 pm und Bindungswinkel <(Br-P-Br) von 106,3° bis 110,7° auf. Diese Werte stimmen sehr gut mit denjenigen des $[PBr_4]^+$ in PBr_7 überein (d(P-Br) = 216 bis 218 pm; <(Br-P-Br) = 107,3° bis 110,4°).[182]

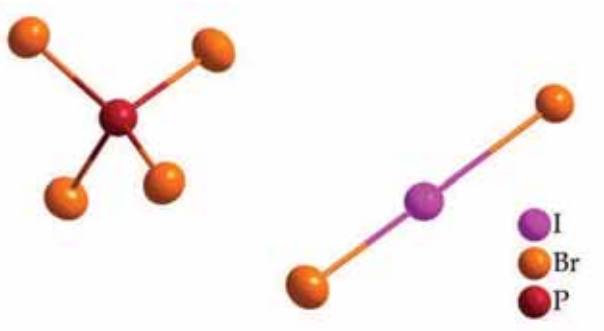


Abbildung 107: Tetraedrisches $[PBr_4]^+$-Kation und lineares $[IBr_2]^-$-Anion (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das näherungsweise lineare $[IBr_2]^-$-Anion (<(Br-I-Br) = 178,9°) zeigt unterschiedlich lange (I-Br)-Bindungen von 258,2 und 288,5°pm (zum Vergleich: d(I-Br) = 252,1 pm in festem IBr).[170] Eine sehr ähnliche, starke Varianz der Bindungslängen wird für das Tribromid in PBr_7 mit 238,8 und 291,2 pm beobachtet.[182] In der Literatur sind weitaus häufiger symmetrische $[IBr_2]^-$ (z. B. d(I-Br) = 270,9 pm in $[Me_2BuIm][IBr_2]$[188] und 269,5 pm in $[PPh_4][IBr_2]$[189]), als unsymmetrische Anionen (z. B. d(I-Br) = 262,6 und 278,3 pm in $[BPH][H_3O][IBr_2]_2$)[190] anzutreffen.

Aus Abbildung 108 sind die intermolekularen Abstände der Kationen und Anionen zu entnehmen. Durch die ungleichen intramolekularen Abstände im $[IBr_2]^-$ kann davon ausgegangen werden, dass mehr Elektronendichte auf dem bromidähnliche Br2 vorhanden ist, als auf Br1. Aus elektrostatischer Sicht ist dies ebenso begünstigt, da in der Nähe von Br2 die kationischen $[PBr_4]^+$ im Abstand von 316,7

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

bis 332,7 pm lokalisiert sind. Insgesamt bildet sich eine Baueinheit aus, die an einen Schirm erinnert (Abbildung 108 rechts).

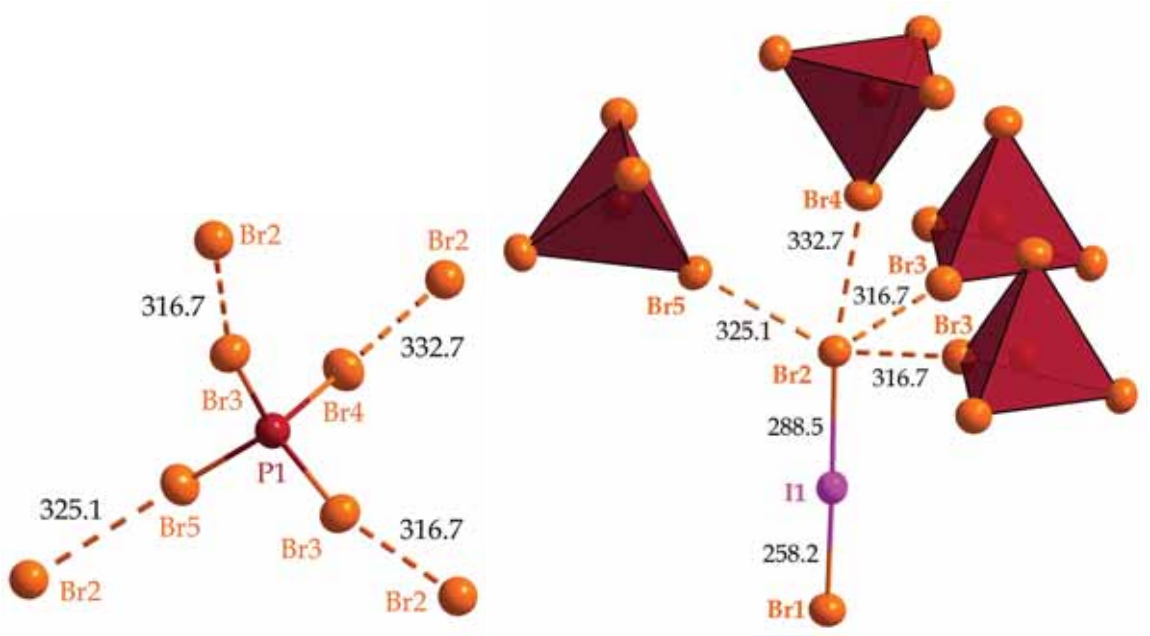


Abbildung 108: Schwache Wechselwirkung der $[PBr_4]^+$ Kationen mit dem Br2 des $[IBr_2]$-Anions.

Beim Vergleich der Zellvolumina von PBr_7 (V = 1090,6 Å^3) und PBr_6I (V = 1066,4 Å^3) fällt auf, dass letzteres Zellvolumen das kleinere aufweist, obwohl dieses ein schwereres Element enthält. Der Grund hierfür muss in zusätzlichen anziehenden Coulomb-Wechselwirkung zwischen den $[PBr_4]^+$ Kationen und dem bromidähnlichen Br2 liegen, welches offensichtlich stärker negativ geladen ist, als das vergleichbare Bromatom im Tribromid in PBr_7.

Bei Betrachtung der (2x2x2)-Superzelle wird der insgesamt ionische Charakter der Verbindung deutlich. Die Kationen ordnen sich paarweise entlang der kristallografischen *a*-Achse an (Abbildung 109). Zwischen diesen sind die Anionen angeordnet, sodass diese sich entlang der *b*- und *c*-Achse mit den Kationen abwechseln. Das Bromidatom Br2 des Anions (welches stärker negativ geladen ist) ist dabei immer in Richtung der $[PBr_4]^+$-Kationen orientiert.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

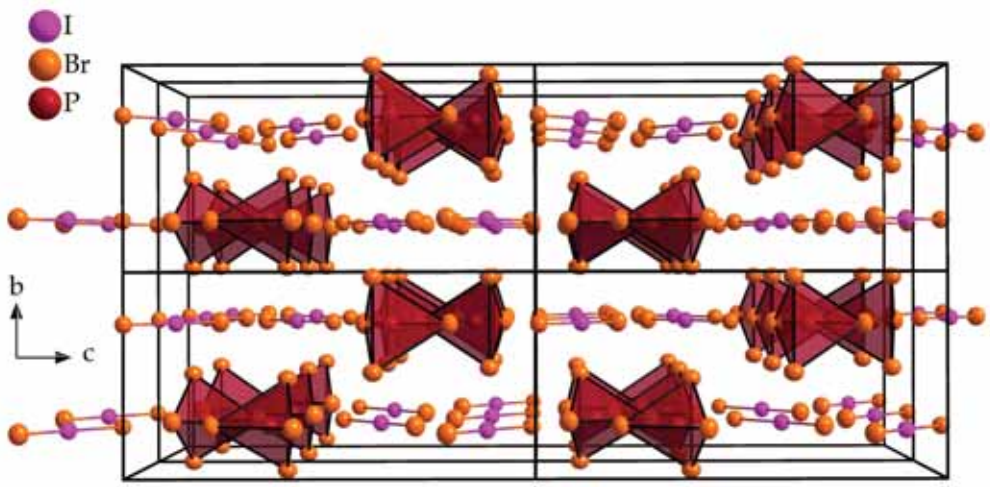


Abbildung 109: (2x2x2)-Superzelle von PBr_6I mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse.

Eine sehr ähnliche Packung wird nicht nur für das isotype PBr_7,[182] sondern auch für die 1,6-Bis(trimethylammonium)hexan-Dikationen $[C_6H_{12}(NMe_3)_2]^{2+}$ mit den Trihalogeniden $[I_3]^-$ und $[Br_3]^-$ beschrieben (Abbildung 110).[191] Hier liegen die Anionen entlang der kristallografischen *c*-Achse orientiert vor. In der Verbindung $[C_6H_{12}(NMe_3)_2][Br_3]_2$ werden die Tribromid-Anionen in gleicher Weise entlang der *c*-Achse über $([Br_3]\cdots[Br_3])$-Kontakte von 358,1 pm miteinander zu Ketten verknüpft, wie dies auch im PBr_7 vorliegt (365,4 pm).[191]

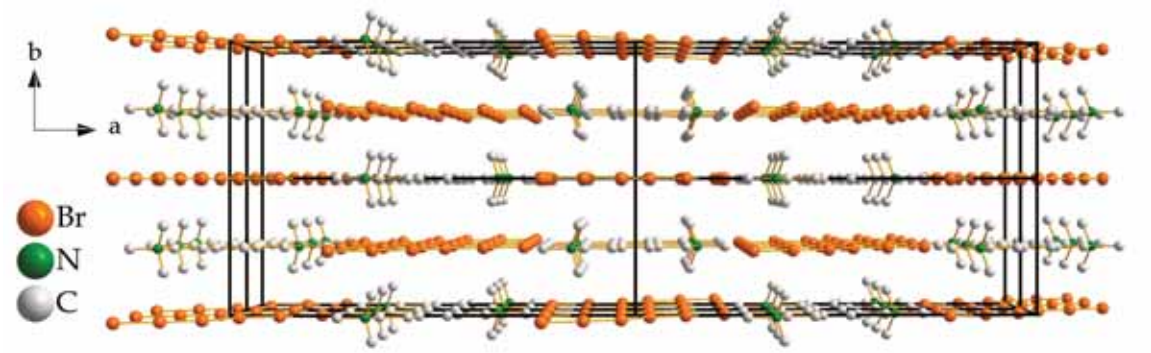


Abbildung 110: (2x2x2)-Superzelle von $[C_6H_{12}(NMe_3)_2]^{2+}[(Br_3)^-]_2$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse.

Bei genauerer Betrachtung der $[IBr_2]^-$-Anionen in PBr_6I (Abbildung 111) fällt auf, dass diese über schwache Bindungen (367,6 pm; Σ(Van-der-Waals-Radien) von IBr = 400 pm[11]) Ketten ausbilden, die entlang der kristallografischen *a*-Achse verlaufen. Durch ähnliche intermolekulare Bindungen wird im festen IBr eine Schichtstruktur aufgebaut.[170]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

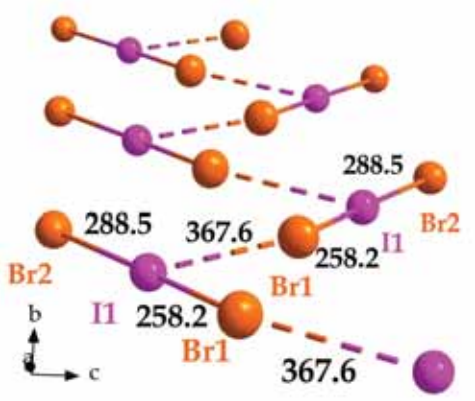


Abbildung 111: Verlauf der $[IBr_2]^-$-Ketten in PBr_6I entlang der kristallografischen a-Achse.

Aufgrund der extrem großen Hydrolyseempfindlichkeit und der chemischen Instabilität erfolgte die Probenpräparation durch Wegtupfen der Ionischen Flüssigkeit mit getrockneten Papiertüchern unter Schutzgas. Eine hohe Empfindlichkeit und Zersetzung in gebräuchlichen Lösungsmitteln wurde für die Anionen $[IBr_2]^-$ und $[I_2Br_3]^-$ von *Parlow* bei anderen Polyiodbromid-Verbindungen beobachtet.[190]

Das EDX-Spektrum von PBr_6I zeigt alle *L*- und *K*-Linien der enthaltenen Elemente (Abbildung 112). Eine Quantifizierung der *K*-Linien von Brom beziehungsweise *L*-Linien von Iod, ergibt ein (Brom/Iod)-Verhältnis von 2,5, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass die Probe im Hochvakuums zersetzt wurde, wobei Brom entwichen ist. Möglicherweise sind die Zersetzungsprodukte PBr_2I und PBr_4I in einem Verhältnis von 3/1 entstanden, was genau dem gefundenen (Brom/Iod)-Verhältnis von 2,5 entsprechen würde.

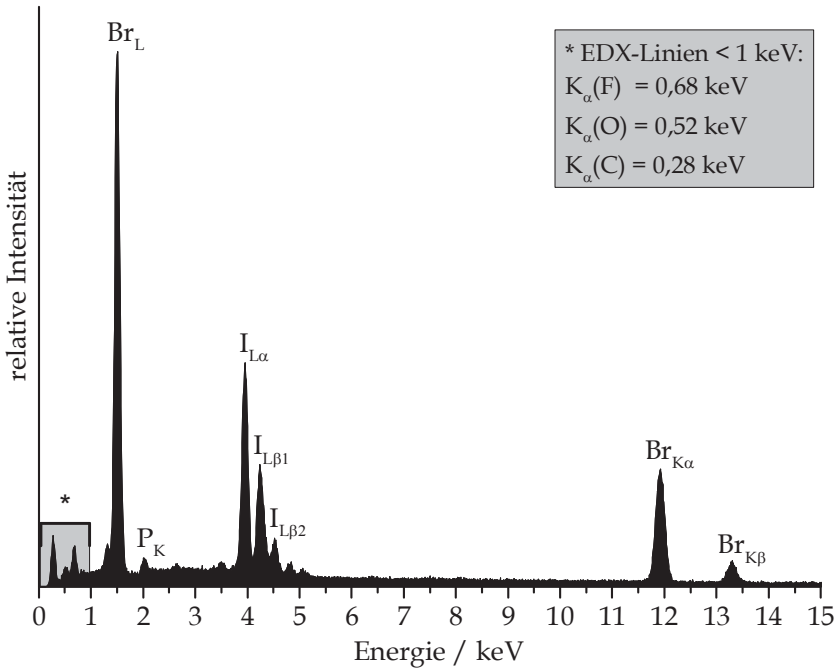


Abbildung 112: EDX-Spektrum von PBr_6I.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die thermogravimetrische Analyse von PBr_6I (3,288 mg Einwaage) unter Stickstoffatmosphäre ist durch drei Zersetzungsstufen gekennzeichnet (Abbildung 113). Die Zersetzung der anhaftenden Ionischen Flüssigkeit tritt ab 300 °C ein und beträgt -10,8 Gew.-%. Diese Zersetzungstemperatur wurde auch für die reine Ionische Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ ermittelt (siehe Kapitel 3.2.1). Wird der Massenanteil der Verunreinigung von 10,8 Gew.-% bei den beiden gemessenen Zersetzungsstufen von 83,4 Gew.-% und 5,5 Gew.-% berücksichtigt, indem durch 0,892 (gerechnet aus 1 - 0,108) geteilt wird, erhält man die korrigierten Werten von 93,5 Gew.-% und 6,2 Gew.-%. Bis 160 °C wird eine Gewichtsänderung von 93,5 (83,4) Gew.-% beobachtet, der auf die vollständige Abspaltung von Iod und Brom zurückgeführt werden kann. Gemäß der Summenformel PBr_6I beträgt die Gewichtsänderung der vollständigen Halogenfreisetzung 95,1 Gew.-%, was gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt. Die zweite Zersetzungsstufe erfolgt zwischen 200 bis 290 °C und zeigt eine Änderung von 6,2 (5,5) Gew.-%, was dem Verdampfen von Phosphor entsprechen könnte (4,9 Gew.-% Theorie, Siedepunkt von weißem Phosphor (P_4) = 280 °C).[192] Die Bildung von weißem Phosphor durch thermische Zersetzung scheint aus thermodynamischer Sicht wenig günstig zu sein. Bei genauerer Betrachtung möglicher anderer Reaktionsprodukte können aber keine Siedepunkte von Phosphorhalogeniden (PBr_3 = 173 °C, PI_3 = 200 °C, PBr_5 = 84°C, P_2I_4: Smp. = 125 °C, danach Zersetzung[193]), Phosphorhalogenoxiden ($POBr_3$ = 192 °C, POI_3: instabil) oder Phosphoroxiden (P_4O_6 = 175 °C, P_2O_5 = 359 °C (Sublimation)) mit Siedepunkten im Bereich von 200 bis 290 °C gefunden werden.[11] Laut *Germann* entsteht durch thermische Zersetzung von P_2I_4 bei 170 °C Iod, während *Besson* die Entstehung von rotem Phosphor durch Zersetzung von P_2I_4 oberhalb 120 °C (unter vermindertem Druck) berichtet.[193,194] Eine thermische Abspaltung von Phosphor (hier P_2-Moleküle) bei Raumtemperatur wurde 2006 von *Piro et alii* in *Nature* für den metallorganischen Carbonylkomplex $P_2(W(CO)_5(C_6H_8)_2)$ berichtet.[195] Daher ist die Bildung von elementarem Phosphor gemäß der folgenden Reaktionsgleichung durch thermische Zersetzung von PBr_6I durchaus plausibel:

$$PBr_6I\ (f) \longrightarrow P(l) + IBr\ (g) + 2{,}5\ Br_2\ (g) \qquad 30 \text{ bis } 160\ °C$$

$$P(l) \longrightarrow P\ (g) \qquad 200 \text{ bis } 290\ °C$$

Einen endgültigen Beweis für die vorgeschlagene Zersetzung, könnte eine mit einem Massenspektrometer gekoppelte TGA (TGA-MS) liefern.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

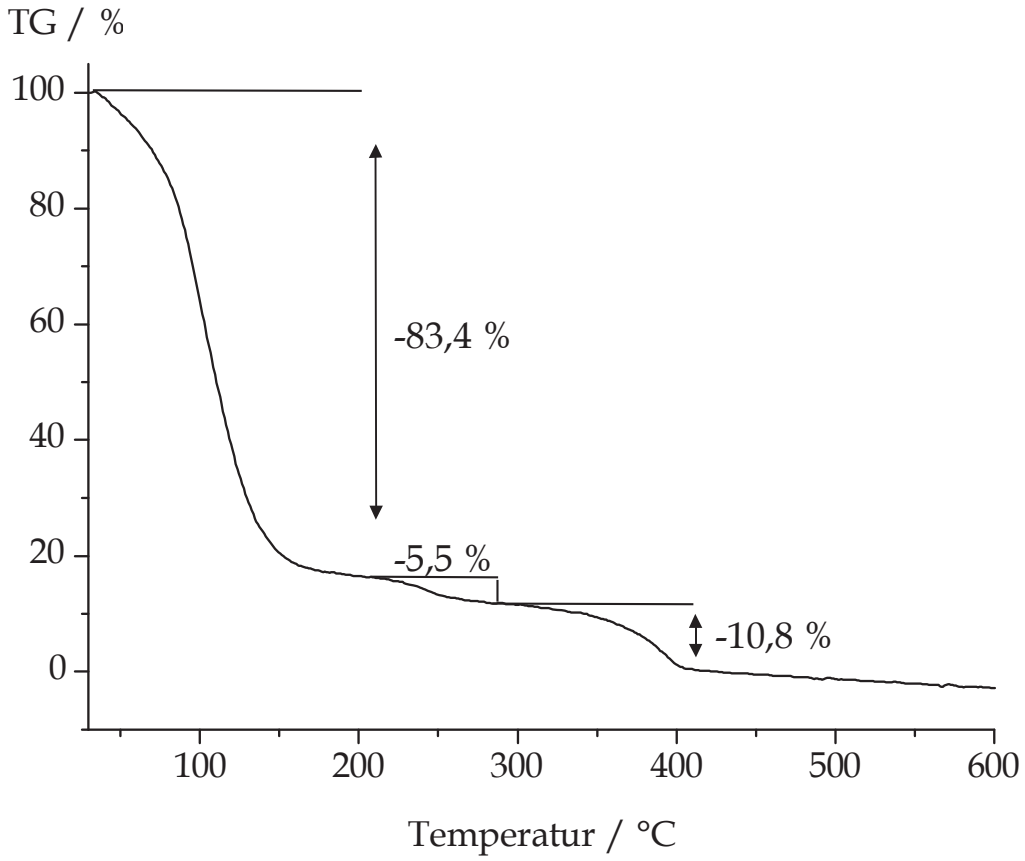


Abbildung 113: TGA von PBr_6I (3,288 mg Probenmasse, unter Stickstoffgasstrom).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.6.3 $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$

PBr_5 wurde mit überschüssigem IBr in der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN]$-$[N(Tf)_2]$ 36 Stunden bei 50 °C erhitzt und anschließend mit 3 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach konnte die Bildung dunkelroter, blockartiger Kristalle beobachtet werden (Abbildung 114).

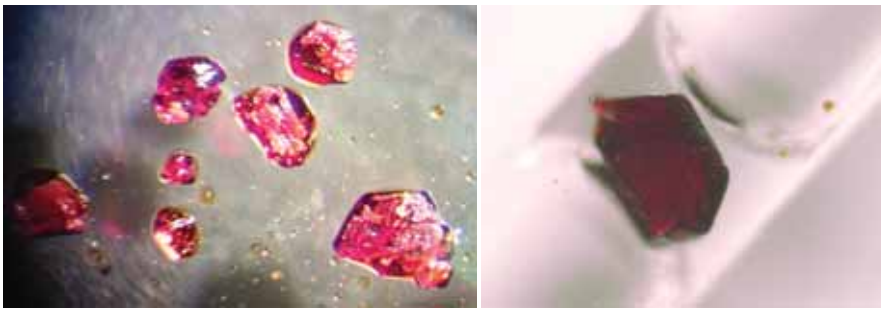


Abbildung 114: Dunkelrote Kristalle von $P_2Br_{15}I_5$ unter dem Lichtmikroskop und in einem Markröhrchen.

Gemäß Einkristallstrukturanalyse ist $P_2Br_{15}I_5$ aus $[PBr_4]^+$ Kationen und $[I_5Br_7]^{2-}$ Anionen aufgebaut und kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bindungslängen der $[PBr_4]^+$ Kationen unterscheiden sich wenig von denen im PBr_6I, weshalb an dieser Stelle nicht näher auf diese eingegangen wird. Viel interessanter sind hingegen die anionischen $[I_5Br_7]^{2-}$ Einheiten. Diese sind aus zwei symmetrieäquivalenten $[I_2Br_3]^-$ Anionen aufgebaut, welche über ein fehlgeordnetes IBr miteinander verbunden sind und durch ein Inversionszentrum (liegt zwischen I3Br4) aufeinander abgebildet werden (Abbildung 115).

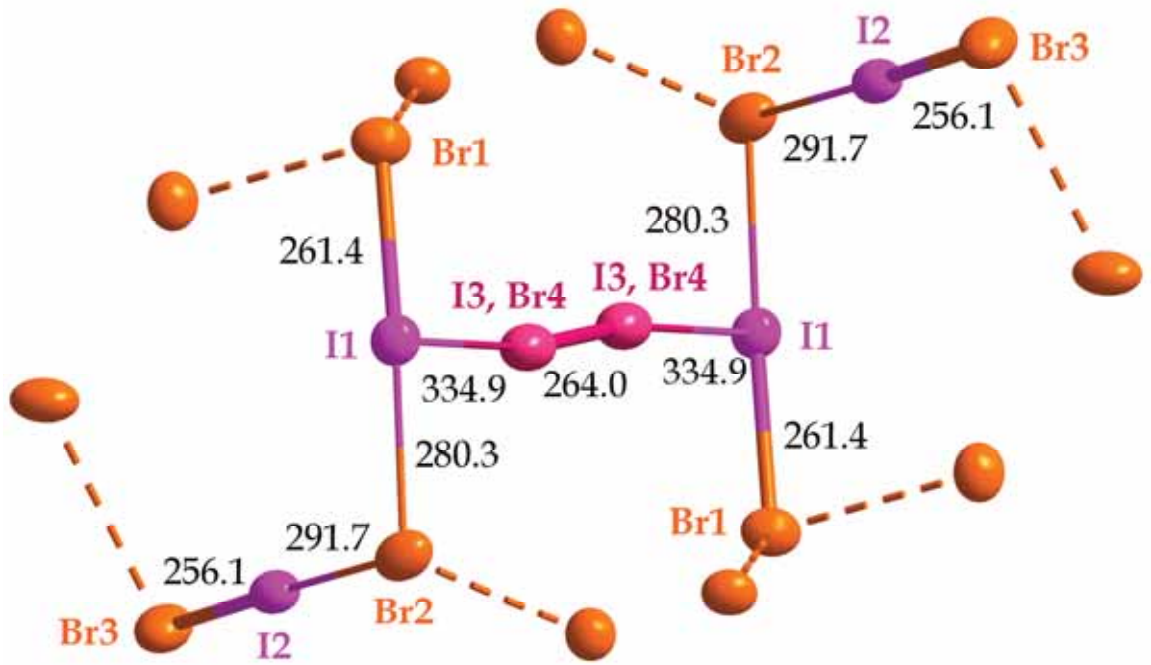


Abbildung 115: Bindungslängen und Atombezeichnungen des $[I_5Br_7]^{2-}$ (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Da das Inversionszentrum genau in der Mitte des (I3-Br4) Moleküls liegt, ist die asymmetrische Einheit $[PBr_4][I_2Br_3 \times (IBr)_{0,5}]$. Daher ist es in der Strukturverfeinerung nicht möglich, das verbrückende IBr ausgeordnet und vollbesetzt auf einer Lage zu besetzen. Deshalb wurde diese Position zunächst mit einer freien Besetzungsvariablen für Brom und Iod verfeinert, welche dabei einen Wert von nahe 50 % (50,4 %) annahm. Daraus folgt, dass von einer Halbbesetzung mit Iod und Brom auf dieser Atomposition ausgegangen werden muss. Dieses I3Br4 findet wie das fehlgeordnete IBr in $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][Zn_2Cl_6 \times (IBr)_3]$ (Abbildung 103), eine frustrierende elektrostatische Umgebung vor. Im Fall des $[I_5Br_7]^{2-}$-Anions ist das fehlgeordnete IBr zu beiden Seiten von partiell positiv geladenen Iodatomen (I1) flankiert. Deshalb wirken auf das partiell positiv geladene I3 in jeder Ausrichtung repulsive Coulomb-Kräfte durch I1.

Die terminalen (IBr)-Bindungen der $[I_2Br_3]^-$-Einheiten betragen 261,4 und 256,1 pm und sind leicht verlängert (vgl. d(I-Br) = 252 pm in festem IBr)[170]. Diese IBr-Moleküle sind über Iodatome an das Bromidatom Br2 gebunden, wobei Abstände von 280,3 und 291,7 pm beobachtet werden (Abbildung 115). Auf diese Weise wird ein V-förmige Anion gebildet, das einen (I1-Br2-I2)-Winkel von 92,0° aufweist. Solche V-förmigen Polyanionen sind bereits für $[I_5]^-$,[171] $[Br_5]^-$,[196] $[IBr_4]^-$,[177] $[I_2Cl_3]^-$,[197] $[I_2Br_3]^-$,[190] $[Cl_5]^-$,[198] und $[F_5]^-$[3] berichtet worden. Eine Verbrückung dieser Anionen zu größeren Dianionen aus zwölf Halogenatomen, wie es im $[I_5Br_7]^{2-}$ der Fall ist, wurde bisher weder für Polyiodide,[168] Polybromide[63] oder Polyinterhalogenide[142,177] berichtet.

Die 334,9 pm langen Halogenbrücken zwischen IBr (I3Br4) und den $[I_2Br_3]^-$-Anionen verbinden diese paarweise (Abbildung 115). Sowohl das Abstandskriterium (<Σ(Van-der-Waals-Radien) von IBr = 400 pm[11]), die Bindungsschwächung der terminalen (IBr)-Bindungen, als auch der Bindungswinkel (<(I1-Br4-I3) = 172,0°) nahe 180°, sprechen laut IUPAC-Definition für die Existenz einer Halogenbindungen. Somit liegt hier tatsächlich ein zweifach negativ geladenes Anion der Zusammensetzung $[I_5Br_7]^{2-}$ vor, welches das größte bisher bekannte Polyinterhalogenid darstellt. Dieses ist mit $[PBr_4]^+$-Kationen über schwache Bindungen verbunden, wie in Abbildung 116 dargestellt. Diese Kationen-Anionen-Abstände liegen im Bereich von 318,8 bis 337,0 pm, wie sie auch im PBr_6I vorzufinden sind.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

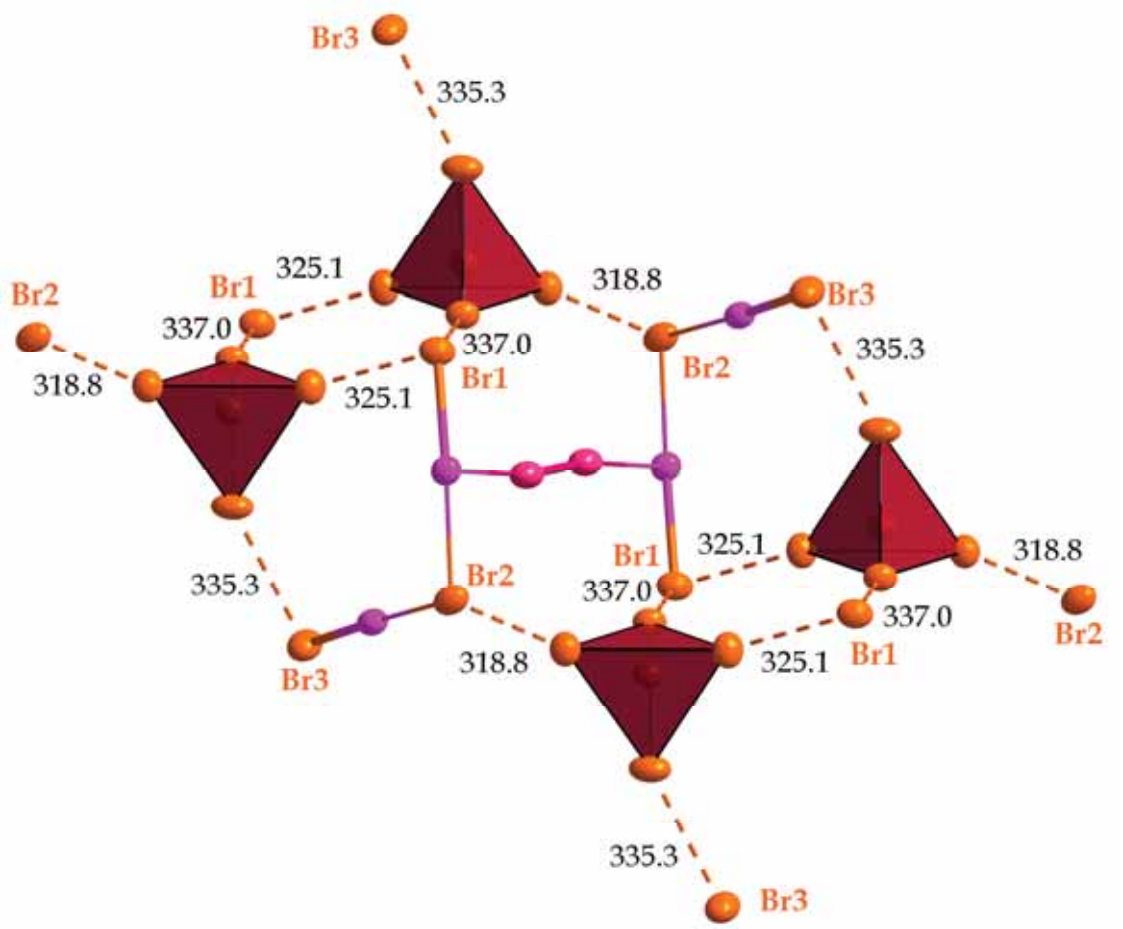


Abbildung 116: Schwache Bindungen zwischen den $[I_5Br_7]^2$ Anionen und den $[PBr_4]^+$-Kationen (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Es sind bisher nur zwei Polyiodbromide, die größer sind als $[I_2Br_3]^-$ in der Literatur zu finden,[142] $[PPh_4][I_3Br_4]$[199] und $[H_3tptz][I_3Br_4][IBr_2]$.[200] Polyiodbromide sind daher noch seltener als Polybromide in der Literatur anzutreffen. Das Anion $[I_3Br_4]^-$ nimmt eine zur C_{3v}-Punktsymmetrie ähnliche Geometrie an, während in $[I_3Br_4][IBr_2]$ ein planares Anion, mit näherungsweise D_{3h}-Punktsymmtrie, von einem $[IBr_2]^-$-Anion über eine schwache Bindung von 354,8 pm flankiert und damit zu einem Dianion verbunden wird. Die Anionen in $[PPh_4][I_3Br_4]$ zeigen interatomare Br···Br Abstände von 336,7 pm und einen Bindungswinkel <(I-Br···Br) von 141,6°. Laut IUPAC-Definition sollten Bindungswinkel einer Halogenbindung näherungsweise linear sein.[166] Außerdem sollten bindende intermolekulare Wechselwirkungen mit einer Schwächung der terminalen (I-Br)-Bindungen einhergehen, was bei $[PPh_4][I_3Br_4]$ nicht vorliegt, da alle (I-Br)-Bindungslängen gleich sind. Aufgrund dieser Kriterien kann keine Halogenbrücke zwischen zwei $[I_3Br_4]^-$ Anionen vorliegen und damit die Bildung eines möglichen Dianions $[I_6Br_8]^{2-}$ ausgeschlossen werden. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen isolierter Anionen liefert die elektrostatische Betrachtung, da sich zwei negativ geladene Bromidatome gegenüberstehen und sich daher eher abstoßen sollten.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die (2x2x2)-Superzelle $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$ zeigt den schichtartigen Aufbau (Abbildung 117). Es werden wie bei PBr_6I wieder $[PBr_4]^+$ Kationen paarweise und hintereinander versetzt angeordnet. Somit wird eine Kationenschicht in der *bc*-Ebene gebildet, welche abwechselnd mit den Dianionen eine Stapelfolge ABAB ergeben. Die anionischen Einheiten sind analog zu $[IBr_2]^-$ in PBr_6I so angeordnet, dass die partiell negativ geladenen Bromatome in Richtung der $[PBr_4]^+$-Kationen zeigen, was elektrostatisch begünstigt ist.

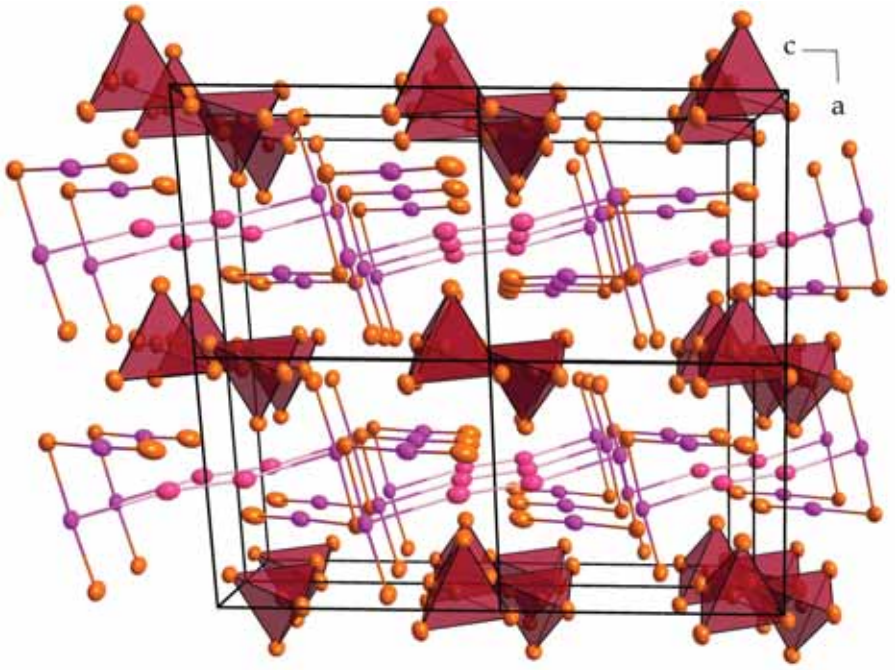


Abbildung 117: (2x2x2)-Superzelle von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse mit I (pink), Br (orange), $I_{0,5}Br_{0,5}$ (pinkorange) und P (rot).

Im Gegensatz zu klassischen Lösungsmittel weist die verwendete Ionische Flüssigkeit eine gute Löslichkeit der Edukte bei gleichzeitiger geringer Lewis-Basizität auf. Dies ist bei der Bildung von höheren Polyinterhalogenide der entscheidende Punkt, da die verschiedenen Polyinterhalogenid-Spezies bis zu einer bestimmten Größe immer die stärkere Lewis-Base im Vergleich zum $[N(Tf)_2]^-$-Anion darstellen. Deshalb ist die Bildung höherer Polyiodbromide durch Anlagerung von IBr möglich, da es zu keinen Donor-Akzeptor-Molekülkomplexen des Lösungsmittels kommt. Schwach-koordinierende Anionen werden auch immer mit dem Begriff der „Pseudo-Gasphasenbedingungen“ in Lösung in Verbindung gebracht, was auch hier vorzuliegen scheint. Aus der Gasphase kann die Verbindung hingegen nicht erhalten werden, da hier die Iodbromid-Konzentration zu gering ist. Es bleibt also festzustellen, dass hier nicht ein "Templat-Effekt" des kleinen $[PBr_4]^+$-Kations der Grund für die Bildung des $[I_5Br_7]^{2-}$-Anions ist, sondern das schwach-koordinierende Anion die Aggregation von IBr und mit Bromid und $[IBr_2]^-$ vorantreibt und es zur Bildung größerer Polyiodbromide kommt. Sehr wohl bleibt fest-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

zustellen, dass die Struktur und die Anordnung der $[I_5Br_7]^{2-}$-Anionen zueinander ein effektives Packen mit den $[PBr_4]^+$-Kationen ermöglicht, was ein Folge des Festkörpers und nicht die Ursache der Polyiodbromid-Spezienbildung in der Lösung ist. Die dichte Packung der Verbindung spiegelt auch die große Dichte von 3,98 g/cm³ wieder, welche circa 10 % größer als die des PBr_7 (3,60 g/cm³) ist.[182]

Die Röntgenbeugung an Einkristallen liefert ein Strukturmodell, welches Informationen über die Elektronendichte und deren Ort liefert. Jedoch könnte die Elektronendichte auf den Atomlagen des fehlgeordneten (IBr)-Moleküls auch auf eine mögliche Halbbesetzung mit Iod und Brom zurückgeführt werden. Chemisch könnten diese Halogene durch Dissoziation von IBr gebildet werden. Daher kann zwischen einer Halbbesetzung mit Iod und Brom und einem fehlgeordneten Iodbromid kristallografisch nicht unterschieden werden, da nur die gemittelte Elektronendichte gemessen und mit dem Strukturmodell verglichen werden kann. Deshalb ist eine schwingungsspektroskopische Methode, wie die Raman-Spektroskopie notwendig, um diese beiden Fälle unterscheiden zu können. Aus diesem Grund wurde ein Kristall von $P_2Br_{15}I_5$ Raman-spektroskopisch untersucht, der zuvor durch Einkristalldiffraktometrie unter Inertöl in einem Markröhrchen gemessen wurde.

Gasförmiges und gelöstes Iodbromid zeigen Raman-Banden bei circa 260 cm^{-1},[201] während festes IBr ein Spektrum mit einem breiten Absorptionsbereich von circa 200 bis 250 cm^{-1} aufweist und dabei ein Maximum von 218 cm^{-1} aufweist.[202] Allgemein werden Raman-aktive (IBr)-Schwingungen von terminalen und verbrückenden (IBr)-Bindungen im Bereich unterhalb 300 cm^{-1} beobachtet und sind für das einfache $[IBr_2]^-$-Anion bei 204, 136, 87 cm^{-1} zugeordnet worden.[187] Raman-Spektren von komplexeren Iodbromid-Anionen sind in der Literatur nur von $[PPh_4][I_3Br_4]$,[199] $[H_3tptz][I_3Br_4][IBr_2]$[200] und $\{Cu(dafone)_3][IBr_4][I_2Br_6]_{0,5}$ - x $CH_3CN\}$[177] berichtet worden. Die terminalen (IBr)-Schwingungen der beiden zuerst genannte Polyiodbromide liegen im Bereich von 228 bis 211 cm^{-1}, während die symmetrischen-internen (I_3Br)-Schwingungen bei 190 bis 161 cm^{-1} gefunden werden.[199,200] Obwohl die Geometrie der $[I_3Br_4]^{2-}$-Anionen recht unterschiedlich ist, zeigen diese sehr ähnliche Spektren.

Auch in $[I_5Br_7]^{2-}$ werden ähnliche Banden beobachtet (223, 213 und 187 cm^{-1}) und können daher den verschiedenen (IBr)-Streckschwingungen zugeordnet werden. Die Schwingung der stärksten Bindung sollte mit der größten Energieaufnahme verbunden sein, weshalb die terminale (IBr)-Schwingung bei 223 cm^{-1} der Schwingung von (Br3-I2) zugeordnet wird und die anderen terminalen Schwingungen bei

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

niedrigeren Werten auftreten. Eine interne symmetrische Schwingung sollte in Anlehnung an die Referenzspektren bei 187 cm^{-1} vorliegen.

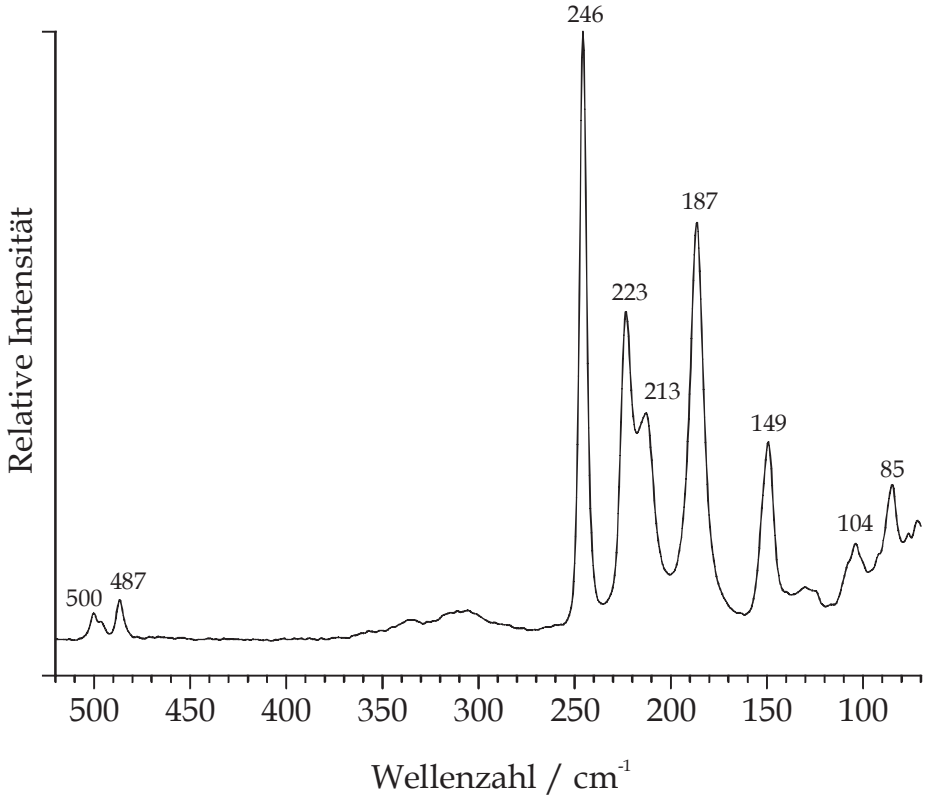


Abbildung 118: Raman-Spektrum von $P_2Br_{15}I_5$ im Bereich von 520 bis 70 cm^{-1} (Beschriftung in cm^{-1}).

Die Raman-Banden bei 500, 487, 246, 149 und 104 cm^{-1} sind auf die Anregung der kationischen $[PBr_4]^+$-Einheiten zurückzuführen (Abbildung 118). Ähnliche Werte im Raman-Spektrum wurden für die Anregung dieses Kations in $[PBr_4][IBr_2]$ berichtet (484, 238, 153, 149 und 110 cm^{-1}).[187]

Tabelle 3: Raman-Banden der diskutierten Referenzverbindungen.

Molekül	**Verbindung**	**Raman-Banden in cm^{-1}**
Br_2	Br_2 (gelöst)[201]	~300
Br_2	$[I_2Br_6]^{2-}$[177]	275
I_2	I_2 (gelöst)[201]	~200
IBr	IBr (gelöst)[201]	~260
IBr	IBr(s)[202]	218
$[IBr_2]^-$	$[PBr_4][IBr_2]$[187]	204, 136, 87
$[PBr_4]^+$	$[PBr_4][IBr_2]$[187]	484, 238, 153, 149
$[I_3Br_4]^-$	$[PPh_4][I_3Br_4]$[199]	228, 215, 161, 101
$[I_3Br_4]^-$	$[H_3tptz][I_3Br_4][IBr_2]_2$[200]	228, 211, 190, 178
$[I_5Br_7]^{2-}$	$[PBr_4]_2[I_5Br_7]$	223, 213, 187

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Das Vorliegen von Br_2 und I_2 kann in der Verbindung auf Grundlage des Raman-Spektrums ausgeschlossen werden, da keine Banden in den betreffenden Bereichen (200 und 300 cm^{-1}) zu beobachten sind. Raman-aktive Schwingungen werden für (flüssiges,[168] gasförmiges,[168,201] oder gelöstes[201,203]) Iod bei circa 200 und für Brom bei 300 cm^{-1} beobachtet,[201] wobei kleine Differenzen aufgrund des Aggregatszustandes oder der chemischen Umgebung auftreten. In $[I_2Br_6]^{2-}$, welches erst kürzlich veröffentlicht wurde, verbindet ein (Br_2)-Molekül zwei $[IBr_2]^-$-Anionen.[177] Hier wird eine Raman-Bande bei 275 cm^{-1} der Anregung der Broms zugeordnet.

Neben der Anregung von (P-Br)- und (I-Br)-Schwingungen werden Banden beobachtet, die auf Schwingungsanregung des Inertöls zurückzuführen sind. Um diese zuordnen zu können wurde eine Messung von reinem Inertöl aufgenommen. Somit können die Banden bei 1308, 807, 746 und 306 cm^{-1} den Anregungsbanden des perfluorierten Polyalkylethers zugeordnet werden (Abbildung 119).

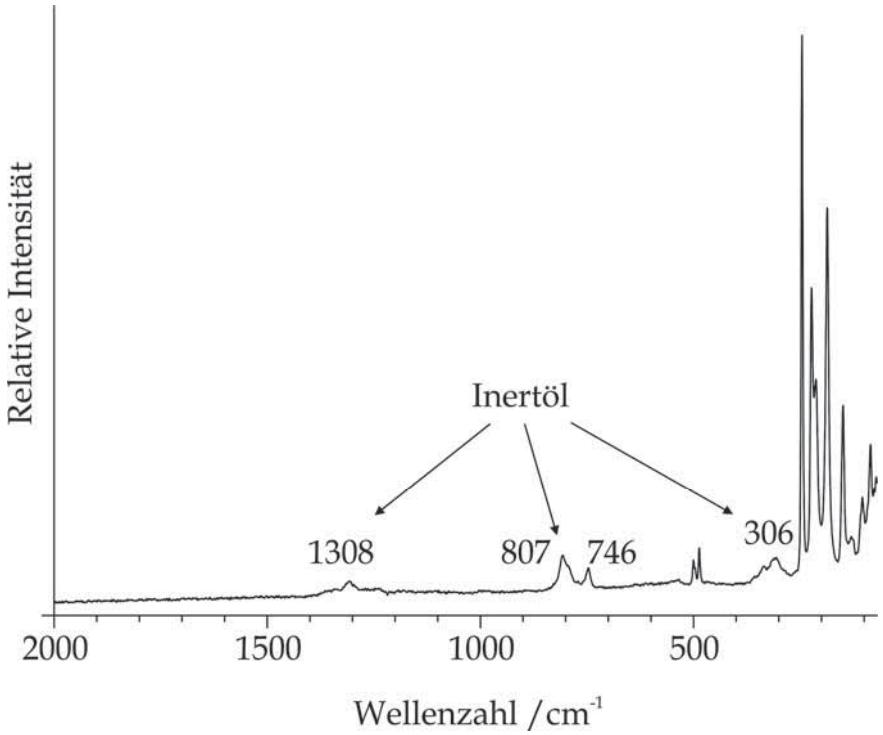


Abbildung 119: Raman-Spektrum im Bereich von 2000 bis 70 cm^{-1}.

Die Kristalle sind äußerst hydrolyseempfindlich und über einen längeren Zeitraum nur in Mutterlauge stabil. Das liegt einerseits an der großen Oxophilie des Phosphors und andererseits an dem hohen inneren (IBr)-Dampfdruck der Verbindung, wodurch diese zerfällt, falls nicht eine gewisse (IBr)-Konzentration vorliegt. Eine analoge Beobachtung wurde schon für Zn_6Br_{12}(18-Krone-6) x $(Br_2)_5$ und von *Parlow* für $[IBr_2]^-$ und $[I_2Br_3]^-$ gemacht.[190]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Daher wurden die Kristalle unmittelbar vor der EDX-Messung aus dem Reaktionsgemisch selektiert und mit Inertöl (perfluorierter Polyalkylether) benetzt (Abbildung 120). Dadurch ist die *K*-Linie von Fluor bei 0,69 keV im EDX-Spektrum sehr dominant. Die *L*- und *K*-Linien von P, Br und Iod werden ebenso beobachtet, sodass diese Elemente qualitativ nachgewiesen wurden. Durch Quantifizierung der *K*-Linien von Brom und *L*-Linien von Iod, wird deren Verhältnis auf 3,15/1 bestimmt, welches mit dem theoretischen Wert aus der Summenformel von 3,0/1 gut übereinstimmt.

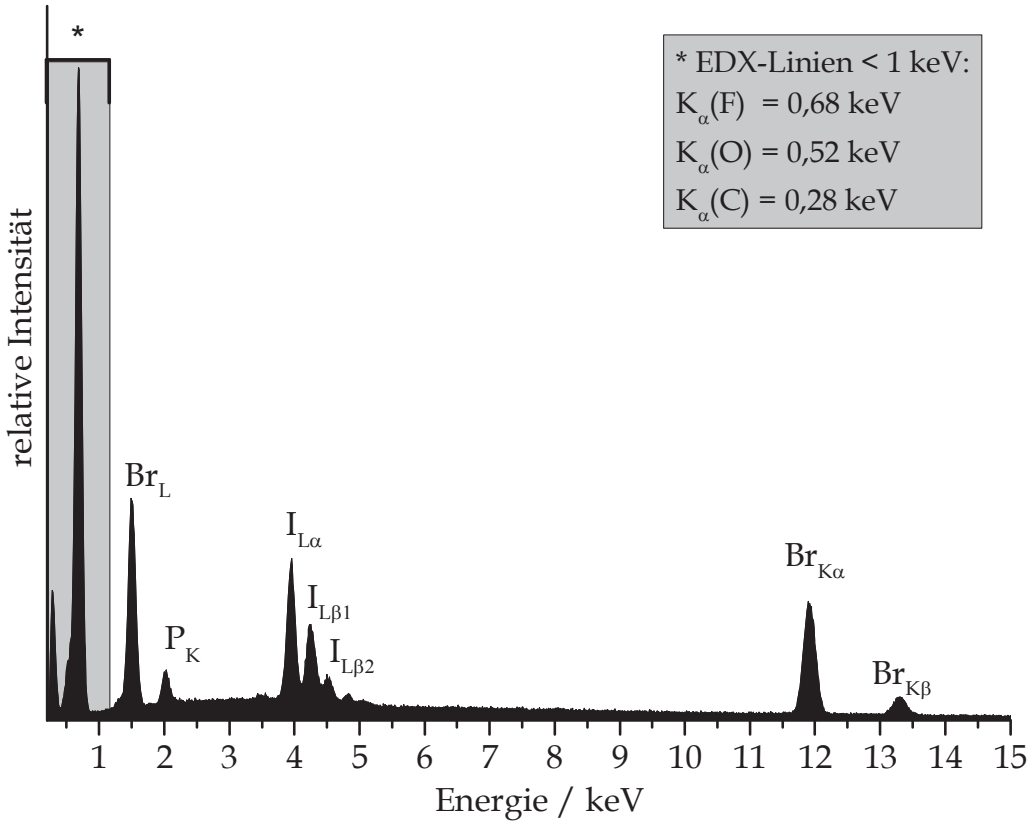


Abbildung 120: EDX-Spektrum von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$.

Die thermogravimetrische Analyse von $P_2Br_{15}I_5$ zeigt drei Zersetzungsstufen die bei ähnlichen Temperatur auftreten, wie sie bei PBr_6I beobachtet wurden (Abbildung 121). Die dritte Zersetzungsstufe ist wieder auf die Zersetzung anhaftender Ionischer Flüssigkeit zurückzuführen, deren TGA in Kapitel 3.2.1 gezeigt ist. Im Folgenden wird deren Anteil von 9,6 Gew.-% an Verunreinigung der Probe in die ersten beiden Zersetzungsschritte durch einen Korrekturfaktor von 1,106 (gerechnet aus 1 : (1-0,096)) berücksichtigt. Damit zeigen die ersten beiden Zersetzungsstufen Werte von 96,8 Gew.-% (87,5 Gew.-% mit IF gemessen) und 3,2 Gew.-%. (2,9 Gew.-% mit IF gemessen). Diese entsprechen der Abspaltung von IBr

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

und Br_2 im Bereich von 80 bis 200 °C und dem Verdampfen von Phosphor ab circa 250 °C.

$$P_2Br_{15}I_5\ (f) \longrightarrow 2\ P(l) + 5\ IBr\ (g) + 5\ Br_2\ (g) \qquad 30 \text{ bis } 200\ °C$$

$$P(l) \longrightarrow P\ (g) \qquad 220 \text{ bis } 300\ °C$$

Die gleichen Gründe für das Vorliegen von Phosphor und dessen Verdampfen können aus dem vorangegangenen Kapitel entnommen werden und werden an dieser Stelle nicht erneut diskutiert. Theoretisch sind für diese Gewichtsänderungen Werte von -96,7 Gew.-% und -3,3 Gew.-% zu erwarten, welche damit sehr gut mit den gemessenen übereinstimmen.

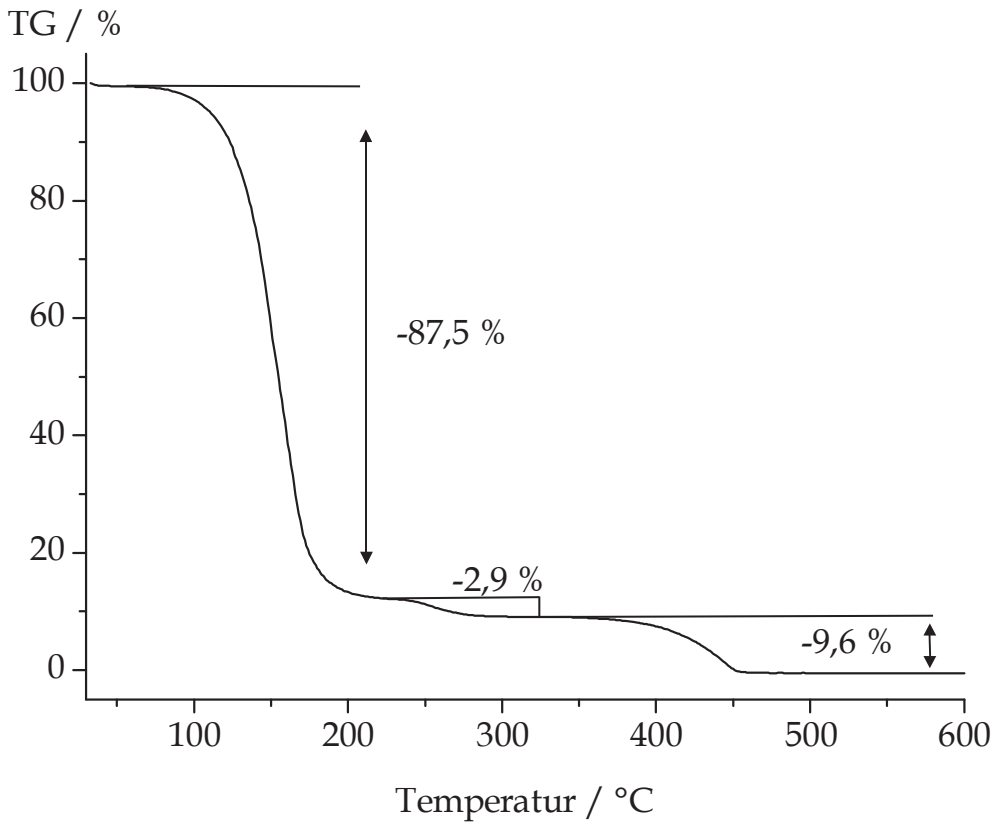


Abbildung 121: TGA von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$ (43,8 mg Probenmasse, unter Stickstoffgasstrom).

Die Summenformel $P_2Br_{15}I_5$ zeigt, dass pro Phosphoratom zehn Halogenatome enthalten sind, weshalb die Verbindung die halogenreichste Verbindung aller Phosphorhalogenide darstellt. Mit einem Anteil von knapp 96,8 Gew.-% ist die Verbindung die halogenreichste, was den Massenanteil an freisetzbarem Halogen betrifft ($[(n\text{-Bu})_3MeN]_2[Br_{20}]$ = 80,0 Gew.-%, $[C_1C_4Pyr]_2[Br_{20}]$ = 84,9 Gew.-%, $[(n\text{-Bu})_4P]_2[Br_{24}]$ = 79,5 Gew.-%, $[PPN][Br_{11} \times Br_2]$ = 65,9 Gew.-%., PBr_7 = 94,7

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Gew.-%; PBr_6I = 95,1 Gew.-%). Die binären Halogenverbindungen der zweiten Periode zeigen recht hohe Gehalte an Halogen an, jedoch sind hier viele der halogenreichen als instabil (BI_3; 97,2 Gew.-%)[204] oder explosiv (NBr_3; 94,5 Gew.-% und NI_3; 96,5 Gew.-%) beschrieben worden.[11] Eine Ausnahme bildet CI_4, welches 97,7 Gew.-% Iod enthält und bei Lichteinstrahlung oder Temperaturen über 120 °C zu Tetraiodethen (C_2I_4) zerfällt,[205] wodurch nur die Hälfte an Iod freigesetzt wird. Nach bestem Wissen ist keine stabile halogenreichere Verbindungen beschrieben worden, welche den Wert des $P_2Br_{15}I_5$ von 96,7 Gew.-% an freisetzbarem Halogen übertrifft, was über thermogravimetrische Analyse gezeigt wurde.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse der TGA, EDX- und Raman-Spektroskopie sowohl die Zusammensetzung, als auch den Aufbau der Verbindung $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$, welche durch die Einkristallstrukturanalyse bestimmt wurde. Die Struktur, die durch die seitliche Verknüpfung zweier V-förmiger Polyhalogenid-Anionen durch ein neutrales Halogenmolekül zu einem Dianion gebildet wird, ist weder für die Polyiodide noch bei den Polybromiden beschrieben worden.[142,168] Laut Literaturrecherche stellt damit $[I_5Br_7]^{2-}$ das bisher größte diskrete Polyinterhalogenid dar.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.7 Gemischtvalente Polyiodchloride

4.7.1 Vorbemerkungen

Gemischtvalente Iodverbindungen sind mit Ausnahme der Polyiodide in der Literatur sehr selten beschrieben.[168,203] Bisher wurden mehrheitlich Iodoxide gefunden, die Iod in unterschiedlichen Oxidationszahlen aufweisen: $[I(OSO_2F)][I]$ (+III/-I),[207] $(IO_2)_3HSO_4$ (+III/+V),[208] I_4O_{12} (+V/+VII)[209] und Cl_2IOIOF_2 (+III/+V),[206] das im Jahr 2001 von *Minkwitz* und *Berkei* als "letztes" Halogenoxid entdeckt wurde. Die Interhalogenidverbindung $[C_{24}H_{18}N_4][ICl_2][(Cl^-) \times I_2]$ beinhaltet gemischtvalentes Iod in den Oxidationsstufen 0 und +I.[210]

Durch Lewis-Säure-Base-Reaktion von PCl_5 mit ICl_3 wird normalerweise ein Produktgemisch aus $[PCl_4][ICl_4]$ und $[PCl_4][ICl_2]$ erhalten.[211] Der Grund hierfür ist die Instabilität des Iod(III)chlorids, das in Lösung unter Chlorabgabe zu Iod(I)chlorid zerfällt. Die Frage stellte sich nun, ob es durch Ligandenaustausch von Brom und Chlor bei der Reaktion von PBr_5 und ICl_3 möglich ist, neuartige interhalogenreiche Verbindungen aufzubauen, die dann durch Kationen der Zusammensetzung $[PCl_{4-n}Br_n]^+$ (n = 0 bis 4) stabilisiert werden. Ligandenaustausch-Reaktionen der Reaktionsgemische PBr_5/IBr + PCl_5/ICl sind in der Literatur bereits beschrieben worden.[212] Hier konnte der Nachweis der Kationen $[PCl_{4-n}Br_n]^+$ (n = 0 bis 4) über ^{31}P-NMR-Spektroskopie erbracht werden. Die Reaktion von PCl_5 mit IBr resultiert in der Bildung von $[PCl_4][IBrCl]$.[213]

Es bleibt festzustellen, dass Phosphorhalogene in Kombination mit Interhalogenen in vielfältigen Reaktionsprodukten resultieren, was schon sehr lange bekannt ist.[214] Trotzdem wurden neben den zuvor beschriebenen $[PBr_4][IBr_2]$ und $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$ erst drei Phosphorhalogen-Verbindungen vom Typ $[PX_4][XY]$ (X, Y = F, Cl, Br, I) in ternären Systemen kristallografisch charakterisiert: $[PCl_4][ICl_4]$,[211] $[PCl_4][ICl_2]$,[215] und $[PCl_4]_2[PCl_6][Br]$.[216] Diese geringe Anzahl spiegelt auch die starke Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphorhalogenide und offensichtlich ihre Eigenschaft schlecht in konventionellen Lösungsmitteln zu kristallisieren, wider. Dass das Gebiet der Phosphorhalogene jedoch immer noch von Interesse ist, zeigt die Veröffentlichung von *Aubauer et al.* über verschiedene $[PBr_nI_{4-n}]^+$-Kationen aus dem Jahr 2001.[181] Hingegen sind bislang keine Synthesen von interhalogenreichen oder gemischthalogenierten Phosphorhalogeniden in Ionischen Flüssigkeiten in der Literatur beschrieben, obwohl sich diese aufgrund ihrer vorteilhaften Ei-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

genschaften im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln, hervorragend eignen sollten.

Eine Iodchloridverbindung mit kationischen und anionischen Polyiodchlorid der Zusammensetzung $[C_{10}N_2H_8(ICl_2)][ICl_4]$ ist 2015 veröffentlicht worden, wobei die Umsetzung von ICl_3 mit Bipyridin in CH_2Cl_2 zu dem kristallinen Produkt führte.[217] Hier liegt das Iod sowohl in den Anionen als auch den Kationen in der Oxidationsstufe +III vor. Aus der Ionischen Flüssigkeit $[C_1C_4Pyr][OTf]$ wurde die Bildung von $[(Ph)_3PCl]_2[Cl_2I_{14}]$ durch Reaktion von ICl mit PPh_3 berichtet.[63] Hier wird ein Netzwerk ausgebildet, wobei ein Chlorid-Anionen durch verbrückende Iodmoleküle quadratisch pyramidal koordiniert werden. Eine ähnliche, quadratisch planare Koordination von Chlorid durch Iod wird in $[(H_5O_2)(I_2\text{-Benzo-(15-Krone-5)}_2][Cl(I_2)_4]$ beobachtet, welches durch Reaktion von YI_3, Benzo-(15-Krone-5), NaCl, I_2 und wenigen Tropfen HBr in Methanol dargestellt wurde.[152]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.7.2 $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$

Durch Umsetzen von PBr_5 mit überschüssigem ICl_3 in der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ bei 50 °C erfolgt nach mehreren Tagen die Bildung gelber Stäbchen (Abbildung 122).

Abbildung 122: Gelbe Stäbchen der Verbindung $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$.

Gemäß Einkristallstrukturanalyse kristallisieren diese in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/m$ und sind aus $[PCl_4]^+$ Kationen und den Anionen $[ICl_2]^-$ und $[ICl_4]^-$ aufgebaut (Abbildung 123). Damit ist dies die erste Verbindung, in der zwei verschiedene Interhalogenanionen vorliegen, welche Iod in unterschiedlichen Oxidationsstufen beinhalten.

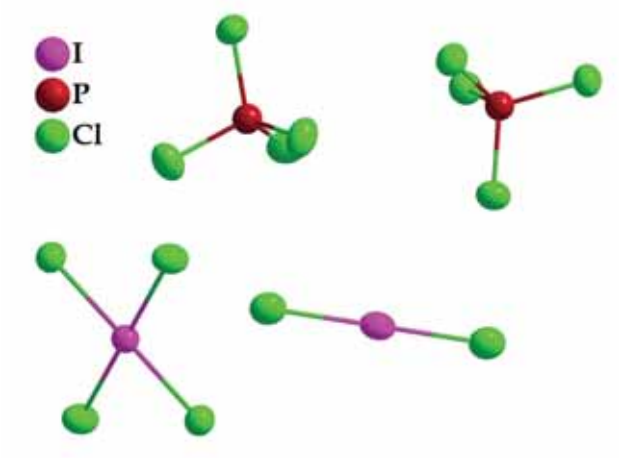


Abbildung 123: Kationische und anionische Baueinheiten von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bildungstechnisch kann die Verbindung $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ aus PBr_5 und ICl_3 als Redoxreaktion von Iod^{+III} und $Brom^{-I}$ angesehen werden, wobei Bromid oxidiert und Iod reduziert wird, was durch folgende Reaktionsgleichung formuliert werden kann:

$$2\ PBr_5 + 6\ ICl_3 \longrightarrow [PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4] + 5\ Br_2 + 4\ ICl$$

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Im ersten Reaktionsschritt ist ein Zerfall von ICl_3 in ICl und Cl_2 denkbar, wodurch Bromid durch elementares Chlor in einer Folgereaktion oxidiert wird. Der Zerfall von ICl_3 unter Lichteinfluss oder Temperaturerhöhung ist an anderer Stelle bereits beschrieben worden.[211]

Die Anionen und Kationen sind in der Literatur schon sehr lange bekannt, weshalb diese im Folgenden mit ähnlichen Verbindungen verglichen und diskutiert werden.

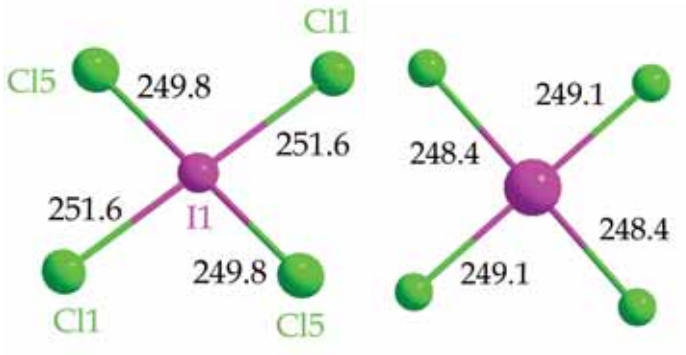


Abbildung 124: $[ICl_4]^-$-Anionen von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ (links) und $[PCl_4][ICl_4]$ (rechts).[211]

Das planare $[ICl_4]^-$-Anion in $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ weicht stärker, als das der Referenzverbindung $[PCl_4][ICl_4]$, von der idealen Punktsymmetrie D_{4h} ab (Abbildung 124).[211] Die (I-Cl)-Bindungslängen nehmen Werte von 249,8 und 251,6 pm an und sind im Vergleich zu $[PCl_4][ICl_4]$ leicht verlängert. Der Grund für diese Abweichung liegt in der stärkeren bindenden Wechselwirkung der Chloratome Cl1 zu den $[PCl_4]^+$-Kationen, was mit einer (I-Cl)-Bindungschwächung einhergeht. Die intermolekularen Abstände d($[ICl_4]^-$ ⋯$[PCl_4]^+$) liegen in der vorliegenden Verbindung bei 321,6 pm und bei der Referenzverbindung bei 337,9 pm, was in beiden Fällen weit unterhalb des doppelten Van-der-Waals-Radius von 360 pm ist (Abbildung 125).[11] Über die zwei Cl1-Atome der $[ICl_4]^-$-Anionen wird zusammen mit allen Chloratomen der $[PCl_4]^+$-Kationen ein Netzwerk ausgebildet. Zwei Chloratome der $[ICl_4]^-$-Anionen nehmen daran nicht teil und können damit als terminal bezeichnet werden, was auch in den um 1,8 pm kürzeren (I-Cl)-Bindungen zum Ausdruck kommt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

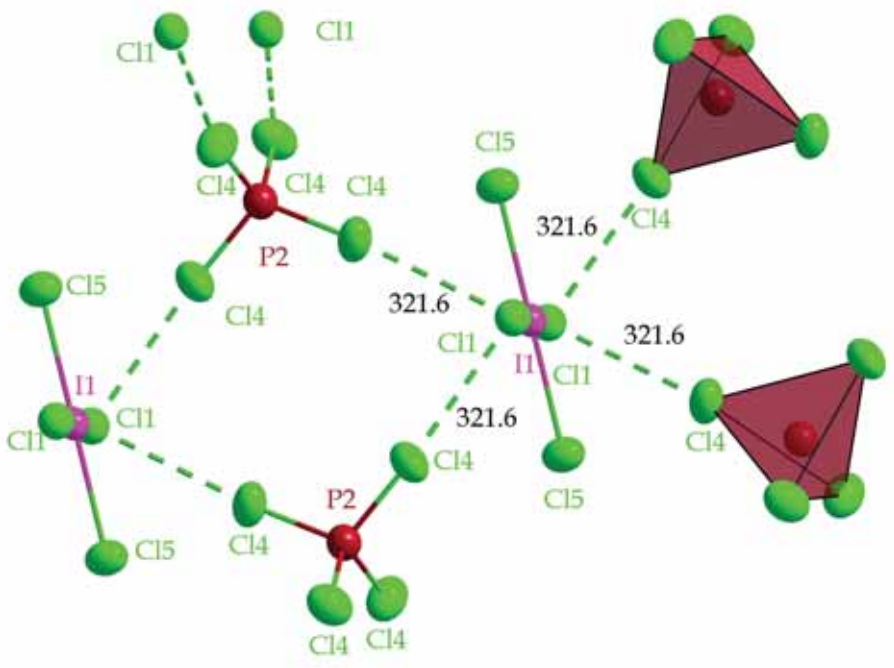


Abbildung 125: Anion-Kation-Kontakte von $[ICl_4]^-$ mit $[PCl_4]^+$.

Eine ähnliche Situation liegt auch bei den $[ICl_2]^-$-Anionen vor (Abbildung 126 links). Hier liegen mit 312,4 pm noch kürzere Abstände zwischen den Anionen und Kationen vor. Hier bindet das Anion über alle Chloratome an die $[PCl_4]^+$-Kationen, wodurch abermals ein Netzwerkbildung beobachtet wird (Abbildung 126 rechts). Der starke Netzwerkcharakter schlägt sich auch in den schwächeren intramolekularen (I-Cl)-Bindungen des linearen Anions $[ICl_2]^-$ nieder, welche 256,0 pm betragen und damit wesentlich länger sind als jene in $[PCl_4][ICl_2]$ mit 235,7 pm.[215]

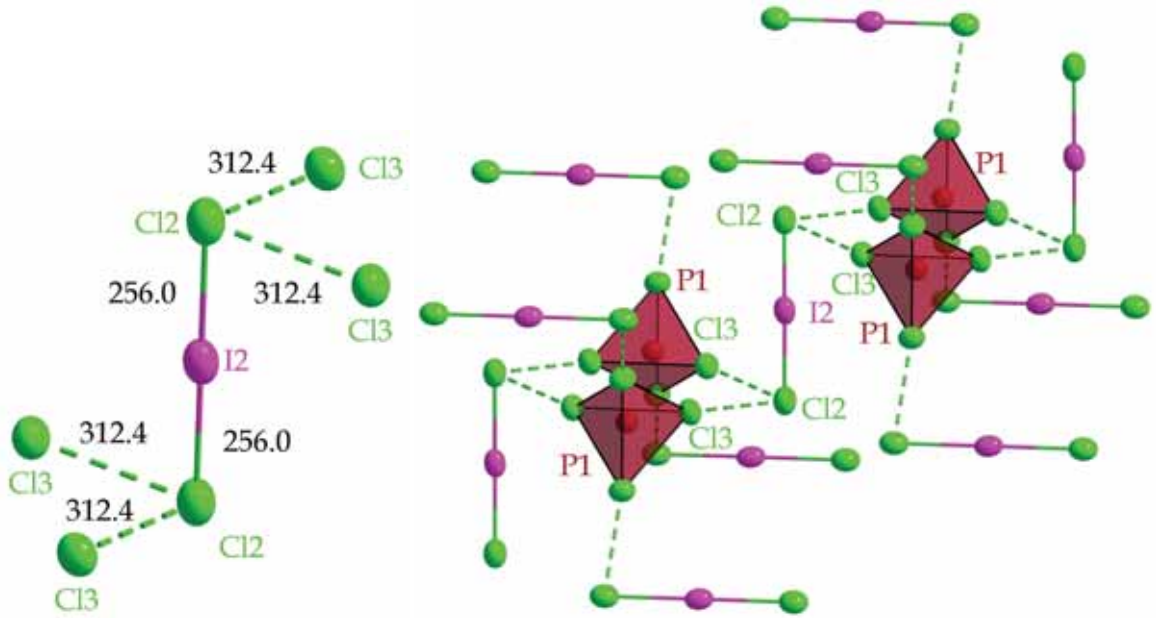


Abbildung 126: Intra- und intermolekulare Bindungslängen (links) der $[ICl_2]$-Anionen und das $[PCl_4]$-$[ICl_2]$-Netzwerk (rechts).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die beiden unterschiedlichen $[PCl_4][ICl_4]$- beziehungsweise $[PCl_4][ICl_2]$-Netzwerkstrukturen haben gemeinsam, dass deren Kationen über alle Chloratome an die Anionen in gleichartiger Weise binden. Es wird dabei ein achtgliedriger Ring beobachtet, der aus zwei Chlorid-Atomen der Interhalogenid-Anionen und zwei $[PCl_2]$-Fragmenten der $[PCl_4]^+$-Kationen zusammengesetzt ist. Die Bindungswinkel dieser Ringe sind hier sehr ähnlich und betragen 80,2° für <(Cl4-Cl1-Cl4) und 82,3° für <(Cl3-Cl2-Cl3).

Die Elementarzelle von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ ist in Abbildung 127 dargestellt. Hieraus ist zu entnehmen, dass diese Verbindung schichtartig, parallel zu (010) aufgebaut ist (Stapelfolge: ABCDABCD entlang *c*-Achse). Jede Anionen-Schicht enthält die gleiche Anzahl an $[ICl_4]^-$- und $[ICl_2]^-$-Anionen. In der Elementarzelle sind je vier $[ICl_4]^-$- und $[ICl_2]^-$-Anionen auf den Kanten und je zwei auf Flächen lokalisiert. Dadurch sind insgesamt jeweils zwei Interhalogenidanionen pro Elementarzelle enthalten (Z = 2).

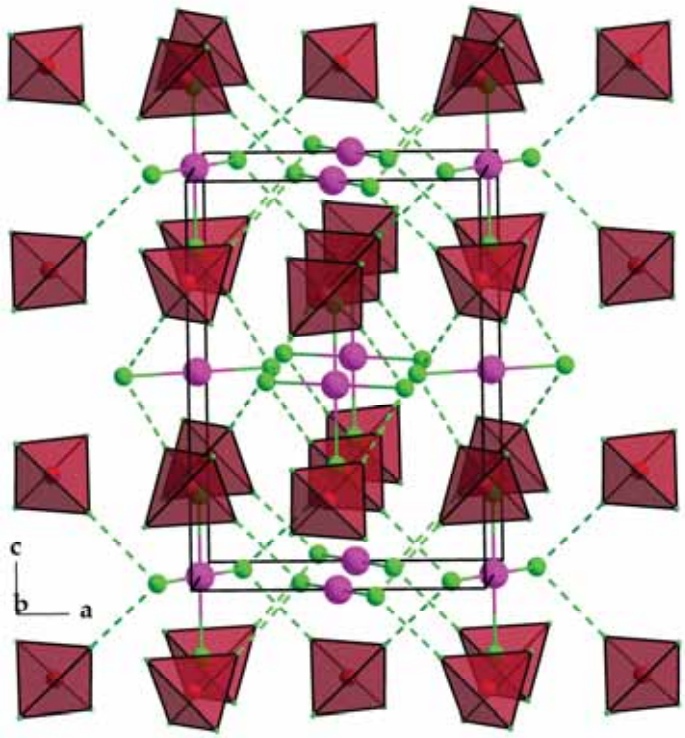


Abbildung 127: Elementarzelle von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ zeigt schichtartigen Aufbau mit I (pink), Cl (grün) und P (rot).

Eine ähnliche Anordnung von Anionen und Kationen liegt in $[PCl_4][ICl_4]$ vor (Abbildung 128).[211] Auch hier wechseln sich Schichten aus $[ICl_4]^-$-Anionen und $[PCl_4]^+$-Kationen mit einer Stapelfolge ABCDABCD ab.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

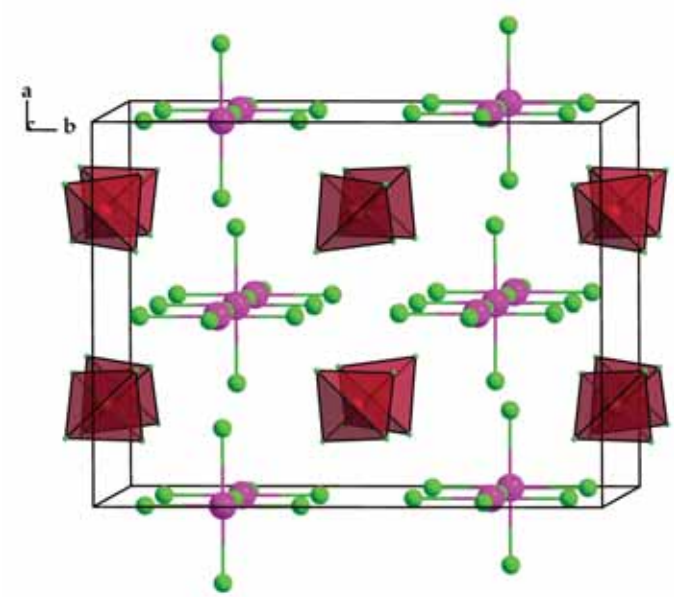


Abbildung 128: Elementarzelle von $[PCl_4][ICl_4]$ zeigt ähnlichen Aufbau mit I (pink), Cl (grün) und P (rot).[211]

Bei einem anderen Reaktionsansatz wurde PBr_5 mit ICl_3 umgesetzt, wobei zunächst Kristalle der Verbindung $[PCl_4][ICl_4]$ erhalten wurden. Diese zersetzten sich anschließend in der Glovebox, wobei blockartige Kristalle auf den ursprünglich stäbchenförmigen Kristallen wuchsen. Dieses Zersetzungsprodukt konnte mittels Einkristallstrukturanalyse als $[PCl_4][ICl_2][ICl_4]$ charakterisiert werden.

Folglich kann die Bildung der Verbindung $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ durch Ko-Kristallisation von $[PCl_4][ICl_4]$ mit $[PCl_4][ICl_2]$ verstanden werden. Letzteres entsteht als Zersetzungsprodukt durch Chlorabspaltung. Über weiteren Zerfall wird das literaturbekannte $[PCl_4][ICl_2]$ und schließlich das PCl_5 erhalten.

$$2\,[PCl_4][ICl_4] \longrightarrow [PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4] + Cl_2$$

$$[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4] \longrightarrow 2\,[PCl_4][ICl_2] + Cl_2$$

$$[PCl_4][ICl_2] \longrightarrow PCl_5 + ICl$$

Mit $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ wurde aus der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3MeN][N(Tf)_2]$ eine metastabile Phase erhalten, die aus Anionen besteht, welche isoliert betrachtet schon sehr lange bekannt sind. Eine Kombination dieser Anionen in einer Verbindung ist bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Weiterhin ist festzustellen, dass $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ die erste gemischtvalente Iodverbindung darstellt, bei der die Anionen ausschließlich Interhalogenide sind.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.7.3 $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$

Die Reaktion von $BiBr_3$, 18-Krone-6 und überschüssigem $[Bn(Me)_3N][ICl_4]$ in der Ionischen Flüssigkeit $[(n\text{-}Bu)_3MeN][N(Tf)_2]$ bei gemäßigten Temperaturen (60 °C) resultiert in der Bildung zweier kristalliner Phasen. Die Hauptphase bilden gelbe Stäbchen, während gelbe Plättchen die Nebenphase sind. Durch Einkristallstrukturanalyse können die Stäbchen als $[Bn(Me_3)N]_4[Bi_4Cl_{16} \times Br_2]$ und die Plättchen als $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$ identifiziert werden. Auf den ersten Blick ist die gleichzeitige Bildung dieser beiden Verbindungen zunächst überraschend. Bei genauer Analyse zeigt sich jedoch, dass folgende Redox-Reaktionen bei der Bildung beider Spezies ablaufen sollten. Durch Zerfall von $[Bn(Me)_3N][ICl_4]$ unter Chlorabspaltung findet eine Disproportionierung des $[ICl_4]^-$-Anions statt, wodurch $[ICl_2]^-$ Anionen gebildet werden. Die Chlorfreisetzung aus $[Bn(Me)_3N][ICl_4]$ wird auch für selektive Chlorierungsreaktionen in der organischen Chemie ausgenutzt.[218] Die $[ICl_2]^-$ -Anionen können wiederum unter Freisetzung Iod(I)chlorid und Chlorid-Ionen das Polyinterhalogenid $[I_2Cl_3]^-$ bilden. Insgesamt wird aus drei Äquivalenten $[Bn(Me)_3N][ICl_4]$ ein Äquivalent $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$ gebildet, womit folgende Reaktionsgleichung formuliert werden kann:

$$3\ [Bn(Me)_3N][ICl_4] \longrightarrow [Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4] + 2\ Cl_2 + [Bn(Me)_3N][Cl]$$

Das freigesetzte Chlor und $[Bn(Me)_3N][Cl]$ reagieren in einer Folgereaktion mit $BiBr_3$. Dabei werden Bromid-Anionen oxidiert, was aufgrund der größeren Standardbildungsenthalpie von $BiCl_3$ (ΔH_f = -379 kJ/mol) im Vergleich zu der des $BiBr_3$ (ΔH_f = -276 kJ/mol) aus thermodynamischer Sicht von Vorteil ist.[11] Insgesamt kann für diese Reaktionen folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:

$$4\ BiBr_3 + 6\ Cl_2 + 4\ [Bn(Me)_3N][Cl] \longrightarrow [Bn(Me)_3N]_4[Bi_4Cl_{16}] \times Br_2 + 5\ Br_2$$

Die Reaktionsgleichung zeigt, dass die Nebenprodukte, welche bei der Bildung der Interhalogenidverbindung entstehen, durch die weitere Reaktion mit $BiBr_3$, welche zur Bildung der bromhaltigen Bismutchlorid-Spezies $[Bn(Me)_3N]_4[Bi_4Cl_{16}] \times Br_2$ führt, "verbraucht" werden. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges (Prinzip von *Le-Chatelier*) wirkt sich dies positiv auf die Bildung der Interhalo-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

genidspezies aus, da die Gleichgewichtsreaktion auf die rechte Seite verschoben wird. Damit lässt sich folgende Nettoreaktionsgleichung aufstellen, wobei insgesamt 24 Elektronen ausgetauscht werden, da zwei Drittel des dreiwertigen Iods der $[ICl_4]^-$-Anionen zu einwertigen Iod reduziert werden:

$$18\ [Bn(Me)_3N][ICl_4] + 4\ BiBr_3 \longrightarrow \begin{cases} 6\ [Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4] & (+24\ e^-) \\ [Bn(Me)_3N]_4[Bi_4Cl_{16}] \times Br_2 & (-2\ e^-) \\ 5\ Br_2 + 6\ Cl_2 + 2\ [Bn(Me)_3N][Cl] & (-22\ e^-) \end{cases}$$

Durch einfache thermische Zersetzung von $[Bn(Me)_3N]_2[ICl_4]$ in der gleichen Ionischen Flüssigkeit konnten bisher keine Verbindungsbildung von $[Bn(Me)_3N]_2$-$[I_2Cl_3][ICl_4]$ beobachtet werden. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das "Reduktionsmittel" Bromid, welches von $BiBr_3$ stammt, die Bildung der gemischtvalenten Iodchloridspezies $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$ ermöglicht. Die Struktur dieser gemischtvalenten Verbindung wird im Folgenden näher beschrieben.

Im Gegensatz zu der bereits vorgestellten gemischtvalenten Phosphorhalogenidverbindung $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$, bei der ausschließlich intermolekulare Bindungen zwischen den Kationen und Anionen vorliegen, werden bei $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3]$-$[ICl_4]$ bindende Wechselwirkungen der Anionen und Kationen untereinander beobachtet. Das dreifach positiv geladene Iodatom (I1) des $[ICl_4]^-$-Anions wird über eine schwache Bindung von 376,2 pm durch das Chlorid-Atom (Cl4) des $[I_2Cl_3]^-$ Anions koordiniert (Abbildung 129). Dadurch hat I1 die Koordinationszahl sechs und wird näherungsweise quadratisch-bipyramidal koordiniert. Die (ICl)-Bindungslängen der $[ICl_4]$-Einheiten zeigen sehr ähnliche Bindungslängen von 250,2 und 250,5 pm und Bindungswinkel (Cl2-I1-Cl2) von 88,7° und 91,3°, wodurch das $[ICl_4]^-$-Anion näherungsweise D_{4h}-Punktsymmetrie aufweist (Abbildung 129 rechts). Die axial koordinierenden Cl4-Atome der $[ICl_2]^-$ schließen mit den äquatorialen Chloratome der $[ICl_4]^-$-Anionen Bindungswinkel von 68,5° und 111,5° für <(Cl1-I1-Cl4) beziehungsweise 94,2° und 85,8° für <(Cl2-I1-Cl4) ein, weshalb keine oktaedrischen Geometrie vorliegt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

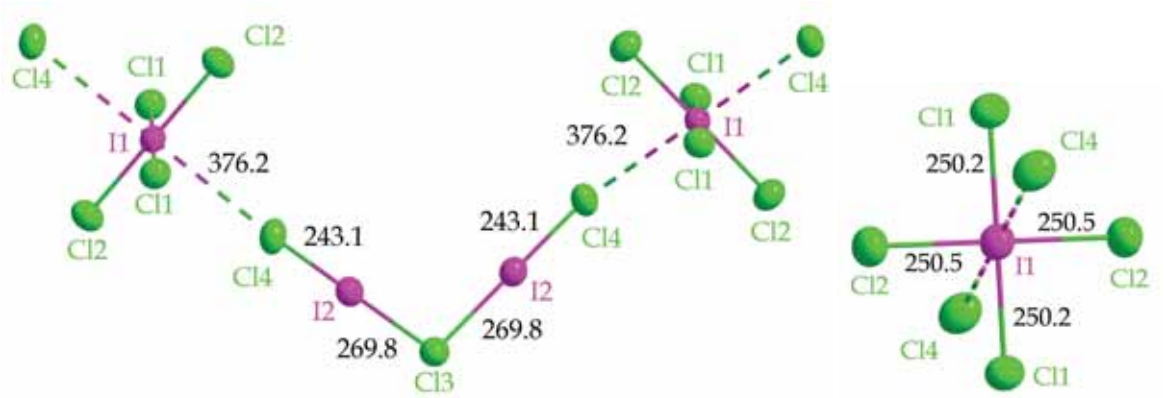


Abbildung 129: Bindungsverhältnisse der Anionen von $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$ (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Struktur des V-förmigen $[I_2Cl_3]$-Anion ist erst einmalig in der Literatur von *Parlow* und *Hartl* röntgenografisch beschrieben worden,[197] obgleich dessen Existenz schon früher aus IR-Spektren abgeleitet wurde.[219] Bei der Synthese von $[N_2C_{18}H][I_2Cl_3]$ ließen *Parlow* und *Hartl* Iodmonochlorid mit dem Chloridsalz des protonierten 2,2'-Bichinoliniums $[N_2C_{18}H]Cl$ reagieren.[197] Hier werden für das Polyinterhalogenid-Anion (I-Cl)-Bindungslängen von 241,7 und 271,8 pm beobachtet, welche damit sehr gut mit denen des vorliegenden $[I_2Cl_3]^-$ übereinstimmen (Abbildung 130). Die (I-Cl-I)- und (Cl-I-Cl)-Bindungswinkel der V-förmigen Anionen sind sehr ähnlich und betragen 99,5° und 178,8° für $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3]$-$[ICl_4]$ und 101,6° und 178,3° bei $[N_2C_{18}H][I_2Cl_3]$.

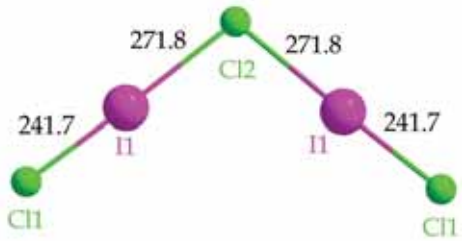


Abbildung 130: Das bisher einzige, röntgenografisch charakterisierte $[I_2Cl_3]^-$ Anion (isotrope Schwingungsellipsoide).[190]

In dem Übersichtsartikel von *Haller* und *Riedel* wird der Begriff "nicht-klassisches" Interhalogenid für diejenigen Verbindungen eingeführt, bei denen ein zentrales Halogenidatom X von Interhalogen-Molekülen XY koordiniert wird.[142] Laut dieser Definition ist $[I_2Cl_3]^-$ ein "nicht-klassisches" Interhalogenid mit X = I und XY = ICl. In der Verbindung $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$ koordiniert somit das "klassische" Interhalogenid $[ICl_2]^-$ über eine schwache Bindung das "nicht-klassische" $[I_2Cl_3]^-$, was hier für Polyiodchloride zum ersten Mal beschrieben wird.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zwischen den Kationen liegen anziehende π-π-Stapelwechselwirkungen vor, was durch Wechselwirkung der Quadrupolmomente der aromatischen Ringsysteme des Benzyls ermöglicht wird.[220] Die genaue Bezeichnung für die vorliegende Orientierung der Benzolringe zueinander wird im englischen "Off-centre parallel Stacking" genannt,[221] womit versetztes, paralleles Stapeln der elektronenreichen Benzyl-Gruppen gemeint ist. Diese attraktive Wechselwirkung spiegelt sich in kurzen intermolekularen (C-C)-Abständen (d(C6-C8) = 370,3 pm) wider (Abbildung 131). Hier sind die Ebenen, welche durch die aromatischen Kohlenstoffatome aufgestellt werden nicht ganz parallel, sondern um 26,8° gegeneinander verkippt. Die $[Bn(Me)_3N]^+$-Kationen werden so entlang der kristallografischen *b*-Achse hintereinander gestapelt, wobei die Benzyleinheiten näherungsweise parallel der *ac*-Ebene verlaufen.

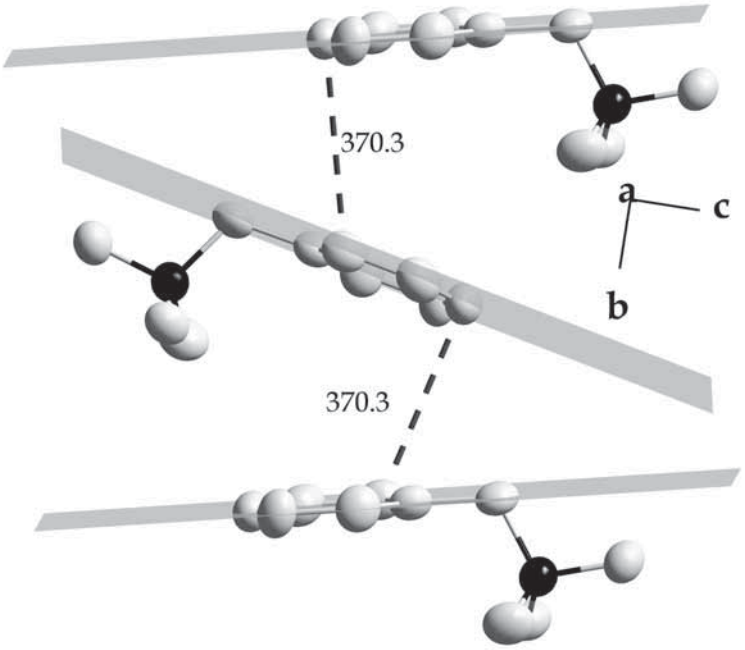


Abbildung 131: π-π-Stapelwechselwirkung der $[Bn(Me)_3N]^+$-Kationen entlang der kristallografischen b-Achse mit C (grau) und N (schwarz) (Wasserstoffatome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Aufgrund der zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Anionen einerseits und den Kationen andererseits, ist es wenig überraschend, dass $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3]$-$[ICl_4]$ im Gegensatz zu $[PCl_4][ICl_4][ICl_2]$, eine Schichtstruktur bildet (Abbildung 132). Hier ist zu erkennen, dass Ketten aus alternierenden Anionen gebildet werden, welche entlang der kristallografischen *b*-Achse hintereinander angeordnet sind und parallel zueinander verlaufen. Dabei nehmen die Anionen-Ketten eine Zick-Zack-Form an, welche der des festen α-ICl ähnlich ist.[222]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

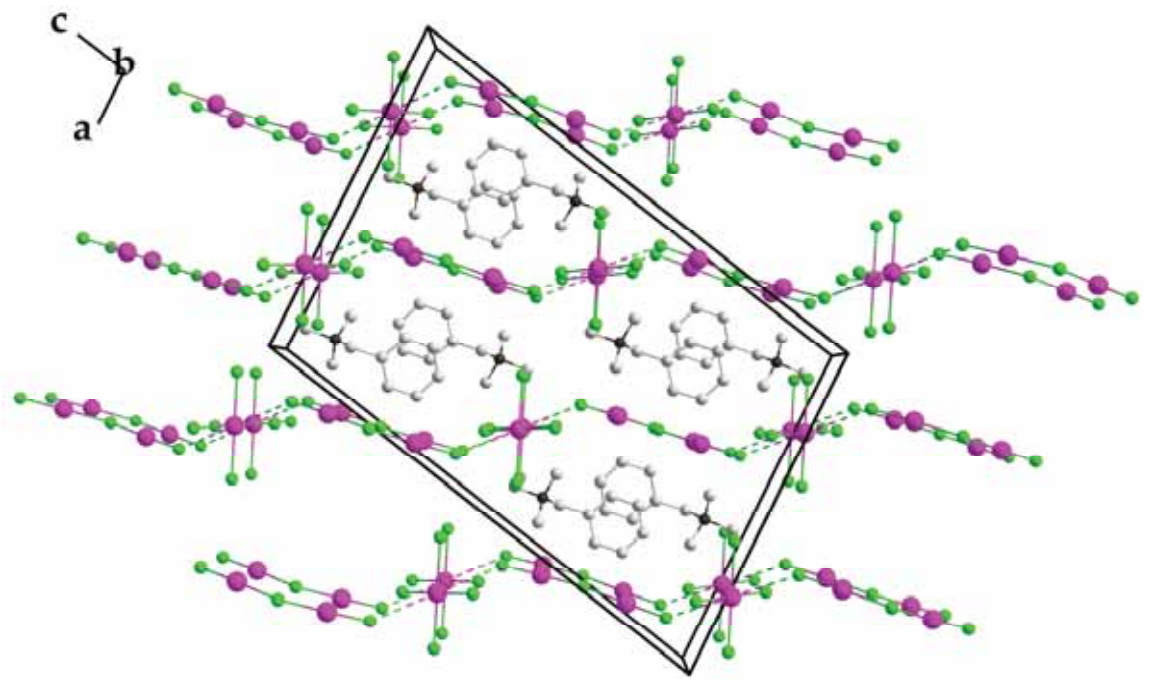


Abbildung 132: Elementarzelle von $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$ zeigt schichtartigen Aufbau mit I (pink), Cl (grün), C (grau) und N (schwarz).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

5 Zusammenfassung

Durch Verwendung Ionischer Flüssigkeiten als Diffusionshilfsmittel konnten folgende metastabile Verbindungen unter milden Bedingungen erhalten werden: $[ZnBr(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6]$, $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$, $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2$, $Zn_{10}Br_{20}(18\text{-Krone-}6)_2$, $[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$, $[MnBr(18\text{-Krone-}6)][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]$, $MnBr_2(18\text{-Krone-}6)$, $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_5$, $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_2$, $Zn_4Br_8(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_3$, $[H(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6 \times (Br_2)]$, $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2 \times (Br_2)(18\text{-Krone-}6)][Br_{14}]$, $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2]$-$[Zn_2Cl_6 \times (IBr)_3]$, $[PBr_4][IBr_2]$, $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$, $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ und $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$.

Unter Lewis-sauren Bedingungen konnten die polynuklearen Zinkbromide $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$, $Zn_6Br_{12}(18\text{-Krone-}6)_2$ und $Zn_{10}Br_{20}(18\text{-Krone-}6)_2$ kristallisiert werden. $Zn_{10}Br_{20}(18\text{-Krone-}6)_2$ zeigt eine kettenförmige Struktur aus ecken- und kantenverknüpften $(ZnBr_4)$-Tetraedern. Die dinukleare Kronenether-Koordination ist eine weitere strukturchemische Besonderheit, die hier für einen Zink-(18-Krone-6)-Komplex zum ersten Mal beobachtet wird. Insgesamt werden zehn Metallatome über Bromid-Atome verknüpft, was in dieser Art für Übergangsmetallhalogenide in der Literatur unbekannt ist. Die Reaktion von Zinkbromid und 18-Krone-6 unter neutralen Bedingungen resultiert in der Bildung der ionischen Verbindung $[ZnBr(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6]$. Diese Beobachtung zeigt, dass Lewis-saure Bedingungen notwendig sind, um polynukleare Zinkbromide jenseits von $[Zn_2Br_6]^{2-}$-Anionen aufbauen zu können.

Durch eine ähnliche Synthesestrategie wurden polynukleare Manganbromide erhalten. Diese zeigen für ${}^{1}_{\infty}[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ rote (λ = 694 nm), für $[MnBr(18\text{-Krone-}6)][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]$ orange (λ = 611 nm) und für $MnBr_2(18\text{-Krone-}6)$ gelbe Emission (λ = 574 nm), wenn diese mit UV-Licht (λ = 366 nm) angeregt werden. Neben interessanten strukturellen Aspekten, wie beispielsweise die Beschreibung der ersten (18-Krone-6)-Komplexe von Mangan, wurden sehr gute Lumineszenz-Eigenschaften mit erstaunlich hohen Quantenausbeuten von bis zu 99 % für $[MnBr(18\text{-Krone-}6)][Mn_2Br_5(18\text{-Krone-}6)]$ und 70 % für den oktaedrischen, trinuklearen Manganbromid-Komplex ${}^{1}_{\infty}[Mn_3Br_6(18\text{-Krone-}6)]$ beobachtet. Diese hohen Werte sind auf das Vermeiden von strahlungslosen Übergängen zurückzuführen,

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

da keine Solvensmoleküle eingebaut werden und offensichtlich größtenteils vibronisch entkoppelte Systeme vorliegen.

Die Synthesestrategie der polynuklearen Zinkbromide wurde erweitert, um bromreiche Zinkbromide zu synthetisieren. Als Ergebnis wird mit Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ die bromreichste Übergangsmetallhalogenid-Verbindung (30 Gew.-%) der 3d-Metalle erhalten. Dabei koordinieren Brommoleküle die terminalen Bromidatome der [Zn_3Br_6(18-Krone-6)]-Einheiten und bilden so eine sekundäre Kettenstruktur aus. Nicht nur die interessante Bromkoordination von drei Molekülen an ein Bromid-Atom ist hier außergewöhnlich, sondern auch die Umwandlung von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ unter Bromfreisetzung in die bromärmeren Phasen Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ und Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$. Diese werden durch Umorganisation der koordinierenden Brommoleküle und Abspaltung von $ZnBr_2$ erhalten, wenn der Brompartialdruck außerhalb der bromreichsten Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ geringer ist als ihr "innerer". Werden Kristallen von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ unter Bromdampf aufbewahrt, entsteht die Verbindung Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$. Unter Argon-Schutzgasatmosphäre zersetzt sich die bromreichste Zinkbromidverbindung unter Bildung von Kristallen der Zusammensetzung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$. Die Bildung von bromärmeren aus bromreicheren Metallhalogenid-Verbindungen ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden.

Ist eine Protonenquelle wie HBr in Ansätzen, die $ZnBr_2$, 18-Krone-6 und Brom enthalten anwesend, bilden sich die Verbindungen [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6-x (Br_2)] und [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}]. Diese zeigen ein maskiertes Proton wodurch Kronenether-Einheiten über Wasserstoffbrücken verbunden werden. Durch eine Art "Templat-Effekt" wird hier die Bildung des Polybromids $[Br_{14}]^{2-}$ stabilisiert, welches hier zum ersten Mal beschrieben wird.

Mit [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$][Zn_2Cl_6 x $(IBr)_3$] wird erstmalig eine iodbromidreiche Metallhalogenid-Verbindung vorgestellt. Dabei tritt das kristallografische Problem eines fehlgeordneten (IBr)-Moleküls auf, was durch eine elektrostatische Frustration bedingt ist. Insgesamt wird hier ein schichtartiger Aufbau aus (IBr)-verknüpften [Zn_2Cl_6]-Einheiten und kationischen Kronenether-Komplexen beobachtet.

Die synthetisierten iodbromidreichen Phosphorhalogenide stellen eine grundlegend andere Verbindungsklasse dar und sind die ersten kristallografisch charakterisierten Phasen im ternären System (P-Br-I). Die Zusammensetzung der Verbindung [PBr_4][IBr_2] ist schon seit ungefähr 70 Jahre bekannt. Jedoch wurde bis dato

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

keine Kristallstruktur veröffentlicht, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass die Kristallqualität der bisher dargestellten Proben nicht den Ansprüchen röntgenografischer Methoden genügten. Dies kann auf die extreme Hydrolyseempfindlichkeit, die große Zersetzungstendenz (falls keine hohen (IBr)-Konzentration vorliegen) und schließlich auf die Lewis-Basizität klassischer Lösungsmittel zurückgeführt werden. Hier kann die Ionische Flüssigkeit $[(n\text{-Bu})_3\text{MeN}][\text{N(Tf)}_2]$ ihr Potential für die Synthese anorganischer Verbindungen voll zur Geltung bringen, wobei insbesondere das schwach-koordinierende Anion $[\text{N(Tf)}_2]^-$ und deren Redoxstabilität von Bedeutung sind. Eine noch iodbromidreichere Phase wurde mit $[\text{PBr}_4]_2[\text{I}_5\text{Br}_7]$ erhalten. Das $[\text{I}_5\text{Br}_7]^{2-}$-Anion stellt das bisher größte diskrete Polyanion aller Interhalogenid-Verbindungen dar. Durch Raman-spektroskopische Untersuchungen konnte hier die Struktur des Polyiodbromids und eine Fehlordnung der verbrückenden (IBr)-Moleküle bestätigt und so eine Teilbesetzung mit Iod und Brom ausgeschlossen werden. Weiterhin zeigt die TGA von $[\text{PBr}_4]_2[\text{I}_5\text{Br}_7]$, dass diese Verbindung mit 96,7 Gew.-% den größten gewichtsmäßigen Anteil an freisetzbarem Halogen aufweist, welches in einem Temperaturbereich von 80 bis 200 °C abgespalten wird.

Die gemischtvalenten Iodchloride $[\text{Bn(Me)}_3\text{N}]_2[\text{I}_2\text{Cl}_3][\text{ICl}_4]$ und $[\text{PCl}_4]_2[\text{ICl}_2][\text{ICl}_4]$ enthalten Iod in den Oxidationsstufen +I und +III. Diese stellen die bislang einzigen, nur aus Interhalogeniden aufgebauten, gemischtvalenten Verbindungen des Iods dar.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

6 Ausblick

Im Bereich der Kronenether-stabilisierten polynuklearen Metallbromide ist die Substitution von 18-Krone-6 durch Verwendung anderer Makrozyklen möglich. Dabei bieten sich prinzipiell drei Möglichkeiten der Modifikation der Kronenether an. Es können die Sauerstoffatome durch andere Donoratome, wie Stickstoff (Azakronenether) oder Schwefel (Thiakronenether) ersetzt, Kronenether anderer Größe verwendet oder die (CH_2-CH_2)-Gruppen des 18-Krone-6 modifiziert werden (beispielsweise durch Cyclohexyl-, Benzo- oder Halogen-Gruppen). Alle diese Veränderungen sollten einen Einfluss auf die Bildung der polynuklearen Metallbromidspezies und im Fall der Manganhalogenide auf deren Lumineszenzeigenschaften haben. Die Synthesen der polynuklearen Zinkbromide lassen die Frage aufkommen, ob andere Lewis-Säuren die Bildung ähnlicher polynuklearer Verbindungen ermöglichen oder ob allein $SnBr_4$ dazu in der Lage ist. Allgemein wären Raman-spektroskopische Untersuchungen der Zinkbromid-Kronenether-Systeme interessant, um die Bildung der verschiedenen Zinkbromidspezies in Lösung nachzuweisen zu können. Die TGA von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ zeigt, dass der Kronenether bei gemäßigten Temperaturen verdampft. Hier bietet sich ein Versuch der Umwandlung von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ in andere polynukleare zinkbromidreiche Phasen der Zusammensetzung $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_{2-x}$ ($0 < x < 2$) an, die durch Verdampfen des Kronenethers unter vermindertem Druck entstehen können.

Die lumineszierenden Manganverbindungen legen eine Erweiterung der Synthesen auf andere Übergangsmetall- und Seltenerdmetallhalogenide nahe, welche potentiell Lumineszenz-Eigenschaften und Magnetismus aufweisen können. Diese Halogenide enthalten meist störendes Kristallwasser und neigen bei einfachem Erhitzen zur Oxidbildung (beispielsweise $EuBr_3 \times H_2O$). Hier bietet das Arbeiten in Ionischen Flüssigkeiten den großen Vorteil, das Kristallwasser der Seltenerdmetallhalogenide vor der Umsetzung mit anderen Reaktanten unter vermindertem Druck entfernen zu können. Ganz Allgemein könnte dieses Verfahren dazu verwendet werden, um wasserfreie Metallhalogenide aus Ionischen Flüssigkeiten darzustellen, die durch einfaches Erhitzen nicht erhalten werden können.

Die bromreichen Zinkbromide lassen den Schluss zu, dass diese möglicherweise auch aus den Elementen Zink und Brom, anstelle von Zinkbromid und Brom, dar-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

stellbar sind. Allgemein sollte das Umsetzen von Metallen mit Halogenen, in Kombination mit komplexbildenden Liganden wie 18-Krone-6, in Ionischen Flüssigkeiten ein vielversprechender Ansatz für die Synthese neuartiger bromreicher Metallhalogenide sein. Als Erweiterung ist hier auch der Einsatz von hochreaktiven Metall-Nanopartikeln oder Carbonylverbindungen denkbar. So könnten bei niedrigen Temperaturen in der Ionischen Flüssigkeit beispielsweise Zink-Nanopartikel mit Brom oder Interhalogenen und 18-Krone-6 umgesetzt werden.

Die interhalogenreichen Phosphorhalogenide zeigen eindrucksvoll die vorteilhaften Synthesebedingungen, die Ionische Flüssigkeiten bieten können. Aufgrund der schwachen Kation-Anion-Kontakte zwischen den $[PBr_4]^+$, $[PCl_4]^+$ und Interhalogenid-Anionen sind ähnliche, schwache Wechselwirkungen mit anderen halogenreichen Kationen denkbar. Die Synthese von Phosphazen-Kationen der Form $[PX_3\text{-}N\text{-}(PX_2\text{-}N)_n\text{-}PX_3]^+$ (X = Cl, Br; n = 0, 1, 2, 3, ...) bieten sich hier an, um große Poly(inter)halogenid-Anionen zu stabilisieren, welche in ersten Untersuchungen durch Umsetzungen von PBr_5 und $[NH_4]Br$ mit den Verbindungen $[N_1P_2Br_6][Br_3]$ und $[N_2P_3Br_8]_2[Br_4]$ bereits vielversprechende Ansatzpunkte lieferten. Durch Oligomerisierung können Phosphazen-Kationen theoretisch mit beliebiger Kettenlänge aufgebaut werden. Ein Nachteil hierbei ist jedoch, dass Phosphazene häufig als Produktgemisch erhalten werden und deren Auftrennung schwierig ist.[223] Bisher sind noch keine Arbeiten über die Darstellung von Phosphazenen aus IF erschienen. Anstrengungen der Phosphazen-Synthese aus Ionischen Flüssigkeiten erscheinen aber auch im Hinblick auf deren potentiellen Eigenschaften lohnenswert, falls diese in anschließenden Schritten funktionalisiert werden.

Bromreiche Zinkbromide könnten für elektrochemische Anwendungen von Interesse sein. Ein Einsatzfeld, was auch schon gegenwärtig in einem anwendungsreifen Stadium ist, ist die Zink-Brom-Batterie, die von der Firma *Redflow* vertrieben wird und als stationärer Energiespeicher eingesetzt wird.[224] Die bromreichen Zinkbromidverbindungen könnten hier als bromspeicherndes Medium fungieren und zu einer Leistungsverbesserung der Systeme beitragen. Auch die Entwicklung einer ähnlichen Zinkbromid-Brom-Batterie ist denkbar, wobei das Redoxpaar $(ZnBr_2)_n(18\text{-Krone-}6)_2 \times (Br_2)_m + m\,Zn$ (geladener Zustand) $\rightleftharpoons (ZnBr_2)_{(n+m)}(18\text{-Krone-}6)_2$ (entladener Zustand) Verwendung finden würde.

Anwendung könnten Ionische Flüssigkeiten als Diffusionshilfsmittel in elektrometallurgischen Prozessen, beispielsweise bei der sehr energieintensiven Herstellung von Aluminium oder Titan, finden. Neben der Energieproblematik sieht sich die Gesellschaft mit dem Problem der immer stärkeren Dissipation von metallischen

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Rohstoffen konfrontiert.[225] Durch alternative Aufschlussverfahren, wie neuartige Extraktionsverfahren in IF, könnten in Zukunft diese Rohstoffe kostengünstiger und umweltfreundlicher zurückgewonnen werden. Die polynuklearen Mangan- und Zinkverbindungen könnten hier einen wertvollen Beitrag auf mögliche, extrahierbare Verbindungen liefern.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

A Anhang

A.1 Literaturverzeichnis

[1] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, G. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1970.

[2] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.

[3] S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7156.

[4] C. Janiak, E. Riedel, H.-J. Meyer (Hrsg.) *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin 2012.

[5] J. Evers, P. Klüfers, R. Staudigl, P. Stallhofer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5862.

[6] G. Sohr, N. Ciaghi, M. Schauperl, K. Wurst, K. R. Liedl, H. Huppertz, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6458.

[7] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214.

[8] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 151.

[9] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Fachmedien, Wiesbaden 2015.

[10] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.

[11] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin 2007.

[12] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116.

[13] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427.

[14] P. Wasserscheid (Hrsg.) *Ionic liquids*, Wiley-VCH, Weinheim 2010.

[15] P. Wasserscheid, T. Welton (Hrsg.) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim 2008.

[16] K. R. Seddon, *J. Chem. Technol.Biot* **1997**, *68*, 351.

[17] R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5740.

[18] P. Walden, *Izv. Imp. Akad. Nauk* **1914**, 405.

[19] J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, *4*, 73.

[20] A.-V. Mudring, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 544.

[21] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[22] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11244.

[23] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Technol. Envir* **1999**, *1*, 223.

[24] H. Davis, Jr., James, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072.

[25] P. Nockemann, B. Thijs, K. van Hecke, L. van Meervelt, K. Binnemans, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1353.

[26] S. Pitula, A.-V. Mudring, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3355.

[27] B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A.-V. Mudring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7635.

[28] C. Vollmer, C. Janiak, *Coordin. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039.

[29] K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3116.

[30] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.

[31] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320.

[32] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4970.

[33] M. F. Groh, U. Müller, E. Ahmed, A. Rothenberger, M. Ruck, *Z. Naturforsch. b* **2013**, *68*.

[34] E. Ahmed, M. Ruck, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9347.

[35] J. Estager, P. Nockemann, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny, S. Tyrrell, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5258.

[36] J. Estager, J. D. Holbrey, M. Swadźba-Kwaśny, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 847.

[37] D. Hausmann, *Diplomarbeit*, Karlsruher Institut für Technologie 2011.

[38] K. M. Doxsee, J. R. Hagadorn, T. J. R. Weakley, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2600.

[39] E. Prince (Ed.) *International Tables for Crystallography Vol. C*, Kluwer Acad. Publ, Dordrecht 2011.

[40] *X-RED, Data Reduction Program Version 1.14*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt 1999.

[41] *XPREP, Data Reduction Program Version 1.14*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt 1999.

[42] *SHELXTL, Structure Solution and Refinement Package Version 5.1*, Bruker AXS, Karlsruhe 1998.

[43] *X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption CorrectionVersion 1.06*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt 1999.

[44] *DIAMOND, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen Version 3.2k,* Crystal Impact GbR, Bonn 2014.

[45] P. Kasten, *Phys. Unserer Zeit* **2015**, *46*, 174.

[46] *WinXPOW, Version 2.12*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt 2005.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[47] Mercury CSD 3.6, C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466.

[48] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, C. Senemaud, *X-Ray Spectrom.* **1991**, *20*, 149.

[49] P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, London 2001.

[50] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Berlin 1998.

[51] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Berlin 1994.

[52] S. Leyre, E. Coutino-Gonzalez, J. J. Joos, J. Ryckaert, Y. Meuret, D. Poelman, P. F. Smet, G. Durinck, J. Hofkens, G. Deconinck et al., *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85*, 123115.

[53] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230.

[54] A. K. Brisdon, *Inorganic spectroscopic Methods*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1998**.

[55] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, Springer, Berlin 2013.

[56] "Xcalibur™ Software", Internetressource: http://www.thermoscientific.com/en/product/xcalibur-software.html, 2015.

[57] "WSEARCH32", Internetressource: http://wsearch32.software.informer.com/.

[58] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Analyst* **1963**, *88*, 906.

[59] Netzsch Gerätebau GmbH, *Proteus Thermal Analysis Version 5.2.1*, Netzsch, Selb 2011.

[60] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4164.

[61] A. Okrut, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 2008.

[62] A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3084.

[63] M. Wolff, A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11683.

[64] P. J. Riedel, N. Arulsamy, M. P. Mehn, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 734.

[65] D. Hausmann, C. Feldmann, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13487.

[66] D. Hausmann, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1596.

[67] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.

[68] V. K. Belsky, B. M. Bulychev, *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 119.

[69] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[70] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926.

[71] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66.

[72] S. Shionoya, T. Hase (Hrsg.), *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton 1999.

[73] A. Kuzmanoski, C. Feldmann, *Comprehensive Biomedical Physics, Fluorescent Nanoparticles*, Elsevier 2014.

[74] H. O. N. Reid, I. A. Kahwa, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3868.

[75] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 771.

[76] S. Pohl, w. Saak, P. Stolz, *Z. Naturforsch. b* **1988**, *43*, 171.

[77] C. M. Coates, S. R. Fiedler, T. L. McCullough, T. E. Albrecht-Schmitt, M. P. Shores, C. R. Goldsmith, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1481.

[78] S.-H. Lin, C.-I. Yang, T.-S. Kuo, M.-H. Chiang, K.-C. Hsu, K.-L. Lu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1448.

[79] A. Thirumurugan, C. N. R. Rao, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1640.

[80] N. El Habra, F. Benetollo, M. Casarin, M. Bolzan, A. Sartori, G. Rossetto, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8064.

[81] H. O. N. Reid, I. A. Kahwa, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1999**, 1565.

[82] N. W. Alcock, S. L. Holt, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 1970.

[83] Y. Zhang, W.-Q. Liao, D.-W. Fu, H.-Y. Ye, C.-M. Liu, Z.-N. Chen, R.-G. Xiong, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3942.

[84] M. E. Fraser, S. Fortier, A. Rodrigue, J. W. Bovenkamp, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 816.

[85] N. R. Strel'tsova, L. V. Ivakina, P. A. Storozhenko, B. M. Bulychev, V. K. Bel'sky, *Dokl. Akad. Nauk+* **1986**, *291*, 1373.

[86] H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. Engen, Y. X. Shen, J. Sze, H. Zhang, M. D. Gibson, Y. Delaviz, S.-H. Lee, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2186.

[87] K. Hasebe, T. Asahi, *Acta Crystallogr. C* **1989**, *45*, 841.

[88] P. Luger, C. André, R. Rudert, D. Zobel, A. Knöchel, A. Krause, *Acta Crystallogr. B* **1992**, *48*, 33.

[89] R. Fischer, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1243.

[90] M. Wolff, C. Feldmann, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *415*, 1.

[91] G. R. Willey, M. T. Lakin, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 1619.

[92] A. N. Chekhlov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51*, 1908.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[93] B. B. Hughes, R. C. Haltiwanger, C. Pierpont, M. Hampton, G. L. Blackmer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1801.

[94] P. C. Junk, M. K. Smith, J. W. Steed, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2979.

[95] Y. Deng, J. H. Burns, B. A. Moyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 209.

[96] H. O. N. Reid, I. A. Kahwa, J. T. Mague, G. L. McPherson, *Acta Crystallogr. E* **2001**, *57*, m3.

[97] J. L. Atwood, P. C. Junk, *Polyhedron* **2000**, *19*, 85.

[98] J. D. Rodriguez, J. M. Lisy, *J Phys Chem. A* **2009**, *113*, 6462.

[99] H. Li, T.-l. Jiang, I. S. Butler, *J. Raman Spectrosc.* **1989**, *20*, 569.

[100] J. S. Cho, S. M. Lee, K. Y. Jung, Y. Chan Kang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43606.

[101] Y. Rodríguez-Lazcano, L. Nataf, F. Rodríguez, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 085115-1.

[102] Y. Zhang, W.-Q. Liao, D.-W. Fu, H.-Y. Ye, Z.-N. Chen, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4928.

[103] Y. Zhang, W.-Q. Liao, D.-W. Fu, H.-Y. Ye, C.-M. Liu, Z.-N. Chen, R.-G. Xiong, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3942.

[104] E. Polikarpov, D. Catalini, A. Padmaperuma, P. Das, T. Lemmon, B. Arey, C. A. Fernandez, *Opt. Mater* **2015**, *46*, 614.

[105] M. Wrighton, D. Ginley, *Chem. Phys.* **1974**, *4*, 295.

[106] J. Chen, Q. Zhang, F.-K. Zheng, Z.-F. Liu, S.-H. Wang, A.-Q. Wu, G.-C. Guo, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3289.

[107] N. S. Fender, F. R. Fronczek, V. John, I. A. Kahwa, G. L. McPherson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5539.

[108] N. S. Fender, I. A. Kahwa, F. R. Fronczek, *J. Solid. State Chem.* **2002**, *163*, 286.

[109] E. D. Crozier, N. Alberding, B. R. Sundheim, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 939.

[110] M. Schmeisser, R. van Eldik, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15675.

[111] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel (Hrsg.) *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin 2014.

[112] H. Hartl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 925.

[113] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden 2008.

[114] E. Riedel, C. Janiak, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin u.a. 2012.

[115] U. Englert, *Coordin. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 537.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[116] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford 2012.

[117] B. Brehler, *Z. Kristallogr.* **1961**, *115*, 373.

[118] J. Brynestad, H. L. Yakel, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1376.

[119] E. Hennings, H. Schmidt, W. Voigt, *Acta Crystallogr. E* **2014**, *70*, 515.

[120] C. Chieh, M. A. White, *Z. Kristallogr.* **1984**, *166*, 189.

[121] P. H. Fourcroy, D. Carré, J. Rivet, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 3160.

[122] M. B. Alves, V. O. Santos jr., V. C. D. Soares, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubim, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 1388.

[123] S. N. Yannopoulos, A. G. Kalampounias, A. Chrissanthopoulos, G. N. Papatheodorou, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3197.

[124] R. Duhlev, I. D. Brown, R. Faggiani, *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 1696.

[125] R. Duhlev, R. Faggiani, I. D. Brown, *Acta Crystallogr. C* **1987**, *43*, 2046.

[126] C. Bazzicalupi, A. Bencini, E. Berni, A. Bianchi, V. Fedi, V. Fusi, C. Giorgi, P. Paoletti, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4115.

[127] R. Putcha, R. Kolbig, F. Weller, B. Neumüller, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2364.

[128] J. Peters, B. Krebs, *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 1270.

[129] R. E. Rundle, P. H. Lewis, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 132.

[130] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, A. Appel, J. Knizek, K. Polborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1861.

[131] J. S. Hart, S. Parsons, J. B. Love, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12025.

[132] F. Bottomley, S. Karslioglu, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1991**, 222.

[133] O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1229.

[134] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2350.

[135] E. W. Ainscough, G. A. Bowmaker, A. M. Brodie, G. H. Freeman, J. V. Hanna, G. B. Jameson, C. A. Otter, *Polyhedron* **2011**, *30*, 638.

[136] H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 569.

[137] A. Hazell, *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 445.

[138] P. Metrangolo, G. Resnati, *Science* **2008**, *321*, 918.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[139] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114.

[140] P. Metrangolo, G. Resnati, "Halogen Bonding. IUPAC Projekt", Internetressource: http://www.halogenbonding.eu/.

[141] M. Wolff, *Doktorarbeit*, Karlsruher Institut für Technologie 2011.

[142] H. Haller, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1281.

[143] H. Haller, J. Schröder, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5037.

[144] M. E. Easton, A. J. Ward, T. Hudson, P. Turner, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2961.

[145] C. R. Hubbard, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2247.

[146] M. Berkei, J. F. Bickley, B. T. Heaton, A. Steiner, *Chem. Commun.* **2002**, 2180.

[147] D. Schneider, O. Schuster, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2005**, *11*, 1940.

[148] B. Lehnis, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*.

[149] M. A. Zolfigol, G. Chehardoli, S. Salehzadeh, H. Adams, M. D. Ward, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7969.

[150] M. C. Aragoni, M. Arca, S. L. Coles, F. A. Devillanova, M. B. Hursthouse, F. Isaia, V. Lippolis, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6611.

[151] C. Walbaum, *Dissertation*, Universität zu Köln 2009.

[152] C. Walbaum, M. Richter, U. Sachs, I. Pantenburg, S. Riedel, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12732.

[153] B. Vonnegut, B. E. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2459.

[154] A. Filipponi, L. Ottaviano, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, *Phys. Rev. E* **1993**, *48*, 4575.

[155] J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. de Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*.

[156] V. K. Bel'sky, N. R. Streltsova, B. M. Bulychev, P. A. Storozhenko, L. V. Ivankina, A. I. Gorbunov, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 211.

[157] X. Liu, G.-C. Guo, Y.-Y. Sun, *Acta Crystallogr. E* **2007**, *63*, m275.

[158] J. L. Atwood, S. G. Bott, A. W. Coleman, K. D. Robinson, S. B. Whetstone, C. M. Means, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8100.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[159] Z.-M. Tun, M. J. Panzner, V. Scionti, D. Medvetz, C. Wesdemiotis, W. J. Youngs, C. Tessier, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17059.

[160] J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler, R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 2733.

[161] E. Maverick, P. Seiler, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 615.

[162] X. Chen, M. A. Rickard, J. W. Hull, C. Zheng, A. Leugers, P. Simoncic, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8684.

[163] F. Pichierri, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *515*, 116.

[164] F. B. Alhanash, N. A. Barnes, S. M. Godfrey, R. Z. Khan, R. G. Pritchard, *Polyhedron* **2013**, *65*, 102.

[165] A. N. Chekhlov, *J. Struct. Chem.* **2007**, *48*, 137.

[166] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*.

[167] C. W. Cunningham, G. R. Burns, V. McKee, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 135.

[168] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649.

[169] C. Horn, M. Scudder, I. Dance, *CrystEngComm* **2001**, *3*, 9.

[170] L. N. Swink, G. B. Carpenter, *Acta Crystallogr. B* **1968**, *24*, 429.

[171] I. Pantenburg, I. Müller, *Acta Crystallogr. C* **2003**, *59*, m427.

[172] C. Ouvrard, J.-Y. Le Questel, M. Berthelot, C. Laurence., *Acta Crystallogr. B* **2003**, *59*, 512.

[173] A. N. Chekhlov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2009**, *54*, 1316.

[174] A. J. Blake, R. O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5070.

[175] T. Birchall, R. D. Myers, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1751.

[176] M. R. Bermejo, A. Fernandez, M. Gayoso, A. Castiñeiras, W. Hiller, J. Strähle, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2561.

[177] R. Babu, G. Bhargavi, M. V. Rajasekharan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *28*, 4689.

[178] W. Gabes, K. Olie, *Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 443.

[179] H. M. Powell, D. Clark, A. F. Wells, *Nature* **1940**, *145*, 149.

[180] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, Raabe Ines, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[181] C. Aubauer, M. Kaupp, T. M. Klapötke, H. Nöth, H. Piotrowski, W. Schnick, J. Senker, M. Suter, *J. Chem. Soc. Dalton* **2001**, *12*, 1880.

[182] G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 467.

[183] A. A. Kuz'menko, Y. A. Fialkov, *Zh. Obshch. Khim+* **1949**, *19*, 997.

[184] A. A. Kuz'menko, Y. A. Fialkov, *Zh. Obshch. Khim+* **1949**, *19*, 1645.

[185] A. I. Popov, E. H. Schmorr, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4672.

[186] W. Wieker, A. R. Grimmer, *Z. Naturforsch. b* **1967**, *22*, 257.

[187] R. Rafaeloff, J. Shamir, *Spectrochim. Acta A* **1974**, *30*, 1305.

[188] M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, L. Kloo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3566.

[189] U. Müller, *Z. Naturforsch. b* **1979**, *34*, 1064.

[190] A. Parlow, H. Hartl, *Z. Naturforsch. b* **1985**, *40*, 45.

[191] L. Meazza, J. Martí-Rujas, G. Terraneo, C. Castiglioni, A. Milani, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4427.

[192] Y. Zhang, J. R. G. Evans, S. Yang, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 328.

[193] F. E. E. Germann, R. N. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 307.

[194] M. A. Besson, *Cr. Hebd. Acad. Sci.* **1897**, *124*, 1346.

[195] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276.

[196] V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14108.

[197] A. Parlow, H. Hartl, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 1930.

[198] R. Brückner, H. Haller, M. Ellwanger, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5741.

[199] R. Minkwitz, M. Berkei, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 25.

[200] M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, M. B. Hursthouse, S. L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, G. Verani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *5*, 3921.

[201] J. Put, G. Maes, P. Huyskens, T. Zeegers-Huyskens, *Spectrochim. Acta A* **1981**, *37*, 699.

[202] P. K. Stoimenov, V. Zaikovski, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12907.

[203] P. Klaeboe, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3667.

[204] B. Albert, K. Schmitt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 809.

[205] H. Moissan, *Cr. Hebd. Acad. Sci.* **1891**, *115*, 152.

[206] R. Minkwitz, M. Berkei, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 457.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

[207] T. Birchall, G. Denes, R. Faggiani, C. S. Frampton, R. J. Gillespie, R. Kapoor, J. E. Vekris, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1527.

[208] A. Rehr, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 159.

[209] T. Kraft, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6795.

[210] Y.-Q. Wang, Z.-M. Wang, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *Acta Crystallogr. C* **1999**, *55*, 1503.

[211] J. Shamir, S. Schneider, A. Bino, S. Cohen, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *114*, 35.

[212] A. R. Grimmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *400,* 105.

[213] a) A. I. Popov, R. F. Swensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3724; b) W. Wieker, A. R. Grimmer, *Z. Naturforsch. b* **1967**, *22*, 257; c) I. D. Muzika, Y. A. Fialkov, *Dokl. Akad. Nauk*+ **1952**, 415.

[214] A. L. Stern, *J. Chem. Soc., Trans.* **1886**, *49*, 815.

[215] W. F. Zelezny, N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6151.

[216] P. N. Gates, H. C. Knachel, A. Finch, A. V. Fratini, A. N. Fitch, O. Nardone, J. C. Otto, D. A. Snider, *J. Chem. Soc. Dalton* **1995**, *17,* 2719.

[217] A. J. M. Shaw, R. Corbo, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15083.

[218] S. Kajigaeshi, T. Kakinami†, M. Moriwaki, T. Tanaka, S. Fujisaki, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5783.

[219] Y. Yagi, A. I. Popov, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 2223.

[220] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478.

[221] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191.

[222] K. H. Boswijk, J. van der Heide, A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 274.

[223] D. J. Bowers, B. D. Wright, V. Scionti, A. Schultz, M. J. Panzner, E. B. Twum, L.-L. Li, B. C. Katzenmeyer, B. S. Thome, P. L. Rinaldi et al., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8874.

[224] "RedFlow Energy Storage Solutions", Internetressource: http://www.redflow.com.au/.

[225] B. Achzet, V. Zepf, S. Meissner, A. Reller, *Chem.-Ing.-Tech.* **2010**, *82*, 1913.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

A.2 Kristallografische Daten

Tabelle 4: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Mn_3Br_6(18-Krone-6).

Summenformel	$C_{24}H_{48}O_{12}Mn_3Br_6$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	a = 8,446(2) Å
	b = 13,981(3) Å
	c = 10,684(2) Å
	α = 90°
	β = 111,90(3)°
	γ = 90°
Zellvolumen	1170,6(4) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	ρ = 2,578 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 11,859 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	2,52° < Θ < 29,18°
	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -12 ≤ l ≤ 14
gemessene Reflexe	22370
unabhängige Reflexe	3153
Mittelung	R_{int} = 0,1173
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	125
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0,0577
	$R1$ = 0,0677
	$wR2$ = 0,1569
	$Goof$ = 1,004
Restelektronendichte	1,253 bis -0,884 e/Å^3

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 5: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 $Å^{-2}$) von Mn_3Br_6(18-Krone-6).

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	8046(1)	294(1)	38(1)	43(1)
Br(3)	5736(1)	840(1)	2554(1)	43(1)
Br(2)	4192(1)	1688(1)	-1378(1)	43(1)
Mn(1)	5000	0	0	41(1)
Mn(2)	6071(1)	667(1)	-2487(1)	39(1)
O(2)	4381(5)	1302(3)	-4431(4)	39(1)
O(1)	7582(5)	1848(3)	-2925(4)	40(1)
O(3)	7985(5)	-10(3)	-3278(4)	41(1)
C(1)	6754(8)	2299(4)	-4224(6)	46(1)
C(4)	9300(7)	1505(4)	-2718(6)	43(1)
C(5)	9208(8)	604(4)	-3515(7)	45(1)
C(3)	2543(7)	1216(4)	-4932(6)	41(1)
C(6)	8177(8)	-997(4)	-3574(6)	43(1)
C(2)	4855(8)	2285(4)	-4521(6)	43(1)

Tabelle 6: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von Mn_3Br_6(18-Krone-6).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	38(1)	52(1)	41(1)	5(1)	16(1)	1(1)
Br(3)	51(1)	38(1)	41(1)	-2(1)	20(1)	-4(1)
Br(2)	49(1)	40(1)	43(1)	2(1)	22(1)	5(1)
Mn(1)	40(1)	45(1)	40(1)	3(1)	19(1)	0(1)
Mn(2)	42(1)	38(1)	38(1)	2(1)	18(1)	0(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(2)	40(2)	35(2)	41(2)	2(1)	14(2)	0(1)
O(1)	42(2)	39(2)	40(2)	0(2)	19(2)	-2(2)
O(3)	46(2)	40(2)	44(2)	-2(2)	23(2)	-3(2)
C(1)	60(3)	39(3)	41(3)	-2(2)	22(3)	-5(2)
C(4)	39(3)	46(3)	50(3)	-1(2)	23(2)	-4(2)
C(5)	49(3)	42(3)	51(3)	-2(2)	28(3)	-6(2)
C(3)	39(3)	46(3)	38(3)	0(2)	15(2)	4(2)
C(6)	46(3)	40(3)	41(3)	2(2)	16(2)	6(2)
C(2)	52(3)	38(3)	40(3)	2(2)	17(2)	-5(2)

Tabelle 7: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)].

Summenformel	$C_{24}H_{48}O_{12}Mn_3Br_6$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	a = 16,802(3) Å
	b = 10,888(2) Å
	c = 21,772(4) Å
	α = 90°
	β = 94,28(3)°
	γ = 90°
Zellvolumen	3972(1) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Berechnete Dichte	ρ = 1,961 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 7,04 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	1,48° < Θ < 28,28°
	-22 ≤ h ≤ 22, -14 ≤ k ≤ 13, -29 ≤ l ≤ 29

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

gemessene Reflexe	140538
unabhängige Reflexe	9861
Mittelung	R_{int} = 0,1062
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix; Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	407
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0,0538
	$R1$ = 0,0779
	$wR2$ = 0,1486
	$Goof$ = 1,092
Restelektronendichte	1,150 bis -0,661 e/Å^3

Tabelle 8: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)].

	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	5880(1)	8676(1)	-1499(1)	53(1)
Mn(2)	7023(1)	6472(1)	246(1)	45(1)
Mn(3)	4784(1)	13692(1)	-3286(1)	50(1)
Br(1)	6395(1)	10623(1)	-1015(1)	67(1)
Br(2)	6550(1)	8466(1)	-2489(1)	56(1)
Br(3)	4394(1)	8638(1)	-1661(1)	63(1)
Br(4)	6203(1)	6708(1)	-888(1)	60(1)
Br(5)	7788(1)	6239(1)	1320(1)	59(1)
Br(6)	4183(1)	13388(1)	-4368(1)	70(1)
O(1)	7175(3)	8512(3)	181(2)	67(1)
O(2)	8219(2)	6847(4)	-195(2)	63(1)
O(3)	7254(3)	4541(4)	-124(2)	78(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(4)	6061(3)	5103(5)	503(2)	82(1)
O(5)	6020(2)	7490(5)	703(2)	80(1)
O(6)	9006(5)	4517(9)	-454(3)	136(3)
O(7)	5630(2)	14001(4)	-2435(2)	62(1)
O(8)	5778(3)	12184(4)	-3267(2)	67(1)
O(9)	4334(3)	11798(5)	-2965(2)	79(1)
O(10)	3687(3)	13845(5)	-2698(2)	82(1)
O(11)	4382(3)	15670(4)	-3243(2)	83(1)
O(12)	5807(3)	14920(4)	-3586(2)	69(1)
C(1)	7963(5)	8934(6)	69(4)	89(2)
C(2)	8231(5)	8103(7)	-399(3)	87(2)
C(3)	8973(4)	6419(9)	89(3)	95(3)
C(4)	8993(4)	5065(10)	140(3)	101(3)
C(5)	8391(10)	3765(13)	-626(5)	176(8)
C(6)	7619(6)	4331(8)	-715(3)	122(4)
C(7)	6796(7)	3520(7)	97(5)	118(4)
C(8)	6408(6)	3957(8)	657(4)	116(4)
C(9)	5546(5)	5579(11)	947(4)	117(4)
C(10)	5306(5)	6827(12)	719(5)	122(4)
C(11)	5926(5)	8768(8)	523(4)	98(3)
C(12)	6728(6)	9269(7)	552(3)	96(3)
C(13)	5986(5)	12867(7)	-2221(3)	86(2)
C(14)	6340(4)	12177(7)	-2745(4)	94(2)
C(15)	5422(5)	11025(6)	-3413(3)	80(2)
C(16)	4838(4)	10739(6)	-2984(4)	81(2)
C(17)	3707(5)	11674(9)	-2589(4)	101(3)
C(18)	3192(4)	12739(9)	-2736(4)	100(3)
C(19)	3243(5)	14912(9)	-2781(4)	105(3)
C(20)	3802(6)	15951(8)	-2790(3)	101(3)
C(21)	4856(6)	16605(7)	-3386(4)	101(3)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(22)	5435(6)	16094(9)	-3831(4)	113(4)
C(23)	6448(4)	15089(6)	-3120(3)	69(2)
C(24)	6176(4)	15004(5)	-2488(3)	65(1)

Tabelle 9: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)].

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mn(1)	60(1)	46(1)	50(1)	2(1)	2(1)	5(1)
Mn(2)	45(1)	48(1)	44(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
Mn(3)	52(1)	56(1)	43(1)	-4(1)	4(1)	2(1)
Br(1)	88(1)	48(1)	63(1)	-2(1)	-6(1)	4(1)
Br(2)	54(1)	55(1)	59(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
Br(3)	61(1)	63(1)	66(1)	5(1)	7(1)	4(1)
Br(4)	75(1)	48(1)	55(1)	4(1)	-14(1)	-2(1)
Br(5)	60(1)	76(1)	42(1)	1(1)	2(1)	-8(1)
Br(6)	86(1)	69(1)	51(1)	-9(1)	-15(1)	13(1)
O(1)	89(3)	47(2)	62(2)	-8(2)	-4(2)	4(2)
O(2)	48(2)	86(3)	56(2)	11(2)	9(2)	-4(2)
O(3)	111(4)	55(2)	64(2)	-12(2)	-23(2)	13(2)
O(4)	81(3)	98(3)	66(3)	18(2)	-1(2)	-38(3)
O(5)	54(2)	114(4)	73(3)	-17(3)	14(2)	13(2)
O(6)	148(6)	197(9)	67(4)	11(4)	30(4)	111(6)
O(7)	66(2)	66(2)	50(2)	5(2)	-7(2)	-4(2)
O(8)	78(3)	59(2)	66(2)	11(2)	11(2)	15(2)
O(9)	74(3)	92(3)	73(3)	3(2)	16(2)	-24(2)
O(10)	76(3)	106(4)	67(3)	-1(2)	18(2)	23(3)
O(11)	107(4)	62(3)	77(3)	-9(2)	-16(3)	22(3)
O(12)	88(3)	65(2)	53(2)	7(2)	1(2)	-20(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(1)	106(6)	59(4)	96(5)	12(4)	-28(4)	-37(4)
C(2)	88(5)	96(5)	78(4)	32(4)	3(4)	-38(4)
C(3)	46(3)	180(9)	58(4)	6(5)	5(3)	-4(4)
C(4)	74(4)	166(9)	63(4)	23(5)	10(3)	50(5)
C(5)	290(20)	174(13)	65(5)	-17(6)	-11(8)	167(14)
C(6)	207(10)	94(6)	57(4)	-22(4)	-33(5)	75(6)
C(7)	148(9)	50(4)	145(9)	-4(5)	-55(7)	-9(4)
C(8)	140(8)	95(6)	104(6)	43(5)	-40(6)	-63(6)
C(9)	88(6)	182(10)	86(5)	-13(6)	39(5)	-69(6)
C(10)	53(4)	207(12)	109(7)	-33(8)	24(4)	-4(6)
C(11)	103(6)	105(6)	85(5)	-26(4)	4(4)	57(5)
C(12)	146(8)	69(4)	70(4)	-25(3)	-23(4)	36(5)
C(13)	111(5)	69(4)	72(4)	23(3)	-41(4)	-14(4)
C(14)	71(4)	61(4)	143(7)	20(4)	-25(4)	1(3)
C(15)	113(6)	54(3)	72(4)	-2(3)	0(4)	16(4)
C(16)	87(4)	61(4)	92(5)	4(3)	-9(4)	-6(3)
C(17)	90(5)	111(6)	105(6)	14(5)	33(5)	-19(5)
C(18)	65(4)	131(7)	109(6)	-19(5)	40(4)	-22(5)
C(19)	117(7)	115(7)	85(5)	10(5)	27(5)	40(6)
C(20)	160(8)	86(5)	59(4)	-6(4)	18(4)	64(6)
C(21)	115(7)	73(5)	109(6)	36(4)	-26(5)	13(5)
C(22)	115(7)	117(7)	101(6)	67(6)	-35(5)	-46(6)
C(23)	70(4)	62(3)	74(4)	2(3)	6(3)	-13(3)
C(24)	71(4)	55(3)	65(3)	-5(3)	-13(3)	-3(3)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 10: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $MnBr_2$(18-Krone-6).

Summenformel	$C_{24}H_{48}O_{12}Mn_2Br_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	a = 11,550(2) Å
	b = 21,924(4) Å
	c = 14,508(3) Å
	α = 90°
	β = 108,88(3)°
	γ = 90°
Zellvolumen	3476(1) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Berechnete Dichte	ρ = 1,831 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 5,378 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	1,75° < Θ < 29,20°
	$-15 \leq h \leq 15$, $-30 \leq k \leq 30$, $-19 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	133771
unabhängige Reflexe	9360
Mittelung	R_{int} = 0,1396
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	380
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0,0496
	$R1$ = 0,0740
	$wR2$ = 0,1303
	$Goof$ = 0,962
Restelektronendichte	0,836 bis -0,601 e/Å^3

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 11: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 $Å^{-2}$) von $MnBr_2$(18-Krone-6).

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	2745(1)	290(1)	5415(1)	46(1)
Br(2)	4041(1)	2352(1)	7225(1)	45(1)
Br(3)	7710(1)	289(1)	10277(1)	46(1)
Mn(1)	8383(1)	1305(1)	11196(1)	40(1)
Mn(2)	3545(1)	1298(1)	6366(1)	39(1)
Br(4)	9104(1)	2340(1)	12096(1)	45(1)
O(1)	7443(2)	1068(1)	12325(2)	45(1)
O(2)	2115(2)	1077(1)	7182(2)	44(1)
O(3)	6441(2)	1727(1)	10719(2)	48(1)
O(4)	1677(2)	1747(1)	5560(2)	45(1)
O(5)	4467(2)	792(1)	7830(2)	43(1)
O(6)	3647(2)	1727(1)	4846(2)	43(1)
O(7)	10104(2)	1399(1)	10738(2)	46(1)
O(8)	9756(2)	665(1)	12582(2)	45(1)
O(9)	5575(2)	1137(1)	6619(2)	43(1)
O(10)	3980(3)	-1383(1)	5379(2)	55(1)
O(11)	7903(3)	-618(1)	7883(2)	57(1)
O(12)	7854(2)	1721(1)	9614(2)	46(1)
C(1)	6365(4)	1564(2)	6360(3)	51(1)
C(2)	1089(4)	1477(2)	6908(3)	49(1)
C(3)	671(3)	1502(2)	5812(3)	49(1)
C(4)	5879(4)	1851(2)	9698(3)	54(1)
C(5)	6386(4)	1436(2)	12251(3)	56(1)
C(6)	5650(4)	1464(2)	11190(3)	55(1)
C(7)	9168(4)	536(2)	13298(3)	48(1)
C(8)	5335(4)	363(2)	7699(3)	46(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(9)	10445(4)	131(2)	12489(3)	51(1)
C(10)	2695(4)	1004(2)	8213(3)	46(1)
C(11)	3814(4)	1367(2)	4052(3)	50(1)
C(12)	8287(4)	1026(2)	13303(3)	48(1)
C(13)	5038(4)	-1001(2)	5608(3)	50(1)
C(14)	6836(4)	2135(2)	9356(3)	55(1)
C(15)	8923(4)	-220(2)	8256(3)	50(1)
C(16)	2620(4)	2131(2)	4483(3)	47(1)
C(17)	3144(4)	-1313(2)	4411(3)	53(1)
C(18)	6242(4)	724(2)	7384(3)	51(1)
C(19)	1476(4)	1839(2)	4542(3)	48(1)
C(20)	9840(4)	1456(2)	9694(3)	54(1)
C(21)	8856(4)	1930(2)	9340(3)	56(1)
C(22)	7778(4)	-1077(2)	8556(3)	52(1)
C(23)	3686(3)	547(2)	8326(3)	46(1)
C(24)	11317(3)	1584(2)	11326(3)	52(1)

Tabelle 12: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von $MnBr_2$(18-Krone-6).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	52(1)	40(1)	46(1)	-3(1)	15(1)	-3(1)
Br(2)	48(1)	40(1)	45(1)	-4(1)	12(1)	1(1)
Br(3)	55(1)	42(1)	42(1)	-3(1)	17(1)	-6(1)
Mn(1)	42(1)	41(1)	38(1)	-1(1)	14(1)	-1(1)
Mn(2)	40(1)	38(1)	38(1)	1(1)	11(1)	2(1)
Br(4)	50(1)	42(1)	46(1)	-5(1)	18(1)	-3(1)
O(1)	47(1)	50(2)	41(1)	0(1)	17(1)	0(1)
O(2)	45(1)	45(1)	42(1)	2(1)	15(1)	5(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(3)	45(1)	55(2)	42(1)	-1(1)	12(1)	3(1)
O(4)	42(1)	48(2)	44(1)	2(1)	13(1)	0(1)
O(5)	46(1)	42(1)	42(1)	3(1)	14(1)	3(1)
O(6)	46(1)	42(1)	39(1)	0(1)	12(1)	1(1)
O(7)	41(1)	56(2)	42(1)	-2(1)	14(1)	-3(1)
O(8)	50(1)	42(1)	42(1)	1(1)	15(1)	1(1)
O(9)	41(1)	43(1)	47(1)	2(1)	16(1)	2(1)
O(10)	57(2)	57(2)	55(2)	4(1)	24(1)	-2(1)
O(11)	45(2)	58(2)	60(2)	-4(1)	6(1)	-3(1)
O(12)	47(1)	47(2)	44(1)	6(1)	14(1)	-2(1)
C(1)	51(2)	49(2)	56(2)	-5(2)	22(2)	-4(2)
C(2)	47(2)	49(2)	54(2)	1(2)	21(2)	8(2)
C(3)	41(2)	50(2)	54(2)	6(2)	12(2)	2(2)
C(4)	47(2)	65(3)	43(2)	0(2)	6(2)	5(2)
C(5)	50(2)	70(3)	54(2)	-3(2)	27(2)	6(2)
C(6)	48(2)	63(3)	55(2)	-3(2)	20(2)	-1(2)
C(7)	57(2)	50(2)	39(2)	4(2)	17(2)	-7(2)
C(8)	51(2)	39(2)	45(2)	2(2)	11(2)	8(2)
C(9)	54(2)	39(2)	54(2)	5(2)	11(2)	6(2)
C(10)	51(2)	47(2)	40(2)	3(2)	16(2)	-3(2)
C(11)	63(2)	52(2)	37(2)	-3(2)	20(2)	-3(2)
C(12)	56(2)	52(2)	38(2)	-2(2)	16(2)	-8(2)
C(13)	57(2)	47(2)	50(2)	-4(2)	26(2)	-4(2)
C(14)	55(2)	51(2)	50(2)	7(2)	7(2)	8(2)
C(15)	46(2)	46(2)	53(2)	-7(2)	9(2)	2(2)
C(16)	52(2)	43(2)	44(2)	7(2)	12(2)	4(2)
C(17)	45(2)	53(2)	64(3)	2(2)	23(2)	-1(2)
C(18)	44(2)	55(2)	49(2)	5(2)	8(2)	8(2)
C(19)	49(2)	52(2)	39(2)	4(2)	7(2)	4(2)
C(20)	57(2)	67(3)	44(2)	-4(2)	22(2)	-9(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(21)	59(2)	62(3)	47(2)	12(2)	19(2)	-11(2)
C(22)	44(2)	56(2)	57(2)	-10(2)	18(2)	-3(2)
C(23)	48(2)	48(2)	42(2)	6(2)	14(2)	-2(2)
C(24)	42(2)	55(2)	57(2)	-14(2)	13(2)	-4(2)

Tabelle 13: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$.

Summenformel	$C_{24}H_{48}O_{12}Zn_6Br_{12}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 8,120(2) Å
	b = 10,887(2) Å
	c = 14,851(3) Å
	α = 79,16(3)°
	β = 74,99(3)°
	γ = 79,78(3)°
Zellvolumen	1234,0(4) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 1
Berechnete Dichte	ρ = 2,530 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 12,66 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	1,92° < Θ < 29,22°
	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20
gemessene Reflexe	12074
unabhängige Reflexe	6139
Mittelung	R_{int} = 0,0506
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Anzahl der freien Parameter	245
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I) = 0{,}0369$
	$R1 = 0{,}0604$
	$wR2 = 0{,}0895$
	$Goof = 0{,}923$
Restelektronendichte	0,837 bis -0,732 e/Å^3

Tabelle 14: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$.

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	13552(1)	-1646(1)	4193(1)	48(1)
Br(2)	11629(1)	2669(1)	3469(1)	70(1)
Br(3)	11825(1)	560(1)	1408(1)	50(1)
Br(4)	13781(1)	3805(1)	810(1)	40(1)
Br(5)	11171(1)	7216(1)	1094(1)	36(1)
Br(6)	8696(1)	4335(1)	1130(1)	35(1)
Zn(1)	16265(1)	-2044(1)	3220(1)	32(1)
Zn(2)	12826(1)	2004(1)	2019(1)	36(1)
Zn(3)	11334(1)	5336(1)	557(1)	31(1)
O(1)	15385(5)	1230(3)	2007(2)	33(1)
O(2)	16639(5)	-1335(3)	1806(2)	32(1)
O(3)	15890(5)	-3564(3)	2590(2)	33(1)
O(4)	16542(5)	-4517(4)	4318(3)	44(1)
O(5)	18576(5)	-2681(4)	3513(3)	43(1)
O(6)	17237(6)	-334(4)	3371(3)	47(1)
C(1)	16427(7)	853(5)	1128(3)	37(1)
C(2)	17610(7)	-337(5)	1297(4)	35(1)
C(3)	16237(8)	-2083(5)	1217(3)	37(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(4)	15078(7)	-2961(6)	1843(4)	38(1)
C(5)	15025(8)	-4565(5)	3186(4)	42(1)
C(6)	16213(9)	-5325(5)	3764(4)	42(1)
C(7)	18262(8)	-4705(6)	4405(4)	42(1)
C(8)	19322(8)	-3983(6)	3561(4)	47(2)
C(9)	19620(8)	-1828(7)	3586(5)	56(2)
C(10)	18534(8)	-664(7)	3873(5)	51(2)
C(11)	16213(10)	869(6)	3490(4)	52(2)
C(12)	16303(9)	1700(6)	2555(4)	45(1)

Tabelle 15: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	33(1)	68(1)	44(1)	-25(1)	-6(1)	2(1)
Br(2)	84(1)	65(1)	44(1)	-19(1)	1(1)	18(1)
Br(3)	53(1)	48(1)	56(1)	-8(1)	-12(1)	-23(1)
Br(4)	33(1)	31(1)	51(1)	5(1)	-11(1)	-2(1)
Br(5)	38(1)	32(1)	42(1)	-12(1)	-11(1)	-3(1)
Br(6)	37(1)	38(1)	28(1)	-3(1)	-5(1)	-11(1)
Zn(1)	27(1)	40(1)	33(1)	-11(1)	-9(1)	-3(1)
Zn(2)	37(1)	32(1)	38(1)	-7(1)	-5(1)	-4(1)
Zn(3)	34(1)	28(1)	33(1)	-6(1)	-9(1)	-3(1)
O(1)	36(2)	31(2)	30(2)	-5(1)	-9(1)	-2(2)
O(2)	40(2)	29(2)	31(2)	-4(1)	-15(1)	-5(2)
O(3)	34(2)	31(2)	35(2)	-5(1)	-10(1)	-8(2)
O(4)	41(2)	46(2)	41(2)	-12(2)	-3(2)	-2(2)
O(5)	34(2)	35(2)	60(2)	-1(2)	-19(2)	-2(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(6)	69(3)	33(2)	50(2)	-13(2)	-38(2)	4(2)
C(1)	37(3)	34(3)	36(2)	1(2)	-7(2)	-4(3)
C(2)	30(2)	33(3)	39(2)	-6(2)	-4(2)	-4(2)
C(3)	44(3)	37(3)	34(2)	-7(2)	-18(2)	-4(3)
C(4)	38(3)	44(3)	40(3)	-12(2)	-19(2)	-3(3)
C(5)	46(3)	37(3)	45(3)	-12(2)	-3(2)	-18(3)
C(6)	61(4)	29(3)	34(2)	-9(2)	-4(2)	-4(3)
C(7)	46(3)	40(3)	34(2)	2(2)	-7(2)	-1(3)
C(8)	35(3)	42(3)	56(3)	-1(3)	-3(3)	2(3)
C(9)	42(3)	54(4)	86(5)	-16(3)	-34(3)	-9(3)
C(10)	44(3)	53(4)	68(4)	-19(3)	-27(3)	-7(3)
C(11)	81(5)	37(3)	48(3)	-16(2)	-32(3)	3(3)
C(12)	54(4)	27(3)	60(3)	-9(2)	-26(3)	-5(3)

Tabelle 16: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$.

Summenformel	$C_{24}H_{48}O_{12}Zn_{10}Br_{20}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 7,465(2) Å
	b = 12,263 (4) Å
	c = 17,910 (4) Å
	α = 101,09(3)°
	β = 93,90(3)°
	γ = 90,42(3)°
Zellvolumen	1604,8(6) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 1
Berechnete Dichte	ρ = 2,877 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 16,20 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Messbereich	1,69 ° < Θ < 29,27°
	-9 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	15653
unabhängige Reflexe	8003
Mittelung	R_{int} = 0,0584
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	296
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0, 0472
	$R1$ = 0,0788
	$wR2$ = 0,1170
	$Goof$ = 0,978
Restelektronendichte	1,159 bis -0,989 e/Å^3

Tabelle 17: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$.

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	12354(1)	3618(1)	3430(1)	50(1)
Br(2)	6518(1)	3179(1)	2240(1)	31(1)
Br(3)	7065(1)	4021(1)	277(1)	39(1)
Br(4)	7129(1)	1064(1)	357(1)	41(1)
Br(5)	3632(1)	2012(1)	-1225(1)	49(1)
Br(6)	8450(1)	1949(1)	-1585(1)	38(1)
Br(7)	5229(1)	3405(1)	-2932(1)	48(1)
Br(8)	5056(1)	56(1)	-3054(1)	42(1)
Br(9)	9045(1)	1323(1)	-3970(1)	42(1)
Br(10)	6105(1)	-1336(1)	-5099(1)	40(1)
Zn(1)	9239(1)	3536(1)	3162(1)	33(1)
Zn(2)	8522(1)	2867(1)	1227(1)	32(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zn(3)	6529(1)	2249(1)	-536(1)	39(1)
Zn(4)	5524(1)	1915(1)	-2336(1)	39(1)
Zn(5)	6263(1)	463(1)	-4216(1)	37(1)
O(1)	8666(7)	5253(4)	3295(3)	36(1)
O(2)	8288(7)	3895(5)	4251(3)	40(1)
O(3)	8687(8)	1928(5)	3392(3)	39(1)
O(4)	10034(8)	1727(5)	1877(3)	40(1)
O(5)	11013(8)	2738(5)	778(3)	42(1)
O(6)	9955(8)	4428(5)	1802(3)	41(1)
C(1)	8512(12)	5725(7)	4082(5)	44(2)
C(2)	7396(13)	4930(8)	4395(5)	51(2)
C(3)	7406(12)	2953(8)	4448(5)	48(2)
C(4)	8548(14)	1994(8)	4195(5)	48(2)
C(5)	9629(12)	985(7)	3015(5)	45(2)
C(6)	9237(13)	859(6)	2190(5)	43(2)
C(7)	11843(10)	1552(7)	1654(5)	68(3)
C(8)	11933(10)	1772(7)	892(5)	60(3)
C(9)	12000(17)	3751(9)	897(10)	96(5)
C(10)	11729(18)	4508(12)	1533(9)	110(7)
C(11)	9099(14)	5460(7)	2030(5)	46(2)
C(12)	9526(13)	5940(7)	2862(5)	46(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 18: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	29(1)	63(1)	55(1)	5(1)	2(1)	-3(1)
Br(2)	25(1)	36(1)	31(1)	5(1)	2(1)	-2(1)
Br(3)	46(1)	37(1)	35(1)	7(1)	-1(1)	-1(1)
Br(4)	48(1)	34(1)	39(1)	3(1)	-3(1)	-5(1)
Br(5)	31(1)	75(1)	38(1)	3(1)	2(1)	-5(1)
Br(6)	31(1)	44(1)	39(1)	4(1)	2(1)	1(1)
Br(7)	46(1)	44(1)	55(1)	13(1)	-4(1)	1(1)
Br(8)	53(1)	40(1)	33(1)	4(1)	6(1)	-13(1)
Br(9)	40(1)	42(1)	44(1)	12(1)	-3(1)	-10(1)
Br(10)	41(1)	37(1)	39(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
Zn(1)	30(1)	38(1)	30(1)	5(1)	2(1)	-2(1)
Zn(2)	29(1)	35(1)	31(1)	4(1)	3(1)	-2(1)
Zn(3)	37(1)	46(1)	32(1)	3(1)	0(1)	-3(1)
Zn(4)	41(1)	40(1)	34(1)	3(1)	0(1)	-3(1)
Zn(5)	40(1)	39(1)	31(1)	5(1)	0(1)	-7(1)
O(1)	39(3)	34(3)	31(3)	-4(2)	2(2)	0(2)
O(2)	31(3)	58(4)	32(3)	9(3)	4(2)	1(3)
O(3)	40(3)	42(3)	38(3)	19(2)	5(3)	2(3)
O(4)	32(3)	43(3)	49(3)	19(3)	9(3)	6(2)
O(5)	36(3)	43(3)	49(3)	7(3)	24(3)	3(2)
O(6)	40(3)	40(3)	39(3)	0(2)	7(3)	-13(3)
C(1)	46(5)	42(4)	37(4)	-7(3)	-4(4)	2(4)
C(2)	50(5)	62(6)	37(4)	-1(4)	8(4)	11(5)
C(3)	43(5)	71(6)	34(4)	20(4)	7(4)	-16(5)
C(4)	56(6)	60(5)	34(4)	23(4)	0(4)	-14(5)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(5)	40(4)	39(4)	59(5)	22(4)	-2(4)	1(4)
C(6)	48(5)	28(4)	53(5)	8(3)	4(4)	-4(4)
C(7)	47(6)	95(9)	72(7)	34(7)	21(6)	19(6)
C(8)	48(5)	52(6)	85(8)	18(5)	24(6)	19(5)
C(9)	67(7)	52(6)	174(15)	15(8)	72(9)	-12(6)
C(10)	82(9)	110(11)	116(11)	-54(9)	72(9)	-59(8)
C(11)	66(6)	30(4)	41(4)	1(3)	6(4)	-9(4)
C(12)	47(5)	41(4)	49(5)	5(4)	6(4)	-8(4)

Tabelle 19: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $[ZnBr(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6]$.

Summenformel	$C_{24}H_{48}O_{12}Zn_4Br_8$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 10,559(2) Å
	b = 14,678(3) Å
	c = 15,214(3) Å
	α = 112,82(3)°
	β = 91,85(3)°
	γ = 101,76(3)°
Zellvolumen	2111,7(7) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	ρ = 2,248 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 9,89 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	1,55° < Θ < 26,37°
	$-13 \leq h \leq 13$, $-18 \leq k \leq 18$, $-16 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	15942
unabhängige Reflexe	8087

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Mittelung	R_{int} = 0,0911
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix; Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	434
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0,0434
	$R1$ = 0,0592
	$wR2$ = 0,1141
	$Goof$ = 0,959
Restelektronendichte	1, 261 bis -1,105 e/Å^3

Tabelle 20: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $[ZnBr(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6]$.

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	-2175(1)	2421(1)	-4047(1)	52(1)
Br(2)	-3423(1)	4980(1)	-2937(1)	39(1)
Br(3)	-541(1)	4599(1)	-1531(1)	44(1)
Br(4)	96(1)	5127(1)	-3694(1)	38(1)
Br(5)	1417(1)	7374(1)	-1129(1)	43(1)
Br(6)	3082(1)	5020(1)	-2194(1)	75(1)
Br(7)	7635(1)	9637(1)	1138(1)	35(1)
Br(8)	6576(1)	9453(1)	5917(1)	45(1)
Zn(1)	-1686(1)	4178(1)	-3150(1)	36(1)
Zn(2)	1201(1)	5625(1)	-2051(1)	38(1)
Zn(3)	7062(1)	8318(1)	1691(1)	32(1)
Zn(4)	6889(1)	8472(1)	6765(1)	32(1)
O(1)	4768(4)	7710(3)	892(3)	43(1)
O(2)	6898(4)	7142(3)	174(3)	40(1)
O(3)	8750(4)	7592(4)	1526(3)	40(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(4)	8480(4)	9116(4)	3023(3)	42(1)
O(5)	6022(4)	9217(3)	2882(3)	37(1)
O(6)	6065(4)	7237(3)	2160(3)	39(1)
O(7)	7975(4)	9914(3)	8115(3)	38(1)
O(8)	5480(4)	9030(3)	7826(3)	39(1)
O(9)	5049(4)	7246(3)	6424(3)	40(1)
O(10)	6946(4)	7108(3)	5365(3)	41(1)
O(11)	9153(4)	8419(3)	6386(3)	42(1)
O(12)	7702(3)	7909(3)	7640(3)	35(1)
C(1)	4861(6)	7460(5)	-107(5)	40(1)
C(2)	5731(6)	6733(5)	-492(5)	44(2)
C(3)	7807(7)	6522(6)	-51(6)	59(2)
C(4)	9028(7)	7135(7)	573(5)	56(2)
C(5)	9879(6)	8154(6)	2188(5)	50(2)
C(6)	9490(6)	8656(7)	3140(6)	55(2)
C(7)	8091(6)	9779(5)	3874(5)	48(2)
C(8)	6950(7)	10083(5)	3566(5)	45(2)
C(9)	5242(6)	8594(5)	3285(5)	44(2)
C(10)	5745(6)	7659(5)	3119(5)	44(2)
C(11)	5052(7)	6447(5)	1472(6)	51(2)
C(12)	4092(6)	6887(6)	1099(6)	52(2)
C(13)	7070(6)	10534(5)	8512(5)	45(2)
C(14)	5858(6)	9916(5)	8677(5)	46(2)
C(15)	4387(6)	8296(5)	7850(5)	47(2)
C(16)	3932(5)	7570(5)	6827(5)	49(2)
C(17)	4730(6)	6578(5)	5427(5)	47(2)
C(18)	5937(6)	6227(5)	5129(5)	47(2)
C(19)	8122(6)	6924(5)	4992(5)	50(2)
C(20)	9088(7)	7909(6)	5364(5)	52(2)
C(21)	9702(5)	7949(5)	6911(5)	42(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(22)	8666(5)	7340(5)	7225(5)	40(2)
C(23)	8003(6)	8565(5)	8636(5)	45(2)
C(24)	8629(6)	9632(5)	8775(5)	44(2)

Tabelle 21: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von $[ZnBr(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	44(1)	35(1)	61(1)	5(1)	9(1)	7(1)
Br(2)	31(1)	41(1)	42(1)	14(1)	7(1)	11(1)
Br(3)	52(1)	45(1)	37(1)	19(1)	2(1)	10(1)
Br(4)	36(1)	45(1)	33(1)	15(1)	8(1)	9(1)
Br(5)	38(1)	37(1)	44(1)	7(1)	2(1)	9(1)
Br(6)	43(1)	71(1)	79(1)	-12(1)	-15(1)	33(1)
Br(7)	34(1)	39(1)	33(1)	17(1)	5(1)	5(1)
Br(8)	63(1)	50(1)	37(1)	25(1)	17(1)	28(1)
Zn(1)	31(1)	35(1)	37(1)	10(1)	5(1)	8(1)
Zn(2)	30(1)	39(1)	40(1)	8(1)	0(1)	11(1)
Zn(3)	33(1)	33(1)	30(1)	13(1)	8(1)	8(1)
Zn(4)	34(1)	33(1)	29(1)	13(1)	4(1)	9(1)
O(1)	41(2)	46(3)	36(3)	12(2)	7(2)	11(2)
O(2)	34(2)	42(3)	37(3)	6(2)	-3(2)	14(2)
O(3)	33(2)	55(3)	38(3)	21(2)	8(2)	20(2)
O(4)	41(2)	50(3)	30(3)	10(2)	4(2)	12(2)
O(5)	43(2)	36(2)	29(2)	9(2)	9(2)	10(2)
O(6)	43(2)	36(2)	43(3)	21(2)	15(2)	12(2)
O(7)	38(2)	37(2)	32(3)	7(2)	7(2)	7(2)
O(8)	33(2)	41(3)	36(3)	11(2)	9(2)	4(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(9)	37(2)	36(2)	45(3)	15(2)	3(2)	9(2)
O(10)	36(2)	32(2)	41(3)	0(2)	0(2)	10(2)
O(11)	46(2)	38(3)	42(3)	13(2)	10(2)	13(2)
O(12)	30(2)	40(2)	35(3)	14(2)	-2(2)	11(2)
C(1)	38(3)	43(4)	33(4)	10(3)	-7(3)	9(3)
C(2)	51(3)	40(4)	26(4)	-2(3)	-8(3)	9(3)
C(3)	72(4)	58(5)	44(5)	4(4)	7(4)	43(4)
C(4)	52(4)	82(6)	39(4)	16(4)	11(4)	41(4)
C(5)	40(3)	61(5)	48(5)	19(4)	-1(3)	18(3)
C(6)	41(3)	79(6)	48(5)	28(4)	-1(3)	19(3)
C(7)	49(3)	47(4)	28(4)	1(3)	9(3)	-2(3)
C(8)	63(4)	37(4)	32(4)	9(3)	18(3)	13(3)
C(9)	39(3)	51(4)	34(4)	10(3)	13(3)	5(3)
C(10)	46(3)	54(4)	38(4)	23(4)	9(3)	11(3)
C(11)	65(4)	36(4)	47(5)	16(4)	9(4)	5(3)
C(12)	48(3)	47(4)	42(5)	8(4)	0(3)	-10(3)
C(13)	49(3)	29(3)	44(4)	1(3)	5(3)	10(3)
C(14)	46(3)	46(4)	35(4)	3(3)	10(3)	16(3)
C(15)	41(3)	49(4)	45(4)	14(3)	18(3)	4(3)
C(16)	31(3)	50(4)	56(5)	14(4)	12(3)	5(3)
C(17)	41(3)	34(4)	44(4)	-4(3)	-5(3)	6(2)
C(18)	43(3)	36(4)	44(5)	0(3)	-11(3)	7(3)
C(19)	53(3)	49(4)	37(4)	0(3)	15(3)	24(3)
C(20)	57(4)	62(5)	38(4)	18(4)	22(4)	22(3)
C(21)	34(3)	40(4)	42(4)	6(3)	0(3)	10(2)
C(22)	37(3)	44(4)	43(4)	16(3)	-1(3)	18(3)
C(23)	49(3)	53(4)	31(4)	16(3)	-1(3)	11(3)
C(24)	36(3)	52(4)	31(4)	5(3)	-8(3)	7(3)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 22: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$].

Summenformel	$C_{26}H_{48}O_{16}F_6N_1S_2Br_9Zn_5$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	*Pc*
Gitterparameter	a = 16,130(3) Å
	b = 10,592(2) Å
	c = 15,477(3) Å
	α = 90°
	β = 102,88(3)°
	γ = 90°
Zellvolumen	2577,7(9) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	ρ = 2,390 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 9,37 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	1,92° < Θ < 26,38°
	-20 ≤ h ≤ 20, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19
gemessene Reflexe	18871
unabhängige Reflexe	9927
Mittelung	R_{int} = 0,0602
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	616
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0,0415
	$R1$ = 0,0457
	$wR2$ = 0,1031
	Goof = 1,008
Restelektronendichte	0,881 bis -0,732 e/Å^3

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 23: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 $Å^{-2}$) von $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$.

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	4726(1)	-26(1)	3457(1)	43(1)
Br(2)	7112(1)	956(1)	2502(1)	28(1)
Br(3)	6356(1)	4336(1)	1089(1)	42(1)
Br(4)	8050(1)	4235(1)	3123(1)	35(1)
Br(5)	8652(1)	7287(1)	1943(1)	37(1)
Br(6)	8563(1)	4137(1)	580(1)	35(1)
Br(7)	10190(1)	4230(1)	2577(1)	31(1)
Br(8)	9688(1)	918(1)	1509(1)	38(1)
Br(9)	11632(1)	463(1)	-221(1)	44(1)
Zn(1)	5894(1)	-140(1)	2827(1)	33(1)
Zn(2)	6614(1)	3133(1)	2370(1)	26(1)
Zn(3)	8738(1)	5090(1)	2032(1)	27(1)
Zn(4)	9967(1)	3066(1)	1129(1)	26(1)
Zn(5)	10685(1)	51(1)	674(1)	35(1)
S(1)	13560(1)	-4188(2)	240(1)	33(1)
S(2)	12961(1)	-5413(2)	-1361(1)	31(1)
F(1)	13088(5)	-2000(7)	699(6)	92(3)
F(21)	13120(20)	-2096(17)	-571(18)	70(7)
F(22)	12650(50)	-2450(50)	-860(30)	69(17)
F(3)	12094(4)	-3051(7)	-55(7)	89(3)
F(4)	14443(4)	-6471(7)	-986(5)	65(2)
F(5)	13421(5)	-7722(5)	-948(4)	60(2)
F(6)	13623(5)	-7103(7)	-2199(4)	69(2)
O(1)	5259(4)	-131(5)	1368(4)	37(1)
O(2)	5960(4)	-1991(5)	2422(4)	35(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(3)	6783(4)	-1158(5)	3989(4)	35(1)
O(4)	6706(4)	1471(5)	4640(4)	33(1)
O(5)	6091(4)	3580(5)	3417(4)	34(1)
O(6)	5267(4)	2321(5)	2017(4)	35(1)
O(7)	9560(5)	-379(5)	-458(4)	40(1)
O(8)	10529(6)	-1883(6)	665(6)	61(2)
O(9)	11484(6)	-569(7)	1906(6)	64(2)
O(11)	10859(4)	4027(5)	637(4)	33(1)
O(12)	9820(3)	2360(5)	-256(3)	27(1)
O(13)	13581(5)	-4470(7)	1138(5)	52(2)
O(14)	14334(4)	-3821(6)	5(5)	45(2)
O(15)	13305(5)	-4423(6)	-1792(4)	48(2)
O(16)	12149(5)	-5891(6)	-1768(5)	46(2)
N(1)	13006(5)	-5215(6)	-345(5)	33(2)
C(1)	5098(8)	-1405(8)	1077(7)	49(2)
C(2)	5836(8)	-2170(9)	1482(6)	51(2)
C(3)	6570(6)	-2810(8)	2941(7)	46(2)
C(4)	6595(7)	-2470(7)	3893(6)	43(2)
C(5)	6852(7)	-741(8)	4892(6)	40(2)
C(6)	7284(6)	515(8)	5017(5)	36(2)
C(7)	7155(6)	2616(8)	4641(6)	37(2)
C(8)	6555(7)	3687(8)	4329(5)	38(2)
C(9)	5223(6)	3279(8)	3369(7)	41(2)
C(10)	4765(6)	3167(10)	2427(7)	48(2)
C(11)	4884(7)	2003(8)	1117(6)	44(2)
C(12)	4571(6)	693(8)	1046(6)	41(2)
C(13)	9715(9)	-1611(9)	-778(8)	61(3)
C(14)	9884(9)	-2453(9)	-4(10)	66(3)
C(15)	10893(9)	-2535(11)	1455(11)	76(4)
C(16)	11391(18)	-1785(14)	2056(12)	143(11)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(17)	12052(8)	235(13)	2475(8)	66(4)
C(19)	12161(7)	3003(8)	1412(7)	49(2)
C(20)	11687(5)	4206(7)	1208(6)	36(2)
C(21)	10924(6)	3807(8)	-267(5)	35(2)
C(22)	10080(6)	3348(8)	-771(5)	36(2)
C(23)	9061(5)	1732(8)	-733(5)	33(2)
C(24)	9297(6)	550(8)	-1148(6)	39(2)
C(25)	12895(7)	-2775(9)	39(8)	49(2)
C(26)	13666(7)	-6771(9)	-1382(6)	44(2)
C(181)	12448(14)	1140(20)	2162(13)	50(6)
O(101)	11838(14)	2042(14)	1735(11)	36(4)
C(182)	11711(14)	1610(20)	2538(11)	48(6)
O(102)	11421(13)	2245(13)	1732(9)	31(3)

Tabelle 24: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von $[Zn_5Br_9(18\text{-Krone-}6)_2][N(Tf)_2]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	37(1)	41(1)	57(1)	6(1)	21(1)	-1(1)
Br(2)	26(1)	22(1)	36(1)	2(1)	8(1)	2(1)
Br(3)	53(1)	40(1)	35(1)	15(1)	13(1)	5(1)
Br(4)	31(1)	40(1)	34(1)	3(1)	11(1)	-10(1)
Br(5)	53(1)	24(1)	31(1)	1(1)	4(1)	2(1)
Br(6)	30(1)	44(1)	28(1)	-10(1)	1(1)	10(1)
Br(7)	25(1)	39(1)	29(1)	-9(1)	4(1)	3(1)
Br(8)	60(1)	25(1)	34(1)	5(1)	23(1)	3(1)
Br(9)	47(1)	36(1)	59(1)	2(1)	31(1)	3(1)
Zn(1)	35(1)	23(1)	42(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zn(2)	32(1)	23(1)	27(1)	3(1)	12(1)	3(1)
Zn(3)	31(1)	24(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
Zn(4)	28(1)	23(1)	28(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)
Zn(5)	46(1)	24(1)	41(1)	6(1)	19(1)	4(1)
S(1)	28(1)	34(1)	39(1)	-5(1)	10(1)	-4(1)
S(2)	26(1)	32(1)	33(1)	0(1)	4(1)	2(1)
F(1)	82(5)	63(4)	123(7)	-54(5)	5(5)	21(4)
F(21)	80(16)	49(7)	86(11)	22(6)	31(12)	15(9)
F(22)	70(30)	60(19)	78(19)	7(16)	30(20)	30(20)
F(3)	39(3)	57(4)	165(9)	-9(5)	8(4)	9(3)
F(4)	35(3)	73(4)	85(5)	-3(4)	9(3)	20(3)
F(5)	85(5)	39(3)	59(4)	6(3)	22(4)	13(3)
F(6)	99(5)	71(4)	43(3)	-7(3)	28(4)	32(4)
O(1)	39(3)	31(3)	36(3)	-8(2)	-3(3)	-5(2)
O(2)	39(3)	28(3)	40(3)	-5(2)	14(3)	3(2)
O(3)	44(3)	26(3)	32(3)	4(2)	5(3)	-4(2)
O(4)	36(3)	31(3)	34(3)	1(2)	10(2)	-6(2)
O(5)	35(3)	38(3)	32(3)	-9(2)	10(3)	-2(2)
O(6)	33(3)	36(3)	35(3)	-4(2)	6(3)	7(2)
O(7)	57(4)	24(2)	42(3)	-9(2)	21(3)	-12(3)
O(8)	91(6)	21(3)	81(5)	11(3)	43(5)	2(3)
O(9)	69(5)	55(4)	63(5)	40(4)	6(4)	4(4)
O(11)	25(3)	36(3)	36(3)	-4(2)	6(2)	-7(2)
O(12)	29(3)	29(2)	21(2)	-3(2)	4(2)	-7(2)
O(13)	55(4)	62(4)	39(4)	-8(3)	11(3)	-5(3)
O(14)	31(3)	50(4)	58(4)	-18(3)	18(3)	-15(3)
O(15)	64(4)	43(3)	36(3)	12(3)	12(3)	-6(3)
O(16)	40(4)	44(3)	51(4)	-9(3)	3(3)	-5(3)
N(1)	28(3)	35(3)	38(4)	-4(3)	10(3)	-8(3)
C(1)	70(7)	31(4)	46(5)	-13(4)	11(5)	-9(4)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(2)	72(7)	38(4)	41(5)	-14(4)	12(5)	2(5)
C(3)	43(5)	25(4)	64(6)	-2(4)	-1(5)	11(3)
C(4)	51(5)	23(4)	49(5)	11(3)	-4(4)	0(3)
C(5)	49(5)	37(4)	36(4)	7(3)	11(4)	3(4)
C(6)	41(5)	38(4)	27(4)	-1(3)	1(4)	3(4)
C(7)	39(5)	37(4)	33(4)	0(3)	7(4)	-13(3)
C(8)	54(6)	41(4)	19(3)	-5(3)	8(4)	-4(4)
C(9)	35(4)	38(4)	55(5)	-17(4)	23(4)	-3(3)
C(10)	28(4)	51(5)	64(6)	-8(4)	9(4)	11(4)
C(11)	53(6)	36(4)	36(4)	3(3)	-5(4)	3(4)
C(12)	35(5)	37(4)	45(5)	-3(4)	-3(4)	1(4)
C(13)	86(8)	33(5)	77(7)	-29(5)	48(7)	-18(5)
C(14)	85(9)	27(4)	101(10)	-9(5)	55(8)	-11(5)
C(15)	67(7)	49(6)	124(12)	49(7)	48(8)	11(6)
C(16)	280(30)	46(7)	80(10)	38(7)	-17(15)	4(12)
C(17)	64(7)	82(8)	46(6)	16(6)	-6(6)	38(7)
C(19)	56(6)	38(5)	47(5)	-7(4)	3(5)	-1(4)
C(20)	27(4)	32(4)	50(5)	-7(3)	10(4)	-11(3)
C(21)	40(5)	37(4)	32(4)	3(3)	16(4)	-12(3)
C(22)	41(5)	40(4)	28(4)	12(3)	10(4)	0(4)
C(23)	28(4)	38(4)	30(4)	-2(3)	3(3)	-6(3)
C(24)	45(5)	37(4)	35(4)	-10(3)	7(4)	-14(4)
C(25)	48(6)	39(5)	62(6)	0(4)	17(5)	8(4)
C(26)	48(5)	45(5)	40(5)	-1(4)	8(4)	9(4)
C(181)	47(12)	71(14)	30(9)	22(9)	5(9)	18(10)
O(101)	39(10)	31(7)	41(7)	6(5)	12(8)	6(7)
C(182)	53(12)	63(12)	25(8)	4(8)	5(8)	11(9)
O(102)	36(9)	37(7)	23(5)	2(4)	11(6)	13(6)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 25: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$.

Summenformel	$C_{12}H_{24}O_6Zn_3Br_{11}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 7,780(2) Å
	b = 13,415(3) Å
	c = 16,330(3) Å
	α = 99,96(3)°
	β = 103,74(3)°
	γ = 103,69(3)°
Zellvolumen	1560,4(5) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	ρ = 2,851 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 16,397 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	1,61° < Θ < 29,19°
	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
gemessene Reflexe	15287
unabhängige Reflexe	7765
Mittelung	R_{int} = 0,0552
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	290
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0,0421
	$R1$ = 0,0719
	$wR2$ = 0,1102
	$Goof$ = 0,888
Restelektronendichte	1,662 bis -0,968 e/Å^3

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 26: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$.

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	13255(1)	6182(1)	1617(1)	42(1)
Br(2)	9667(1)	8012(1)	2582(1)	41(1)
Br(3)	13404(1)	11120(1)	3506(1)	40(1)
Br(4)	9631(1)	10324(1)	1545(1)	39(1)
Br(5)	12594(1)	13404(1)	2328(1)	42(1)
Br(6)	8840(1)	12177(1)	3411(1)	42(1)
Br(7)	5926(1)	11898(1)	1631(1)	45(1)
Br(8)	3685(1)	11807(1)	390(1)	54(1)
Br(9)	9687(1)	10622(1)	4622(1)	57(1)
Br(10)	17865(1)	6290(1)	4990(1)	54(1)
Br(11)	15607(1)	5012(1)	3860(1)	50(1)
Zn(1)	11116(1)	6611(1)	2273(1)	36(1)
Zn(2)	11827(1)	9478(1)	2360(1)	34(1)
Zn(3)	11165(1)	11923(1)	2739(1)	38(1)
O(1)	8593(7)	5581(4)	1253(3)	39(1)
O(2)	9756(7)	5630(4)	2918(3)	39(1)
O(3)	13019(8)	6993(5)	3605(3)	58(2)
O(4)	14055(7)	8825(4)	2921(3)	38(1)
O(5)	13062(7)	9222(4)	1413(3)	37(1)
O(6)	10001(7)	7392(4)	515(3)	38(1)
C(1)	7356(11)	4976(6)	1629(5)	48(2)
C(2)	8498(11)	4669(5)	2344(5)	41(2)
C(3)	10891(11)	5510(6)	3685(4)	44(2)
C(4)	12131(13)	6566(7)	4191(4)	54(2)
C(5)	14788(16)	7783(9)	3934(6)	74(3)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(6)	14618(13)	8794(7)	3824(5)	54(2)
C(7)	15553(10)	9237(6)	2587(5)	44(2)
C(8)	14758(11)	8954(6)	1624(5)	44(2)
C(9)	12157(12)	8972(6)	496(4)	44(2)
C(10)	11332(11)	7803(6)	104(4)	43(2)
C(11)	8961(11)	6347(6)	51(4)	42(2)
C(12)	7659(11)	5889(7)	517(5)	48(2)

Tabelle 27: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	39(1)	38(1)	50(1)	7(1)	13(1)	16(1)
Br(2)	36(1)	31(1)	58(1)	10(1)	19(1)	11(1)
Br(3)	40(1)	37(1)	37(1)	3(1)	1(1)	14(1)
Br(4)	38(1)	34(1)	39(1)	3(1)	0(1)	13(1)
Br(5)	49(1)	34(1)	41(1)	9(1)	13(1)	10(1)
Br(6)	40(1)	43(1)	41(1)	8(1)	10(1)	12(1)
Br(7)	44(1)	38(1)	55(1)	13(1)	15(1)	13(1)
Br(8)	56(1)	58(1)	43(1)	8(1)	9(1)	13(1)
Br(9)	48(1)	60(1)	58(1)	20(1)	11(1)	5(1)
Br(10)	51(1)	57(1)	50(1)	8(1)	15(1)	10(1)
Br(11)	45(1)	56(1)	49(1)	10(1)	16(1)	13(1)
Zn(1)	37(1)	31(1)	41(1)	9(1)	12(1)	11(1)
Zn(2)	33(1)	31(1)	36(1)	7(1)	8(1)	10(1)
Zn(3)	41(1)	31(1)	39(1)	7(1)	8(1)	12(1)
O(1)	33(3)	35(3)	45(2)	15(2)	6(2)	8(2)
O(2)	38(3)	34(3)	47(2)	16(2)	10(2)	11(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(3)	56(4)	57(4)	44(3)	21(2)	-3(2)	-6(3)
O(4)	32(2)	38(3)	38(2)	10(2)	3(2)	8(2)
O(5)	37(3)	35(3)	40(2)	7(2)	12(2)	12(2)
O(6)	39(3)	31(2)	38(2)	5(2)	10(2)	6(2)
C(1)	39(4)	36(4)	63(4)	10(3)	17(3)	4(3)
C(2)	44(4)	23(3)	57(4)	10(3)	21(3)	6(3)
C(3)	52(5)	47(4)	45(4)	26(3)	18(3)	21(4)
C(4)	70(6)	49(5)	36(3)	4(3)	14(3)	12(4)
C(5)	75(7)	72(7)	63(5)	23(5)	2(5)	12(6)
C(6)	59(5)	45(5)	41(4)	6(3)	-10(3)	9(4)
C(7)	27(3)	36(4)	62(4)	8(3)	5(3)	6(3)
C(8)	43(4)	43(4)	52(4)	14(3)	25(3)	14(3)
C(9)	54(5)	42(4)	41(3)	17(3)	18(3)	18(4)
C(10)	50(4)	40(4)	39(3)	8(3)	19(3)	10(3)
C(11)	51(4)	38(4)	31(3)	7(3)	5(3)	9(3)
C(12)	38(4)	46(4)	51(4)	11(3)	-3(3)	11(4)

Tabelle 28: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$.

Summenformel	$C_{12}H_{24}O_6Zn_3Br_8$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 8,899(2) Å
	b = 11,163(2) Å
	c = 14,937(3) Å
	α = 104,32(3)°
	β = 91,43(3)°
	γ = 106,82(3)°

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zellvolumen	1368,8(5) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	ρ = 2,668 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 14,309 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	1,98° < Θ < 26,37°
	-11 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
gemessene Reflexe	10369
unabhängige Reflexe	5251
Mittelung	R_{int} = 0,0442
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F$_o^2$-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	263
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0,0429
	$R1$ = 0,0564
	$wR2$ = 0,1152
	$Goof$ = 0,996
Restelektronendichte	2,369 bis -1,995 e/Å^3

Tabelle 29: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$.

	x	y	z	U_{eq}
Zn(1)	7550(1)	1473(1)	2032(1)	31(1)
Zn(2)	9489(1)	2540(1)	-55(1)	36(1)
Zn(3)	5299(1)	-3973(1)	4325(1)	36(1)
Br(1)	8583(1)	664(1)	596(1)	39(1)
Br(2)	12116(1)	3636(1)	436(1)	51(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Br(3)	8501(1)	2008(1)	-1601(1)	42(1)
Br(4)	4471(1)	-4603(1)	2747(1)	47(1)
Br(5)	6612(1)	-1729(1)	4938(1)	44(1)
Br(6)	6896(1)	-5258(1)	4756(1)	38(1)
Br(7)	9914(1)	-1963(1)	4512(1)	50(1)
Br(8)	12389(1)	-2124(1)	4289(1)	89(1)
O(1)	8734(5)	3458(5)	2495(3)	37(1)
O(2)	9430(5)	1620(5)	2988(3)	41(1)
O(3)	7153(5)	-517(5)	2202(3)	39(1)
O(4)	5771(5)	1297(5)	2887(3)	38(1)
O(5)	5645(5)	1871(5)	1302(3)	40(1)
O(6)	8121(5)	3617(5)	653(3)	37(1)
C(1)	6476(7)	3369(7)	365(5)	40(2)
C(2)	8785(8)	4759(7)	1415(5)	41(2)
C(3)	5561(7)	2026(7)	371(4)	37(2)
C(4)	8273(8)	4531(7)	2314(5)	37(1)
C(5)	4600(8)	1881(8)	2715(5)	43(2)
C(6)	5594(8)	-952(8)	2444(6)	48(2)
C(7)	10739(8)	2737(8)	3012(6)	49(2)
C(8)	4203(7)	1632(8)	1718(5)	40(2)
C(9)	8322(9)	-602(9)	2849(6)	55(2)
C(10)	5238(9)	79(8)	3157(5)	46(2)
C(11)	9835(8)	437(8)	2840(6)	47(2)
C(12)	10106(8)	3847(8)	3146(6)	49(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 30: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zn(1)	29(1)	30(1)	34(1)	11(1)	4(1)	8(1)
Zn(2)	35(1)	37(1)	35(1)	12(1)	4(1)	6(1)
Zn(3)	40(1)	34(1)	37(1)	12(1)	5(1)	12(1)
Br(1)	50(1)	32(1)	40(1)	13(1)	16(1)	15(1)
Br(2)	36(1)	56(1)	59(1)	25(1)	-6(1)	4(1)
Br(3)	42(1)	44(1)	36(1)	8(1)	0(1)	7(1)
Br(4)	52(1)	54(1)	38(1)	12(1)	-1(1)	20(1)
Br(5)	55(1)	32(1)	43(1)	11(1)	13(1)	10(1)
Br(6)	35(1)	40(1)	45(1)	17(1)	7(1)	15(1)
Br(7)	56(1)	43(1)	50(1)	16(1)	1(1)	13(1)
Br(8)	78(1)	89(1)	146(1)	81(1)	51(1)	50(1)
O(1)	35(2)	29(3)	43(3)	7(2)	-4(2)	7(2)
O(2)	36(2)	43(3)	49(3)	15(2)	3(2)	16(2)
O(3)	42(2)	41(3)	42(3)	21(2)	14(2)	15(2)
O(4)	37(2)	39(3)	44(3)	17(2)	11(2)	16(2)
O(5)	27(2)	57(3)	38(2)	19(2)	7(2)	11(2)
O(6)	35(2)	32(3)	38(2)	5(2)	3(2)	6(2)
C(1)	39(3)	40(4)	45(4)	14(3)	3(3)	17(3)
C(2)	54(4)	24(4)	38(4)	6(3)	6(3)	6(3)
C(3)	34(3)	47(4)	27(3)	11(3)	2(2)	8(3)
C(4)	42(3)	25(4)	39(4)	3(3)	4(3)	9(3)
C(5)	43(3)	57(5)	41(4)	20(3)	13(3)	26(3)
C(6)	49(4)	33(4)	57(5)	15(3)	6(3)	5(3)
C(7)	33(3)	50(5)	55(5)	3(4)	-6(3)	10(3)
C(8)	31(3)	51(5)	39(3)	14(3)	9(2)	13(3)
C(9)	54(4)	61(6)	66(5)	37(5)	10(4)	26(4)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(10)	54(4)	47(5)	43(4)	26(3)	19(3)	12(3)
C(11)	46(4)	48(5)	55(4)	18(4)	-1(3)	21(3)
C(12)	37(3)	37(5)	63(5)	0(4)	-8(3)	8(3)

Tabelle 31: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$.

Summenformel	$C_{12}H_{24}O_6Zn_2Br_7$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 8,227(2) Å
	b = 10,418(2) Å
	c = 15,527(3) Å
	α = 98,48(3)°
	β = 101,72(3)°
	γ = 99,71(3)°
Zellvolumen	1261,4(4) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	ρ = 2,513 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 13,012 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	2,02° < Θ < 26,37°
	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19
gemessene Reflexe	9471
unabhängige Reflexe	4816
Mittelung	R_{int} = 0,0885
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	245

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I) = 0{,}0438$
	$R1 = 0{,}0526$
	$wR2 = 0{,}1226$
	$Goof = 1{,}062$
Restelektronendichte	0,904 bis -0,793 e/Å^3

Tabelle 32: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5695(1)	10804(1)	2749(1)	35(1)
Zn(2)	7602(1)	7587(1)	2057(1)	36(1)
Br(1)	3284(1)	11155(1)	3345(1)	44(1)
Br(2)	7600(1)	9853(1)	1873(1)	37(1)
Br(3)	9476(1)	7252(1)	3318(1)	46(1)
Br(4)	7742(1)	6347(1)	667(1)	48(1)
Br(5)	9684(1)	4302(1)	1330(1)	46(1)
Br(6)	11240(1)	2881(1)	1985(1)	59(1)
Br(7)	4453(1)	13937(1)	4554(1)	64(1)
O(1)	4266(5)	11353(5)	1463(3)	43(1)
O(2)	6989(5)	12756(4)	2660(3)	40(1)
O(3)	7693(5)	11536(4)	3988(3)	38(1)
O(4)	5859(5)	9086(4)	3488(3)	37(1)
O(5)	5186(5)	6796(4)	2161(4)	44(1)
O(6)	3291(7)	8554(6)	1304(6)	86(3)
C(1)	5139(8)	12546(7)	1267(6)	51(2)
C(2)	5944(7)	13478(6)	2141(5)	43(2)
C(3)	8095(9)	13528(7)	3457(5)	47(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(4)	9005(8)	12600(6)	3927(6)	48(2)
C(5)	8390(8)	10500(6)	4350(5)	45(2)
C(6)	6934(8)	9467(7)	4374(5)	43(2)
C(7)	4423(8)	8035(6)	3422(5)	45(2)
C(8)	4762(9)	6737(7)	3002(6)	49(2)
C(9)	3793(8)	6391(7)	1364(6)	56(2)
C(10)	12682(16)	7295(10)	1204(8)	105(5)
C(11)	2174(8)	9347(8)	954(6)	58(2)
C(12)	3156(9)	10501(8)	693(5)	55(2)

Tabelle 33: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zn(1)	38(1)	35(1)	35(1)	8(1)	8(1)	12(1)
Zn(2)	38(1)	36(1)	33(1)	6(1)	8(1)	10(1)
Br(1)	47(1)	52(1)	42(1)	15(1)	18(1)	20(1)
Br(2)	41(1)	37(1)	38(1)	9(1)	15(1)	12(1)
Br(3)	51(1)	45(1)	38(1)	5(1)	0(1)	16(1)
Br(4)	60(1)	55(1)	34(1)	4(1)	8(1)	29(1)
Br(5)	37(1)	52(1)	51(1)	7(1)	16(1)	9(1)
Br(6)	46(1)	52(1)	91(1)	19(1)	29(1)	18(1)
Br(7)	77(1)	68(1)	54(1)	18(1)	29(1)	18(1)
O(1)	40(2)	51(3)	39(3)	15(2)	7(2)	12(2)
O(2)	44(2)	31(2)	46(3)	13(2)	6(2)	9(2)
O(3)	40(2)	38(2)	37(3)	8(2)	6(2)	12(2)
O(4)	40(2)	37(2)	32(2)	9(2)	7(2)	3(2)
O(5)	39(2)	44(2)	49(3)	7(2)	14(2)	8(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(6)	55(3)	49(3)	130(7)	16(3)	-32(4)	5(2)
C(1)	50(3)	62(4)	60(5)	39(4)	24(3)	28(3)
C(2)	37(3)	43(3)	56(5)	15(3)	16(3)	19(3)
C(3)	56(3)	37(3)	48(5)	0(3)	21(3)	5(3)
C(4)	39(3)	39(3)	58(5)	3(3)	3(3)	6(3)
C(5)	47(3)	45(3)	34(4)	2(3)	-13(3)	17(3)
C(6)	60(3)	45(3)	29(4)	14(3)	11(3)	19(3)
C(7)	49(3)	42(3)	49(4)	8(3)	22(3)	7(3)
C(8)	54(3)	38(3)	59(5)	6(3)	28(3)	10(3)
C(9)	35(3)	49(4)	73(6)	2(4)	5(3)	-2(3)
C(10)	141(9)	65(6)	79(8)	-12(5)	-45(8)	40(6)
C(11)	45(3)	60(4)	59(5)	6(4)	-9(3)	14(3)
C(12)	60(4)	68(5)	38(4)	2(4)	5(3)	32(4)

Tabelle 34: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6 x (Br_2)].

Summenformel	$C_{24}H_{50}O_{12}Zn_2Br_8$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 10,975(2) Å
	b = 11,095(2) Å
	c = 11,174(3) Å
	α = 94,03(3)°
	β = 119,16(3)°
	γ = 110,71(3)°
Zellvolumen	1061,3(4) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 1
Berechnete Dichte	ρ = 2,035 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 8,708 mm^{-1}

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K_α) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	2,06° < Θ < 26,37°
	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13
gemessene Reflexe	7976
unabhängige Reflexe	4054
Mittelung	R_{int} = 0,0788
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	213
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0,0506
	$R1$ = 0,0687
	$wR2$ = 0,1354
	Goof = 0,942
Restelektronendichte	0,893 bis -0,922 e/Å^3

Tabelle 35: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $[H(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6\ x\ (Br_2)]$.

	x	y	z	U_{eq}
Br(1)	3568(1)	4675(1)	3066(1)	53(1)
Br(2)	3796(1)	1550(1)	4428(1)	58(1)
Zn(1)	3760(1)	3617(1)	5012(1)	50(1)
Br(4)	1971(1)	3610(1)	5595(1)	62(1)
Br(5)	1015(1)	507(1)	1209(1)	64(1)
O(1)	-2395(6)	2713(5)	630(5)	48(1)
O(2)	3831(6)	6924(5)	8417(5)	53(1)
O(3)	624(6)	4470(5)	8429(6)	60(1)
O(4)	1771(6)	-2291(5)	1492(5)	54(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(5)	3088(6)	-1013(5)	7500(5)	54(1)
O(6)	3668(6)	1643(5)	8705(6)	57(1)
C(1)	3115(9)	-1404(7)	393(8)	50(2)
C(2)	3283(9)	-1590(8)	1766(8)	51(2)
C(3)	1798(9)	-2367(7)	2755(8)	52(2)
C(4)	6853(10)	1954(8)	3375(8)	56(2)
C(5)	5673(10)	2406(8)	2430(9)	60(2)
C(6)	-2164(9)	-644(8)	2391(9)	59(2)
C(7)	-111(9)	3081(7)	7681(9)	55(2)
C(8)	-701(9)	3381(8)	1608(8)	55(2)
C(9)	-201(9)	4739(8)	2500(8)	55(2)
C(10)	4798(9)	6358(8)	9330(9)	60(2)
C(11)	3577(10)	2615(8)	-482(9)	63(2)
C(12)	2281(10)	-285(8)	6690(9)	62(2)

Tabelle 36: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von $[H(18\text{-Krone-}6)]_2[Zn_2Br_6\ x\ (Br_2)]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	52(1)	51(1)	51(1)	19(1)	27(1)	21(1)
Br(2)	73(1)	47(1)	60(1)	20(1)	39(1)	30(1)
Zn(1)	54(1)	45(1)	56(1)	18(1)	34(1)	22(1)
Br(4)	61(1)	71(1)	67(1)	25(1)	44(1)	31(1)
Br(5)	68(1)	56(1)	76(1)	19(1)	43(1)	30(1)
O(1)	48(3)	48(2)	53(3)	15(2)	31(2)	23(2)
O(2)	64(3)	53(3)	61(3)	23(3)	42(3)	34(3)
O(3)	58(3)	50(3)	70(4)	26(3)	33(3)	24(3)
O(4)	55(3)	62(3)	52(3)	22(3)	35(3)	25(3)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

O(5)	64(3)	51(3)	52(3)	22(2)	34(3)	28(3)
O(6)	55(3)	56(3)	63(3)	21(3)	29(3)	32(3)
C(1)	57(4)	40(3)	53(4)	8(3)	34(4)	19(3)
C(2)	52(4)	54(4)	52(4)	19(4)	30(4)	25(4)
C(3)	65(5)	41(3)	54(4)	17(3)	39(4)	18(4)
C(4)	72(5)	51(4)	52(4)	19(3)	40(4)	26(4)
C(5)	75(5)	58(4)	66(5)	22(4)	50(5)	30(4)
C(6)	54(5)	56(4)	74(5)	33(4)	35(4)	29(4)
C(7)	62(5)	55(4)	67(5)	26(4)	44(4)	32(4)
C(8)	53(4)	59(4)	60(5)	23(4)	34(4)	27(4)
C(9)	55(4)	56(4)	59(4)	22(4)	33(4)	27(4)
C(10)	69(5)	56(4)	75(5)	30(4)	44(5)	40(4)
C(11)	67(5)	67(5)	77(6)	30(5)	46(5)	42(5)
C(12)	61(5)	55(4)	60(5)	30(4)	26(4)	25(4)

Tabelle 37: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2) (18-Krone-6)][Br_{14}].

Summenformel	$C_{36}H_{74}O_{18}Zn_2Br_{20}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 11,528(2) Å
	b = 11,809(2) Å
	c = 15,522(3) Å
	α = 105,53(3)°
	β = 99,09(3)°
	γ = 113,48(3)°
Zellvolumen	1781,6(6) Å^3

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zahl der Formeleinheiten	$Z = 1$
Berechnete Dichte	$\rho = 2{,}352$ g/cm^3
Absorptionskoeffizient	$\mu = 11{,}942$ mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	$1{,}43° < \Theta < 26{,}37°$
	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	13477
unabhängige Reflexe	6827
Mittelung	$R_{int} = 0{,}0763$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	348
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I) = 0{,}0605$
	$R1 = 0{,}0821$
	$wR2 = 0{,}1548$
	$Goof = 0{,}956$
Restelektronendichte	1,380 bis -1,182 e/Å^3

Tabelle 38: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [{ZnBr$_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br$_2$)(18-Krone-6)][Br$_{14}$].

	x	y	z	U_{eq}
Zn(1)	3631(1)	7226(1)	861(1)	37(1)
Br(1)	4992(1)	7071(1)	2092(1)	38(1)
Br(2)	2265(1)	7800(1)	-69(1)	42(1)
Br(3)	589(1)	9393(1)	13(1)	56(1)
Br(4)	-1162(1)	5622(1)	-6289(1)	74(1)
Br(5)	-3932(1)	4658(1)	-6774(1)	52(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Br(6)	-6262(1)	3822(1)	-7126(1)	63(1)
Br(7)	-844(1)	7663(1)	-6988(1)	52(1)
Br(8)	-633(1)	9315(1)	-7629(1)	64(1)
Br(9)	-788(1)	6407(1)	-4277(1)	72(1)
Br(10)	-301(2)	7145(2)	-2640(1)	99(1)
O(1)	1932(6)	5148(5)	410(3)	38(1)
O(2)	4056(6)	5949(5)	-196(3)	40(1)
O(3)	5459(6)	8615(5)	532(3)	39(1)
O(4)	4805(6)	10028(5)	1980(3)	39(1)
O(5)	3021(6)	9783(6)	-6727(3)	40(1)
O(6)	1945(6)	7080(5)	1959(3)	41(1)
C(1)	2230(9)	4187(8)	-128(6)	46(2)
C(2)	2901(10)	4716(9)	-777(6)	49(2)
C(3)	4874(9)	6613(9)	-677(5)	46(2)
C(4)	6009(9)	7845(9)	51(5)	43(2)
C(5)	6439(8)	9793(8)	1302(5)	42(2)
C(6)	5810(9)	10661(8)	1602(5)	41(2)
C(7)	-5841(10)	814(8)	-7751(6)	45(2)
C(8)	2855(9)	10023(9)	-7602(5)	44(2)
C(9)	3521(9)	8847(8)	3367(5)	40(2)
C(10)	2440(9)	7448(9)	2948(5)	43(2)
C(11)	886(9)	5776(8)	1517(5)	43(2)
C(12)	1359(9)	4793(8)	1122(5)	42(2)
O(7)	-6701(6)	1580(6)	-5396(3)	41(1)
O(8)	2458(6)	9428(6)	-4800(4)	44(1)
O(9)	-4070(6)	1892(6)	-5311(4)	43(1)
C(13)	-2072(9)	8895(9)	-4837(5)	46(2)
C(14)	-2090(10)	9556(9)	-5539(6)	48(2)
C(15)	2622(9)	8872(9)	-4105(5)	45(2)
C(16)	2840(9)	7707(9)	-4504(6)	49(2)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(17)	-4331(10)	2957(8)	-4943(6)	46(2)
C(18)	5536(9)	7535(9)	4611(5)	47(2)

Tabelle 39: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von $[\{ZnBr_2(H(18\text{-Krone-}6))\}_2 \times (Br_2)(18\text{-Krone-}6)][Br_{14}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zn(1)	42(1)	42(1)	29(1)	12(1)	8(1)	22(1)
Br(1)	43(1)	45(1)	30(1)	15(1)	10(1)	22(1)
Br(2)	44(1)	49(1)	39(1)	21(1)	11(1)	26(1)
Br(3)	59(1)	58(1)	59(1)	26(1)	26(1)	27(1)
Br(4)	71(1)	77(1)	84(1)	39(1)	24(1)	37(1)
Br(5)	75(1)	47(1)	41(1)	19(1)	22(1)	32(1)
Br(6)	72(1)	55(1)	71(1)	26(1)	25(1)	33(1)
Br(7)	47(1)	59(1)	42(1)	6(1)	10(1)	25(1)
Br(8)	55(1)	87(1)	57(1)	33(1)	18(1)	33(1)
Br(9)	53(1)	65(1)	100(1)	45(1)	20(1)	22(1)
Br(10)	102(1)	102(1)	92(1)	57(1)	35(1)	31(1)
O(1)	43(3)	40(3)	36(3)	16(2)	14(2)	21(3)
O(2)	48(3)	44(3)	30(2)	8(2)	12(2)	25(3)
O(3)	44(3)	42(3)	37(3)	14(2)	15(2)	24(3)
O(4)	43(3)	44(3)	36(3)	19(2)	17(2)	21(3)
O(5)	53(3)	43(3)	26(2)	9(2)	16(2)	26(3)
O(6)	50(3)	40(3)	31(2)	11(2)	10(2)	21(3)
C(1)	50(5)	33(4)	48(4)	6(3)	6(4)	23(4)
C(2)	54(5)	49(5)	42(4)	7(4)	9(4)	31(4)
C(3)	54(5)	54(5)	31(4)	13(3)	21(3)	26(4)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(4)	48(5)	53(5)	36(4)	16(3)	20(3)	27(4)
C(5)	40(4)	40(4)	37(4)	10(3)	10(3)	12(4)
C(6)	44(5)	36(4)	44(4)	18(3)	19(3)	15(4)
C(7)	57(5)	39(4)	50(4)	20(3)	23(4)	28(4)
C(8)	57(5)	62(5)	31(4)	21(3)	15(3)	39(5)
C(9)	46(5)	44(4)	31(3)	11(3)	13(3)	23(4)
C(10)	55(5)	54(5)	32(4)	17(3)	16(3)	32(4)
C(11)	42(5)	42(4)	42(4)	15(3)	14(3)	18(4)
C(12)	40(4)	41(4)	45(4)	20(3)	11(3)	16(4)
O(7)	50(3)	45(3)	31(2)	8(2)	8(2)	29(3)
O(8)	49(4)	54(3)	38(3)	17(2)	17(2)	30(3)
O(9)	45(3)	41(3)	47(3)	18(2)	18(2)	20(3)
C(13)	47(5)	55(5)	39(4)	10(3)	14(3)	30(4)
C(14)	48(5)	57(5)	40(4)	14(4)	18(3)	26(4)
C(15)	43(5)	57(5)	42(4)	26(4)	17(3)	22(4)
C(16)	44(5)	58(5)	47(4)	27(4)	21(4)	19(4)
C(17)	56(5)	36(4)	41(4)	14(3)	10(4)	18(4)
C(18)	56(5)	50(5)	33(4)	7(3)	9(3)	30(4)

Tabelle 40: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][Zn_2Cl_6\ x\ (IBr)_3]$.

Summenformel	$C_{24}H_{48}O_{12}Zn_6Cl_{12}Br_3I_3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	a = 11,672(2) Å
	b = 11,369(2) Å
	c = 21,698(4) Å
	α = 90°

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

	β = 90,09(3)°
	γ = 90°
Zellvolumen	2879(1) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	ρ = 2,268 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 6,750 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	1,74° < Θ < 29,23°
	-16 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -29 ≤ l ≤ 28
gemessene Reflexe	23925
unabhängige Reflexe	7573
Mittelung	R_{int} = 0,0763
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F$_o^2$-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	273
Gütewerte	$R1$(I>2σ_I) = 0,0621
	$R1$ = 0,0828
	$wR2$ = 0,1767
	$Goof$ = 0,918
Restelektronendichte	3,734 bis -1,365 e/Å^3

Tabelle 41: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [Zn$_4$Cl$_6$(18-Krone-6)$_2$][Zn$_2$Cl$_6$ x (IBr)$_3$].

	x	y	z	U$_{eq}$
Zn(1)	4994(1)	7724(1)	1850(1)	50(1)
Zn(2)	4978(1)	6159(1)	497(1)	51(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Cl(1)	5157(2)	9561(2)	1510(1)	53(1)
Cl(2)	4863(2)	5767(2)	1548(1)	52(1)
Cl(3)	3585(2)	5005(2)	-4(1)	63(1)
O(1)	4969(5)	7571(4)	-124(2)	49(1)
O(2)	3403(5)	7444(5)	772(3)	52(1)
O(3)	3188(5)	7725(5)	2117(3)	53(1)
O(4)	5018(6)	7983(5)	2795(3)	60(1)
O(5)	6787(5)	7395(5)	2132(3)	55(1)
O(6)	6490(5)	7279(5)	796(3)	50(1)
C(1)	3823(8)	8022(8)	-245(4)	56(2)
C(2)	3255(8)	8389(7)	336(4)	54(2)
C(3)	2440(7)	7162(7)	1135(4)	53(2)
C(4)	2279(9)	7977(8)	1677(5)	63(2)
C(5)	3066(9)	8343(8)	2690(4)	62(2)
C(6)	3946(9)	7855(8)	3115(4)	63(2)
C(7)	6025(9)	7663(9)	3121(4)	65(2)
C(8)	7021(10)	7993(9)	2707(5)	66(2)
C(9)	7709(8)	7567(10)	1697(5)	64(2)
C(10)	7439(8)	6794(7)	1123(5)	57(2)
C(11)	6838(8)	7976(8)	259(4)	56(2)
C(12)	5773(8)	8531(7)	-7(4)	55(2)
Zn(3)	9760(1)	-4137(1)	4419(1)	56(1)
Cl(4)	10201(2)	-6151(2)	4507(1)	60(1)
Cl(5)	11291(2)	-3188(3)	4004(1)	72(1)
Cl(6)	8114(2)	-3863(2)	3962(1)	57(1)
I(1)	9345(1)	719(1)	2226(1)	78(1)
Br(1)	9846(1)	-158(1)	3268(1)	84(1)
I(2)	10357(1)	-930(1)	4735(1)	99(1)
Br(2)	10357(1)	-930(1)	4735(1)	99(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 42: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][Zn_2Cl_6 \times (IBr)_3]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zn(1)	59(1)	44(1)	47(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
Zn(2)	58(1)	42(1)	54(1)	-2(1)	-4(1)	-2(1)
Cl(1)	67(1)	41(1)	52(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
Cl(2)	58(1)	41(1)	56(1)	5(1)	-3(1)	-2(1)
Cl(3)	53(1)	56(1)	80(1)	-20(1)	-3(1)	1(1)
O(1)	51(3)	45(2)	50(3)	2(2)	-1(3)	-3(2)
O(2)	53(3)	52(3)	52(3)	12(2)	2(3)	7(2)
O(3)	62(3)	54(3)	43(3)	1(2)	-4(3)	2(3)
O(4)	72(4)	61(3)	45(3)	5(2)	-3(3)	5(3)
O(5)	59(3)	55(3)	51(3)	3(2)	-8(3)	-3(3)
O(6)	53(3)	45(3)	53(3)	-2(2)	-5(3)	-6(2)
C(1)	57(5)	61(4)	50(5)	4(4)	-6(4)	-1(4)
C(2)	57(4)	50(4)	54(5)	7(3)	3(4)	9(3)
C(3)	50(4)	58(4)	49(5)	8(3)	-3(4)	-5(3)
C(4)	61(5)	64(5)	63(6)	13(4)	12(4)	11(4)
C(5)	71(6)	63(5)	52(5)	-4(4)	7(5)	3(4)
C(6)	83(6)	60(5)	47(5)	4(4)	15(5)	-9(4)
C(7)	84(6)	68(5)	44(5)	3(4)	-7(5)	-5(5)
C(8)	74(6)	64(5)	58(6)	-1(4)	-17(5)	-8(5)
C(9)	57(5)	79(6)	58(6)	-2(4)	-12(4)	3(4)
C(10)	57(5)	53(4)	61(5)	4(4)	-10(4)	4(4)
C(11)	52(4)	57(4)	60(5)	10(4)	5(4)	-5(4)
C(12)	61(5)	51(4)	54(5)	4(3)	-1(4)	-5(4)
Zn(3)	48(1)	66(1)	53(1)	4(1)	-4(1)	0(1)
Cl(4)	57(1)	65(1)	57(1)	-2(1)	-3(1)	9(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Cl(5)	53(1)	109(2)	52(1)	16(1)	-9(1)	-30(1)
Cl(6)	51(1)	69(1)	52(1)	3(1)	-7(1)	5(1)
I(1)	82(1)	83(1)	71(1)	-9(1)	6(1)	2(1)
Br(1)	83(1)	93(1)	75(1)	7(1)	1(1)	3(1)
I(2)	117(1)	83(1)	98(1)	27(1)	-38(1)	-28(1)
Br(2)	117(1)	83(1)	98(1)	27(1)	-38(1)	-28(1)

Tabelle 43: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [PBr_4][IBr_2].

Summenformel	PBr_6I
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Pnma*
Gitterparameter	a = 9,374(2) Å
	b = 7,570(2) Å
	c = 15,028(3) Å
	α = 90°
	β = 90°
	γ = 90°
Zellvolumen	1066,3(4) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Berechnete Dichte	ρ = 3,970 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 25,560 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	2,56° < Θ < 29,20°
	-12 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20
gemessene Reflexe	9901
unabhängige Reflexe	1548
Mittelung	R_{int} = 0,0894

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix; Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	47
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I) = 0{,}0469$
	$R1 = 0{,}0539$
	$wR2 = 0{,}1373$
	$Goof = 1{,}128$
Restelektronendichte	1,704 bis -0,876 e/Å^3

Tabelle 44: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $[PBr_4][IBr_2]$.

	x	y	z	U_{eq}
I(1)	3261(1)	2500	6146(1)	44(1)
Br(1)	932(1)	2500	7063(1)	56(1)
Br(2)	5831(1)	2500	5090(1)	46(1)
Br(3)	-2263(1)	-249(1)	6144(1)	52(1)
Br(4)	944(1)	-2500	5834(1)	58(1)
Br(5)	-678(1)	-2500	7928(1)	53(1)
P(1)	-1047(3)	-2500	6527(2)	43(1)

Tabelle 45: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von $[PBr_4][IBr_2]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	47(1)	44(1)	41(1)	0	-2(1)	0
Br(1)	50(1)	63(1)	56(1)	0	5(1)	0

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Br(2)	47(1)	46(1)	44(1)	0	2(1)	0
Br(3)	55(1)	45(1)	57(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Br(4)	51(1)	66(1)	56(1)	0	9(1)	0
Br(5)	56(1)	61(1)	43(1)	0	-3(1)	0
P(1)	46(1)	42(1)	40(1)	0	-1(1)	0

Tabelle 46: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$.

Summenformel	$P_2Br_{15}I_5$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 9,232(2) Å
	b = 9,574(2) Å
	c = 9,664(2) Å
	α = 91,12(3)°
	β = 92,47(3)°
	γ = 111,88(3)°
Zellvolumen	791,3(3) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 1
Berechnete Dichte	ρ = 3,977 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 23,945 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	2,29° < Θ < 29,66°
	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 12
gemessene Reflexe	7697
unabhängige Reflexe	3028
Mittelung	R_{int} = 0,1433
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F_o^2-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Anzahl der freien Parameter	101
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I) = 0{,}0497$
	$R1 = 0{,}0575$
	$wR2 = 0{,}1262$
	$Goof = 0{,}979$
Restelektronendichte	2,057 bis -1,766 e/Å^3

Tabelle 47: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$.

	x	y	z	U_{eq}
I(1)	3707(1)	7791(1)	5550(1)	41(1)
I(2)	6646(1)	5817(1)	7168(1)	46(1)
I(3)	14785(1)	-578(1)	8722(1)	55(1)
Br(1)	900(1)	7542(1)	6186(1)	48(1)
Br(2)	6717(1)	7932(1)	5015(1)	49(1)
Br(3)	6676(1)	3997(2)	9066(2)	64(1)
Br(4)	14785(1)	-578(1)	8722(1)	55(1)
Br(5)	9473(1)	2179(1)	10376(1)	44(1)
Br(6)	9062(1)	458(1)	7110(1)	47(1)
Br(7)	12770(1)	2311(2)	8770(1)	55(1)
Br(8)	10636(1)	4350(1)	7473(1)	49(1)
P(1)	10494(3)	2320(3)	8420(2)	37(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 48: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	44(1)	46(1)	30(1)	1(1)	3(1)	15(1)
I(2)	35(1)	50(1)	51(1)	-7(1)	-2(1)	14(1)
I(3)	42(1)	57(1)	70(1)	10(1)	7(1)	21(1)
Br(1)	49(1)	64(1)	37(1)	11(1)	7(1)	27(1)
Br(2)	43(1)	62(1)	37(1)	-5(1)	4(1)	13(1)
Br(3)	45(1)	61(1)	86(1)	14(1)	-8(1)	18(1)
Br(4)	42(1)	57(1)	70(1)	10(1)	7(1)	21(1)
Br(5)	43(1)	56(1)	35(1)	5(1)	7(1)	21(1)
Br(6)	55(1)	46(1)	37(1)	-1(1)	-3(1)	17(1)
Br(7)	43(1)	87(1)	44(1)	2(1)	3(1)	34(1)
Br(8)	61(1)	46(1)	37(1)	6(1)	-2(1)	18(1)
P(1)	39(1)	45(2)	28(1)	2(1)	0(1)	17(1)

Tabelle 49: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$.

Summenformel	$P_2Cl_{14}I_2$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/m$
Gitterparameter	a = 9,093(1) Å
	b = 9,093(1) Å
	c = 12,685(3) Å
	α = 90°
	β = 90°
	γ = 90°

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zellvolumen	1048,8(3) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Berechnete Dichte	ρ = 2,571 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 4,915 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	2,24° < Θ < 29,18°
	-8 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 17
gemessene Reflexe	1489
unabhängige Reflexe	1489
Mittelung	R_{int} = 0,0847
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F$_o^2$-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	50
Gütewerte	$R1$(I>2σ_I) = 0,0441
	$R1$ = 0,0550
	$wR2$ = 0,1199
	$Goof$ = 0,800
Restelektronendichte	1,346 bis -1,039 e/Å^3

Tabelle 50: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [PCl$_4$]$_2$[ICl$_2$][ICl$_4$].

	x	y	z	U$_{eq}$
I(1)	0	5000	0	38(1)
I(2)	5000	0	0	47(1)
P(1)	10000	0	2500	42(1)
P(2)	5000	5000	2500	44(1)
Cl(1)	-1310(3)	2563(3)	0	46(1)
Cl(2)	3578(3)	2430(3)	0	57(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Cl(3)	8501(2)	-889(2)	1620(2)	50(1)
Cl(4)	3678(2)	6128(3)	1633(2)	60(1)
Cl(5)	0	5000	1969(2)	55(1)

Tabelle 51: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	35(1)	39(1)	40(1)	0	0	1(1)
I(2)	41(1)	61(1)	40(1)	0	0	-11(1)
P(1)	41(1)	41(1)	43(3)	0	0	0
P(2)	42(1)	42(1)	47(3)	0	0	0
Cl(1)	47(1)	42(1)	49(2)	0	0	-1(1)
Cl(2)	49(2)	60(2)	61(2)	0	0	-11(1)
Cl(3)	44(1)	56(1)	52(1)	-4(1)	-5(1)	-4(1)
Cl(4)	44(1)	70(1)	68(2)	18(1)	-7(1)	2(1)
Cl(5)	57(2)	63(2)	44(1)	0	0	-13(1)

Tabelle 52: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$.

Summenformel	$C_{20}H_{32}N_2Cl_7I_3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	*C*2/*c*
Gitterparameter	*a* = 16,277(3) Å
	b = 8,258(2) Å
	c = 24,222(5) Å

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

	α = 90°
	β = 101,79(3)°
	γ = 90°
Zellvolumen	3187,1(11) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Berechnete Dichte	ρ = 1,937 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	μ = 3,542 mm^{-1}
Messanordnung	Bildplattendiffraktometer vom Typ *IPDS II* der Firma *STOE*;
	Graphitmonochromator; λ(Mo-K$_\alpha$) = 0,71073 Å; T = 200 K
Messbereich	2,77° < Θ < 29,09°
	-20 ≤ h ≤ 14, -10 ≤ k ≤ 10, -26 ≤ l ≤ 30
gemessene Reflexe	8618
unabhängige Reflexe	3189
Mittelung	R_{int} = 0,0887
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix;
	Basis: F$_o^2$-Werte, anisotrope Temperaturfaktoren
Anzahl der freien Parameter	151
Gütewerte	$R1(I>2\sigma_I)$ = 0,0551
	$R1$ = 0,0771
	$wR2$ = 0,1376
	$Goof$ = 0,938
Restelektronendichte	1,183 bis -1,336 e/Å^3

Tabelle 53: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [Bn(Me)$_3$N]$_2$[I$_2$Cl$_3$][ICl$_4$].

	x	y	z	U_{eq}
I(1)	-2500	7500	5000	46(1)
I(2)	436(1)	7921(1)	3360(1)	52(1)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Cl(1)	-1217(1)	7684(2)	4584(1)	56(1)
Cl(2)	-3183(2)	9773(3)	4389(1)	63(1)
Cl(3)	0	5809(3)	2500	61(1)
Cl(4)	856(2)	9838(3)	4127(1)	62(1)
N(1)	-1270(5)	12719(8)	3998(3)	50(2)
C(1)	2927(6)	8617(10)	3953(4)	57(2)
C(2)	1005(6)	7851(10)	5406(4)	57(2)
C(3)	-618(6)	3812(11)	3857(5)	64(2)
C(4)	-1391(6)	11231(9)	3617(4)	52(2)
C(5)	-1700(5)	11588(9)	3003(4)	48(2)
C(6)	2448(6)	6581(10)	2764(4)	56(2)
C(7)	2170(7)	6943(10)	2202(4)	63(2)
C(8)	-2738(8)	7260(10)	3128(4)	63(3)
C(9)	1425(7)	2259(11)	2924(4)	63(2)
C(10)	1141(6)	1905(11)	2348(4)	58(2)

Tabelle 54: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 $Å^{-2}$) von $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	44(1)	45(1)	46(1)	-4(1)	5(1)	-1(1)
I(2)	44(1)	56(1)	54(1)	3(1)	7(1)	3(1)
Cl(1)	50(1)	58(1)	63(1)	-3(1)	15(1)	-1(1)
Cl(2)	59(2)	61(1)	67(2)	13(1)	12(1)	9(1)
Cl(3)	67(2)	52(1)	61(2)	0	5(2)	0
Cl(4)	54(1)	74(1)	53(1)	-11(1)	1(1)	5(1)
N(1)	52(4)	52(3)	46(4)	-2(3)	11(3)	-1(3)
C(1)	50(5)	56(4)	63(5)	-8(4)	5(5)	5(4)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

C(2)	58(6)	61(5)	49(5)	-6(4)	8(5)	2(4)
C(3)	52(6)	60(5)	82(7)	-7(4)	17(5)	-12(4)
C(4)	56(6)	41(4)	58(5)	-8(3)	12(4)	7(3)
C(5)	46(5)	41(4)	56(5)	-6(3)	8(4)	-4(3)
C(6)	45(5)	54(4)	67(6)	-6(4)	11(5)	-5(4)
C(7)	57(6)	63(5)	65(6)	-12(4)	3(5)	4(4)
C(8)	84(8)	56(5)	44(5)	2(4)	2(5)	-1(4)
C(9)	65(7)	79(6)	48(5)	2(4)	16(5)	10(5)
C(10)	39(5)	73(5)	63(6)	2(4)	9(4)	1(4)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

A.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der charakteristischen Röntgen- und Bremsstrahlung einer Mo-Röntgenröhre (modifizierte Abbildung nach [9]). 4

Abbildung 2: Grafische Herleitung der Bragg-Gleichung. 5

Abbildung 3: Die 14 Bravais-Gitter (modifizierte Abbildung nach [9]). 6

Abbildung 4: Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung bei einer EDX-Messung. 15

Abbildung 5: Schema der Anregung und Emission eines lumineszierenden Ions, Wärme bedeuten hier alle strahlungslosen Übergänge (modifizierte Abbildung nach [51]). 17

Abbildung 6: Prinzip der Raman-Streuung (modifizierte Abbildung nach [54]). 19

Abbildung 7: Schematische Zeichnung eines Magnetsektor-Massenspektrometers (modifizierte Abbildung nach [54]). 21

Abbildung 8: Bild und Schema der Thermowaage STA 449 F3 Jupiter von Netzsch. 23

Abbildung 9: Ampullen-Ansätze mit Bromdampfphase (links) und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff vor dem Abschmelzvorgang (rechts). 26

Abbildung 10: Aufbau und Bild (oben) des Peltier-Reaktors und Steuereinheiten des Peltier-Elements (unten). 28

Abbildung 11: TGA von 5,3 mg $[(n\text{-}Bu)_3MeN][N(Tf)_2]$ 29

Abbildung 12: Aufnahmen verwachsener pinker Kristalle von Mn_3Br_6(18-Krone-6)] unter dem Lichtmikroskop (links) und in Ampullenansätzen (mittig und rechts). 38

Abbildung 13: Aufbau und Atomzuordnung der $[Mn_3Br_6$(18-Krone-6)]-Einheit (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 39

Abbildung 14: Bindungslängen der $[Mn_3Br_6O_6]$-Einheiten. 39

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildung 15: Unendliche Ketten von [Mn_3Br_6(18-Krone-6)] verlaufen parallel der kristallografischen c-Achse. 40

Abbildung 16: (2x2x2)-Superzelle von [Mn_3Br_6(18-Krone-6)] zeigt fischgrätenartige, parallele Anordnung der Ketten. 40

Abbildung 17: Thermogravimetrische Analyse von [Mn_3Br_6(18-Krone-6)] unter Stickstoffgasstrom (21,4 mg Probenmasse).....42

Abbildung 18: Gemessenes (λ (Cu)= 154 pm, 298 K) und aus Einkristalldaten berechnetes (λ (Mo)= 71 pm, 200 K) Pulverdiffraktogramm von [Mn_3Br_6(18-Krone-6)]. 42

Abbildung 19: Gelbe Kristalle von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] in einer Quarzglasküvette. 43

Abbildung 20: [MnBr(18-Krone-6)]$^+$-Kation (links) und [Mn_2Br_5(18-Krone-6)]$^-$-Anion (rechts) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 43

Abbildung 21: (Mn-Br)-Bindungslängen der [Mn_2Br_5(18-Krone-6)]$^-$-Anionen (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 45

Abbildung 22: (2x2x2)-Superzelle von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse, [$MnBr_4$]-Tetraeder sind gelb dargestellt. 45

Abbildung 23: Thermogravimetrische Analyse von [MnBr(18-Krone-6)]-[Mn_2Br_5(18-Krone-6)] unter Stickstoffgasstrom (13,7 mg Probenmasse).....47

Abbildung 24: Gemessenes (λ (Cu)= 154 pm, 298 K) und aus Einkristalldaten berechnetes (λ (Mo)= 71 pm, 200 K) Pulverdiffraktogramm von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)].....48

Abbildung 25: EDX-Spektrum von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)]. 48

Abbildung 26: Farblose Kristalle von $MnBr_2$(18-Krone-6) unter dem Lichtmikroskop. 49

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildung 27: Kristallografisch unterschiedliche Baueinheiten $MnBr_2$(18-Krone-6) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 49

Abbildung 28: Elementarzelle von $MnBr_2$(18-Krone-6) und Stapelfolge ABBA entlang der b-Achse. 50

Abbildung 29: Thermogravimetrische Analyse von $MnBr_2$(18-Krone-6) unter Stickstoffgasstrom (6,9 mg Probenmasse). 51

Abbildung 30: Gemessenes (λ (Cu)= 154 pm, 298 K) und aus Einkristalldaten berechnetes (λ (Mo)= 71 pm, 200 K) Pulverdiffraktogramm von $MnBr_2$(18-Krone-6). 52

Abbildung 31: Kristalle der Manganverbindungen mit der Summenformel [Mn_3Br_6(18-Krone-6)$_n$] (n = 3-1) in Quarzküvetten (von links nach rechts mit ansteigendem Gehalt an $MnBr_2$) bei Tageslicht (links) und unter UV-Licht der Wellenlänge 366 nm (rechts). 54

Abbildung 32: Elektronischer Übergang von ^6S nach ^4G im freien Mn^{2+} 54

Abbildung 33: Anregungs- und Emissionsspektrum von [Mn_3Br_6(18-Krone-6)] (rot) und [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] (orange). 55

Abbildung 34: Kristalle von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] unter UV-Licht bei Raumtemperatur (links) und unmittelbar nach Kühlen mit flüssigem Stickstoff (77 K, rechts). 56

Abbildung 35: Anregungs- und Emissionsspektrum von $MnBr_2$(18-Krone-6). 57

Abbildung 36: Gleiche Reaktionsgemische nach Erhitzen in [C_1C_4Pyr][OTf] (linke Ampulle) und [(n-Bu)$_3$MeN][N(Tf)$_2$] (rechte Ampulle) bei Tages- (links) und UV-Licht (rechts). 60

Abbildung 37: Digitalmikroskopische Aufnahme (links) und REM-Bild der blockartigen Kristalle der Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$. .. 63

Abbildung 38: Aufbau von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 64

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildung 39: Polynuklearer Zinkbromid-Strang (Bindungslängen in pm, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 64

Abbildung 40: [Zn_2Br(18-Krone-6)]-Einheit mit exo- und endocyclischer Koordination (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, Bindungslängen in pm, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 65

Abbildung 41: Verdoppelte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der polynuklearen Zinkbromid-Ketten und Darstellung der Polyeder-Einheiten in Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). 66

Abbildung 42: (3x3x3)-Superzelle zeigt ABC Stapelung der polynuklearen Zinkbromid-Ketten. 66

Abbildung 43: EDX-Spektrum von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$. 67

Abbildung 44: Digitalmikroskopische Aufnahme der stäbchenförmigen Kristalle unter polarisiertem Licht (links) und REM-Aufnahme (rechts) von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$. 68

Abbildung 45: Aufbau von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 68

Abbildung 46: Drei eckenverknüpfte (Zn_2Br_6)-Einheiten (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 69

Abbildung 47: Dinuklearer Zinkkronenether-Komplex [Zn_2Br_2(18-Krone-6)] (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 69

Abbildung 48: Hexagonale Anordnung der polynuklearen Zinkbromidketten in $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$. 70

Abbildung 49: Ähnliches Packen der Tetraeder-Ketten aus kantenverknüpften [Be_2Cl_6]-Einheiten.[129] 70

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildung 50: Thermogravimetrische Analyse von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$. 72

Abbildung 51: EDX-Spektrum von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$. 73

Abbildung 52: Digitalmikroskopische Aufnahme (links) und REM-Bild (rechts) der blockartigen Kristalle von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$. 74

Abbildung 53: Bindungslängen in [ZnBr(18-Krone-6)]$^+$ des Zn3-Komplexes (links) und gefaltete Struktur des Zn4-Komplexes seitlich betrachtet (rechts) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)..... 75

Abbildung 54: Bindungslängen im Dianion $[Zn_2Br_6]^{2-}$ (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)..... 75

Abbildung 55: (2x2x2)-Superzelle von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse..... 76

Abbildung 56: Thermogravimetrische Analyse von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$. 77

Abbildung 57: EDX-Spektrum von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$. 78

Abbildung 58: Digitalmikroskopische Aufnahme (links) und REM-Bild (rechts) von [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$]. 79

Abbildung 59: Polynukleares Kation [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$]$^+$ (Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 80

Abbildung 60: Fehlgeordnetes Sauerstoffatom O10 ordnet auf zwei Lagen (O101, O102) aus. 80

Abbildung 61: (2x2x2)-Superzelle von [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$] mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse, 18-Krone-6 wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. 81

Abbildung 62: EDX-Spektrum von [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$]. 82

Abbildung 63: Orangerote Kristalle der bromreichen Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ unter Inertöl (links), in einem Markröhrchen (mittig) und deren REM-Aufnahme (rechts). ... 85

Abbildung 64: Durch Brom verknüpfte [Zn_3Br_6(18-Krone-6)]-Einheiten (links), Verknüpfung der polynuklearen Einheiten (rechts)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

mit Blickrichtung entlang der Ketten (Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 86

Abbildung 65: Wichtigste Bindungslängen in Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ mit $[Br]^-$ (gelb), Br_2 (orange), Zn (türkis), O (rot) und C (grau) (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 86

Abbildung 66: Y-förmige Koordination von Br_2 an ($ZnBr_4$)-Tetraeder der [Zn_3Br_6(18-Krone-6)]-Einheiten. 87

Abbildung 67: Trinukleare Zinkbromid-Kronenether-Einheit. 88

Abbildung 68: (2x2x2)-Superzelle von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse. 88

Abbildung 69: Aufbau der Verbindung mit Blickrichtung entlang des Verlaufs der Ketten aus Brom-verknüpften [Zn_3Br_6(18-Krone-6)]-Einheiten (18-Krone-6 wurde aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 89

Abbildung 70: TGA von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ (6,7 mg Probenmasse, unter Stickstoffgasstrom). 90

Abbildung 71: EDX-Spektrum (links) und Kristall nach EDX-Messung (rechts) von Zn_6Br_{12}(18-Krone- 6)$_2$ x $(Br_2)_5$. 91

Abbildung 72: Massenspektrum von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ (Elektronenstoßionisation, Positivmodus). 92

Abbildung 73: Orangefarbener Kristall der Verbindung Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$ unter Inertöl in einem Markröhrchen. 93

Abbildung 74: Dinukleares Kation $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-6})]^+$ und Bromkoordination an $[Zn_2Br_6]^{2-}$(Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 93

Abbildung 75: Bindungsverhältnis im Dianion $[Zn_2Br_6 \text{ x } (Br_2)_2]^{2-}$. 94

Abbildung 76: Bindungslängen des dinuklearen Kations $[Zn_2Br_3(18\text{-Krone-6})]^+$ und gefaltete Struktur. 94

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildung 77: Elementarzelle von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse..... 96

Abbildung 78: Gelber Kristall der Verbindung Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ unter Inertöl in einem Markröhrchen. 97

Abbildung 79: Bromkoordination der [Zn_2Br_4(18-Krone-6)]-Einheiten (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthalts-wahrscheinlichkeit mit Ausnahme der H-Atome)..... 97

Abbildung 80: Verknüpfung der Zn_2Br_4(18-Krone-6)-Einheiten durch Brom..... 98

Abbildung 81: Wichtigste Bindungslängen in Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ (links) und dessen Anordnung entlang der Ausbreitungs-richtung der Ketten (rechts)..... 98

Abbildung 82: (2x2x2)-Superzelle von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ mit Blickrichtung entlang der Ausbreitung der Ringstruktur..... 99

Abbildung 83: Superzellen mit Blickrichtung entlang der kristallo-grafischen a-Achsen von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ (links) und Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ (rechts)..... 100

Abbildung 84: "Ausbluten" von Br_2 in Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ (gelbe Kristalle) und Bildung farbloser, hexagonaler Kristalle der Verbindung [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$]..... 101

Abbildung 85: Gelbe Kristalle der Verbindung [H(18-Krone-6)]$_2$-[Zn_2Br_6 x (Br_2)] in 0,2 mm Markröhrchen unter Inertöl..... 102

Abbildung 86: Anionische [Zn_2Br_6]-Einheiten sind mit Br_2 verbunden (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthalts-wahrscheinlichkeit)..... 102

Abbildung 87: Orientierung der Kronenether, die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. 103

Abbildung 88: [H(18-Krone-6)$_2$]$^+$-Einheit der Referenzverbindung.[159] 104

Abbildung 89: Bindungsverhältnisse der asymmetrischen Einheiten der beiden verbundenen 18-Krone-6 in [H(18-Krone-6)]$_2$-[$Zn_2Br_6(Br_2)$]..... 104

Abbildung 90: (2x2x2)-Superzelle von [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6 x $(Br_2$] in unterschiedlichen Orientierungen..... 105

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildung 91: Orange Kristalle der Verbindung [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}] 106

Abbildung 92: Kationische Einheit {[$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))]$_2$(18-Krone-6)}$^{2+}$ (Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme des Protons der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....106

Abbildung 93: Wasserstoffbrückenbindung und (C-O)-Bindungslängen.....107

Abbildung 94: Halogenbrücke verbindet kationische [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$(18-Krone-6)]$^{2+}$ Einheiten.....107

Abbildung 95: (2x2x2)-Superzelle zeigt Stapelung der kationischen Ketten [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)]$^{2+}$. 108

Abbildung 96: [Br_7]$^-$-Anion in [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}]$_2$ (links) und verknüpftes [Br_7]$^-$ in [PPh_3Br][Br_7][63] (rechts).....109

Abbildung 97: Schwache Bindung zwischen [Br_7]$^-$ in [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}]. 111

Abbildung 98: Die kationische Kettenstruktur aus [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$(Br_2)(18-Krone-6)]$^{2+}$ bildet "Hohlräume", in denen das Polybromid [Br_{14}]$^{2-}$ Platz findet ("Templat-Effekt").....111

Abbildung 99: Digitalmikroskopische Aufnahmen von [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$][Zn_2Cl_6 x (IBr)$_3$] (links) und [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$]-[N(Tf)$_2$]$_2$ (rechts). 112

Abbildung 100: Darstellung der Baueinheiten von [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$]-[Zn_2Cl_6 x (IBr)$_3$] (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....112

Abbildung 101: Bindungsverhältnisse der kationischen Kette (links) und im dinukleraren Zinkchlorid-Kronenetherkomplex (rechts) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, Bindungslängen in pm, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....114

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildung 102: Durch IBr koordiniertes $[Zn_2Cl_6]^{2-}$ (fehlgeordnetes I2Br2-Molekül). 114

Abbildung 103: Elektrostatische Frustration des I2Br2-Moleküls führt zur Fehlordnung. 115

Abbildung 104: Interatomare Abstände der Anionen-Schichten der Zusammensetzung $[Zn_2Cl_6 \times (IBr)_3]^{2-}$. 115

Abbildung 105: (2x2x2)-Superzelle und schichtartiger Aufbaus in $[Zn_4Cl_6(18\text{-Krone-}6)_2][Zn_2Cl_6 \times (IBr)_3]$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse. 116

Abbildung 106: Rote Kristalle der Verbindung PBr_6I unter einem Lichtmikroskop in der Glovebox. 118

Abbildung 107: Tetraedrisches $[PBr_4]^+$-Kation und lineares $[IBr_2]^-$-Anion (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 118

Abbildung 108: Schwache Wechselwirkung der $[PBr_4]^+$ Kationen mit dem Br2 des $[IBr_2]$-Anions. 119

Abbildung 109: (2x2x2)-Superzelle von PBr_6I mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse. 120

Abbildung 110: (2x2x2)-Superzelle von $[C_6H_{12}(NMe_3)_2]^{2+}[(Br_3)^-]_2$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse. 120

Abbildung 111: Verlauf der $[IBr_2]^-$-Ketten in PBr_6I entlang der kristallografischen a-Achse. 121

Abbildung 112: EDX-Spektrum von PBr_6I. 121

Abbildung 113: TGA von PBr_6I (3,288 mg Probenmasse, unter Stickstoffgasstrom). 123

Abbildung 114: Dunkelrote Kristalle von $P_2Br_{15}I_5$ unter dem Lichtmikroskop und in einem Markröhrchen. 124

Abbildung 115: Bindungslängen und Atombezeichnungen des $[I_5Br_7]^{2-}$ (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 124

Abbildung 116: Schwache Bindungen zwischen den $[I_5Br_7]^2$ Anionen und den $[PBr_4]^+$-Kationen (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 126

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildung 117: (2x2x2)-Superzelle von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse mit I (pink), Br (orange), $I_{0,5}Br_{0,5}$ (pinkorange) und P (rot). 127

Abbildung 118: Raman-Spektrum von $P_2Br_{15}I_5$ im Bereich von 520 bis 70 cm^{-1} (Beschriftung in cm^{-1}). 129

Abbildung 119: Raman-Spektrum im Bereich von 2000 bis 70 cm^{-1}. 130

Abbildung 120: EDX-Spektrum von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$. 131

Abbildung 121: TGA von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$ (43,8 mg Probenmasse, unter Stickstoffgasstrom). 132

Abbildung 122: Gelbe Stäbchen der Verbindung $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$. 136

Abbildung 123: Kationische und anionische Baueinheiten von $[PCl_4]_2[ICl_2]$-$[ICl_4]$ (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 136

Abbildung 124: $[ICl_4]$-Anionen von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ (links) und $[PCl_4][ICl_4]$ (rechts).[211] 137

Abbildung 125: Anion-Kation-Kontakte von $[ICl_4]^-$ mit $[PCl_4]^+$ 138

Abbildung 126: Intra- und intermolekulare Bindungslängen (links) der $[ICl_2]$-Anionen und das $[PCl_4][ICl_2]$-Netzwerk (rechts). 138

Abbildung 127: Elementarzelle von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$ zeigt schichtartigen Aufbau mit I (pink), Cl (grün) und P (rot). 139

Abbildung 128: Elementarzelle von $[PCl_4][ICl_4]$ zeigt ähnlichen Aufbau mit I (pink), Cl (grün) und P (rot).[211] 140

Abbildung 129: Bindungsverhältnisse der Anionen von $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3]$-$[ICl_4]$ (anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 143

Abbildung 130: Das bisher einzige, röntgenografisch charakterisierte $[I_2Cl_3]^-$ Anion (isotrope Schwingungsellipsoide).[190] 143

Abbildung 131: π-π-Stapelwechselwirkung der $[Bn(Me)_3N]^+$-Kationen entlang der kristallografischen b-Achse mit C (grau) und N (schwarz) (Wasserstoffatome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, anisotrope Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). 144

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abbildung 132: Elementarzelle von $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$ zeigt schichtartigen Aufbau mit I (pink), Cl (grün), C (grau) und N (schwarz). 145

A.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien. 31

Tabelle 2: Ähnliche Gitterparameter der bromreichen Zinkbromide Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ und Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ 100

Tabelle 3: Raman-Banden der diskutierten Referenzverbindungen. 129

Tabelle 4: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Mn_3Br_6(18-Krone-6). 162

Tabelle 5: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von Mn3Br6(18-Krone-6) 163

Tabelle 6: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von Mn_3Br_6(18-Krone-6). 163

Tabelle 7: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] 164

Tabelle 8: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)] 165

Tabelle 9: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von [MnBr(18-Krone-6)][Mn_2Br_5(18-Krone-6)]. 167

Tabelle 10: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $MnBr_2$(18-Krone-6). 169

Tabelle 11: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $MnBr_2$(18-Krone-6) 170

Tabelle 12: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von $MnBr_2$(18-Krone-6) 171

Tabelle 13: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$. 173

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 14: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$. 174

Tabelle 15: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$. 175

Tabelle 16: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$. 176

Tabelle 17: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$. 177

Tabelle 18: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von $Zn_{10}Br_{20}$(18-Krone-6)$_2$. 179

Tabelle 19: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [ZnBr(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6]. 180

Tabelle 20: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [ZnBr(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6] 181

Tabelle 21: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von [ZnBr(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6]. 183

Tabelle 22: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$]. 185

Tabelle 23: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$] 186

Tabelle 24: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von [Zn_5Br_9(18-Krone-6)$_2$][N(Tf)$_2$]. 188

Tabelle 25: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$. 191

Tabelle 26: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$ 192

Tabelle 27: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_5$. 193

Tabelle 28: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$ 194

Tabelle 29: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$ 195

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 30: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_6Br_{12}(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_2$. 197

Tabelle 31: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$. 198

Tabelle 32: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$ 199

Tabelle 33: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von Zn_4Br_8(18-Krone-6)$_2$ x $(Br_2)_3$. 200

Tabelle 34: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6 x (Br_2)]. 201

Tabelle 35: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6 x (Br_2)] 202

Tabelle 36: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von [H(18-Krone-6)]$_2$[Zn_2Br_6 x (Br_2)]. 203

Tabelle 37: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}]..... 204

Tabelle 38: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}]..... 205

Tabelle 39: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von [{$ZnBr_2$(H(18-Krone-6))}$_2$ x (Br_2)(18-Krone-6)][Br_{14}]..... 207

Tabelle 40: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$][Zn_2Cl_6 x $(IBr)_3$]. 208

Tabelle 41: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$][Zn_2Cl_6 x $(IBr)_3$] 209

Tabelle 42: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von [Zn_4Cl_6(18-Krone-6)$_2$][Zn_2Cl_6 x $(IBr)_3$]. 211

Tabelle 43: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von [PBr_4][IBr_2]. 212

Tabelle 44: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von [PBr_4][IBr_2]. 213

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 45: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von $[PBr_4][IBr_2]$. 213

Tabelle 46: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$. 214

Tabelle 47: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$. 215

Tabelle 48: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von $[PBr_4]_2[I_5Br_7]$. 216

Tabelle 49: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$. 216

Tabelle 50: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$. 217

Tabelle 51: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von $[PCl_4]_2[ICl_2][ICl_4]$. 218

Tabelle 52: Daten der Strukturlösung und -verfeinerung von $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$. 218

Tabelle 53: Ortsparameter (x 10^4) und isotrope Auslenkungsfaktoren (x 10^3 Å^{-2}) von $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$ 219

Tabelle 54: Anisotrope Auslenkungsparameter (x 10^3 Å^{-2}) von $[Bn(Me)_3N]_2[I_2Cl_3][ICl_4]$. 220

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

A.5 Symbole und Abkürzungen

12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
ber.	berechnet
bispicen	Bis(2-pyridylmethyl)-1,2-Ethandiamin
Bu	Butyl
Bn	Benzyl
BPH	2,2-Bipyridylium
CAS	Chemical Abstracts Service
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CSD	Cambridge Structural Database
C_4C_1Im	1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium
Dafone	4,5-diazafluoren-9-one
$DMEG_2py$	N2,N6-Bis(1,3-Dimethylimidazolindin-2-yliden)pyridin-2,6-Diamin
DPEPO	Bis[2-Diphenylphosphino)-Phenyl]etheroxid
dppt	bis(5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
$[EtH_3N]^+$	Ethylammonium
EXAFS	Extended X-ray Absorption fine Structure
Gew.-%	Gewichtsprozent
Hbet	*H-(N,N,N*-Trimethylammoniumacetat), $[H\text{-Betain}]^+$
H_3L^{Mn}	2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IF	Ionische Flüssigkeit
Im	Imidazolium
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Krypt-222	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-Diazabicyclo[8.8.8]-hexacosane
KZ	Koordinationszahl
Me	Methyl

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Me_3-TBzIm	1,3,5-Tris(benzimidazoyl-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene
$N(Tf)_2$	Bis-(Trifylimid)
OTf	Triflat, Trifluormethansulfonat
o-tolyl	ortho-Tolyl
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
term.	terminal
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
(H-)Tmhd	2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandione
Tptz	2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin
verbr.	verbrückend
XRD	Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction)
e^-	Elektronen
eV	Elektronenvolt
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde(n)
hkl	Millerindizes
K	Kelvin
min	Minute
pm	Pikometer
ppm	parts per million
θ	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

A.6 Publikationsverzeichnis

[1] D. Hausmann, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1596.

[2] D. Hausmann, C. Feldmann, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13487.

[3] D. Hausmann, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, *Dalton Trans.* **2016**, angenommen.

A.7 Konferenzen und Tagungen

Vorträge

Hirschegg-Seminar, Hirschegg, **2012**.

Hirschegg-Seminar, Hirschegg, **2014**.

Hirschegg-Seminar, Hirschegg, **2015**.

Posterpräsentationen

16. Tagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Darmstadt, **2012.**

14th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC), Bordeaux, **2013**.

17. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Saarbrücken, **2014**.

Workshops

Röntgenstrukturbestimmung an Einkristallen, Karlsruhe, **2011.**

10. Kieler Workshop zur Einkristallstrukturanalyse, Kiel, **2012.**

Teilnahmen ohne Beitrag

Hemdsärmelkolloquium zur anorganischen Festkörperchemie, Oldenburg, **2012**.

Hemdsärmelkolloquium zur anorganischen Festkörperchemie, Freiburg, **2013**.

Hemdsärmelkolloquium zur anorganischen Festkörperchemie, Köln, **2014**.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

A.8 Lebenslauf

	Persönliche Daten
Name:	David Hausmann
Geburtsdatum:	04.02.1984
Geburtsort:	Baden-Baden, Deutschland
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet, ein Kind

Seit 10/2011 **Promotion**

„Synthese polynuklearer Übergangsmetallhalogenide und (inter)halogenreicher Festkörper aus Ionischen Flüssigkeiten“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Claus Feldmann, Institut für Anorganische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe.

2003–2011 **Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe (TH)**

Thema der Diplomarbeit: „Synthese komplexer Metallbromide in Ionischen Flüssigkeiten“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Claus Feldmann, Institut für Anorganische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe.

Schulbildung

1994–2003	Klosterschule vom Heiligen Grab, Baden-Baden, Abitur
1990–1994	Vincenti-Grundschule, Baden-Baden

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.