

Beiträge zur Chemie und Strukturchemie von schichtbildenden Kurzketten-Alkansulfonaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Felix Georg Ludwig Thoelen

aus Düsseldorf

Düsseldorf, Januar 2020

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie

Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Walter Frank

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 13.08.2020

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2016 bis Januar 2020 am *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung* der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Frank.

Veröffentlichungen

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht.

F. Thoelen, W. Frank, *Layered inorganic-organic materials: crystal engineering with sodium methanesulfonate and "simple" halides*, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2018**, 38, 90.

F. Thoelen, W. Frank, *Layered inorganic-organic materials: crystal engineering with sodium methanesulfonate and "simple" halides*, 26. DGK-Konferenz, Essen, **2018**.

F. Thoelen, W. Frank, *Book of Abstracts der 19. Vortragstagung der AC*, **2018**.

F. Thoelen, W. Frank, *crystal engineering of inorganic-organic hybrid materials: A layered compound derived from sodium propanesulfonate and bromopalladic acid*, 19. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, Regensburg, **2018**.

F. Thoelen, W. Frank, *crystal engineering of inorganic-organic hybrid materials: layered double salts derived from sodium ethanesulfonate and „simple“ halides*, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2019**, 39, 94-95.

F. Thoelen, W. Frank, *crystal engineering of inorganic-organic hybrid materials: layered double salts derived from sodium ethanesulfonate and „simple“ halides*, 27. DGK-Konferenz, Leipzig, **2019**.

F. Thoelen, W. Frank, *crystal engineering with short-chained amphiphiles: decasodium octa-*n*-butanesulfonate hexachloridodipalladate(II) tetrahydrate, a layered inorganic-organic hybrid material*, *Acta Crystallogr.* **2019**, E75, 557-561.

F. Thoelen, V. Verheyen, W. Frank, *crystal engineering with amphiphiles: novel inorganic-organic hybrid materials derived from short-chained sodium alkanesulfonates ($C_nH_{2n+1}SO_3Na$; $n = 1-4$) and platinum group metal acids ($H_2MX_n \cdot xH_2O$; $M = Rh^{III}, Pd^{II}, Ir^{IV}, Pt^{II}, Pt^{IV}$; $X = Cl, Br$; $n = 4, 6$)* *Chemistry Eur. J.* in Vorbereitung.

Hiermit erkläre ich, dass gemäß § 5 Absatz 1b und § 6 Absatz 5 der Promotionsordnung diese Publikationen, Tagungsbeiträge und Poster selbstständig verfasst und Quellen kenntlich gemacht wurden.

Die Synthese aller vorgestellten Verbindungen wurde eigenständig von mir geplant und durchgeführt. Die Planung von Analysen und die Probenpräparation für diese Analysen (Elementaranalyse, Röntgenfluoreszenz, Schwingungsspektroskopie, Pulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse) wurde von mir selbst durchgeführt. Die Analyse und Interpretation von Analyseergebnissen, sowie das Lösen und Verfeinern der Kristallstrukturen erfolgte selbstständig. Die Manuskripte der oben genannten Publikationen, sowie das Layout und der Inhalt von Tagungsbeiträgen und Poster wurden von mir eigenständig entworfen, ausformuliert und überarbeitet.

Düsseldorf, den 28.01.2020

Felix Thoelen

„Al is on the surface. And it's been a long way, but we are here.“

Alan Shepard, Apollo 14, 1. US-Amerikaner im All und 5. Mensch auf dem Mond.

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen.....	IV
Abkürzungsverzeichnis	1
1 Einleitung	2
1.1 Anorganisch-organische Hybridmaterialien aus schichtbildenden Alkansulfonaten	2
1.1.1 Sulfonsäuren: Eigenschaften, Synthese und Anwendungen.....	2
1.1.2 Alkansulfonate: Synthese und Anwendungen.....	4
1.1.3 Natriummethansulfonat: Ein schichtartiges anorganisch-organisches Hybridmaterial.....	6
1.2 Intermolekulare Wechselwirkungen in der Strukturchemie von schichtbildenden Sulfonaten.....	8
1.2.1 Die Wasserstoffbrückenbindung: Definition und Einordnung.....	9
1.2.2 Konzepte zur Analyse der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen.....	10
1.2.3 Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die Graphensatz-Analyse	12
1.3 Konzepte zur Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien mit schichtbildenden Natriumalkansulfonaten	13
1.3.1 Supramolekulare Chemie	13
1.3.2 Crystal Engineering mit schichtbildenden Natriumalkansulfonaten	14
2 Aufgabenstellung.....	18
3 Eigene Ergebnisse I: Additionsverbindungen aus Natriumalkansulfonaten und „einfachen“ Halogeniden.....	19
3.1 Synthese, Elementaranalyse und Pulverdiffraktometrie von 1-6	19
3.2 Simultane Thermoanalyse und Schmelzpunkt-Bestimmung.....	22
3.2.1 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von 1-3	22
3.2.2 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von 4-6	24
3.3 Schwingungsspektroskopie	27
3.3.1 IR- und Raman-Spektroskopie von 1-3	27
3.3.2 IR- und Raman-Spektroskopie von 4-6	30
3.4 Kristallstrukturbestimmung von 1-6	32
3.4.1 Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von 1, 2, 4 und 5	34
3.4.2 Assoziation im Festkörper: Intermolekulare Wechselwirkungen und Festkörperpackung von 1, 2, 4 und 5	39
3.4.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zur Bestätigung der Ergebnisse der SC-XRD...	45
3.4.4 Triiodid-Verbindungen 3 und 6	46
3.5 Überblick.....	52
4 Eigene Ergebnisse II: Additionsverbindungen aus schichtbildenden Natriumalkansulfonaten und Halogenidometallaten.....	56
4.1 Additionsverbindungen aus Natriumalkansulfonaten und Halogenidopalladium(II)-säuren.....	56

4.1.1	Synthese und Kristallisation von 7-12	56
4.1.2	IR- und Raman-Spektroskopie von 7-12	59
4.1.3	Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von 7-12	65
4.1.4	Kristallstrukturbestimmung von 7-12	71
4.1.4.1	Kristallstrukturen von Hexaaquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrachloridopalladat(II)-dihydrat, $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7) und Hexaaquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrabromidopalladat(II)-hexahydrat $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdBr}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8).....	72
4.1.4.2	Kristallstruktur von Decanatrium-octaethansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-nonahydrat, $\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (9).....	81
4.1.4.3	Kristallstruktur von Undecanatrium-nona-n-propansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-hydrat, $\text{Na}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$ (10).....	88
4.1.4.4	Kristallstruktur von Decanatrium-octa-n-butansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-tetrahydrat (11).....	95
4.1.4.5	Kristallstruktur von Bis(diaquahydrogen(1+))-tetradeca- <i>n</i> -butansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-tetrahydrat, $(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Na}_{14}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_{14}[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12).....	100
4.1.5	Übersicht	108
4.2	Additionsverbindungen aus Natriumethansulfonat und Halogenidogold(III)-säuren	112
4.2.1	Synthese und Kristallisation von 13-15	112
4.2.2	IR-, Raman- und UV-VIS-Spektroskopie von 13-15	113
4.2.3	Kristallstrukturbestimmung von 13-15	118
4.2.3.1	Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von 13-15	119
4.2.4.2	Assoziation im Festkörper: Intermolekulare Wechselwirkungen und Festkörperpackung von 13-15	123
4.2.4.3	Übersicht	125
5	Experimenteller Teil.....	128
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	128
5.2	Chemikalien.....	128
5.3	Analytik	130
5.3.1	Fotographie und Mikroskopie	130
5.3.2	Dichtebestimmung.....	130
5.3.3	Röntgenfluoreszenzanalyse	130
5.3.4	Elementaranalyse.....	131
5.3.5	Schwingungsspektroskopie	132
5.3.6	Thermoanalytische Untersuchungen	132
5.3.7	UV-VIS-Spektroskopie	133
5.3.8	Pulverdiffraktometrie	133
5.3.9	Einkristallstrukturanalyse	134

5.4 Synthesevorschriften	136
5.4.1 Darstellung von Pentanatrium-chlorid-tetramethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (1).....	136
5.4.2 Darstellung von Pentanatrium-bromid-tetramethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (2).....	139
5.4.3 Darstellung von Pentanatrium-triiodid-tetramethansulfonat, $\text{Na}_5(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{I}_3$ (3).....	141
5.4.4 Darstellung von Pentanatrium-chlorid-tetraethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (4).....	144
5.4.5 Darstellung von Pentanatrium-bromid-tetraethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (5).....	147
5.4.7 Darstellung von Hexaaquahydrogen-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat- bis(tetrachloridopalladat(II))-dihydrat, $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7).....	153
5.4.8 Darstellung von Hexaaquahydrogen-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat- bis(tetrabromidopalladat(II))-dihydrat, $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdBr}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8).....	156
5.4.9 Decanatrium-octaethansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-nonahydrat, $\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (9).....	159
5.4.10 Undecanatrium-nona- <i>n</i> -propansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-tetrahydrat, $\text{Na}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 0.58\text{H}_2\text{O}$ (10).....	162
5.4.11 Darstellung von Decanatrium-octa- <i>n</i> -butansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-tetrahydrat, $\text{Na}_{10}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11).....	164
5.4.12 Bis(diaquahydrogen(1+))-tetradeca- <i>n</i> -butansulfonat-hexabromidodipalladat(II)- tetrahydrat, $(\text{H}_5\text{O})_2\text{Na}_{14}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_{14}[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$ (12).....	167
5.4.13 Darstellung von Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrachloridoaurat(III), $\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuCl}_4]$ (13).....	169
5.4.14 Darstellung von Pentanatrium-tetraethansulfonat-bromidotrichloridoaurat(III), $\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBrCl}_3]$ (14).....	171
5.4.15 Darstellung von Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrabromidoaurat(III), $\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBr}_4]$ (15).....	174
6 Zusammenfassung	177
7 Summary	181
8 Literaturverzeichnis.....	185
9 Anhang	194
9.1 Anhang Pentadecanatrium-chlorid-tetramethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (1).....	194
9.2 Anhang Pentadecanatrium-bromid-tetramethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (2).....	196
9.3 Anhang Pentadecanatrium-triiodid-tetramethansulfonat, $\text{Na}_5(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{I}$ (3).....	198
9.4 Anhang Pentadecanatrium-chlorid-tetraethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (4).....	199
9.5 Anhang Pentadecanatrium-bromid-tetraethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (5).....	202

9.6 Anhang Pentadecanatrium-bromid-tetraethansulfonat-monohydrat, Na ₅ (H ₂ O)(CH ₃ SO ₃) ₄ I ₃ (6)	204
9.7 Anhang Aquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat- bis(tetrachloridopalladat(II)-hexahydrat, (H ₁₃ O ₆)Na ₁₅ (CH ₃ SO ₃) ₁₂ [PdCl ₄] ₂ · 2H ₂ O (7).....	206
9.8 Anhang Aquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat- bis(tetrabromidopalladat(II)-hexahydrat, (H ₁₃ O ₆)Na ₁₅ (CH ₃ SO ₃) ₁₂ [PdBr ₄] ₂ · 2H ₂ O (8)	209
9.9 Decanatrium-octaethansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-nonahydrat, Na ₁₀ (C ₂ H ₅ SO ₃) ₈ [Pd ₂ Cl ₆] · 9H ₂ O (9)	213
9.10 Undecanatrium-nona- <i>n</i> -propansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-hydrat, Na ₁₁ (C ₃ H ₇ SO ₃) ₉ [Pd ₂ Br ₆] · 0,58H ₂ O (10).....	218
9.11 Decanatrium-octa- <i>n</i> -butansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-tetrahydrat, Na ₁₀ (C ₄ H ₉ SO ₃) ₈ [Pd ₂ Cl ₆] · 4H ₂ O (11)	224
9.12 Bis(diaquahydrogen(1+))-tetradeca- <i>n</i> -butansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-tetrahydrat, (H ₅ O ₂) ₂ Na ₁₄ (C ₄ H ₉ SO ₃) ₁₄ [Pd ₂ Br ₆] · 3,28H ₂ O (12).....	227
9.13 Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrachloridoaurat(III), Na ₅ (C ₂ H ₅ SO ₃) ₄ [AuCl ₄] (13)	233
9.14 Pentanatrium-tetraethansulfonat-bromidotrichloridoaurat(III), Na ₅ (C ₂ H ₅ SO ₃) ₄ [AuCl ₄] (14)	235
9.15 Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrabromidoaurat(III), Na ₅ (C ₂ H ₅ SO ₃) ₄ [AuBr ₄] (15)	236

Abkürzungsverzeichnis

ASA	(engl. <i>alkanesulfonic acid</i>) Alkansulfonsäuren
BASF SE	Badische Anilin- & Soda-Fabrik Societas Europaea
ber.	berechnet
CSD	Cambridge Structural Database
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DMDS	Dimethyldisulfid
EA	Elementaranalyse
exp.	experimentell
FIR	Ferninfrarot
IR	Infrarot
K	Kelvin
KS	Kristallsystem
MOF	Metal Organic Framework
mp	(engl. <i>melting point</i>) Schmelzpunkt
p. A.	<i>pro Analysis</i>
Prop	Propyl
P-XRD	(engl. <i>powder X-ray diffraction</i>) Pulverdiffraktometrie
MSA	(engl. <i>methanesulfonic acid</i>) Methansulfonsäure
MSAA	Methansulfonsäureanhydrid
PGM	(engl. <i>platinum-group metal</i>) Platingruppen-Metall
RG	Raumgruppe
SCAS	(engl. <i>short chain alkanesulfonate</i>) Kurzketten Alkansulfonat
SC-XRD	(engl. <i>single crystal X-ray diffraction</i>) Einkristallstrukturanalyse
T	Temperatur
t	Tonnen
techn.	technisch
TG	Thermogravimetrie
UV-VIS	(engl. <i>ultraviolet-visible</i>) ultraviolett-sichtbar

1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden neue anorganisch-organische Hybridmaterialien aus schichtbildenden kurzkettigen Alkansulfonaten, den Prinzipien des Crystal Engineering folgend, synthetisiert und strukturechemisch charakterisiert. Intermolekulare Wechselwirkungen kommen bei der Synthese dieser Verbindungen eine entscheidende Rolle zu, weshalb insbesondere der Einfluss von nichtkovalenten Wechselwirkungen auf den Aufbau der Festkörper solcher Substanzen untersucht wird. Um den Bezug zum Thema dieser Arbeit herzustellen, werden zunächst einleitend die wesentlichen Aspekte und Konzepte dieser Arbeit in das Literaturumfeld und in den chemischen Kontext eingeordnet.

Im ersten Abschnitt der Einleitung werden daher die sog. Sulfonsäuren und die von ihnen abgeleitete Substanzklasse der Sulfonate vorgestellt. Da aus dieser Klasse den Kurzketten-Natriumalkansulfonaten im Kontext dieser Arbeit eine besondere Rolle zukommt, wird im zweiten Abschnitt der Einleitung näher auf strukturechemische Aspekte von Natriummethansulfonat, dem einfachsten Vertreter dieser Verbindungen, eingegangen.

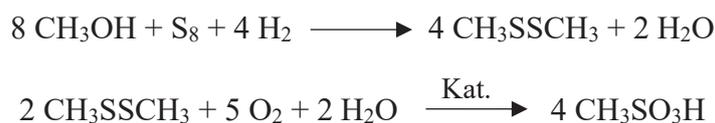
1.1 Anorganisch-organische Hybridmaterialien aus schichtbildenden Alkansulfonaten

1.1.1 Sulfonsäuren: Eigenschaften, Synthese und Anwendungen

Als Sulfonsäuren werden schwefelorganische Verbindungen bezeichnet, die mit der allgemeinen Formel RSO_3H (R = organischer Rest) beschrieben werden. Als organische Reste können z. B. Benzyl-, Alkylbenzyl- oder Alkyl-Gruppen fungieren. Methansulfonsäure (MSA) ist die erste Verbindung aus der homologen Reihe der primären Alkansulfonsäuren (ASA) (mit den Alkylresten Methyl-, Ethyl-, Propyl usw.).^[1] ASA zeichnen sich als einprotonige Säuren allgemein durch eine mit den Mineralsäuren vergleichbare Säurestärke (z. B. $\text{p}K_s$ (MSA) = -1,9)^[2-4] sowie einer guten Löslichkeit in polaren Lösemitteln wie Wasser und kurzkettigen Alkoholen aus.^[5] MSA ist eine bei Raumtemperatur viskose, stark hygroskopische, farb- und geruchlose flüssige Substanz, die unter Normaldruck bei 19 °C schmilzt und bei 167 °C siedet.^[6,7] Die herausragende Bedeutung der MSA auch in der Natur zeigt sich in ihrer Rolle als Schlüsselkomponente im biogeochemischen Schwefelzyklus der Erdatmosphäre.^[8-13] Dies erklärt das Vorkommen von MSA natürlichen Ursprungs in der Erdatmosphäre im Megatonnenmaßstab. Nicht zuletzt deswegen wird MSA auch als wenig

toxische^[14], umweltfreundliche und biologisch leicht abbaubare Chemikalie eingestuft.^[12] Die Eigenschaften von ASA im Allgemeinen als auch die der MSA im Speziellen sind aufgrund ihrer Bedeutung in der Umwelt, in der chemischen Synthese und in der Industrie sehr gut untersucht und werden an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt.^[15,16]

Das große Interesse an der Stoffklasse hat dazu geführt, dass Verfahren entwickelt wurden, um ASA großtechnisch synthetisieren zu können. ASA sind in der chemischen Industrie (BASF-Produktionskapazität von MSA 2017: 30.000 t, 50.000 t geplant für 2020)^[17,18] vor allem über zwei großtechnische Verfahren zugänglich, welche mittlerweile andere mögliche Syntheserouten ersetzt haben.^[6,19–26] 1967 wurde ein erstes effizientes Verfahren zur Synthese entwickelt, bei dem das entsprechende Alkanthiol mit Chlorgas und Wasser zu ASA umgesetzt wird.^[12,27] Nachteilig wirken sich bei diesem Verfahren der Einsatz von giftigem Chlor und Alkanthiolen sowie eine Verunreinigung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure aus. Dies schränkt die Einsatzmöglichkeiten der auf diesem Weg synthetisierten ASA ein. Die BASF SE hat daher ein neues Syntheseverfahren etabliert, in welchem einwertige aliphatische Alkohole und die preiswerten Edukte Schwefel und Wasserstoff zunächst zu Dialkyldisulfid umgesetzt werden. Bei der Synthese von MSA erfolgt dies durch die Reaktion von Methanol mit Schwefel und Wasserstoff zu Dimethyldisulfid (DMDS).^[28] Nach anschließender Destillation des DMDS und Oxidation mit Luftsauerstoff wird MSA in hohen Reinheitsgraden erhalten.^[29]



Reaktionsgleichungen 1: Synthese von MSA.

Ein weiterer Ansatz zur großtechnischen Synthese von ASA besteht in der direkten Umsetzung von Alkanen mit Schwefeltrioxid. Hohe Ausbeuten und die Gewinnung von ASA mit hohem Reinheitsgrad sind die Vorteile dieses Verfahrens, welches erst in jüngster Zeit aufgrund neuentwickelter Katalysatormaterialien ausreichend effizient ist, um großtechnisch zum Einsatz zu kommen.^[30–33] Aufgrund des hohen Reinheitsgrades der auf diesem Wege synthetisierten ASA erschließen sich viele Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Reinigungsmittel, Elektrochemie sowie in der chemischen Synthese und Katalyse. Ein wesentlicher Vorteil vor allem gegenüber Schwefelsäure bei der Anwendung von MSA sind ihre nicht-oxidativen Eigenschaften bei annähernd gleicher Säurestärke.^[6] Deswegen wird

MSA häufig in elektrochemischen Anwendungen und in der Galvanotechnik als Elektrolyt eingesetzt.^[12,34–42] In Reinigungsmitteln spielt MSA aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit, guten Umweltverträglichkeit und der Wirksamkeit gegen Ablagerungen von Erdalkalimetallsalzen eine wichtige Rolle.^[5,12] Studien zum Einsatz von MSA in der chemischen Synthese haben gezeigt, dass MSA als Katalysator in der homogenen Katalyse u. a. bei speziellen Veresterungs- und Alkylierungsreaktionen eingesetzt werden kann.^[12,43–47]

Im Kontext dieser Arbeit sind ASA und die von ihnen abgeleiteten Alkansulfonate geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese von schichtartigen Hybridmaterialien. Auf die Synthese und Anwendungen von Alkansulfonaten wird daher im nächsten Kapitel eingegangen.

1.1.2 Alkansulfonate: Synthese und Anwendungen

Als Alkansulfonate werden die Salze der jeweiligen konjugierten Basen der Sulfonsäuren bezeichnet. Bei den sog. Metallalkansulfonaten handelt es sich um die Salze der entsprechenden Sulfonate mit unterschiedlich hydratisierten oder wasserfreien Metallionen, wobei innerhalb dieser Substanzklasse insbesondere Metallmethansulfonate eine besondere Stellung einnehmen.

Metallalkansulfonate lassen sich durch die direkte Umsetzung von ASA mit den entsprechenden Metallen oder deren Carbonaten, Hydroxiden oder Oxiden darstellen. Die Synthese erfolgt aufgrund der guten Löslichkeit von ASA und AS meist in wässrigen Lösungen.^[48] Großtechnisch können Metallalkansulfonate über die Strecker-Sulfit-Alkylierung dargestellt werden, wobei ein Alkanhalogenid mit einem entsprechenden Metallsulfit umgesetzt wird.^[49–51] Metallsulfate oder Metallnitrate können in Fällungsreaktionen mit Bariummethansulfonat verwendet werden, um das entsprechende Metallmethansulfonat und Bariumsulfat oder Bariumnitrat darzustellen. Bei der Synthese von wasserfreien Metallmethansulfonaten ergeben sich Syntheserouten z. B. über den Einsatz von Methansulfonsäureanhydrid (MSAA) in geschlossenen Reaktionsapparaturen unter inerten Bedingungen.^[52] Über diesen Weg sind auch oxidations- oder hydrolyseempfindliche Metallalkansulfonate zugänglich.^[53] Anhand von elektrochemischen Verfahren^[54] oder über Reaktionen in geschlossenen Reaktionsgefäßen bei erhöhter Temperatur ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Synthese von AS.^[55]

Anwendung finden Kurzketten-Alkansulfonate u. a. als Eluent in der Chromatographie oder in Ionenaustauschern.^[56,57] In der homogenen Katalyse (z. B. bei Veresterungsreaktionen) werden Metallmethansulfonate als Substanzen mit schwach koordinierenden Anionen eingesetzt.^[58,59] Einige Metallmethansulfonate können bei der Synthese, z. B. von neuen Verbindungen sowie ionischen Flüssigkeiten oder als Additive verwendet werden, finden Anwendungen als Elektrolyt oder bei der Elektroplattierung von z. B. aluminiumhaltigen Legierungen.^[60–62] Ein wichtiges Anwendungsgebiet vor allem von Metallmethansulfonaten findet sich daher in der Galvanotechnik, wo diese Sulfonate aufgrund ihrer guten Lösungseigenschaften und des geringen Oxidationspotentials zum Einsatz kommen.^[36,37,41] Über die Verwendung von kurzkettigen Alkansulfonaten als Wirkstoff in Medikamenten wurde auch bereits berichtet.^[63] Weitere Untersuchungen wurden zum thermischen Verhalten von Metallalkansulfonaten durchgeführt. In diesem Kontext haben frühere Arbeiten gezeigt, dass sich einige Metallalkansulfonate bei höheren Temperaturen unter den entsprechenden Bedingungen rückstandsfrei zu ihren Oxiden und Sulfiden zersetzen.^[55,64–72] Dies lässt eine potentielle Verwendung von Metallalkansulfonaten als Präkursor zu, um z. B. durch Thermolyse gezielt Verbindungen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu erhalten.^[52,73] In diesem Zusammenhang konnte anhand von Molybdän- und Uran-Methansulfonaten gezeigt werden, dass sich unter bestimmten Bedingungen aus $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ und $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ gezielt Mo^{IV} - und U^{IV} - Spezies darstellen lassen.^[74] Aufgrund der potentiellen Anwendungen dieser Substanzklasse wurden bereits entsprechend viele Metallalkansulfonate (hier vor allem Metallmethansulfonate) systematisch strukturchemisch untersucht und charakterisiert.^[15,41,75–91]

Das umfangreichste und wichtigste Anwendungsgebiet von Metallsulfonaten mit Relevanz in Industrie und Alltag ist ihre Verwendung als künstliche Seifen.^[78,92–95] Sowohl Alkylbenzyl-, langkettige primäre als auch sekundäre Alkansulfonate von Alkali- und Erdalkalimetallen werden hierfür verwendet.^[96] In geringem Umfang kommt auch eine Verwendung von Natriumalkansulfonaten für diese Anwendungen in Betracht.^[97–99] Während die langkettigen Natriumalkansulfonate schon früh strukturchemisch^[97–102] untersucht wurden, liegen kristallchemische Studien zu einigen wenigen Kurzketten-Natriumalkansulfonaten mit Alkylkettenlängen von C_{1-4} erst seit jüngerer Zeit vor.^[103–107] Im Folgenden wird, auch vor dem Hintergrund des Themas dieser Arbeit, auf einige strukturchemische Aspekte von Kurzketten-Natriumalkansulfonaten am Beispiel von Natriummethansulfonat, dem einfachsten Vertreter dieser Verbindungsklasse, näher eingegangen.

1.1.3 Natriummethansulfonat: Ein schichtartiges anorganisch-organisches Hybridmaterial

Natriummethansulfonat ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$) lässt sich über die Reaktion von Natriumcarbonat mit MSA in wässriger Lösung oder durch Neutralisation von MSA mit Natronlauge synthetisieren. Die nach Verdampfen des Lösemittels gebildeten farblosen plättchenförmigen Kristalle sind gut in polaren Lösemitteln wie Wasser oder kurzkettigen Alkoholen löslich. Thermoanalytisch findet ab ca. $410\text{ }^\circ\text{C}$ der für die meisten Metallmethansulfonate typische Zersetzungsvorgang statt.^[65–67] Natriummethansulfonat wurde bereits 1981 von *Wei & Hingerty* strukturell untersucht^[108], Veröffentlichungen zum thermoanalytischen und schwingungsspektroskopischen Verhalten liegen ebenfalls vor.^[109,110]

Natriummethansulfonat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbma*. Die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält drei Na^+ -Ionen (wobei sich eines in spezieller Lage befindet) und drei nicht kristallographisch C_{3v} -symmetrischen Methansulfonat-Anionen, von denen ebenfalls eines in spezieller Lage ist.

Im Packungsdiagramm von Natriummethansulfonat (Abbildung 1) sind jeweils fünf Natrium-Kationen und vier Methansulfonat-Anionen in einer Abfolge von inversen lamellar-doppeltgeschichteten kationischen $[\text{Na}_5(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4]^+$ Arrays entlang $[010]$ angeordnet. In der daraus resultierenden Schichtstruktur sind hydrophile anorganische Schichten (blau) und hydrophobe organische Bereiche (rot) voneinander separiert, die entlang $[001]$ gestapelt sind. Die hydrophoben Bereiche beinhalten die Alkylgruppen der Methansulfonat-Ionen. Nach jeweils zwei aufeinander folgenden Methylgruppen entlang $[010]$ koordiniert ein verbrückendes fünftes Methansulfonat-Anion an die in den hydrophilen Schichten liegenden Na^+ -Ionen. Durch dieses verbrückende Methansulfonat-Anion erfolgt die Verbindung der durch die hydrophoben doppeltgeschichteten Bereiche separierten hydrophilen Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Ein solches Strukturmotiv ist ein typisches Merkmal der schichtartig aufgebauten Festkörperstrukturen von Kurzketten-Natriumalkansulfonaten.^[103–106] Innerhalb der hydrophoben Schichten sind die Methylgruppen der Methansulfonat-Ionen in Form von „hydrophoben Inseln“ angeordnet. Der tensidartige Schichtaufbau tritt jedoch nicht nur bei Natriumalkansulfonaten und dessen Hydraten auf, sondern ist je nach Hydratisierungsgrad auch für andere Metallmethansulfonate bekannt.^[52,53,55,111–113]

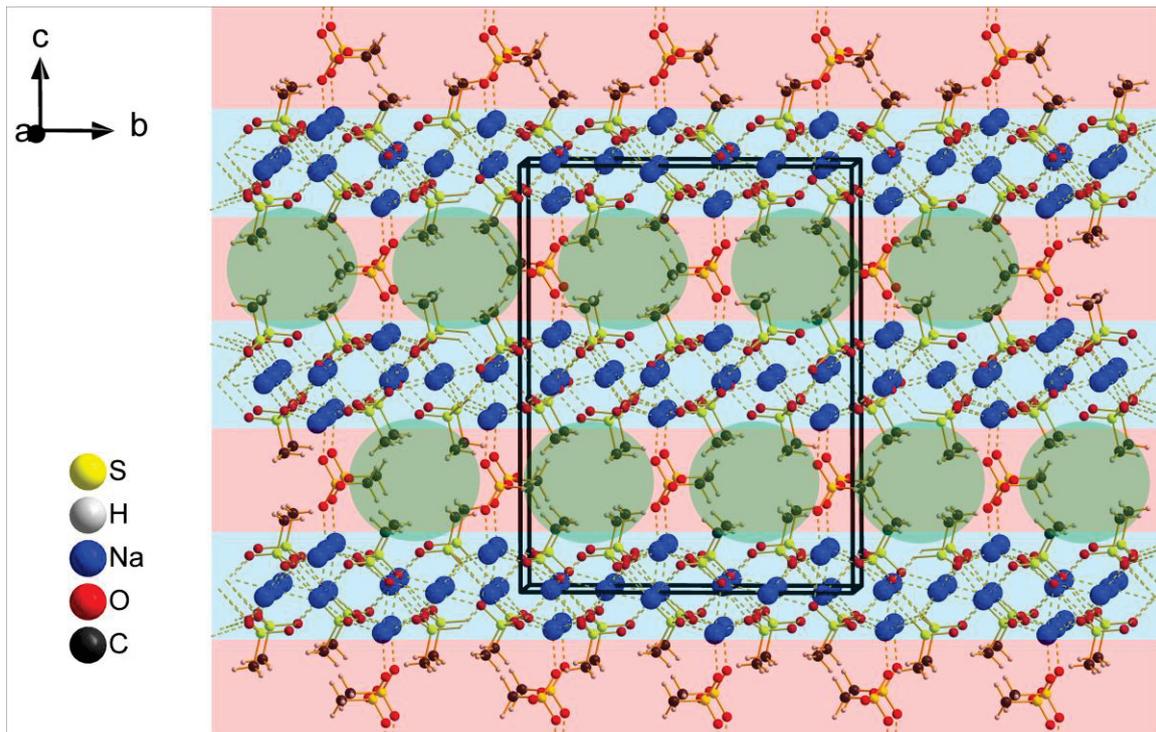


Abbildung 1: Packungsdiagramm von Natriummethansulfonat. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. Hydrophobe Inseln sind mit transparenten Kreisen (grün) markiert. Koordinative Bindungen sind durch unterbrochene Linien dargestellt.

Anhand der geschichteten amphiphilen Struktur der Sulfonat-Bausteine und wegen der strikten Trennung von hydrophilen und hydrophoben Bereichen können Kurzketten-Natriumalkansulfonate als anorganisch-organische Hybridmaterialien klassifiziert werden. Ganz allgemein werden Verbindungen als anorganisch-organische Hybridmaterialien bezeichnet, in denen anorganische und organische Bereiche auf molekularer Ebene nebeneinander vorliegen.^[114–116] Somit unterscheiden sich diese Materialien sowohl von den klassischen anorganischen sowie organischen Verbindungen als auch von den sog. Kompositen. In Kompositen kann zwar zwischen anorganischen und organischen Bereichen unterschieden werden, diese liegen aber nicht auf molekularer oder nanoskaliger Größenordnung nebeneinander vor.^[115,116] Zu Hybridmaterialien können Metal-Organic Frameworks (MOF), spezielle Nanopartikel und auch poröse oder geschichtete anorganisch-organische Materialien gezählt werden. Diese Stoffe bieten aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten ein breites Forschungs- und Anwendungsfeld.^[114,116–121]

Aufgrund der bereits erwähnten geschichteten Struktur im Festkörper ist Natriummethansulfonat ein typischer Vertreter der schichtartig aufgebauten Hybridmaterialien.

Neben den Kurzketten-Natriumalkansulfonaten sind in der Literatur auch andere Verbindungen mit Alkansulfonaten bekannt, die als anorganisch-organische Hybridmaterialien bezeichnet werden.^[103,105,122–124] Für die Bildung und den Aufbau dieser Substanzen können intermolekulare Wechselwirkungen^[116] eine entscheidende Rolle spielen.

1.2 Intermolekulare Wechselwirkungen in der Strukturchemie von schichtbildenden Sulfonaten

Intermolekulare Wechselwirkungen nehmen in der Natur bei der Molekülassoziation und insbesondere bei der Festkörperassoziation eine Schlüsselposition ein. Solche als sekundäre Kräfte bezeichneten Wechselwirkungen sind auch z. B. für das Vorliegen der Desoxyribonukleinsäure (DNA) in einer reversiblen Doppelhelixstruktur, die Struktur von Proteinen oder für die anomalen Eigenschaften von Wasser verantwortlich.^[125–127] Ebenso wie in der Natur können auch bei der chemischen Synthese und dem Aufbau von Verbindungen sekundäre Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen.^[127] Zu diesen sekundären Wechselwirkungen werden z. B. σ - / π -Ladungstransfer-Wechselwirkungen, *Van der Waals*-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen gezählt.

In anorganisch-organischen Hybridmaterialien auf Basis von Kurzketten-Natriumalkansulfonaten können als intermolekulare Wechselwirkungen *Van der Waals*-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen.^[103,125,128,129] *Van der Waals*-Wechselwirkungen treten in Kurzketten-Natriumalkansulfonaten zwischen den hydrophoben Bereichen auf, die aus den Alkylketten der Alkansulfonate gebildet werden. Bei *Van der Waals*-Wechselwirkungen handelt es sich um schwache ungerichtete intermolekulare Kräfte, die auf die Anziehung von Dipolen oder der Polarisierbarkeit von Molekülen beruhen. Sie können auch unter dem Begriff der hydrophoben Wechselwirkungen zusammengefasst werden.^[130–132] Da die Stärke dieser Wechselwirkung mit der sechsten Potenz des Abstandes abnimmt, verfügen sie nur über eine sehr geringe Reichweite, die sich meist nur auf das nächste unmittelbar benachbarte Molekül beschränkt.^[133]

Van der Waals-Wechselwirkungen können allgemein in drei Arten eingeteilt werden.^[134–138] Als *Keesom*-Kräfte werden Wechselwirkungen bezeichnet, die zwischen Molekülen mit permanentem Dipolmoment oder zwischen Ionen und Dipolmolekülen existieren. Sie werden

auch als *Coulomb*-Wechselwirkungen bezeichnet, sind temperaturabhängig und bewirken eine bevorzugte Orientierung der Dipolmoleküle.^[132,133,138] *Debye*-Kräfte besitzen einen Induktionseffekt und resultieren aus der Wirkung eines Dipolmoleküls auf seinen Nachbarn. Hierbei wird durch Ladungsdeformation ein induziertes Dipolmoment erzeugt, was zu einer anziehenden Wechselwirkung führt. Als *Van der Waals*-Wechselwirkungen im engeren Sinne werden die *London*-Kräfte (auch Dispersionswechselwirkungen genannt) verstanden.^[139,140] *London*-Kräfte sind die Ursache für die Anziehung von nicht als Dipol wirkende Moleküle und Atome. Dispersionswechselwirkungen beruhen auf einem Dispersionseffekt, der durch die Schwankung der Ladungsdichte in den Atomen auftritt. Dieses Phänomen, durch welches fluktuierende Dipole entstehen, ist abhängig von der Polarisierbarkeit der Atome. Die Gesamtenergie, die sich aus Anziehungs- und Abstoßungsbeiträgen zusammensetzt, kann in der Auftragung einer Potentialkurve dargestellt werden.^[132,138]

Neben den *Van der Waals*-Wechselwirkungen, die in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen vorliegen, können weitere intermolekulare Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen auftreten.

1.2.1 Die Wasserstoffbrückenbindung: Definition und Einordnung

Als Wasserstoffbrückenbindung wird ganz allgemein die anziehende Wechselwirkung der Form $D-H \cdots A$ zwischen einem Wasserstoffatom (welches in einer Donorgruppe mit der allgemeinen Form $D-H$ vorliegt) und einem anderen Atom, welches Akzeptor A genannt wird, definiert.^[141–143] An das Donoratom D ist über eine kovalente Bindung ein Wasserstoffatom gebunden, der Akzeptor besitzt ein freies Elektronenpaar.^[131,141] Die Wasserstoffbrückenbindung kann somit als 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung bezeichnet werden.^[144] Zwischen Donor und Akzeptor besteht eine Elektronegativitätsdifferenz. Innerhalb der Donorgruppe ist das Donor-Atom negativ polarisiert, während das an den Donor gebundene Wasserstoffatom eine positive Polarisation aufweist ($D^{\delta-}-H^{\delta+}$).^[141,145] Die Wasserstoffbrückenbindung beruht daher hauptsächlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen.^[125]

Für die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung sollten bestimmte Kriterien erfüllt sein. Nach Steiner^[144] muss die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ($D-H \cdots A$) eine lokale Interaktion

darstellen. Als zweites Kriterium gilt, dass die Donorgruppe D–H als Protonendonator für den Akzeptor A fungiert. Damit besitzt die Wasserstoffbrückenbindung einen gerichteten und selektiven Charakter und kann als Zustand einer beginnenden oder nicht abgeschlossenen Protonentransfer-Reaktion verstanden werden.^[144,146,147] Die Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung ist abhängig von den an ihr beteiligten Donor- und Akzeptoratomen. Die Dissoziationsenergien dieser Wechselwirkungen können in einem Bereich zwischen 4-120 kJ mol⁻¹ liegen.^[144,148,149] Die Dissoziationsenergien von sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen sind somit vergleichbar mit denen, welche in schwachen kovalenten Bindungen auftreten.^[131,150]

1.2.2 Konzepte zur Analyse der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen

Neben einer Betrachtung der Bindungsenergien kann die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen anhand von Donor–Akzeptor-Abständen, die z. B. in Kristallstrukturen gemessen werden, abgeschätzt werden.^[148] Nach Jeffrey^[151] werden Wasserstoffbrückenbindungen als stark, mittelstark und schwach eingestuft.

Tabelle 1: Einstufung der Wasserstoffbrückenbindung nach Jeffrey.^[151]

Wechselwirkungstyp	stark	mittelstark	schwach
D···A-Abstand [Å]	2,4 - 2,5	2,5 - 3,2	3,2 - 4,0
H···A-Abstand [Å]	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	2,2 - 3,2
Bindungswinkel [°]	170 - 180	130 - 180	90 - 150
Bindungsenergie [kJ mol ⁻¹]	120 - 60	60 - 16	< 16
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	elektrostatisch	elektrostatisch/dispersiv
Richtungspräferenz	stark	mäßig stark	schwach
IR-Verschiebung $\Delta\nu_{D-H}$ [cm ⁻¹]	25 %	10 - 25 %	< 10 %

Tabelle 1 zeigt neben einer Einteilung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen anhand der D···A- Abstände u. a. auch die relative Verschiebung einer symmetrischen D–H Schwingung im Infrarot-Spektrum. Die IR-Spektroskopie stellt eine einfache Methode zur qualitativen Abschätzung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen dar.^[151–155] Zum Beispiel wird der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Lage von O–H-

Schwingungsbanden, die durch Anregung von D–H Streck- und Deformationsschwingungen hervorgerufen werden, direkt sichtbar. Eine Wasserstoffbrücke (O–H···O) schwächt die kovalente D–H-Bindung, sodass die Bande der D–H-Streckschwingung im IR-Spektrum zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird.^[156] In der Regel erfolgt zudem eine Verschiebung oder Aufspaltung der H₂O-Deformationsschwingungsbande. Das Maß dieser Verschiebungen korreliert mit der Stärke der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindung.

Die Klassifizierung nach Jeffrey ist nur gültig für Wasserstoffbrückenbindungen, in denen Donor- und Akzeptoratome aus der zweiten Periode des Periodensystems stammen. Bei der Betrachtung von Wasserstoffbrückenbindungen, in denen schwerere Atome involviert sind (z. B. in solchen des Typs O–H···Cl), sollte ein anderes Konzept zur Beschreibung der Stärke dieser Wechselwirkung verwendet werden. Für diese Fälle kann die Methode des Bindungslänge-Bindungsstärke-Konzeptes (engl. *bond valence method*) von Brown und Altermatt verwendet werden.^[157–159] In diesem Konzept ist die Gesamtvalenz eines Atoms abhängig von den Teilvalenzen der Bindungen, an welchen dieses Atom beteiligt ist. Die Teilvalenzen ergeben sich aus der nachfolgenden Formel, in der die Bindungslänge r einer Bindung einfließt:

$$s = e^{\left[\frac{r_0 - r}{B}\right]}$$

Die Parameter r_0 und B wurden von Brown und Altermatt u. a. durch Auswertung von Kristallstrukturen aus der *Cambridge Structural Database (CSD)*^[160] bestimmt.^[161–165] Der Parameter r_0 ist von der Bindungsart abhängig und beschreibt die Bindungslänge die vorliegt, wenn das entsprechende Element an einer Bindung mit einer Valenz von $s = 1$ beteiligt ist. Dieser Parameter kann zusammen mit der Konstante B einem Tabellenwerk^[166] entnommen werden, welches von Brown in überarbeiteter Form^[157] 2009 veröffentlicht wurde. Die Bindungsordnungssumme berechnet sich anschließend über die Summe aller Teilvalenzen.

Bezogen auf die Wasserstoffbrückenbindung kann die Berechnung der entsprechenden Teilvalenzen für eine einzelne D–H···A-Bindung vorgenommen werden. Nach einem Abgleich mit vergleichbaren bekannten Teilvalenzen^[144,160] anderer Wasserstoffbrückenbindungen kann eine quantitative Abschätzung der Stärke dieser Wechselwirkungen vorgenommen werden. Aufgrund der verschiedenen Typen von Wasserstoffbrückenbindungen ist es anhand dieser Methode in manchen Fällen nicht immer möglich, präzise quantitative Angaben zur Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung zu machen. Zudem weicht die Qualität der von Brown und

Altermatt verwendeten Datensätze aus Kristallstrukturen teilweise erheblich voneinander ab, sodass zumindest eine Einordnung und Interpretation der erhaltenen Ergebnisse aus der *bond valence* Methode anhand der Literatur erfolgen muss.

Anwendung findet die *bond valence* Methode auch in der Koordinationschemie, wo über die Berechnung der Summen aller Bindungswerten die Oxidationsstufe des in einem Komplex vorliegenden Zentralatoms ermittelt werden kann.

1.2.3 Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die Graphensatz-Analyse

Zur eindeutigen Klassifizierung und Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungssystemen in Kristallstrukturen kann das von M. C. Etter eingeführte Konzept der sog. Graphensatz-Analyse (engl. *graph-set analysis*) verwendet werden.^[167–173] Mit dieser Methode ist es möglich, auch komplexe Wasserstoffbrückenbindungssysteme eindeutig zu bezeichnen.^[169,174] Das Konzept veranschaulicht die in einer Kristallstruktur durch Wasserstoffbrückenbindungen auftretende Bindungssituation, indem es zunächst die Gesamtzahl aller zu untersuchenden Moleküle einer Kristallstruktur in sog. Bereiche (engl. *arrays*) unterteilt. Diese werden weiter in einzelne Netzwerke (engl. *networks*) und Motive (engl. *motives*) eingegrenzt. Die Motive berücksichtigen alle Moleküle, die mit einem „Start-Wasserstoffatom“ verbunden sind. Es spielt hierbei keine Rolle, ob die Verbindung der Moleküle durch kovalente Bindungen, ionische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt.

Zu einem Motiv werden die jeweiligen Moleküle gezählt die benötigt werden, bis das Motiv durch keine weiteren Bindungen fortgesetzt wird oder eine Wiederholungseinheit folgt. Die Motive werden anschließend anhand von Graphensätzen benannt, die als Deskriptoren (engl. *graph-set descriptor*) bezeichnet werden. Der *graph-set* beschreibt somit das kleinste und einfachste Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv, welches z. B. in der Festkörperpackung einer Verbindung auftritt. Zur Formulierung und Aufstellung eines *graph-set* wird folgende Form verwendet:

$$G_d^a(n)$$

Ein *graph-set* setzt sich aus verschiedenen Parametern zusammen. *G* wird der Designator genannt und identifiziert die möglichen Muster der Wasserstoffbrückenbindungen. Es wird

zwischen vier verschiedenen Designatoren unterschieden. S beschreibt intramolekulare Wechselwirkungen, während intermolekulare Wechselwirkungen in Form von Ringmotiven mit R und unendliche Ketten mit C bezeichnet werden. Endliche H-Brückenbindungs-Motive werden mit dem Designator D gekennzeichnet. Die Indizes a und d geben die Anzahl der in den Motiven enthaltenen Wasserstoffbrücken-Akzeptor- und Donoratome an. Der Grad n bezeichnet die Anzahl der in den entsprechenden Motiven an Wasserstoffbrückenbindungen vorhandenen Atome. Durch die Betrachtung von einzelnen H-Brückenbindungs-Motiven mit der Graphensatz-Analyse können auch sehr komplexe Wasserstoffbrückenbindungssysteme analysiert und systematisch klassifiziert werden. Anhand dieser Klassifizierung ist es somit möglich, den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen bei der Bildung und dem Aufbau solcher Strukturen zu verstehen und ausschließlich solche Wechselwirkungen bei der Synthese von neuen Verbindungen gezielt einzusetzen.^[174]

Für die Synthese von Materialien aus Kurzketten-Natriumalkansulfonaten können ganz allgemein die Konzepte der sog. supramolekularen Chemie und des Crystal Engineering angewendet werden, weshalb auf diese im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.^[175,176]

1.3 Konzepte zur Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien mit schichtbildenden Natriumalkansulfonaten

1.3.1 Supramolekulare Chemie

Die Bildung von Verbindungen, in denen Atomverbände nicht über kovalente Bindungen sondern durch intermolekulare Wechselwirkungen zu einem komplexen Molekülverband organisiert werden, kann mit dem Konzept der supramolekularen Chemie beschrieben werden. Solche supramolekularen Verbindungen unterscheiden sich somit klar von denjenigen, in denen im Sinne der klassischen Molekülchemie ausschließlich die kovalente Bindung eine Schlüsselposition einnimmt.^[131,177,178] Nach J.-M. Lehn^[177], der 1987 zusammen mit D. J. Cram^[179,180] und C. Pedersen^[181] den Nobelpreis für Chemie erhielt, wird daher die supramolekulare Chemie mit den nichtkovalenten Bindungen zwischen der molekularen und der polymolekularen Chemie eingeordnet (Abbildung 2).^[177,182] Intermolekularen Bindungen, durch die einzelne Moleküle zu komplexen sog. Übermolekülen^[183] assembliert werden, kommt in diesem Konzept eine Schlüsselrolle zu („*supramolecular chemistry is the chemistry*

of the intermolecular bond“^[177]).^[184,185] Die Assemblierung hat in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung, da sich durch molekulare Erkennung^[183,186,187] und dem Prinzip der Selbstorganisation^[131,146,177,184,188–191] folgend die molekularen Bausteine zu hierarchisch geordneten Strukturen anordnen können. Die bei der Assemblierung in Frage kommenden intramolekularen Wechselwirkungen sind zwar in der Regel schwächer als kovalente Bindungen, können aber bei kollektivem Auftreten genügend Einfluss ausüben, um zur Bildung von Übermolekülen zu führen und sind die Ursache der Selbstorganisation.^[146,177,183,184,192]

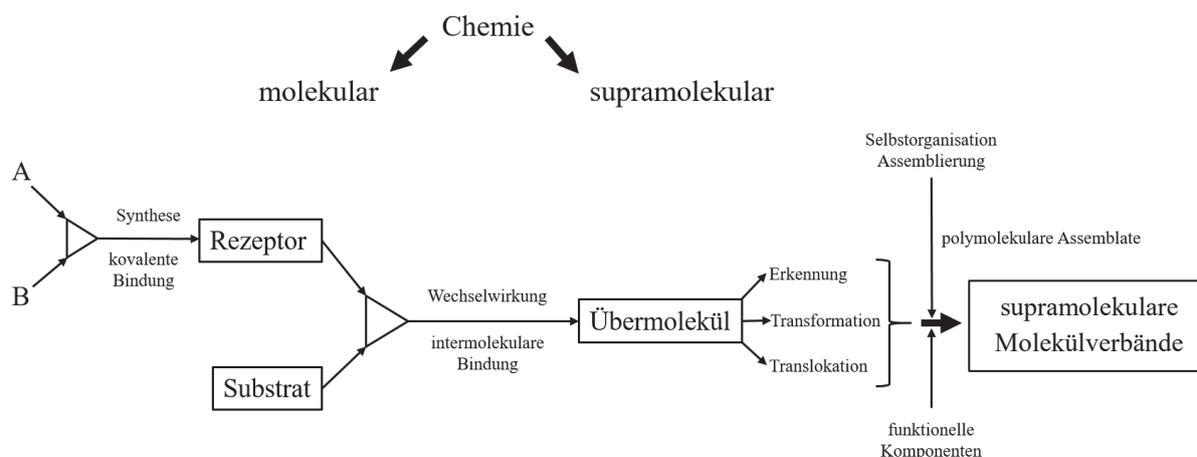


Abbildung 2: Molekulare Chemie, supramolekulare Chemie und Selbstorganisation.^[193]

Die durch diese „Chemie der maßgeschneiderten Wechselwirkungen“^[182] selbstorganisierten Assoziate werden in der Literatur^[146,179] auch als „supermolecule par excellence“ bezeichnet. Unter den maßgeschneiderten Wechselwirkungen steht als besonders wichtiges Werkzeug die Wasserstoffbrückenbindung aufgrund ihres schon zuvor beschriebenen gerichteten und selektiven Charakters zur Verfügung.^[127,194] Im Crystal Engineering werden intermolekulare Wechselwirkungen und hier insbesondere die Wasserstoffbrückenbindung gezielt zur Synthese neuer Verbindungen genutzt.^[175,195]

1.3.2 Crystal Engineering mit schichtbildenden Natriumalkansulfonaten

Das Crystal Engineering stellt eine Teildisziplin der supramolekularen Chemie dar.^[131,175,196–198] Von Schmidt^[199] 1971 erstmals beschrieben, wurde dieses Konzept ursprünglich vor allem in der organischen Synthese angewendet, um unter Ausnutzung von intermolekularen Kräften

neue Materialien mit vorhersagbarer Stöchiometrie und Architektur zu synthetisieren.^[175,200–204] Durch die Untersuchung von Kristallstrukturen und der Gewinnung eines genauen Verständnisses der intermolekularen Wechselwirkungen in diesen, können anhand des Crystal Engineering gezielt^[205,206] Materialien mit definierten strukturellen, chemischen oder physikalischen Eigenschaften^[205,207] erhalten werden. Mögliche Eigenschaften solcher Substanzen sind z. B. die Protonen- oder Ionenleitung sowie ferromagnetische oder nichtlineare optische Eigenschaften.^[207–209] Der Wasserstoffbrückenbindung kommt beim Crystal Engineering eine besondere Bedeutung^[204,210–214] zu, da sie aufgrund ihrer Richtungspräferenz und Selektivität gut dazu geeignet ist, vorhersagbare Bindungssituationen zu schaffen, die zur Synthese eingesetzt werden können.^[176,194,215,216] Beim Crystal Engineering werden deshalb häufig Bausteine verwendet, die in der Lage sind, gleichzeitig als Wasserstoffbrücken-Donoren und -Akzeptoren zu wirken (gemäß *Desiraju* als sog. *Synthon* bezeichnet).^[206]

Crystal Engineering-Konzepte können im Kontext der SCAS Anwendung finden, um die Synthese neuer anorganisch-organischer Hybridmaterialien zu planen. In der Literatur^[217,218] ist dieser Ansatz bei Guanidinium-Alkansulfonaten verwirklicht worden. Diese Verbindungen zeichnen sich durch einen schichtartigen lamellaren Aufbau auf Basis eines komplexen Wasserstoffbrückenbindungssystems aus, das im Sinne des Crystal Engineering maßgeblich für die Bildung dieser Verbindungen verantwortlich ist.^[217,218] Auch über schichtartige supramolekulare Assoziate und Koordinationspolymere mit Alkansulfonat-Bausteinen wurde bereits berichtet.^[219–225]

Das Konzept des Crystal Engineering war ebenfalls Grundlage der gezielten Synthese von Natriummethan- / Natriumethansulfonaten und auch weiteren Vertretern der homologen Reihe der Natriumalkansulfonate.^[103–105,107] Durch die Variation der Kristallisationsbedingungen konnte gezeigt werden, dass im Fall von einigen dieser Verbindungen die im Edukt vorliegenden schichtverknüpfend fungierenden Methansulfonat-Bausteine durch andere ionische Spezies ersetzt oder ergänzt werden können. Als Beispiel einer solchen Additionsverbindung ist in Abbildung 3 das Packungsdiagramm von Diaquahydrogen(+1)-pentanatrium-hexamethansulfonat, $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Na}_5(\text{CH}_3\text{SO}_3)_6$, dargestellt.

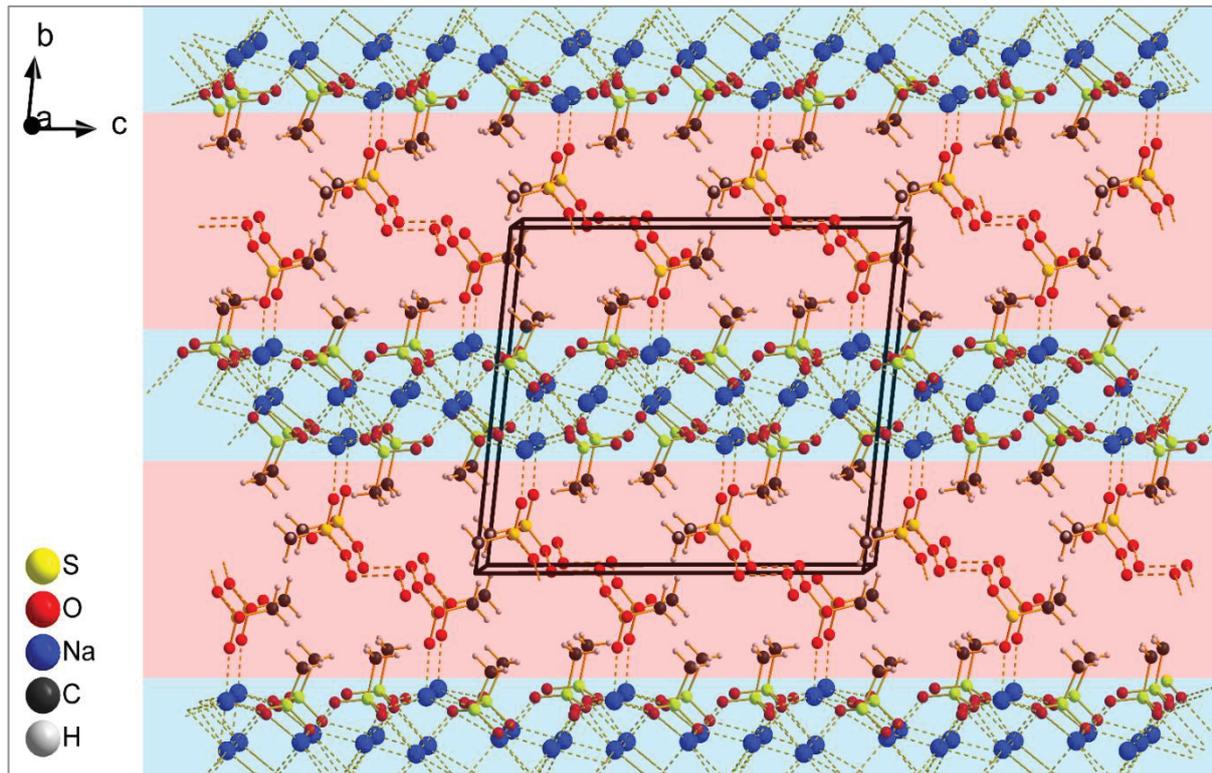


Abbildung 3: Packungsdiagramm von $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Na}_5(\text{CH}_3\text{SO}_3)_6$. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt.

Im Festkörper dieser Verbindung liegen hydrophobe und hydrophile Bereiche in Form eines charakteristischen schichtartigen Bausteins vor, der mit der Formel $\{(\text{Na}_5[\text{CH}_3\text{SO}_3]_4)^+\}_n$ beschrieben werden kann. Dieser Baustein setzt sich aus Na^+ -Ionen und Methansulfonat-Anionen zusammen und erinnert mit seiner „seifenartigen“ Schichtstruktur stark an die Strukturen von anderen Kurzketten-Natriumalkansulfonaten.^[105,108] In den hydrophilen Schichten befinden sich die Na^+ -Ionen und Sulfonat-Gruppen der Methansulfonat-Ionen, während die organischen Bereiche durch die Methylgruppen der Methansulfonat-Ionen gebildet werden. Diese Bausteine sind im Vergleich zu Natriummethansulfonat^[108] sehr ähnlich im Festkörper angeordnet. In den organischen hydrophoben Bereichen liegen in definierten Abständen hydratisierte Oxonium-Ionen in Form von $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Zundel-Ionen und weitere Methansulfonat-Anionen vor. Die Methansulfonat-Anionen koordinieren zum einen an Na^+ -Ionen die sich in den hydrophilen Schichten befinden. Zum anderen treten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den O_3S -Gruppen der Sulfonat-Ionen und den $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Ionen auf.

Ausgehend von Natriummethansulfonat wurde somit mit dieser Verbindung ein neues anorganisch-organisches Hybridmaterial synthetisiert, in welchen unter Beibehalt des

allgemeinen strukturellen Aufbaus kationische Verbindungsbausteine in Form von $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Ionen durch Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörper integriert wurden.

Die Konzepte des Crystal Engineering und der supramolekularen Chemie geben die Planungsgrundlage für den Einsatz intermolekularer Wechselwirkungen und speziell der Wasserstoffbrückenbindung als Werkzeuge bei der Synthese von solchen neuen Hybridmaterialien aus schichtbildenden Natriumalkansulfonaten.^[176] Über dieses Vorgehen, welches im Rahmen eines sog. *species engineering*^[226] auch zum Einbau ungewöhnlicher Metallat-Komplexe oder z. B. von hydratisierten Oxonium-Ionen in Form von $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Ionen im Festkörper führen kann, wurde bereits in anderen Arbeiten berichtet.^[227,228]

2 Aufgabenstellung

Beim Crystal Engineering lassen sich SCAS als Bausteine zur Synthese von neuen anorganisch-organischen Hybridmaterialien einsetzen. Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung dieses Konzeptes ist zum einen die systematische strukturelle Untersuchung der eingesetzten Metallalkansulfonate und zum anderen ein genaues Verständnis von intermolekularen Wechselwirkungen, die in solchen Hybridmaterialien auftreten können.

Aufbauend auf bereits bestehenden orientierend durchgeführten Untersuchungen soll es das Ziel dieser Arbeit sein, den Kenntnisstand über die Strukturchemie von anorganisch-organischen Hybridmaterialien aus Kurzketten-Natriumalkansulfonaten weiter zu vervollständigen. Im Rahmen des Crystal Engineering ist vor allem Natriummethansulfonat als geeigneter Baustein für dieses Konzept bereits identifiziert worden.^[103,229–231] In der Vergangenheit wurden orientierend erste neue Verbindungen synthetisiert, in denen Natriummethansulfonat und Edelmetallsäuren gemeinsam vorliegen.^[229–231] Vereinzelt konnte die Inkorporation von ungewöhnlichen komplexen Metallat-Ionen in diesen Materialien beobachtet werden.^[230,231] Jedoch wurde in bisher ausschließlich Natriummethansulfonat als Strukturbaustein eingesetzt, sodass im Zuge der vorliegenden Arbeit auch die Eignung von anderen kurzkettigen Natriumalkansulfonaten wie z. B. Natriumethansulfonat für die Synthese solcher Additionsverbindungen untersucht werden soll. Zudem ist der Austausch der verbrückenden Sulfonat-Anionen durch andere ionische Spezies wie z. B. „einfache“ Halogenid-Ionen sowie der Einbau dieser Bausteine in die Schichtstruktur solcher Materialien unter dem Aspekt des Crystal Engineering interessant.

Dazu sollen unter Nutzung dieses Konzeptes systematisch weitere Vertreter dieser Substanzklasse synthetisiert und vor allem mit der Methode der Einkristallstrukturanalyse (im Folgenden SC-XRD genannt) aber auch mit schwingungsspektroskopischen und thermoanalytischen Verfahren charakterisiert werden. Aufgrund der Bedeutung der in diesen Materialien auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen werden Wasserstoffbrückenbindungen in diesen Verbindungen genauer untersucht und charakterisiert.

3 Eigene Ergebnisse I: Additionsverbindungen aus Natriumalkansulfonaten und „einfachen“ Halogeniden

Im Rahmen dieser Arbeit wird über die Synthese und Charakterisierung von 15 neuen Verbindungen aus der Substanzklasse der schichtbildenden Kurzketten-Alkansulfonate berichtet. Diese neuen Verbindungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe umfasst sechs neue Additionsverbindungen aus Natriumalkansulfonaten und „einfachen“ Halogeniden, welche im nachfolgenden Kapitel behandelt werden. Der zweiten Gruppe werden Additionsverbindungen aus Natriumalkansulfonaten und Edelmetallsäuren zugeordnet. Die Beschreibung und Diskussion der zu diesen Verbindungen erhaltenen Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.

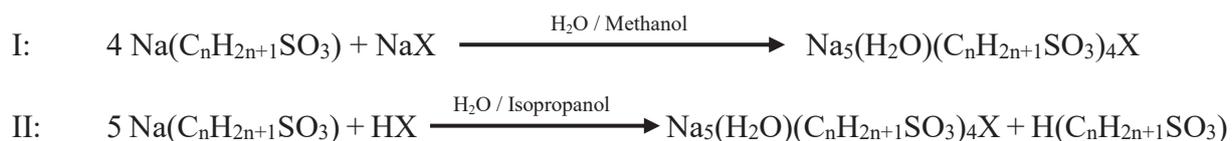
3.1 Synthese, Elementaranalyse und Pulverdiffraktometrie von 1-6

Synthese

Über die in den Reaktionsgleichungen 1 gezeigten Synthesewege ist es möglich, sechs neue Verbindungen (Tabelle 2) zu erhalten. Dazu werden Natriummethan- oder Natriumethansulfonat und das entsprechende Natriumhalogenid in einem Wasser / Methanol- oder Wasser / Isopropanol- Lösemittelgemisch gelöst. Anschließend können durch Verdampfen des Lösemittels oder durch Abkühlen der Lösung im Thermostaten Kristalle mit der allgemeinen Formel $\text{Na}_5(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}_3$) erhalten werden (Syntheseweg I). Alternativ kann bei der Synthese anstelle des Natriumhalogenids die entsprechende Halogenwasserstoffsäure eingesetzt werden (Syntheseweg II). Jedoch führt dies zur Bildung von hygroskopischer Alkansulfonsäure während der Kristallisation durch Verdampfung des Lösemittels an der Luft. Alkansulfonsäure erschwert unter diesen Bedingungen die Kristallisation durch die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit aus der Luft und verlängert die Kristallisationsdauer, sodass bei Syntheseweg II die Verdampfung des Lösemittels im Exsikkator unter Einsatz von Trockenmittel erfolgt.

Gemäß der in den Reaktionsgleichungen angegebenen allgemeinen Substanzformel der gebildeten Produkte liegen in 1-6 (mit Ausnahme von 3) ganz analog zu anderen Kurzketten-Natriumalkansulfonaten auch die Bausteine Na^+ / Sulfonat / Wasser im Verhältnis 5 / 4 / 1 vor.

3 Eigene Ergebnisse I



Reaktionsgleichungen 2: Synthesewege von **1-6** (X = Cl, Br, I₃).

Tabelle 2: Substanzformeln und systematische Namen neuer Verbindungen aus SCAS mit „einfachen“ Halogeniden.

Verbindung	Systematischer Name
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (1)	Pentatrium-chlorid-tetramethansulfonat-monohydrat
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (2)	Pentatrium-bromid-tetramethansulfonat-monohydrat
$\text{Na}_5(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{I}_3$ (3)	Pentatrium-triiodid-tetramethansulfonat
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (4)	Pentatrium-chlorid-tetraethansulfonat-monohydrat
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (5)	Pentatrium-bromid-tetraethansulfonat-monohydrat
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{I}_3$ (6)	Pentatrium-tetraethansulfonat-triiodid-monohydrat

Die Wahl des Lösemittels ist für die erfolgreiche Zucht von Einkristallen entscheidend. Für die Kristallisation der Verbindungen mit Natriummethansulfonat sind als Lösemittel Wasser und Methanol gut geeignet, bei den Additionsverbindungen von Natriummethansulfonat werden Isopropanol und Ethylenglycol als Lösemittel verwendet. Durch eine entsprechende Temperaturregelung in einem Thermostaten kann die Verdampfungsgeschwindigkeit der Lösemittel und somit das Kristallwachstum konstant gehalten werden. Da in allen beobachteten Fällen Kristalle von **1-6** verzwillingt vorliegen, ist die Kontrolle über die entsprechenden Kristallisationsbedingungen besonders wichtig, um für die SC-XRD geeignete Einkristalle zu züchten.

1, 2, 4 und **5** kristallisieren in Form von dünnen farblosen Plättchen (Abbildung 4), sind mechanisch sehr empfindlich und zeigen über einen beobachteten Zeitraum von vier Wochen an der Luft keine Veränderungen durch Hydrolyse- / Oxidations- oder Trocknungsvorgänge. Kristalle von **3** und **6** kristallisieren aus den dunkelbraunen Mutterlaugen als dünne dunkelbraune Plättchen aus und unterscheiden sich somit optisch von **1, 2, 4** und **5**. **3** kristallisiert im Gegensatz zu den anderen Verbindungen aus dieser Reihe nicht als Hydrat. Die Kristalle von **3** weisen außerhalb der Mutterlauge schon nach kurzer Zeit unter Freisetzung von braunem Iodwasserstoff-Dampf eine metallisch-silbrig glänzende Oberfläche aus

3 Eigene Ergebnisse I

abgeschiedenem elementarem Iod auf. Zur Vermeidung dieses Phänomens werden Kristalle von **3** in ihrer Mutterlauge gelagert. Neben Kristallen von **3** kristallisieren in den Ansätzen verschiedene Phasen (z. B. Natriummethansulfonat-Hydrat), die bei der Probenpräparation nicht von den Kristallen von **3** abgetrennt werden können. Kristalle von **6** sind hingegen mechanisch sehr stabil und zeigen an der Luft auch nach mehreren Wochen Lagerung keine Veränderungen.

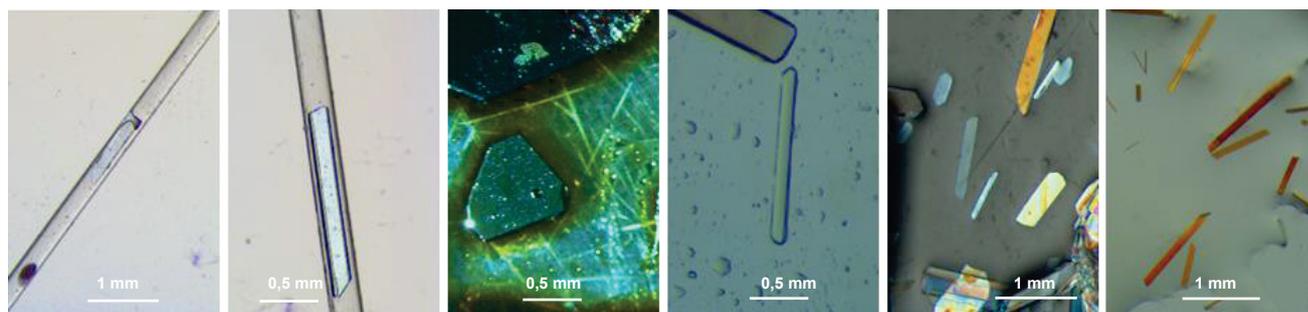


Abbildung 4: Kristalle von **1-6** (von links nach rechts). **1** und **2** sind zum Schutz vor der trockenen Umgebungsluft in Kapillarröhrchen präpariert. **3-6** sind direkt in ihrer Mutterlauge fotografiert.

Tabelle 3: Ergebnisse der Elementaranalysen. Gegenüberstellung der gemessenen (gem.) und berechneten (ber.) Massenanteile für Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Schwefel (S). Die Messung der Proben erfolgt unter Zusatz von WO_3 als Verbrennungskatalysator.

Verbindung	C-Anteil [%]		H-Anteil [%]		S-Anteil [%]	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
1	8,88	8,75	2,69	2,57	21,55	23,37
2	8,14	8,01	2,41	2,38	21,23	21,63
3	5,58	5,48	1,75	1,38	14,96	14,64
4	15,64	15,88	3,80	3,67	21,15	21,20
5	14,59	14,80	3,31	3,42	19,40	19,75
6	8,66	10,11	2,51	2,33	12,76	13,50

Trotz des Vorliegens von verschiedenen Phasen in den Proben neben Verbindung **3** zeigt sich in der Elementaranalyse (EA) eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Zusammensetzung. Allerdings muss bei der elementaranalytischen Verbrennung von **1-6** die Bildung von stabilen Metallcarbiden und Sulfiden in Betracht gezogen werden, sodass die gemessenen Massenanteile für Kohlenstoff und Schwefel niedriger sein können als der theoretisch berechnete Wert.^[53] Eine deutliche Verbesserung der bei der EA erhaltenen Werte

kann durch den Einsatz von WO_3 als Verbrennungskatalysator erreicht werden, sodass dieser Effekt nur noch bei **4-6** systematisch auftritt.

Anhand von pulverdiffraktometrischen (P-XRD) Experimenten (siehe Experimenteller Teil) kann die Phasenreinheit von **1-6** untersucht werden. Im Fall von **3** hingegen weist das aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse (SC-XRD) simulierte Pulverdiffraktogramm (Kapitel 5.4.3) einige Unterschiede zum gemessenen Pulverdiffraktogramm auf. Die schon bei der Kristallisation beobachtete Bildung von verschiedenen Phasen kann somit auf pulverdiffraktometrischen Weg bestätigt werden. Die Unterschiede zwischen dem gemessenen und simulierten Pulverdiffraktogramm könnten jedoch im Fall von **3** auch auf das nur als vorläufig zu bewertende Strukturmodell aufgrund der bei der SC-XRD auftretenden Probleme (Kapitel 3.4.3) zurückzuführen sein. Die Triiodid-Natriumalkansulfonat-Addukte **3** und **6** unterscheiden sich insgesamt betrachtet wie zu erwarten bereits bei der Synthese und der Handhabung von ihren Chlorid- oder Bromid-Analoga.

3.2 Simultane Thermoanalyse und Schmelzpunkt-Bestimmung

3.2.1 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von **1-3**

Das thermische Verhalten von **1-6** wird mittels simultaner Thermoanalyse untersucht. Die chemische Zusammensetzung der bei dieser Analyse angefallenen festen Zersetzungsprodukte wird anschließend mit nasschemischen Nachweisen und P-XRD analysiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit wird zunächst der Verlauf der simultanen Thermoanalyse der Natriummethansulfonat-Addukte **1-3** (Abbildung 5) zusammen dargestellt und diskutiert. Im Anschluss folgen die Ergebnisse für die Natriummethansulfonat-Addukte **4-6** (Abbildung 9).

Der thermische Abbau von **1** beginnt mit der Freisetzung des in den Kristallen enthaltenen einem Äquivalenten Kristallwassers 66 °C (theoretischer Massenverlust: 3,3 %, beobachteter Massenverlust: 4,9 %) und der anschließenden Freisetzung von Chlorwasserstoff in Form von Salzsäure (beobachteter Massenverlust: 7,4 %, theoretischer Massenverlust: 6,5 %) bei 142 °C . Die Freisetzung von Chlorwasserstoff kann durch die Verwendung von Indikatorpapier nachgewiesen werden. Bei 347 °C schmilzt die Probe (Tabelle 4, Abbildung 6), bevor der für Metallmethansulfonate charakteristische Zersetzungspunkt^[67] bei 395 °C auftritt

3 Eigene Ergebnisse I

(Massenverlust insg.: 51,4 %). Mittels P-XRD und nasschemischen Nachweisen kann das Zersetzungsprodukt bei 500 °C als Gemenge aus Natriumchlorid (NaCl), Natriumsulfid (Na₂S) bestimmt werden, in der eine weitere, noch unidentifizierte Phase vorliegt. Der Verlauf der DTA-Kurve zeigt wie erwartet an den entsprechenden Stellen endotherme Effekte.

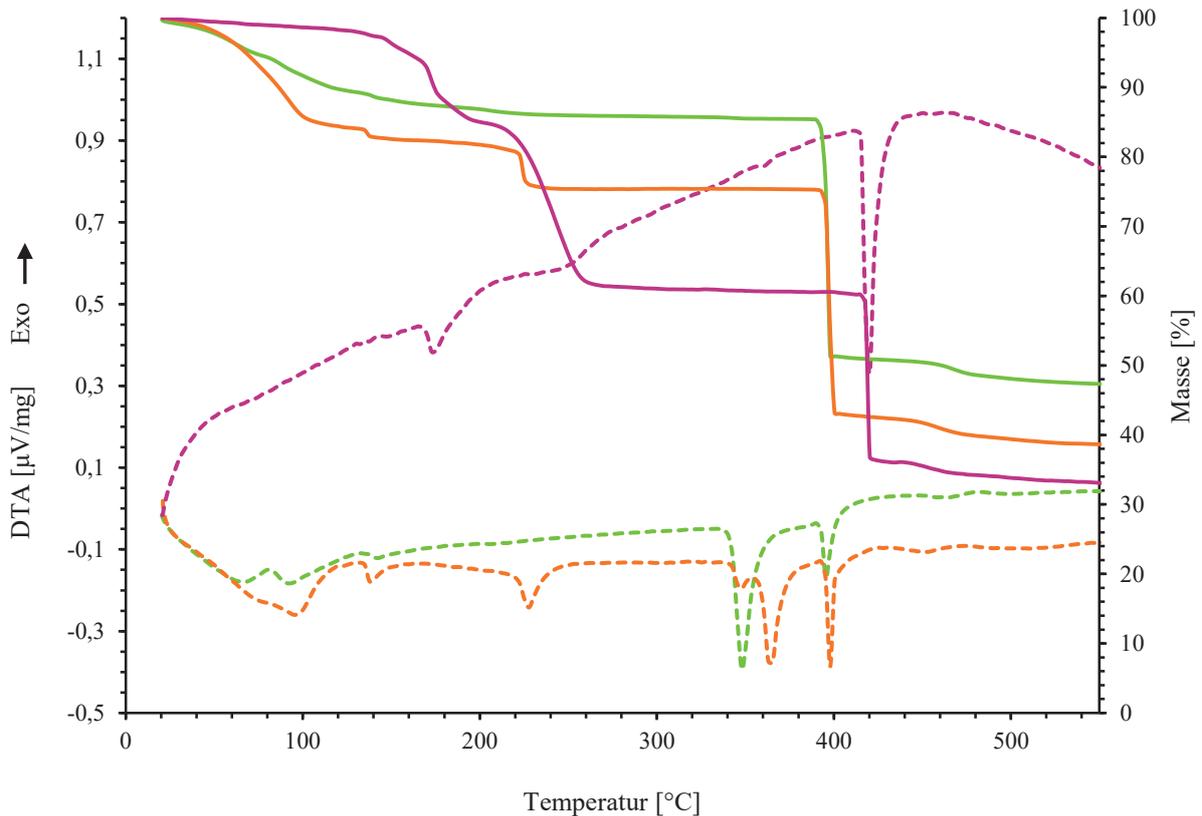


Abbildung 5: Verlauf der simultanen Thermoanalyse (TG durchgezogene Linie, DTA gestrichelte Linie) von **1** (grün), **2** (orange) und **3** (violett).

Beginnend mit der Dehydratation und anschließender Freisetzung von Bromwasserstoff in Form von Bromwasserstoffsäure weist der Zersetzungsverlauf von **2** große Gemeinsamkeiten mit dem von **1** auf (121 °C / 227 °C, Massenverlust: 17,2 %, theoretisch berechneter Massenverlust: 16,6 %)). Die simultane Thermoanalyse zeigt im weiteren Verlauf in Übereinstimmung mit der optischen Schmelzpunktanalyse zunächst das partielle Schmelzen der Probe bei 348 °C, bis bei einer Temperatur von 366 °C der Schmelzvorgang der Probe abgeschlossen ist. Die nach dem Zersetzungspunkt bei 397 °C (Massenverlust insg.: 60 %) vorliegenden Zersetzungsprodukte können mittels P-XRD als ein Gemisch aus Natriumbromid (NaBr) und Natriumsulfid (Na₂S) charakterisiert werden.

3 Eigene Ergebnisse I

Der Verlauf der TG/DTA von **3** weist mit einer bis zum Zersetzungspunkt kontinuierlich steigenden DTA-Basislinie einen insgesamt exothermen Zersetzungsverlauf auf. Die ersten Massenabnahmen (15,0 %) finden in einem Temperaturbereich von 143 °C - 268 °C statt, wobei ein kontinuierliches Entweichen von Iodwasserstoff und elementarem Iod aus der Probe zu beobachten ist. Das Fehlen einer für Hydratwasser charakteristischen Massenabnahme weist in Übereinstimmung mit der für **3** gefundenen Substanzformel darauf hin, dass es sich bei **3** im Gegensatz zu den anderen in dieser Reihe untersuchten Verbindungen nicht um ein Hydrat handelt. Der Zersetzungspunkt der Probe bei 420 °C (Massenverlust insg.: 65,9 %) liegt im Vergleich bei **1** und **2** ca. 20 °C höher. Als Zersetzungsprodukt liegt ein Gemenge aus elementarem Kohlenstoff, Natriumsulfat und Natriumsulfid vor. Nasschemische Nachweise in Form von Nachweisreaktionen für Halogenid, Sulfid und Alkalimetalle zeigen, dass das Zersetzungsprodukt im Gegensatz zu **1** und **2** frei von Natriumhalogenid (hier Natriumiodid) ist, was durch die schon vor der Zersetzung stattfindende Freisetzung des in **3** enthaltenen Iods erklärt werden kann.

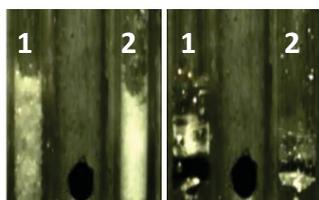


Abbildung 6: Optische Schmelzpunktanalyse von **1** und **2** (links 25 °C, rechts 370 °C).

Tabelle 4: Schmelzpunkte von **1** und **2**.

Verbindung	mp [°C]
1	351,5
2	349,1 / 360,3



Abbildung 7: Proben von **3** von links nach rechts bei 25 °C, 160 °C, und 300 °C.

3.2.2 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von **4-6**

Die im Vergleich zu **1-3** längerkettigen Analoga **4-6** zeichnen sich durch einen ähnlichen Verlauf der simultanen Thermoanalyse aus. **4** zeigt bis ca. 250 °C kontinuierliche Massenabnahmen (14,03 %), die jedoch in Abweichung von den für die Freisetzung von einem Äquivalenten H₂O (theoretische Massenabnahme: 3,0 %) und anschließender Abgabe von Chlorwasserstoffsäure theoretische Massenabnahme: 6,0 %) einhergehen. Im weiteren Verlauf der Analyse wird bei 265 °C in Übereinstimmung mit der optischen Schmelzpunktanalyse zunächst ein partielles Schmelzen der Probe beobachtet, bis bei 295 °C der Schmelzvorgang der Verbindung abgeschlossen ist. Der für Kurzketten-Natriumalkansulfonate typische

Zersetzungspunkt tritt bei 422 °C auf (Massenverlust insg.: 59,4 %). Als gebildetes Zersetzungsprodukt ein Gemenge aus Natriumchlorid (NaCl), Natriumcarbonat (Na₂CO₃) elementarem Kohlenstoff (C) und Natriumsulfid (Na₂S) in Frage. Die ab ca. 430 °C detektierte Massenabnahme kann durch möglicherweise die Oxidation des noch im Zersetzungsprodukt enthaltenem elementarem Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) erklärt werden.

Für **5** ergibt sich im Vergleich zu **4** ein nahezu identischer Zersetzungsverlauf. Bis ca. 200 °C erfolgt zunächst die Freisetzung von Wasser (2,8 % Massenabnahme erwartet; theoretische Massenabnahme: 2,7 %) und anschließend Bromwasserstoffsäure (theoretische Massenabnahme: 12,5 %), Massenverlust: 23,3 %). Ab 270 °C beginnt die Probe zu schmelzen. Der Schmelzvorgang ist bei 277 °C abgeschlossen und kann anhand der optischen Schmelzpunktanalyse unabhängig bestätigt werden (Tabelle 5). Bei 422 °C tritt der für Kurzketten-Metallalkansulfonate typische abrupte Zersetzungspunkt auf (Massenverlust insg.: 68,8 %). Das Zersetzungsprodukt kann anhand von P-XRD, Elementaranalyse und nasschemischen Nachweisreaktionen als Gemenge aus Natriumbromid (NaBr), Natriumsulfid (Na₂S), Natriumcarbonat (Na₂CO₃) und elementarem Kohlenstoff (C) charakterisiert werden. Durch die Oxidation des noch im Zersetzungsprodukt erhaltenen Kohlenstoffes erklärt sich die weitere Massenabnahme ab ca. 440 °C. Der Verlauf der DTA-Kurve zeigt wie auch bereits bei **4** an den entsprechenden Zersetzungs- und Schmelzpunkten wie erwartet endotherme Effekte.

Für **6** wird bis zu einer Temperatur von 310 °C die kontinuierliche Freisetzung von Wasser und elementarem Iod beobachtet (Massenverlust: 27,1 %). Die Abweichung vom zu erwartenden Massenverlust für die Freisetzung von einem Äquivalent H₂O (1,9 %) und Triiodid (38,0 %) zeigt in Kombination mit der dunkelbraunen Farbe der Probe bei 320 °C, dass bei dieser Temperatur immer noch Iod in der Probe enthalten ist. Es kommt somit nicht zu einer vollständigen Freisetzung des in der Probe enthaltenen Iods kommt. Anschließend findet, anders als bei den bisher untersuchten Kurzketten-Metallalkansulfonaten, über einen sehr breiten Temperaturbereich von 402 °C-462 °C die endgültige thermische Zersetzung der Probe statt, sodass sie bei 500 °C vollständig zu einem weißen Feststoff abgebaut ist (Massenverlust insg.: 54,7 %). Anhand der schon oben beschriebenen Methoden kann das Zersetzungsprodukt als Gemenge aus Natriumiodid (NaI) und Natriumsulfid (Na₂S) charakterisiert werden. Die DTA zeigt in der simultanen Thermoanalyse von **6** einen ansteigenden exothermen Verlauf.

3 Eigene Ergebnisse I

Tabelle 5: Optische Schmelzpunktanalyse von **4** und **5**.

Verbindung	mp [°C]
4	262,9 / 295,2
5	271,1 / 276,5



Abbildung 8: Thermische Zersetzung von **6** unter Freisetzung von elementarem Iod. Links 25 °C, rechts 320 °C.

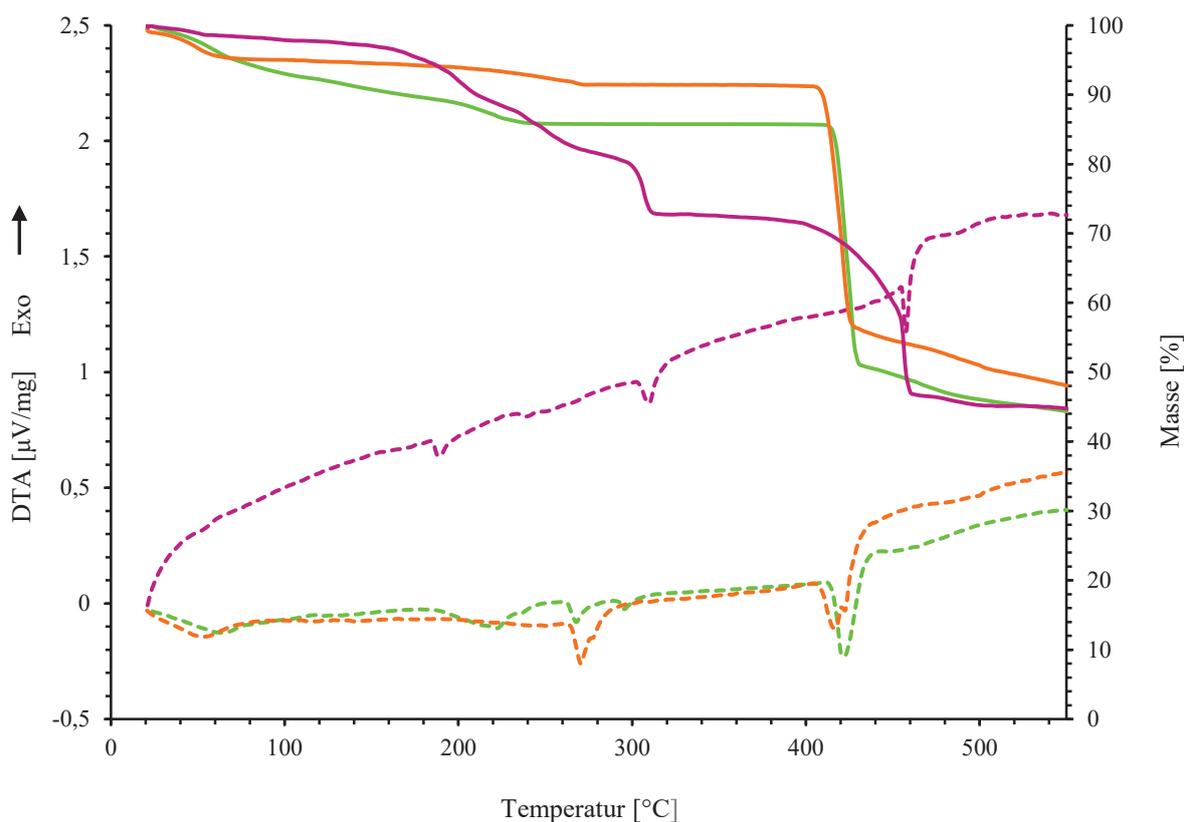


Abbildung 9: Verlauf der simultanen Thermoanalyse (TG durchgezogene Linie, DTA gestrichelte Linie) von **4** (grün), **5** (orange) und **6** (violett).

Insgesamt zeigen sich große Gemeinsamkeiten im Verlauf des thermischen Abbaus von **1**, **2**, **4** und **5**. Diese Gemeinsamkeiten werden durch sehr ähnliche Schmelzpunkte, scharfe Zersetzungspunkte im gleichen Temperaturbereich und einem prinzipiell ähnlichen Verlauf der simultanen Thermoanalyse hervorgerufen. Die Triiodid-Natriumalkansulfonat-Addukte **3** und **6** unterscheiden sich neben den schon vorher erwähnten Punkten in ihrer mechanischen Stabilität auch in ihrem thermischen Verhalten deutlich von **1**, **2**, **4** und **5**. Ein wesentlicher Unterschied zu den in der Literatur beschriebenen thermischen Eigenschaften von Kurzketten-Metallalkansulfonaten^[64–66,232] besteht in der Form der Zersetzungsprodukte von **1-6**. Durch die

Anwesenheit von „einfachen“ Halogeniden (mit $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}_3$) verläuft der thermische Abbau in diesen Verbindungen nicht rückstandsfrei und es werden Thermolyseprodukte gebildet, die nicht einphasig vorliegen.^[53,67,69] So muss beim thermischen Abbau von **1-6** immer davon ausgegangen werden, dass neben Anteilen von Natriumhalogenid immer auch Natriumsulfid, Natriumcarbonat und elementarer Kohlenstoff im Zersetzungsprodukt nach Abschluss des thermischen Abbaus dieser Verbindungen vorliegen können.

3.3 Schwingungsspektroskopie

3.3.1 IR- und Raman-Spektroskopie von **1-3**

Mittels IR- und Raman-Spektroskopie werden **1-3** (Abbildung 10) schwingungsspektroskopisch charakterisiert.

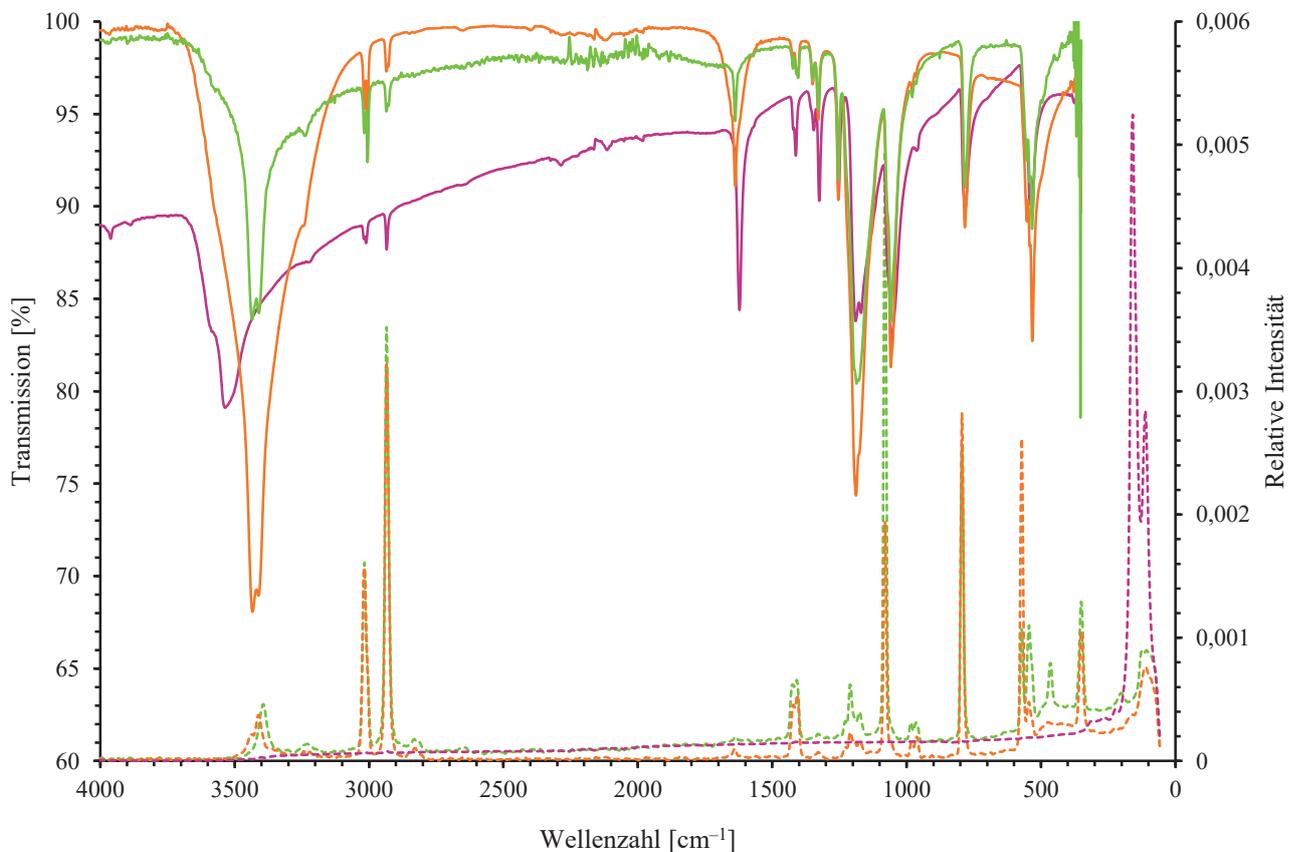


Abbildung 10: IR- (durchgezogene Linie) und Raman-Spektren (gestrichelte Linie) von **1** (grün), **2** (orange) und **3** (violett).

3 Eigene Ergebnisse I

Metallmethansulfonate und insbesondere Natriummethansulfonat sind bereits Gegenstand ausführlicher schwingungsspektroskopischer Untersuchungen gewesen.^[233–240] Gemäß der Literatur^[241] sind für das Methansulfonat-Anion elf Normalschwingungen zu erwarten, die IR- und Raman-aktiv sind und die alle in den Spektren von **1-3** identifiziert werden können (Tabelle 6). Anhand dieser kann die Anwesenheit von Methansulfonat in **1-3** nachgewiesen werden. Die Normalmoden weisen in den Spektren in vielen Fällen Bandenaufspaltungen auf, die durch die Anwesenheit von verschiedenen kristallographisch unabhängigen Methansulfonat-Anionen oder einer Kopplung von entarteten Schwingungen erklärt werden können. Besonders stark betroffen von diesen Effekten zeigen sich die Banden der asymmetrischen S–O-Streckschwingung in den Schwingungsspektren von **1** und **3**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Tabelle 6 nur die den Normalschwingungen zugeordneten Banden aus den Spektren von **1-3** gezeigt. Eine Zuordnung aller in den Spektren detektierten Banden und Linien findet sich im Experimentellen Teil (Kapitel 5.4.1-5.4.6).

Tabelle 6: Frequenzen IR- und Raman-aktiver Schwingungen für **1-3** im Vergleich mit den zu Natriummethansulfonat (NaCH_3SO_3) publizierten^[109] Schwingungsfrequenzen.

Schwingung	1 [cm^{-1}]	2 [cm^{-1}]	3 [cm^{-1}]	NaCH_3SO_3 [cm^{-1}]
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3018, 3005,	3018, 3006	3020	3016
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2935, 2928	2935	2934	2938
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1423, 1404	1422, 1404	1421, 1412	1430
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1349, 1328, 1253	1349, 1328, 1254	1346, 1325, 1253	1336
$\nu_{\text{as}}(\text{S–O})$	1186 (sh), 1154	1188 (sh), 1150	1190, 1169	1216
$\nu_{\text{s}}(\text{S–O})$	1059 (sh)	1059 (sh)	1058 (sh)	1060
$\rho(\text{CH}_3)$	979	979	961	962
$\nu(\text{C–S})$	783	783	782	788
$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	552	552	542	565
$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	542, 533	541, 532	532	535
$\rho(\text{SO}_3)$	349	350	356	352

Neben den Normalschwingungen des Methansulfonat-Anions und den daraus durch Bandenaufspaltung hervorgerufenen Bandenlagen zeigen die IR-Spektren von **1-3** Banden, die den Schwingungen der O–H-Valenz- und H_2O -Deformationsschwingung zugeordnet werden können (Tabelle 7). Für **1** und **2** ergibt sich ein nahezu identischer Verlauf der IR-Spektren für

diese Banden. Für die symmetrische O–H-Valenzschwingung treten in beiden Spektren zwei scharfe Banden auf, die um 25 cm^{-1} in **1** bzw. 23 cm^{-1} in **2** voneinander entfernt sind. Die H₂O-Deformationsschwingung liegt im IR-Spektrum der beiden Verbindungen bei 1637 cm^{-1} . Die Aufspaltung der Banden der O–H-Valenzschwingung und die scharfe H₂O-Deformationsschwingungsbande deuten darauf hin, dass die Wassermoleküle, die in **1** und **2** vorhanden sind, an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.

Tabelle 7: Frequenzen für die O–H-Valenzschwingung ($\nu(\text{O–H})$) und H₂O-Deformationsschwingung ($\delta_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$) für **1-3**.

Schwingung	1 [cm^{-1}]	2 [cm^{-1}]	3 [cm^{-1}]
$\nu(\text{O–H})$	3435 / 3410	3434 / 3411	3583 / 3536
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1637	1637	1622

Auch im Fall von **3** werden Schwingungsbanden im Bereich von 3583 cm^{-1} – 3536 cm^{-1} detektiert, welche durch die Anwesenheit von Wasser hervorgerufen werden. In Einklang mit den Abweichungen der Ergebnisse der EA und der durch P-XRD gezeigten Phasenreinheit deutet auch die Schwingungsspektroskopie darauf hin, dass die für die Analytik vorbereiteten Proben von **3** nicht phasenrein vorliegen. Die Lage der für Wasser charakteristischen Schwingungsbanden deutet an, dass es sich bei der für die Schwingungsspektroskopie präparierten Probe möglicherweise um ein Phasengemisch aus **3** und Natriummethansulfonat-Hydrat handelt. Die Banden können allerdings auch durch eine unvollständige Trocknung der Probe und somit auf anhaftendes Wasser zurück zu führen sein. Dies kann im Fall von **3** nicht vollständig ausgeschlossen werden, da es aufgrund der mangelnden chemischen Stabilität nicht möglich ist, Kristalle von **3** ohne Verlust von elementarem Iod / Iodwasserstoff im Exsikkator zu trocknen. Daher wird im Rahmen der Probenvorbereitung von **3** auf diesen Schritt verzichtet.

Der auffälligste Unterschied zwischen **1-3** liegt in der Anwesenheit von sehr intensiven Linien bei 158 cm^{-1} und 112 cm^{-1} im Raman-Spektrum von **3**. Anhand der in der Literatur^[242,243] angegebenen schwingungsspektroskopischen Daten kann die Linie bei 112 cm^{-1} der symmetrischen I–I-Streckschwingung eines Triiodid-Anions zugeordnet werden. Das Auftreten der Linie bei 158 cm^{-1} deutet darauf hin, dass es sich bei dem Triiodid-Anion in **3** um ein asymmetrisches $[\text{I}_3]^-$ -Ion handelt.^[243,244] Gemessen an der hohen Intensität dieser beiden Linien sind die durch das Methansulfonat-Anion hervorgerufenen Linien sehr schwach, können jedoch durch Teilvergrößerung des Ramanspektrums erkannt werden. Zudem erschwert ein

kontinuierlich stärker werdender Untergrund die weitere Identifizierung der für das Methansulfonat-Anion charakteristischen Linien.

3.3.2 IR- und Raman-Spektroskopie von 4-6

In Analogie zu **1-3** ist es möglich, **4-6** auf schwingungsspektroskopischem Weg zu untersuchen und die Ergebnisse mit den für das Ethansulfonat-Anion in der Literatur^[235] angegebenen Daten zu vergleichen. Charakteristisch für Ethansulfonat sind in den Spektren die intensiven Banden und Linien der symmetrischen und asymmetrischen C–H-Streckschwingungen der CH₃- / CH₂-Gruppen, die sowohl in den IR- als auch in den Raman-Spektren detektiert werden können. Ebenfalls typisch ist eine Aufspaltung der asymmetrischen und symmetrischen S–O-Streckschwingungen. Diese ist durch das Vorliegen kristallographisch unabhängiger Ethansulfonat-Anionen oder durch eine Kopplung von entarteten Schwingungen bedingt und auch für das Methansulfonat-Anion bekannt.^[53]

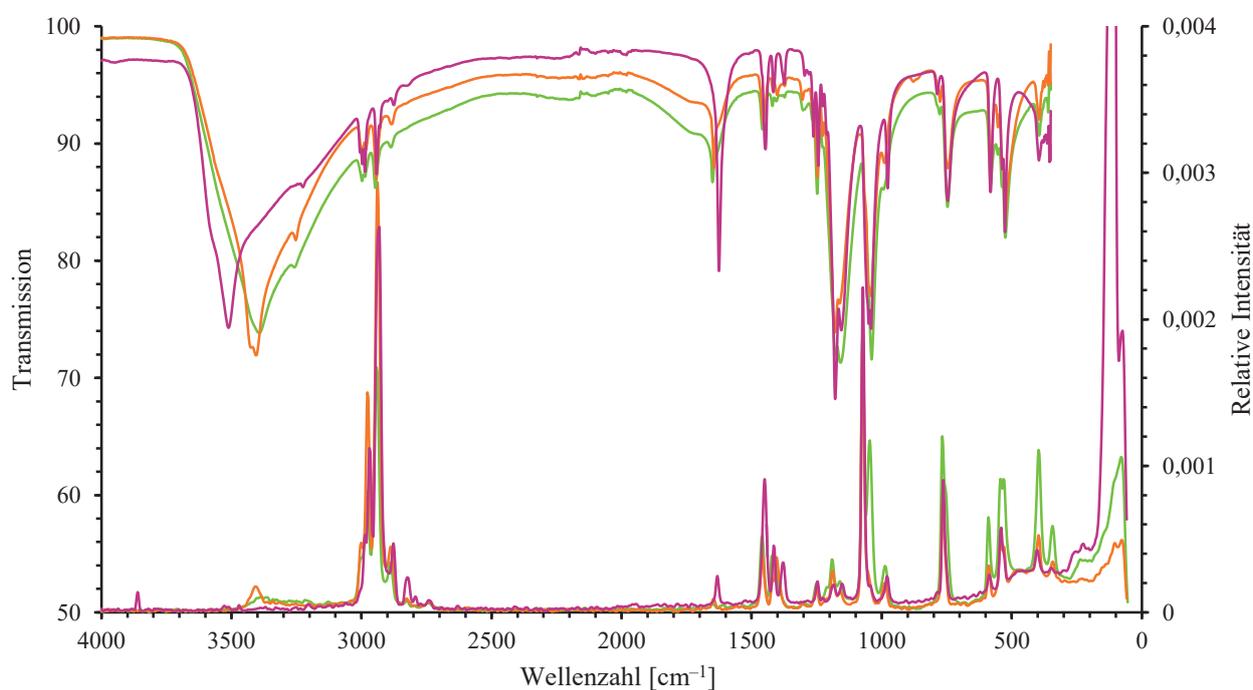


Abbildung 11: IR- (durchgezogene Linie) und Raman-Spektren (gestrichelte Linie) von **4** (grün), **5** (orange) und **6** (violett).

3 Eigene Ergebnisse I

Beim Vergleich der Spektren von **4-6** mit den Spektren^[235] von Natriumethansulfonat zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung in den Bandenlagen, die dem Ethansulfonat zugeordnet werden können.

Tabelle 8: Frequenzen IR- und Raman-aktiver Schwingungen für **4-6** im Vergleich mit den für Natriumethansulfonat ($\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_3$) publizierten Schwingungsfrequenzen.^[235]

Schwingung	4 [cm^{-1}]	5 [cm^{-1}]	6 [cm^{-1}]	$\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_3$ [cm^{-1}]
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2995, 2983	2995, 2983	3005, 2997, 2987	2989, 2972
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2943, 2883	2943, 2884	2942, 2876	2938, 2890
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1456, 1447, 1418, 1402	1457, 1446, 1419, 1402, 1373	1447, 1417, 1375	1429, 1392
$\delta(\text{CH}_2)$	1305, 1266, 1247, 1227	1304, 1266, 1247, 1227	1296, 1262, 1244, 1227, 1210	1254
$\nu_{as}(\text{S-O})$	1179, 1163	1179, 1162	1179, 1155	1167
$\nu_s(\text{S-O})$	1048	1041	1050, 1040	1069
$\rho(\text{CH}_3)$	990	989	977	985
$\rho(\text{CH}_2)$	776	775	786	794
$\nu(\text{C-S})$	747	746	746	758
$\delta_s(\text{SO}_3)$	582, 553	581, 553	582	588
$\delta_{as}(\text{SO}_3)$	526	537, 524	536, 526	540
$\delta(\text{CCS})$	395	394	395	408

Tabelle 9: Frequenzen für die O–H-Valenzschwingung ($\nu(\text{O-H})$) und H_2O -Deformationsschwingung ($\delta_{as}(\text{H}_2\text{O})$) für **4-6**.

Schwingung	4 [cm^{-1}]	5 [cm^{-1}]	6 [cm^{-1}]
$\nu(\text{O-H})$	3427 / 3408	3426 / 3405	3511
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1646	1646	1626

Neben Ethansulfonat, dessen Vorliegen in **4-5** durch die Schwingungsspektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen werden kann, zeigen die IR-Spektren durch das Auftreten von charakteristischen Banden der O–H-Valenzschwingung (ca. $3450\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) und H_2O -Deformationsschwingung (1646 cm^{-1}), dass diese Verbindungen Wassermoleküle enthalten. Diese sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Somit entspricht der Verlauf der IR-Spektren in diesem Punkt weitgehend dem Befund für das bereits in der Literatur^[103] erwähnte

Natriumethansulfonat-Hydrat. Allerdings fällt in den Spektren von **4** und **5** die Aufspaltung der Banden der O–H-Valenzschwingung (für **1** = 19 cm⁻¹, für **2** = 21 cm⁻¹) sehr schwach aus. Die O–H-Valenz- und H₂O-Deformationsschwingung im IR-Spektrum von **6** weisen hingegen keine nennenswerte Aufspaltung auf.

Anhand der Raman-Spektroskopie kann das schwingungsspektroskopische Verhalten von **4-6** auch bei niedrigen Wellenzahlen untersucht und die Bandenzuordnung aus den IR-Spektren überprüft werden. Auffällig ist im Vergleich zu **4** und **5** das Auftreten einer sehr intensiven Linie bei 111 cm⁻¹ im Spektrum von **6**. Wie bei **3** kann diese Linie der symmetrischen I–I-Streckschwingung eines symmetrischen Triiodid-Anions zugeordnet werden.^[242–244] Somit liefert die Schwingungsspektroskopie einen Hinweis, dass in **6** wie in **3** im Gegensatz zu **4-5** nicht einatomige Halogenid-Anionen in der Festkörperstruktur vorliegen, sondern Polyhalogenide im Form von Triiodid-Anionen vorhanden sind.

Vergleichend betrachtet zeigen die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen grundlegende Gemeinsamkeiten von **1-6**. Diese werden primär durch die Anwesenheit von Natriumalkansulfonaten (hier Natriummethansulfonat und Natriumethansulfonat), die prinzipiell ein sehr ähnliches schwingungsspektroskopisches Verhalten aufweisen, hervorgerufen. Die IR- und Raman-Spektren zeigen auch Unterschiede in diesen Verbindungen auf, die durch das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen und verschiedenen „einfachen“ Halogenid-Anionen hervorgerufen werden. Während sich die Spektren der jeweiligen Verbindungen, in denen Chlorid- und Bromid enthalten ist, in den Bandenlagen von Sulfonat und Wasser kaum voneinander unterscheiden, weisen die Triiodid-Verbindungen bei tiefen Wellenzahlen ein grundsätzlich anderes schwingungsspektroskopisches Verhalten auf. Zur genaueren Untersuchung der in diesen Verbindungen auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sowie zur Beschreibung der Kristallstruktur werden im nächsten Kapitel die Ergebnisse der SC-XRD vorgestellt.

3.4 Kristallstrukturbestimmung von **1-6**

Anhand von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen werden die Festkörperstrukturen von **1-6** aufgeklärt. Zur Übersicht sind die im Verlauf dieser Experimente erhaltenen Daten zu Elementarzellenparametern, Kristallsystem, Raumgruppen und Gütefaktoren in Tabelle 10 und

3 Eigene Ergebnisse I

11 dargestellt. Weitere Informationen zu Messparametern und Messbedingungen sind den Tabellen in Kapitel 5.3.9 zu entnehmen. Angaben zu Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern sind im Anhang aufgeführt.

Tabelle 10: Gitterparameter aus der SC-XRD von 1-6.

Verbindung	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
1	17,3660(8)	5,4860(10)	21,3685(11)	90,00	100,867(4)	90,00
2	17,3043(7)	5,5097(10)	21,9907(9)	90,00	99,798(3)	90,00
3	17,5120(4)	5,4780(10)	25,713 (5)	90,00	102,750(3)	90,00
4	18,449(3)	5,4081(5)	22,900(3)	90,00	104,212(11)	90,00
5	18,5390(8)	5,4449(2)	23,034(9)	90,00	103,707(3)	90,00
6	28,257(2)	5,4083(5)	18,3047(13)	90,00	99,317(3)	90,00

Tabelle 11: Ausgewählte Kristalldaten und Güteindizes aus der SC-XRD von 1-6.

Verbindung	KS	RG	<i>Z</i>	<i>V</i> [Å ³]	<i>R</i> ₁ ^[a]	<i>wR</i> ₂ ^[b]
1	monoklin	<i>P2/c</i>	4	1999,27(14)	0,0541	0,1296
2	monoklin	<i>P2/c</i>	4	2066,04(13)	0,0648	0,1099
3	monoklin	<i>C2/c</i>	4	2405,0(9)	0,1528	0,3571
4	monoklin	<i>Ia</i>	4	2215,61(5)	0,0348	0,1021
5	monoklin	<i>Ia</i>	4	2258,99(16)	0,0440	0,1019
6	monoklin	<i>C2/c</i>	4	2819,02(3)	0,0531	0,1546

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad [P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2]/3$$

Anhand der in den Tabellen 10 und 11 angegebenen Daten ist es möglich, strukturelle Beziehungen zwischen 1-6 zu erkennen. Von den drei untersuchten Additionsverbindungen aus Natriummethansulfonat und „einfachen“ Halogeniden kristallisieren **1** und **2** isotyp^[245] im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp *P2/c*. Wie erwartet sind die für die isotypen Strukturen **1** und **2** erhaltenen Gitterparameter durch die Anwesenheit der unterschiedlichen Halogenid-Ionen Chlorid und Bromid etwas unterschiedlich. Die isotype Strukturbeziehung erklärt auch die sehr ähnlich verlaufenden schwingungsspektroskopischen und thermoanalytischen Untersuchungen bei **1** und **2**.

3 kristallisiert im Vergleich zu **1** und **2** im Raumgruppentyp $C2/c$. Dementsprechend gibt es neben dem im vorherigen Kapitel erläuterten unterschiedlichen thermoanalytischen und schwingungsspektroskopischen Verhalten auch strukturechemische Unterschiede zwischen **3** und den isotypen Strukturen von **1** und **2**. Mögliche Gründe sollen im weiteren Verlauf dieses Kapitels erläutert werden. Die Gitterparameter von **3** liegen jedoch in ähnlichen metrischen Relationen wie **1** und **2**, sodass von einer grundsätzlichen Vergleichbarkeit dieser Strukturen auszugehen ist.

Bei den Additionsverbindungen mit Natriumethansulfonat kristallisieren die Chlorid- und Bromid-haltigen Verbindungen **4** und **5** ebenfalls isotyp.^[246] Zu **6** (Additionsverbindung mit Natriumethansulfonat und Triiodid) besteht keine direkte Verwandtschaft. Bedingt durch den größeren Platzbedarf der Ethansulfonat-Anionen im Vergleich zu Methansulfonat, sind die Elementarzellenparameter von **4** und **5** um ca. 1,1 Å größer als bei **1** und **2**.

Die Gitterparameter von **1-6** liegen unter Berücksichtigung von verschiedenen Sulfonaten und „einfachen“ Halogenid-Anionen im gleichen Größenbereich. Dies zeigt sich vor allem bei dem Zellparameter b , der bei allen sechs Verbindungen in einem Bereich von 5,4081(5)-5,5097(10) Å liegt. Somit weisen **1-6** in diesem Punkt eine bemerkenswerte strukturechemische Gemeinsamkeit auf. Unter Berücksichtigung der Befunde aus der vorangegangenen Analytik kann zudem davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Strukturen von **1**, **2**, **4** und **5** trotz Anwesenheit von Alkansulfonaten verschiedener Alkylkettenlänge um sehr ähnliche Festkörperstrukturen mit vergleichbaren Baumustern handelt.

Aufgrund der in Tabelle 10 und 11 erkennbaren Isotypiebeziehung von **1 / 2** bzw. **4 / 5** werden im Folgenden die Festkörperstrukturen dieser Verbindungen zusammen vorgestellt und diskutiert. Anschließend werden **3** und **6** behandelt.

3.4.1 Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **1**, **2**, **4** und **5**

Die bewusst gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen der beiden isotypen Verbindungen **1** und **2** enthalten jeweils vier Methansulfonat-Anionen, ein Halogenid-Anion sowie ein Wassermolekül und sechs Natrium-Kationen (vier ganze und zwei Halbe Na^+ -Ionen). Na_4 und Na_6 befinden sich auf speziellen Lagen (C_2 -Drehachsen), während alle anderen Atome in allgemeinen Lagen sind. Die sechs Na^+ -Ionen werden von Halogenid-Ionen (Chlorid in **1**

oder Bromid in **2**), Sulfonato-Liganden und Wassermolekülen unterschiedlich koordiniert (sechs Sulfonato-Liganden (3x); fünf Sulfonato-Liganden und ein Halogenido-Ligand (1x); fünf Sulfonato-Liganden und ein Aqua-Ligand (1x); fünf Sulfonato-Liganden (1x)).

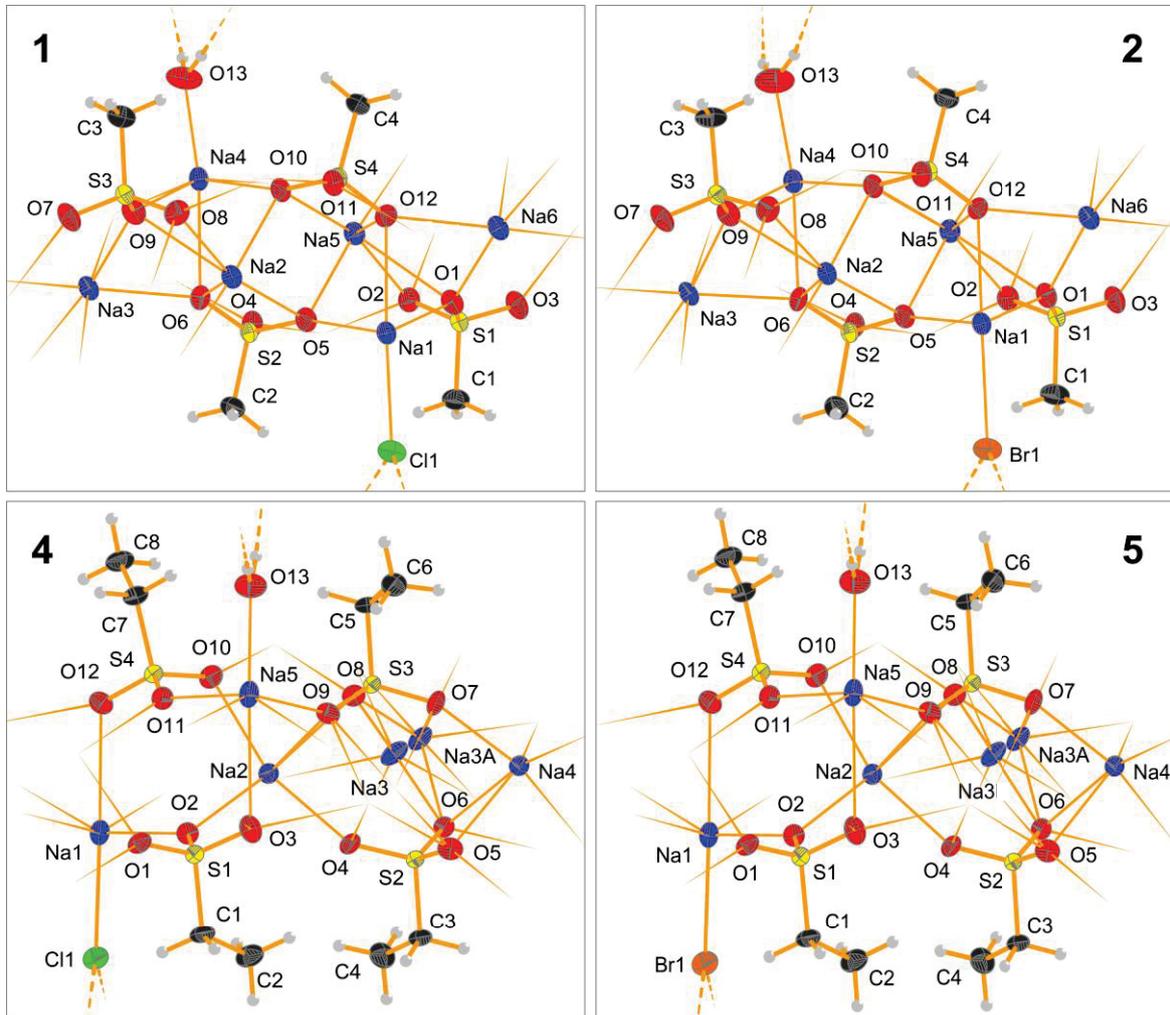


Abbildung 12: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **1**, **2**, **4** und **5** unter Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Koordinationsrichtung zu benachbarten Einheiten ist mit angespitzten Stäben gezeigt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte Bindungen dargestellt.

In den isotypen Verbindungen **4** und **5** liegen im Vergleich zu **1** und **2** ähnliche Bausteine in den gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen vor. Sie enthalten vier Ethansulfonat-Anionen, ein Halogenid-Anion und ein Wassermolekül, welche sich alle in allgemeiner Lage befinden. Vervollständigt werden die gewählten asymmetrischen Einheiten von **4** und **5** durch fünf Natrium-Kationen (alle in allgemeiner Lage), wobei jedoch während

der Verfeinerung für die Position von Na3 Teillagen eingeführt werden (siehe experimenteller Teil).

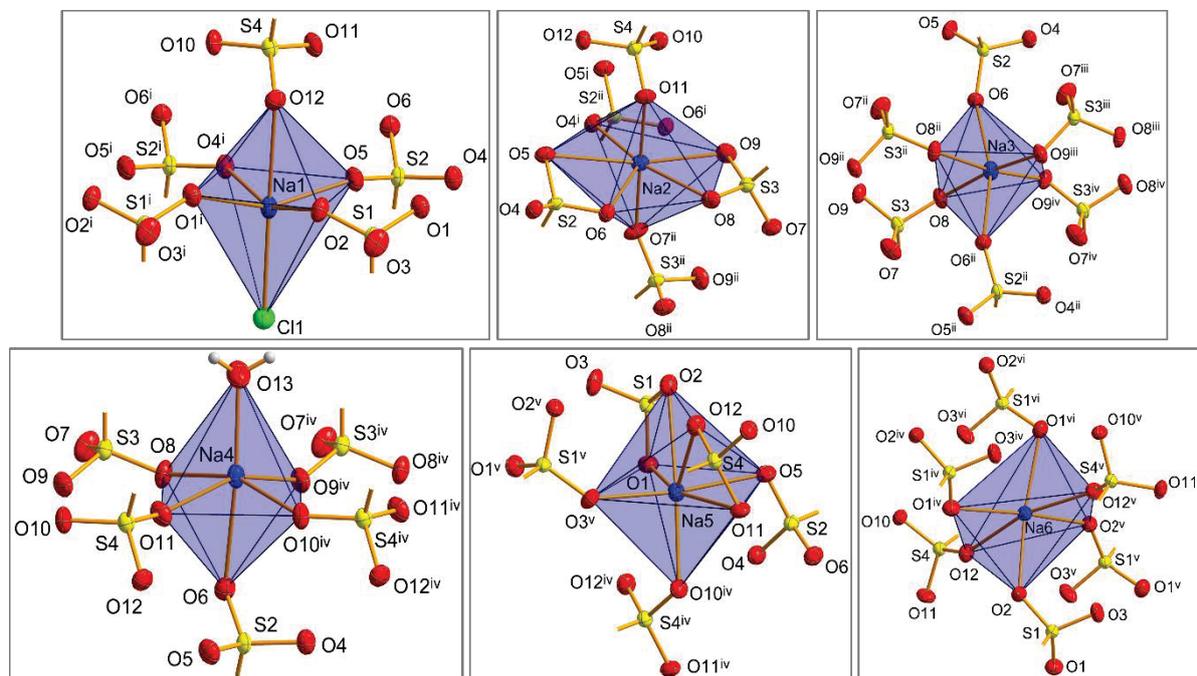


Abbildung 13: Koordinative Umgebung der Na⁺-Ionen Na1-6 in **1**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den koordinierenden Methansulfonato-Liganden nur die O₃S-Gruppen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i) $x, -1+y, z$; (ii) $1-x, y, 3/2-z$; (iii) $1-x, 1+y, 3/2-z$; (iv) $x, 1+y, z$; (v) $2-x, y, 3/2-z$].

Bei einer genauen Betrachtung der in **4** und **5** enthaltenen Bausteine zeigt sich, dass die Na⁺-Ionen und Ethansulfonat-Anionen in einer zentrosymmetrischen Anordnung vorliegen. Die Na1–X-Baueinheiten, in denen ein Halogenid an das Na⁺ koordiniert, folgen dieser zentrosymmetrischen Anordnung jedoch nicht. Dies führt dazu, dass in einer ansonsten völlig zentrosymmetrischen Anordnung der Einzelbausteine die Kristallstruktur nur in einer azentrischen Raumgruppe (*Ia*) richtig beschrieben werden kann (siehe auch Kapitel 3.4.4).

Wie in **1** und **2** sind die Na⁺-Ionen von Halogenido-Liganden (Chlorid in **4**, Bromid in **5**), Sulfonato-Liganden und Aqua-Liganden unterschiedlich koordiniert (sechs Sulfonato-Liganden (1x); fünf Sulfonato-Liganden und ein Halogenido-Ligand (1x); fünf Sulfonato-Liganden und ein Aqua-Ligand (1x); fünf Sulfonato-Liganden (2x)). In Abbildung 13 ist die koordinative Umgebung der Na⁺-Ionen der isotypen Verbindungen **1** und **2** am Beispiel von **1** gezeigt. Abbildung 14 veranschaulicht die in **4** und **5** auftretende Koordination der Na⁺-Ionen am Beispiel von **4**.

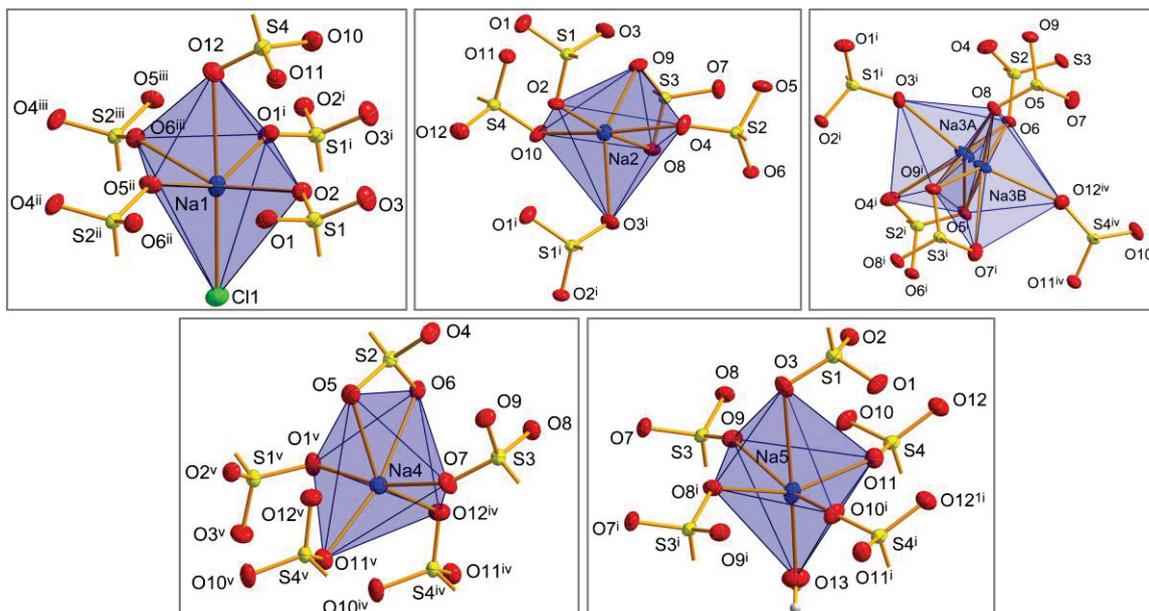


Abbildung 14: Koordinative Umgebung der Na^+ -Ionen Na1-5 in **4**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den koordinierenden Ethansulfonato-Liganden nur die O_3S -Gruppen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i) $x, -1+y, z$; (ii) $1/2+x$, (iii) $1/2+x, -y, z$; (iv) $-1/2+x, -y, z$; (v) $-1/2+x, 1-y, z$].

Bei der Koordination der Na^+ -Ionen durch Sulfonato-Liganden, Halogenido-Liganden und Aqua-Liganden ergeben sich, wie in den Abbildungen 13 und 14 dargestellt, verschiedene Koordinationsgeometrien. Die Sulfonato-Liganden koordinieren entweder mit einer oder zwei Oxofunktionen unterschiedlich an die Na^+ -Ionen. In den meisten Fällen überwiegt eine verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Na^+ . Die Abstände zwischen den Na^+ -Ionen und den Sauerstoffatomen der koordinierenden Oxofunktionen entsprechen den für Kurzketten-Natriumalkansulfonaten^[108] angegebenen Werten und werden daher an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Wassermoleküle koordinieren als Aqua-Liganden im Fall von **1** und **2** an das Natriumatom Na4, in **4** und **5** erfolgt die Koordination an Na5, sodass diese Na^+ -Ionen hydratisiert vorliegen. (Tabelle 12). Die $\text{Na}-\text{OH}_2$ -Abstände sind bei **1** und **2** mit $2,290(4) \text{ \AA}$ und $2,308(4) \text{ \AA}$ im Vergleich mit **4** und **5** ($2,404(4) \text{ \AA}$ und $2,373(7) \text{ \AA}$) etwas kürzer, entsprechen aber noch den für hydratisierte Natrium-Kationen in Natriummethan- und Natriumethansulfonaten angegebenen Werten^[103,247].

3 Eigene Ergebnisse I

Tabelle 12: Na–OH₂- und Na–X-Abstände (X = Cl oder Br) in den Festkörperstrukturen von **1**, **2**, **4** und **5**.

Verbindung	d (Na–H ₂ O) [Å]	Valenz ^[a]	d (Na1–X) [Å]	Valenz ^[b]
1	2,290(4)	0,23	2,673(2)	0,29
2	2,308(4)	0,22	2,842(2)	0,25
4	2,404(4)	0,17	2,805(2)	0,21
5	2,373(7)	0,18	2,963(3)	0,18

^[a] ($r_0(\text{Na–O}) = 1,744 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$) ^[b] ($r_0(\text{Na–Cl}) = 2,22 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$; $r_0(\text{Na–Br}) = 2,33 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$)

Bei der Koordination von Na1 in **1**, **2**, **4** und **5** sind zudem Halogenido-Liganden beteiligt, sodass in diesen vier Verbindungen eine verzerrt-oktaedrische Koordination aus fünf Sulfonato-Liganden und einem Halogenido-Liganden vorliegt (siehe Abbildung 13 und 14). Die in Tabelle 12 angegebenen Na–X-Abstände (X = Cl, Br) liegen zwischen den für Natriumchlorid und Natriumbromid angegebenen Werten im Festkörper und in der Gasphase.^[248,249] Analog zu den koordinierenden Aqua-Liganden sind in **4** und **5** die Na–X-Abstände im Vergleich zu **1** und **2** größer, liegen aber mit Werten von 2,805(2) Å (**4**) und 2,963(3) Å (**5**) immer noch unter den angegebenen Na–X Abständen^[248] von Natriumchlorid (2,82 Å) und Natriumbromid (2,98 Å) im Festkörper.

Die in den Kristallstrukturen gemessenen Na–X-Abstände sind somit verblüffend kurz und stellen einen besonderen Befund dar. Aufgrund dieser ungewöhnlich kurzen Kontakte ist es möglich, diese vier formal als Additionsverbindungen bezeichneten Substanzen als hydratisierte Doppelsalze aus Natriumalkansulfonat und Natriumhalogenid mit der allgemeinen Formel $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4 \cdot \text{NaX}$ (X = Cl, Br) aufzufassen. Diese Beschreibung berücksichtigt die kurzen Na1–X-Abstände und grenzt das in dieser Bindungssituation vorliegende Na1-Kation von den übrigen Na⁺-Ionen ab, da diese in einer anderen koordinativen Umgebung vorliegen (keine koordinierenden Halogenido-Liganden). Dass jedoch die Formulierung dieser Verbindungen als Doppelsalz zu kurz gegriffen ist, um diese Verbindungen in ihrem Aufbau im Festkörper zu beschreiben, wird in Kapitel 3.4.3 weiter ausgeführt.

Die für die in **1**, **2**, **4** und **5** vorliegenden Na⁺-Ionen empirischen Bindungsordnungssummen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den für die Natriumatome erwarteten theoretischen Wert (Tabelle 13). Eine Berechnung der Bindungsordnungssumme der Na3-Atome, für die im

3 Eigene Ergebnisse I

Rahmen der Strukturverfeinerung *partial occupation sites* eingeführt wurden, wird aufgrund der geringen Aussagekraft der erhaltenen Werte nicht durchgeführt.

Tabelle 13: Empirische Bindungsordnungssummen für Na⁺-Ionen in **1**, **2**, **4** und **5**.

Na-Atom	Σ (1) ^a	Σ (2) ^b	Na-Atom	Σ (4) ^[a]	Σ (5) ^[b]
Na1	1,1	1,08	Na1	0,98	0,96
Na2	1,00	0,99	Na2	0,93	0,94
Na3	0,86	0,86	Na3A	–	–
Na4	1,03	0,99	Na3B	–	–
Na5	0,95	0,95	Na4	1,03	1,01
Na6	0,89	0,87	Na5	0,92	0,96

^[a] ($r_0(\text{Na–Cl}) = 2,22 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$) ^[b] ($r_0(\text{Na–Br}) = 2,33 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$); $r_0(\text{Na–O}) = 1,744 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$

3.4.2 Assoziation im Festkörper: Intermolekulare Wechselwirkungen und Festkörperpackung von **1**, **2**, **4** und **5**

Durch die unterschiedliche Koordination der Na⁺-Ionen im Festkörper durch Sulfonato-, Halogenido- und Aqua-Liganden ergibt sich ein Na–O- / Na–Cl-Koordinationsnetzwerk, in welchem die unterschiedlich koordinierten Na⁺-Ionen eingebunden sind. Dieses Netzwerk kann in Wiederholungseinheiten unterteilt werden, in denen fünf Na⁺-Ionen, ein Halogenid-Ion, ein Wassermolekül sowie vier Alkansulfonat-Ionen vorhanden sind. Somit entspricht die Stöchiometrie und Anordnung dieser Wiederholungseinheiten der in Abbildung 12 dargestellten bewusst gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen. Werden die in dieser Wiederholungseinheiten vorhandenen Halogenid-Ionen nicht berücksichtigt, so ergibt sich ein kationisches Array, das für **1**, **2**, **4** und **5** ganz allgemein mit der Formel $\{[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ beschrieben werden kann. Hierbei sind Na⁺-Ionen, Wassermoleküle und Alkansulfonat-Anionen so angeordnet, dass sich eine invers-doppeltgeschichtete Anordnung der Einzelbausteine ergibt. Na⁺-Ionen und die Sulfonat-Gruppen des Alkansulfonates sind innerhalb des Arrays in einer hydrophilen anorganischen Schicht angeordnet, welche ihrerseits durch organische hydrophobe Doppelschichten umschlossen sind. Daraus resultiert eine Tensid-ähnliche inverse doppeltgeschichtete Struktur. In ihrem Aufbau erinnern diese Arrays an die Strukturen von anderen SCAS, in denen ein

solches Array als Baueinheit ebenfalls vorliegt und ein typisches Merkmal dieser Verbindungen darstellt. [103,108]

In den hydrophoben Schichten der invers-doppeltgeschichteten kationischen Arrays wird eine bestimmte Abfolge von Einzelbausteinen eingehalten. So führt die Koordination der Aqua- und Halogenido-Liganden an Na^+ -Ionen in **1**, **2**, **4** und **5** nach jeweils zwei Alkylgruppen zu einer Durchbrechung der hydrophoben Schichten.

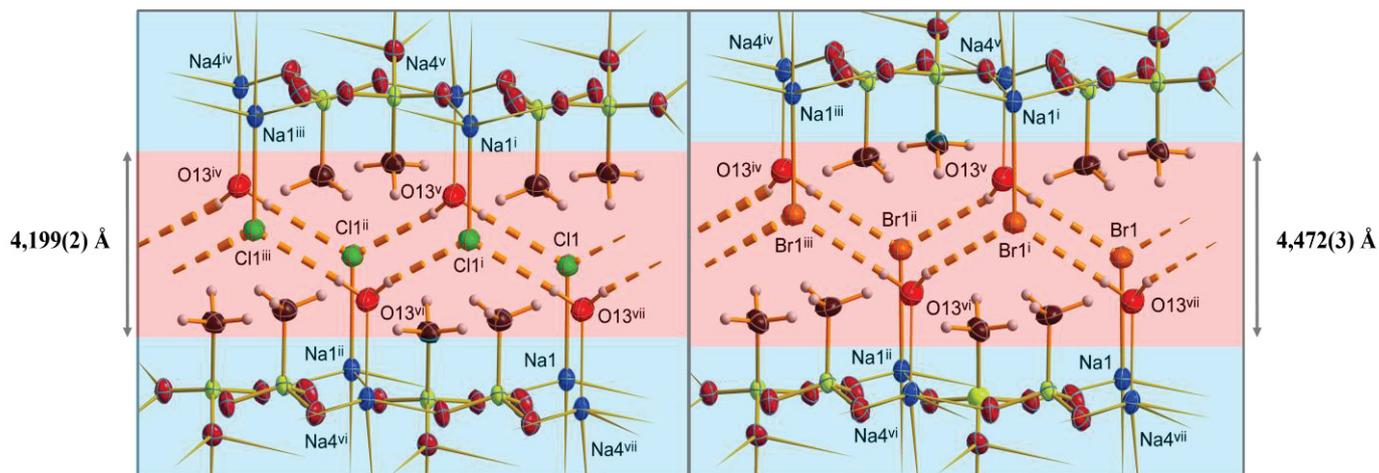


Abbildung 15: Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Wechselwirkungen in **1** und **2**. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. [Symmetriecodierung: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, 1-y, -1+z$; (iii) $-1+x, -1+y, -1-z$; (iv) $-x, -2+y, 1/2-z$; (v) $-x, -1+y, 1/2-z$; (vi) $-1+x, 1-y, -3/2+z$; (vii) $-1+x, 2-y, -3/2+z$].

Ausgehend von den Aqua- und Halogenido-Liganden findet die supramolekulare Assoziation der Arrays im Festkörperverband durch nichtkovalente Wechselwirkungen statt. In Abbildung 15 ist die Assoziation der invers-doppeltgeschichteten Arrays gezeigt, indem ein Ausschnitt aus der Festkörperpackung von **1** und **2** dargestellt ist. In diesem Ausschnitt erfolgt eine Stapelung der anorganisch-organischen Baueinheiten, sodass sich eine charakteristische Anordnung aus hydrophilen Schichten ergibt, zwischen denen eine Doppelschicht aus entgegengesetzt angeordneten Alkylketten vorliegt. Bei der Assoziation der invers-doppeltgeschichteten Arrays treten zwei Arten von nichtkovalenten Wechselwirkungen auf. *Van der Waals*-Wechselwirkungen liegen zwischen den Methylgruppen in den hydrophoben Bereichen vor. Zusätzlich dazu kommt es zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, welche sich in der aus hydrophoben Bereichen aufgebauten inversen Doppelschicht befinden.

Im Fall von **1** und **2** fungiert jedes Wassermolekül als Donor für zwei Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Ein Halogenid-Ion dient als

Akzeptor. Die Wasserstoffbrückenbindungen verlaufen zickzackförmig durch die hydrophoben Bereiche der durch die Methylgruppen gebildeten Doppelschichten. Durch die streng alternierende Abfolge von O–H-Donoren und Halogenid-Akzeptoren wird parallel zu den hydrophilen und hydrophoben Schichten eine unendliche Kette aus Wasserstoffbrückenbindungen mit der Sequenz $[\cdots X1 \cdots H-O13-H \cdots]$ (mit $X = Cl$ in **1**, Br in **2**) gebildet. Nach Etter^[169,173] kann dieses Muster mit einem $C_2^1(4)$ *graph-set descriptor* beschrieben werden. Ein Vergleich der für **1** ($D \cdots \dot{A}$ -Abstände: 3,222(4) Å und 3,223(4) Å) und **2** ($D \cdots \dot{A}$ -Abstände: 3,335(5) Å und 3,346(5) Å) gefundenen Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 14) zeigt, dass die $D \cdots \dot{A}$ -Abstände in **2** geringfügig größer sind als in **1**. Die in **1** und **2** vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen können insgesamt als schwache Wechselwirkungen eingestuft werden.

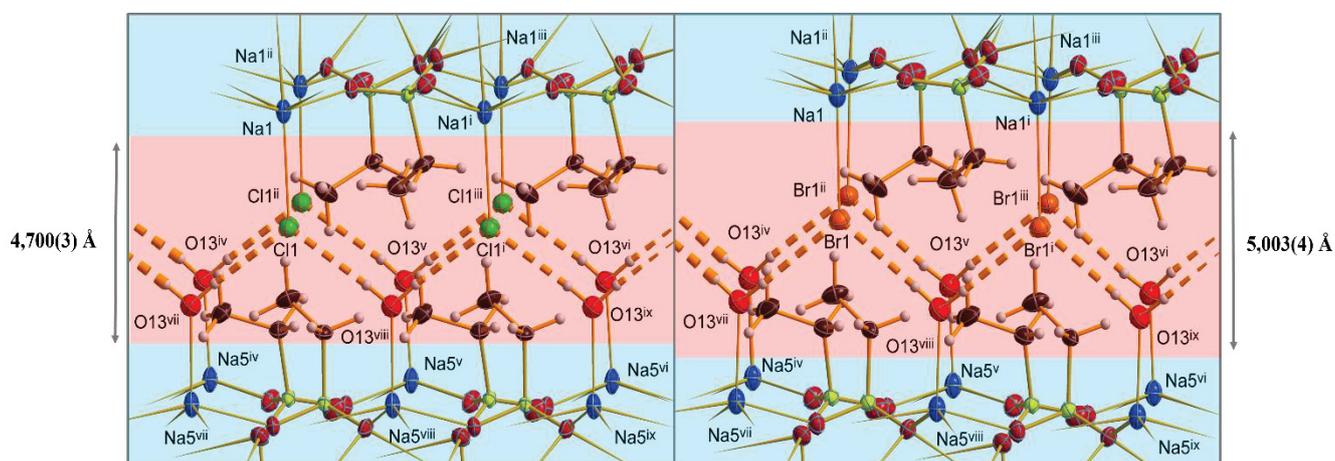


Abbildung 16: Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Wechselwirkungen in **4** und **5**. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. [Symmetriecodierung: (i) $-1+x, 1+y, -1+z$; (ii) $-3/2+x, -y, -1-z$; (iii) $-3/2+x, 1-y, -1-z$; (iv) $-3/2+x, -3/2+y, -3/2+z$; (v) $-3/2+x, -1/2+y, -3/2+z$; (vi) $-3/2+x, 1/2+y, -3/2+z$; (vii) $-1+x, 3/2-y, -3/2+z$; (ix) $1+x, 5/2-y, -3/2+z$].

Für **4** und **5** ergibt sich im Vergleich mit **1** und **2** in Bezug auf die Wasserstoffbrückenbindungssituation ein ähnliches Bild. Parallel zu den hydrophoben und hydrophilen Schichten liegt mit $[\cdots X1 \cdots H-O13-H \cdots]$ ($X = Cl, Br$) eine Sequenz aus Wasserstoffbrückenbindungen vor, die mit einem $C_2^1(4)$ *graph-set descriptor* beschrieben werden kann. Die zu **1** und **2** nicht-zentrosymmetrische Anordnung der $Na1-X$ -Bausteine führt hier jedoch dazu, dass in den hydrophoben Schichten entweder nur Aqua-Liganden oder Halogenid-Ionen anwesend sind. Dies resultiert in einer veränderten Anordnung der Ketten aus Wasserstoffbrückenbindungen. Gemäß der in Tabelle 14 gezeigten $D-A$ -Abstände zeigt sich,

3 Eigene Ergebnisse I

dass die in **4** / **5** auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu **1** / **2** schwächer sind.

Tabelle 14: D–H···A-Abstände in **1**, **2**, **4** und **5**.

Verbindung	Donor (D–H)	Akzeptor (A)	Abstand (D···A) [Å]
1	O1–H1	Cl1	3,222(4)
	O1–H2	Cl1	3,223(4)
2	O1–H1	Br1	3,335(5)
	O1–H2	Br1	3,346(5)
4	O1–H1	Cl1	3,305(4)
	O1–H2	Cl1	3,309(4)
5	O1–H1	Br1	3,394(7)
	O1–H2	Br1	3,428(6)

Der größere D···A-Abstand der Wasserstoffbrückenbindungen, die in den Verbindungen **4** und **5** auftreten, resultiert aus der im Vergleich zu **1** und **2** größeren Schichtdicke (Abbildung 15 und 16) der hydrophoben Schicht. Die Dicke der hydrophoben Doppelschichten korreliert mit den bei der in der Synthese verwendeten Alkansulfonat-Bausteinen und dem jeweils in den Verbindungen vorliegenden Halogenid. Wie erwartet ist somit bei **4** und **5** die Schichtdicke aufgrund der Verwendung von Ethansulfonate mit seiner im Vergleich zu Methansulfonat (in **1** und **2**) größeren Alkylkettenlänge um 0,500 Å-0,531 Å größer (Tabelle 15, Abbildung 15 und 16). Der im Vergleich zu Chlorid größere Raumbedarf der Bromid-Anionen erklärt die etwas größere Schichtdicke von **1** im Vergleich zu **2** bzw. **4** im Vergleich zu **5** (Tabelle 15) und korreliert mit den für diese Verbindungen erhaltenen Gitterparametern.

Damit die an Na⁺-Ionen koordinierenden Aqua-Liganden und Halogenid-Ionen für die H-Brücken als Akzeptor fungieren können, vergrößert sich durch die gesteigerte hydrophobe Schichtdicke entsprechend ihr Abstand zu den Na⁺-Ionen (Tabelle 12). Gleichzeitig sind die Wasserstoffbrückenbindungen dieser im Vergleich zu **1** und **2** geänderten Situation angepasst, indem die D···A-Abstände größer sind und das oben beschriebene Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk gebildet wird.

3 Eigene Ergebnisse I

Tabelle 15: Schichtdicke der hydrophoben Schichten in **1**, **2**, **4** und **5** sowie Differenz Δ der Schichtdicken von **1** / **2** und **4** / **5**.

Verbindung	Schichtdicke [\AA]	Differenz Δ
1	4,199(2)	0,273
2	4,472(3)	
4	4,700(3)	0,303
5	5,003(4)	

Die in **1**, **2**, **4** und **5** auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen sowie die zwischen benachbarten hydrophoben Schichten auftretenden *Van der Waals*-Wechselwirkungen führen bei der Festkörperkonstruktion zur Verknüpfung der weiter oben beschriebenen doppelgeschichteten Arrays. Dies resultiert in einem streng hierarchischen Aufbau dieser Verbindungen, wobei in den Packungsdiagrammen (Abbildung 17) klar organisch-hydrophobe und anorganisch-hydrophile Bereiche unterschieden werden können.

Damit erinnert der Aufbau dieser Verbindungen stark an die schichtartige seifenähnliche Struktur der in der Einleitung beschriebenen Kurzketten-Natriumalkansulfonate. Die in diesen Verbindungen zwischen den hydrophoben Schichten positionierten in der dritten Dimension verknüpfenden Alkansulfonat-Ionen sind in **1**, **2**, **4** und **5** durch Wassermoleküle und Halogenid-Anionen ersetzt worden. Die für SCAS typischen strukturellen Merkmale rechtfertigen die Beschreibung dieser Verbindungen als Schichtverbindungen, welche die viel engere strukturelle Verwandtschaft mit den wenigen bereits in der Literatur^[105,108] beschriebenen Kurzketten-Natriumalkansulfonaten berücksichtigt. Eine solche Beziehung wird bei einer wie im vorherigen Kapitel erläuterten Beschreibung als Doppelsalz nicht deutlich. Wie bei den Strukturen von Kurzketten-Natriumalkansulfonaten enthalten die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen fünf in ein Na–O-Netzwerk eingebundene Na⁺-Ionen, welche bei **1**, **2**, **4** und **5** auch in die bereits beschriebenen kurzen Na–X-Kontakte involviert sind. Diese Na⁺-Ionen sind klar als Komponente der hydrophilen Schichten zu erkennen. Somit sind die kurzen Na–X-Abstände die einzige Gemeinsamkeit, die eine Beschreibung dieser schichtartigen Verbindungen als Doppelsalz aus Natriumalkansulfonat und Natriumhalogenid rechtfertigen würde.

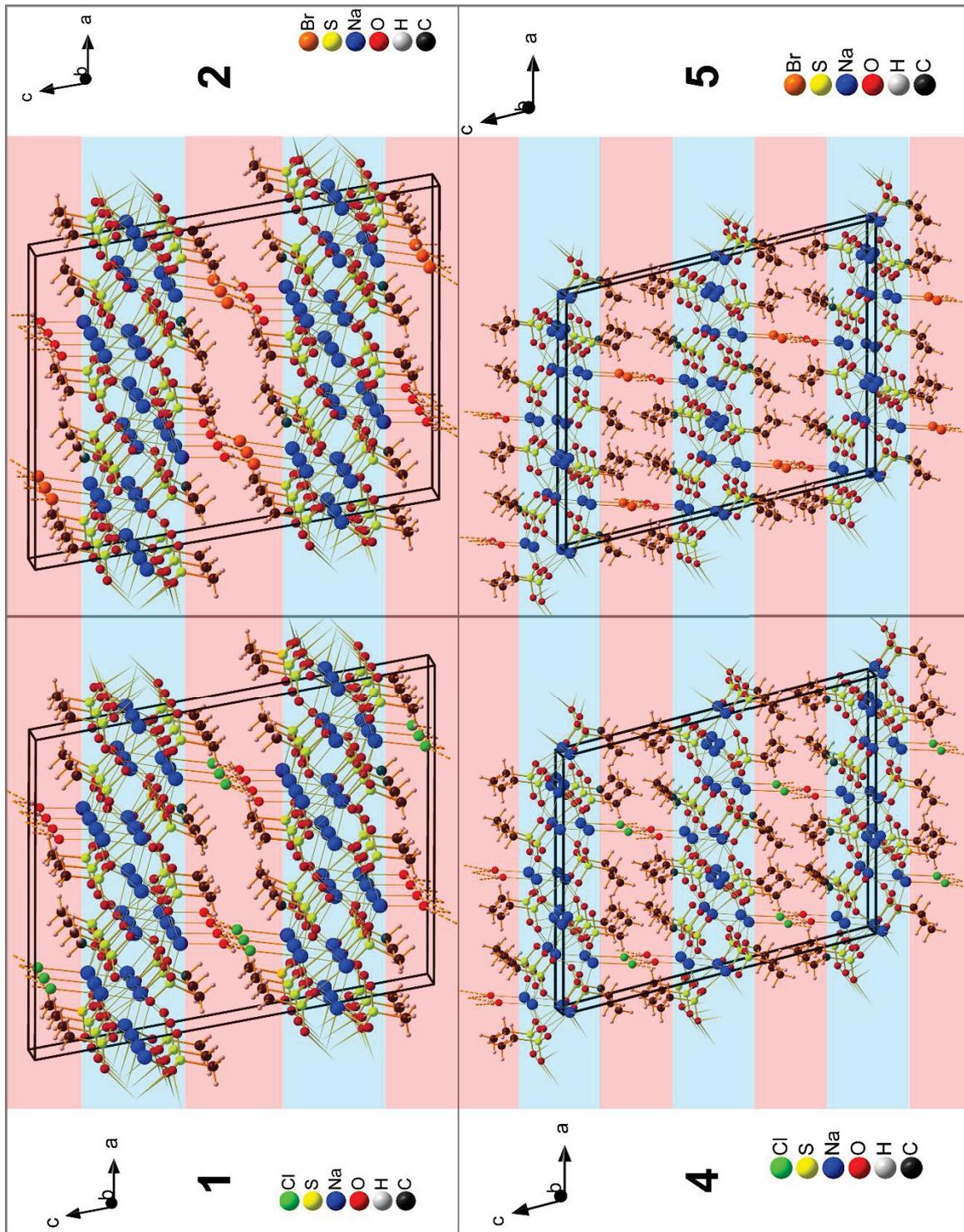


Abbildung 17: Packungsdiagramme von 1, 2, 4 und 5. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt.

3.4.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zur Bestätigung der Ergebnisse der SC-XRD

P-XRD-Messungen (P-XRD) können neben der Untersuchung zur Phasenreinheit von **1-6** auch zur Bestätigung der aus der SC-XRD entwickelten Strukturmodelle eingesetzt werden. Dies geschieht durch einen Vergleich von aus Pulvern gewonnenen Pulverdiffraktogrammen mit den aus Einkristallstrukturdaten simulierten Daten. Diese Methode bestätigt die für **1, 2, 3** und **6** erhaltenen Strukturmodelle. Im Fall von **4** und **5** wird dieses Vorgehen dazu genutzt, um die im Rahmen der SC-XRD entwickelten Strukturmodelle zu überprüfen. Dies ist in den beiden vorliegenden Fällen von **4** und **5** notwendig, da die Wahl der richtigen Raumgruppe alleine auf Basis von Daten aus der SC-XRD nicht eindeutig getroffen werden kann.

Bei der Lösung der Kristallstrukturen von **4** und **5** und der Verwendung des Programms XPREP^[250] sind die systematischen Auslöschungen von Reflexen kompatibel mit dem Raumgruppenpaar $I2/a / Ia$. Sowohl die E-Wert Statistik als auch die Flack-Parameter (siehe experimenteller Teil) deuten zunächst auf eine Lösung der Kristallstrukturen in der zentrosymmetrischen Raumgruppen-Variante $I2/a$ hin. Die Verfeinerung der Kristallstruktur gelingt jedoch nur in der Raumgruppe Ia , weshalb im Laufe der Verfeinerung die Raumgruppe in diese azentrischen Raumgruppenvariante umgestellt wird.^[251] Nach der Verfeinerung, die mit einem plausiblen dezidiert azentrischen Strukturmodell in besseren Gütefaktoren und niedrigerer Restelektronendichten resultiert, erscheint diese Raumgruppe am besten geeignet. Auch die bestimmten Bindungslängen- und Winkel liegen unter diesen Bedingungen in realistischen und in mit der Literatur^[108] vergleichbaren Größenordnungen.

Nach der Anpassung eines einzelnen Temperaturparameters zeigt sich bereits die gute Übereinstimmung der gemessenen Daten mit den simulierten Pulverdiffraktogrammen, sodass anhand dieses Vergleichs die Isotypie von **4** und **5** sowie die aus der SC-XRD erhaltenen Gitterparameter bestätigt werden können. Strukturmodelle für **4** und **5** durch eine Rietfeld-Verfeinerung können allerdings nicht erhalten werden, da die Verfeinerung eines einzelnen Temperaturparameters aufgrund der Komplexität der Strukturen von **4** und **5** alleine nicht ausreicht, um über diesen Weg ausreichend aussagekräftige Strukturmodelle zu erhalten. Dennoch zeigt sich, dass in vorläufigen Versuchen die Rietfeld-Verfeinerung über das Programm JANA^[252] zu vorläufigen Strukturmodellen mit der azentrischen Raumgruppe Ia führt.

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen bestätigen somit die im Rahmen der SC-XRD entwickelten Strukturmodelle von **4** und **5** in der Raumgruppe *Ia*.

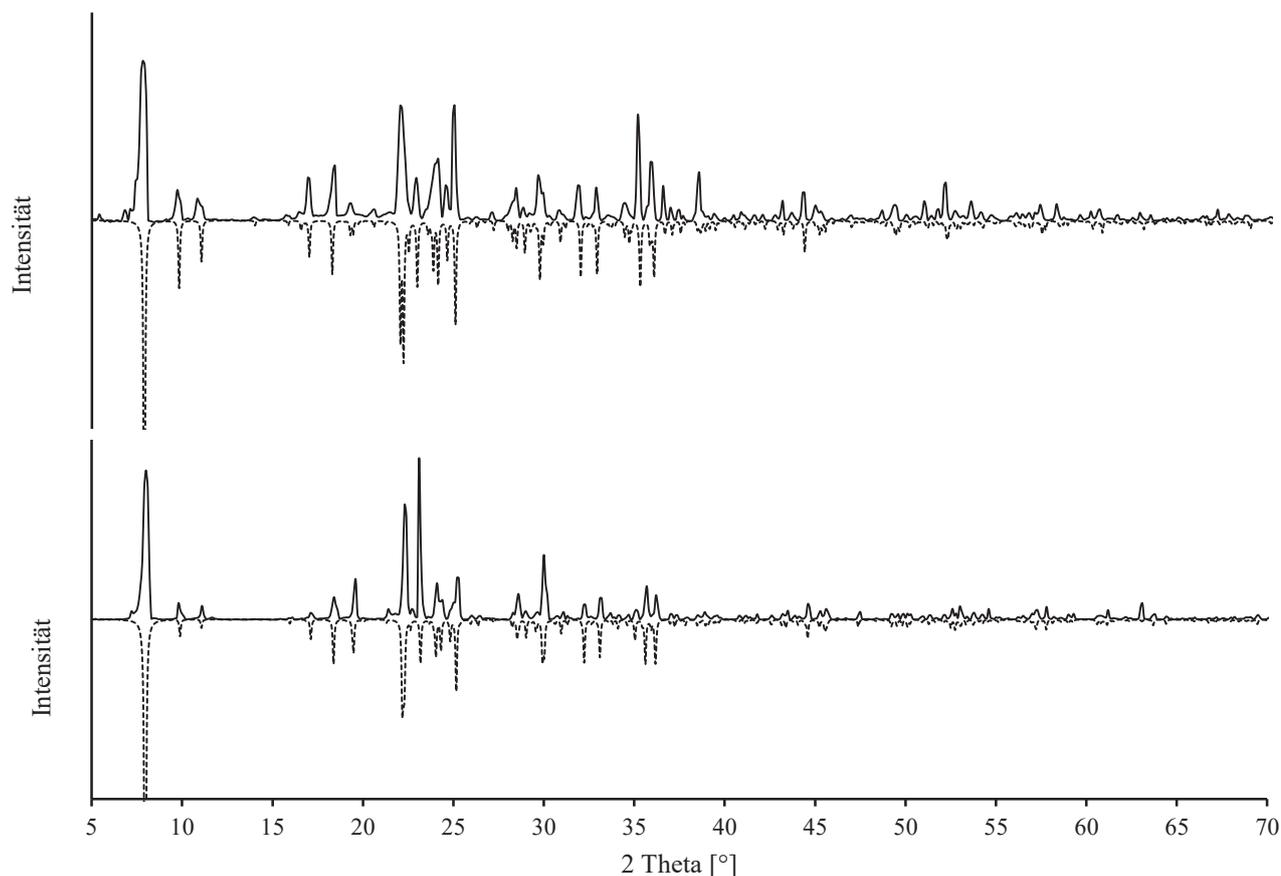


Abbildung 18: Darstellung von gemessenen Pulverdiffraktogrammen (durchgezogene Linie) von **4** (oben) und **5** (unten) sowie den aus der Einkristallstrukturanalyse simulierten Daten (gestrichelt).

3.4.4 Triiodid-Verbindungen **3** und **6**

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungspaare **1 / 2** und **4 / 5** vorgestellt worden sind, folgt nun die Diskussion der Ergebnisse der SC-XRD von **3** und **6**.

Anhand der in den Tabellen 10 und 11 aufgeführten Gitterparametern und Raumgruppen unterscheiden sich die Festkörperstrukturen dieser Verbindungen von den anderen in diesem Ergebnisteil beschriebenen Substanzen. Dies zeigt sich auch in den zuvor diskutierten Ergebnissen der IR- und Ramanspektroskopie. Die mangelnde chemische Stabilität der

Kristalle von **3** auch während der SC-XRD führen zu einem Strukturmodell, welches aufgrund der hohen Gütefaktoren jedoch nur als vorläufig betrachtet werden kann.

In der bewusst gewählten asymmetrischen Einheit von **3** befinden sich drei Natrium-Kationen (eins in spezieller Lage), zwei Methansulfonat-Anionen in allgemeiner Lage sowie eine Hälfte eines Triiodid-Anions. Das Atom I2 liegt auf einem Inversionszentrum. Aufgrund des in das Strukturmodell implementierten Fehlordnungsmodells werden für die Sauerstoff-Atomlagen von O1 und O2 Teillagen eingeführt. Die Natrium-Kationen sind unterschiedlich von Sulfonato-Liganden und Triiodid-Anionen koordiniert (sechs Sulfonato-Liganden (1x); fünf Sulfonato-Liganden und ein Triiodid-Ion (1x); fünf Sulfonato-Liganden (1x)). Die dabei auftretenden Bindungslängen und Abstände entsprechen Literaturwerten.^[108] Allerdings soll eine genauere Diskussion der in **3** gefundenen Werte aufgrund der oben geschilderten Probleme bei der SC-XRD und der Verfeinerung des Strukturmodells an dieser Stelle nicht erfolgen.

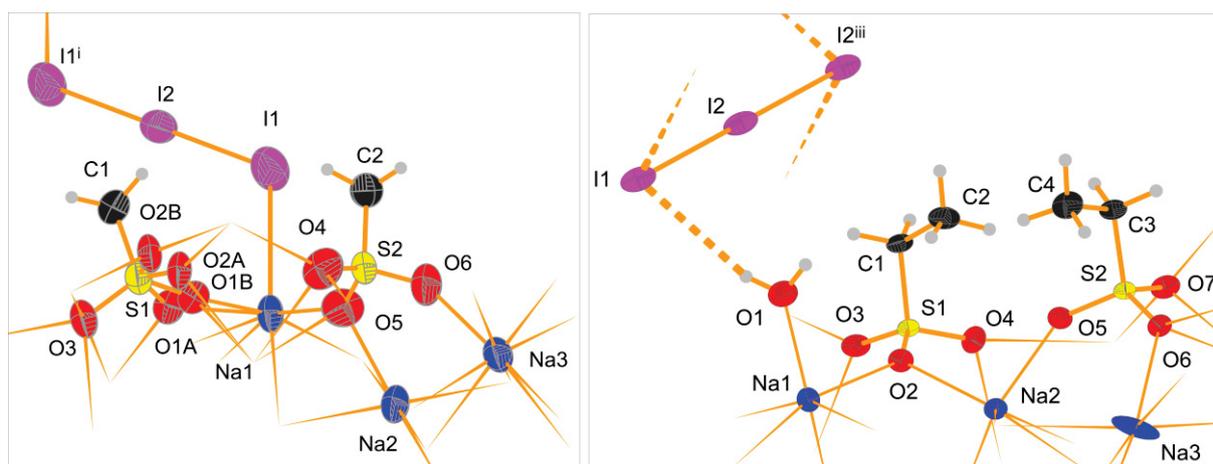


Abbildung 19: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **3** und **6** unter Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die symmetriebezogenen zweiten Hälften der Triiodid-Anionen sind mit entsprechenden Bezeichnungen versehen. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Koordinationsrichtung zu benachbarten Einheiten ist mit angespitzten Stäben gezeigt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte Bindungen dargestellt. [Symmetriecodierung (i) $-1-x, 2-y, -z$; (ii) $2-x, -1-y, 1-z$; (iii) $3/2-x, 1/2-y, 1-z$].

Die gewählte asymmetrische Einheit von **6** (des im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen zweiten Adduktes aus Kurzketten-Natriumalkansulfonat und einem diskret vorliegenden Triiodid) ist ebenfalls in Abbildung 19 dargestellt. Sie beinhaltet drei Natrium-Kationen (eins davon in spezieller Lage), zwei Ethansulfonat-Anionen (alle in allgemeiner Lage), ein Wassermolekül und eine Hälfte eines Triiodid-Anions. Das I2-Atom des Triiodid-Anions befindet sich auf einem Inversionszentrum, während alle anderen Iodatome in allgemeiner Lage sind. Für das

Natrium ergeben sich, wie für die Kurzketten-Natriumalkansulfonate typisch, unterschiedliche Koordinationsgeometrien (fünf Sulfonato-Liganden und ein Aqua-Ligand (1x); fünf Sulfonato-Liganden (1x); sechs Sulfonato-Liganden (1x)).

Aufgrund des Inversionszentrums, auf dem sich die zentralen Iodatome des Triiodids befinden, liegen die inversionserzeugten Iodatome mit den entsprechend gleichen I–I-Abständen vor. Demzufolge ist bei der Betrachtung der Triiodid-Anionen anhand der Ergebnisse der SC-XRD das Vorliegen von symmetrischen Triiodid-Anionen anzunehmen. Aufgrund der um die Iodatome bei **3** in direkter Nähe liegenden hohen Restelektronendichte ist jedoch auch eine Fehlordnung dieser $[I_3]^-$ -Ionen nicht vollständig auszuschließen (siehe Kapitel 5.4.3).

Tabelle 16: I–I-Abstände in **3** und **6**.

Verbindung	Atome	Abstand [Å]
3	I1–I2	2,903(2)
	I3–I4	2,907(2)
6	I1–I2	2,9223(3)

Die durch SC-XRD erhaltenen I–I Bindungslängen stimmen mit den für Triiodid-Anionen^[242–244] bekannten Abständen gut überein. Das von **3** aufgenommene Raman-Spektrum deutet jedoch aufgrund des bereits zuvor diskutierten Befundes darauf hin, dass ein asymmetrisches Triiodid-Anion mit zwei verschiedenen I–I-Abständen vorliegen könnte. Aufgrund der schon beschriebenen Probleme bei der SC-XRD mangelt es jedoch dem entwickelten Strukturmodell an Aussagekraft, um eine abschließende Aussage über die Form des in **3** auftretenden Triiodids zu machen. Im Gegensatz zu **3** decken sich bei **6** die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen mit den Ergebnissen der SC-XRD. Mit 2,9223(3) Å liegt der in **6** gemessene I–I-Abstand nahe an den Werten^[242,243,253], die bei symmetrischen Triiodid-Anionen auftreten.

Durch die unterschiedliche Koordination der Na^+ -Ionen durch die O_3S -Gruppen der Alkansulfonat-Ionen ergibt sich im Fall von **3** ein komplexes Na–O-Koordinationsnetzwerk. Im Festkörper sind Na^+ -Ionen und Methansulfonat-Anionen in einem kationischen invers-doppellagigen geschichteten Array mit der Formel $\{[Na_5(CH_3SO_3)_4]^+\}_n$ angeordnet. Der charakteristische Aufbau aus hydrophilen (Na^+ -Ionen, O_3S -Gruppen der Sulfonato-Liganden) und hydrophoben Schichten (Methylgruppen der Methansulfonat-Ionen) ist von den Strukturen

im Festkörper von anderen Kurzketten-Natriumalkansulfonaten bekannt und ein typisches Merkmal im Festkörperaufbau von SCAS.^[108] Der in **3** vorliegende Na–I-Kontakt mit einem Na1–I1-Abstand von 3,239(9) Å (Na–I-Bindungsvalenz = 0,16) ist im Vergleich zu den in **1**, **2**, **4** und **5** auftretenden Na–X-Kontakten schwächer. In **3** liegen die bestimmten Na–I-Abstände über den angegebenen Werten für Natriumiodid (NaI) in der Gasphase (2,7114 Å) und im Festkörper (3,231 Å).^[249] Da bislang über Natriumtriiodid in der Literatur nicht berichtet wurde, gibt es keine Anhaltspunkte, um **3** als Doppelsalz aus Natriummethansulfonat und Natriumtriiodid zu beschreiben.

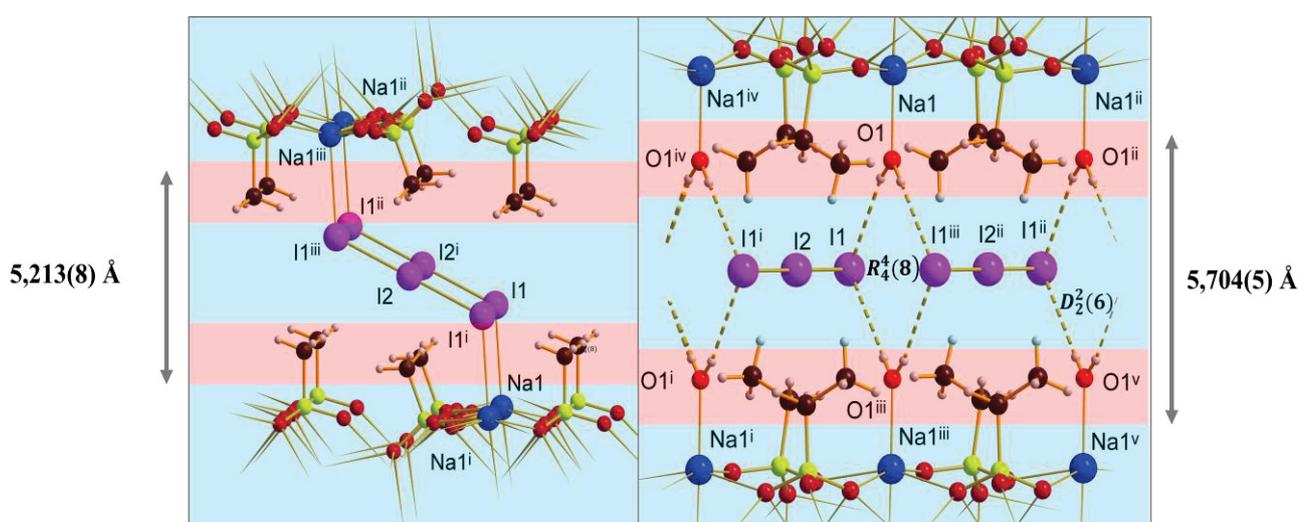


Abbildung 20: Ionische Wechselwirkungen in **3** (links) sowie Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Wechselwirkungen in **6** (rechts). Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. [Symmetriecodierung links: (i) $3/2-x, -1/2-y, -z$; (ii) $x, y, -1+z$; Symmetriecodierung rechts: (i) $3/2-x, -1/2-y, -z$; (ii) $x, y, -1+z$; (iii) $3/2-x, 1/2-y, -z$; (iv) $x, -2+y, -1+z$; (v) $3/2-x, 3/2-y, -z$].

Die terminalen Iodatome der Triiodid-Anionen koordinieren an Na2-Atome, welche sich in jeweils gegenüberliegenden hydrophilen Schichten befindet. Somit findet eine dreidimensionale Verknüpfung der durch die Arrays gebildeten Doppelschichten statt (Abbildung 20). Im Gedankenexperiment ersetzen die $[I_3]^-$ -Ionen in **3** das in Natriummethansulfonat schichtverknüpfend fungierende Methansulfonat-Anion und spielen neben *Van der Waals*-Wechselwirkungen, welche in den hydrophoben Schichten vorliegen, eine wesentliche Rolle beim Aufbau dieser Verbindung im Festkörper. Anders als in **1**, **2**, **4** und **5**, sind in **3** keine Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden, die am Aufbau der Struktur beteiligt sein könnten. Die schwache Koordination der Triiodid-Anionen zu Na^+ und das Fehlen eines Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerkes liefern einen Erklärungsansatz dafür, warum

Kristalle von **3** chemisch wenig stabil sind und es eine Neigung zur Bildung verschiedener Phasen bei der Kristallisation gibt.

In **6** sind neben Triiodid und Natriumethansulfonat auch Wassermoleküle vorhanden. Durch Verknüpfung von Na^+ -Ionen, die entweder durch Aqua- oder durch Sulfonato-Liganden koordiniert sind, wird ein Na–O-Koordinationsnetzwerk gebildet, welches in ein schichtartig aufgebautes kationisches invers-doppellagiges Array mit der Formel $[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4]^+_n$ unterteilt werden kann. Diese Arrays, die in hydrophobe und hydrophile Bereiche eingeteilt werden können, treten in ähnlicher Form auch wie bereits mehrfach beschrieben in den Strukturen von anderen Kurzketten-Natriumalkansulfonaten auf. Die hydrophilen Schichten setzen sich aus den Na^+ -Ionen und O_3S -Gruppen des Ethansulfonats zusammen. Die Alkylketten der Ethansulfonat-Ionen bilden hydrophobe Bereiche, welche die hydrophile Schicht umschließen. Es ergibt sich eine charakteristische Abfolge innerhalb dieser hydrophoben Schichten, in denen auf zwei Alkylgruppen ein an NaI koordinierendes Wassermolekül folgt. Von diesen Wassermolekülen ausgehend wird zu den terminalen Iodatomen der Triiodid-Anionen ein Ring aus Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$ gebildet, welcher mit einem $R_4^4(8)$ *graph-set descriptor* bezeichnet werden kann (Abbildung 20). Jedes Wassermolekül ist als Donor an zwei schwachen Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstand: 3,754(4) Å und 3,789(4) Å) zu den terminalen Iodatomen der Triiodid-Anionen beteiligt, welche als Akzeptor fungieren.

Die Anordnung von $R_4^4(8)$ Ringmotiven, an denen die terminalen Iodatome beteiligt sind, führt (entsprechend dieser Sequenz) zu einer unendlichen Kette aus Wasserstoffbrückenbindungen entlang der kristallographischen *b*-Richtung zwischen den hydrophoben Doppelschichten (nach Etter ein $D_2^2(6)$ *graph set*). Jedes terminale Iodatome der Triiodid Anionen ist seinerseits an zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, sodass sich eine Sequenz aus $[\cdots\text{H}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{I}\text{--}\text{I}\text{--}\text{I}\cdots]_n$ ergibt. Die Triiodid-Anionen sind somit jeweils durch vier schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen die hydrophoben Doppelschichten eingelagert und tragen dadurch entscheidend zur supramolekularen Assoziation der Bausteine von **6** im Festkörper bei. Die Schichtverknüpfung über die terminalen Iodatome des Triiodids durch Wasserstoffbrückenbindungen kann als Erklärungsansatz dienen, weshalb **6** im Vergleich zu **3** eine deutlich höhere mechanische Stabilität sowie bessere Kristallisationseigenschaften besitzt.

Anhand der Packungsdiagramme von **3** und **6** (Abbildung 21) ist erkennbar, dass durch die in [001]-Richtung aufeinander gestapelten invers-doppeltgeschichteten Arrays eine schichtartige Struktur im Festkörper gebildet wird. Die weitgehende Separation der hydrophilen und hydrophoben Bereiche ermöglicht die Bezeichnung von **3** und **6** als schichtartige anorganisch-organische Hybridmaterialien. Zur Schichtverknüpfung tragen zum einem ionische Wechselwirkungen zwischen Na^+ -Ionen und Triiodid-Anionen (**3**) und zum anderen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Aqua-Liganden und Triiodid-Anionen (**6**) bei. Somit unterscheiden sich, trotz ihres grundlegend ähnlichen Aufbaus, die Strukturen von **3** und **6** in wesentlichen Aspekten.

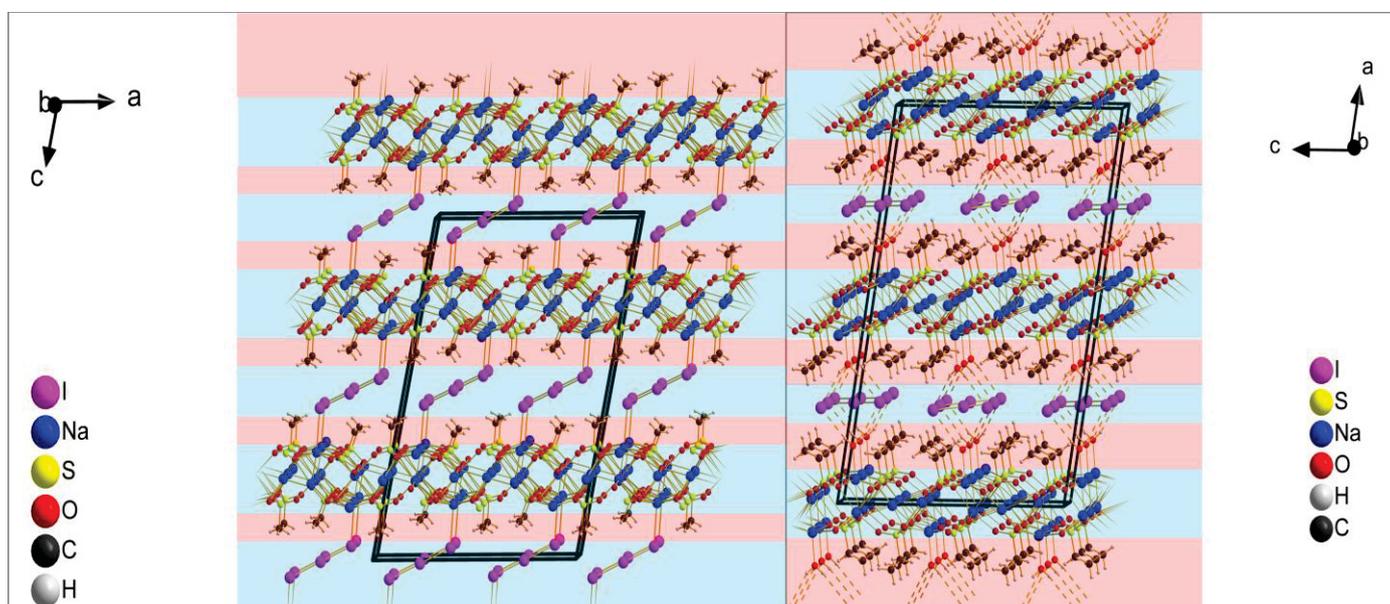


Abbildung 21: Packungsdiagramm von **3** (oben) und **6** (unten). Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt.

Die Koordination der NaI -Kationen in **6** durch Aqua-Liganden, welche in den hydrophoben Schichten lokalisiert sind, ist im Vergleich zu **3** erst durch die Verwendung von Natriummethansulfonat und der daraus resultierenden größeren Schichtdicke ($5,704(5) \text{ \AA}$) der hydrophoben Schicht möglich. Anders als in **3** ist genug Platz vorhanden, um ausgehend von diesen Aqua-Liganden Wasserstoffbrückenbindungen zu ermöglichen. In **3** wird dieser Raum, der durch die Anwesenheit von Methansulfonat hervorgerufenen geringeren Schichtdicke ($5,213(8) \text{ \AA}$) eingeschränkt ist, von den Triiodid-Anionen selbst eingenommen. Es ist somit nicht genug Platz für zusätzliche Aqua-Liganden vorhanden, die an Na^+ -Ionen koordinieren könnten. Die streng hierarchisch aufgebaute Schichtstruktur dieser Verbindungen scheint

zudem in **3** und **6** bevorzugt zur Bildung eines Polyhalogenids zu führen, die Kristallisation von Additionsverbindungen aus Natriumalkansulfonat und Iodid-Anionen konnte bis dato nicht beobachtet werden

3.5 Überblick

Crystal Engineering mit Kurzketten-Natriumalkansulfonaten und „einfachen“ Halogeniden führt zu sechs neuen anorganisch-organischen Hybridmaterialien (Tabelle 17).

Tabelle 17: Additionsverbindungen aus Kurzketten-Natriumalkansulfonaten und „einfachen“ Halogeniden.

Verbindung	Nr.
Na ₅ (H ₂ O)(CH ₃ SO ₃) ₄ Cl	1
Na ₅ (H ₂ O)(CH ₃ SO ₃) ₄ Br	2
Na ₅ (CH ₃ SO ₃) ₄ I ₃	3
Na ₅ (H ₂ O)(CH ₃ CH ₂ SO ₃) ₄ Cl	4
Na ₅ (H ₂ O)(CH ₃ CH ₂ SO ₃) ₄ Br	5
Na ₅ (H ₂ O)(CH ₃ CH ₂ SO ₃) ₄ I ₃	6

In Abbildung 22 sind in einem direkten Vergleich in Form von Schnittbildern die aus Na⁺ und Sulfonat aufgebauten Arrays von **1-6** sowie von Natriummethansulfonat (**E**) dargestellt. In jedem Schnittbild sind zur Vereinfachung nur die Positionen der Na⁺-Ionen, der Schwefelatome der Sulfonate sowie die an die Na⁺ koordinierenden Aqua- und Halogenido-Liganden angezeigt. Na⁺-Ionen, Schwefelatome und Halogenid-Anionen X (X = Cl, Br, I), die durch unterschiedliche farbige Graustufungen unterschieden werden können, sind je nach Verbindungen für eine bessere Übersichtlichkeit mit einheitlich farbigen Ringen markiert (siehe Legende und Bildunterschrift). Um die Lage der Atome zwischen den einzelnen Verbindungen besser vergleichen zu können, sind die einzelnen Abbildungen hintereinander versetzt angeordnet. Da **1** und **2** bzw. **4** und **5** zueinander isotyp kristallisieren, wird in Abbildung 22 auf eine entsprechende Darstellung der isotypen Strukturpaare verzichtet. Daher werden stellvertretend für diese Verbindungen nur **1** und **4** abgebildet.

1, 2, 4 und **5** weisen im Sinne des Crystal Engineering große Gemeinsamkeiten sowohl in ihrem strukturellen Aufbau als auch in ihren chemischen Eigenschaften auf. Dies zeigt sich z. B. durch ähnliche schwingungsspektroskopische und thermoanalytischen Eigenschaften, besonders jedoch durch die großen strukturellen Gemeinsamkeiten dieser Verbindungen. Die jeweiligen Chlorid- und Bromid-Additionsverbindungen aus Natriummethan- und Natriumethansulfonat kristallisieren zueinander isotyp. Eine Bildung entsprechender Iodid-Addukte unter ähnlichen Synthesebedingungen kann im Verlauf der Experimente nicht beobachtet werden. Stattdessen kommt es zur Bildung von **3** und **6** (Additionsverbindungen aus Natriumalkansulfonat und Triiodid), die im Gegensatz zu **1** und **2** bzw. **4** und **5** nicht in einer isotypen Strukturbeziehung zueinander stehen.

Bei allen diesen Verbindungen handelt es sich um seifenartige Schichtverbindungen in denen die Bausteine Na^+ und Sulfonat (die in einem stöchiometrischen Verhältnis von 5 / 4 vorliegen) zu einem $\{[\text{Na}_5(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ -Strukturbaustein angeordnet sind. Dieser supramolekulare Strukturbaustein, der im Festkörper in zweidimensionalen unendlichen Schichten angeordnet ist, stellt in allen bereits bekannten Additionsverbindungen mit Natriumalkansulfonat die strukturelle Gemeinsamkeit dar. Besonders verdeutlicht wird dies auch durch den Vergleich von **1-6** mit dem als Edukt eingesetzten Natriummethansulfonat (**E**). Hierbei wird deutlich, dass die Positionen der in den invers-doppeltgeschichteten Arrays in **1-6** befindlichen Bausteine im Festkörper untereinander, aber auch im Vergleich zum Methansulfonat (**E**), nahezu identisch sind. Dies ist unabhängig davon, welches Alkansulfonat in den Verbindungen vorliegt. Diese Bausteine, welche den Aufbau und die Struktur im Festkörper dieser Verbindungen bestimmen, können als gemeinsames strukturelles Merkmal der Verbindungen erkannt werden. Gemäß den Prinzipien des Crystal Engineering wird dieser Baustein als zweidimensionales supramolekulares Syntheton bezeichnet.

Geringfügige Unterschiede im strukturellen Aufbau der in Abbildung 22 verglichenen Verbindungen ergeben sich im Detail durch die an diese Na^+ -Ionen koordinierenden verschiedenen Liganden sowie den daraus resultierenden unterschiedlichen Abständen (siehe Kapitel 3.4.2). Diese geringfügigen Unterschiede sind jedoch für den gesamten strukturellen Aufbau dieser Verbindungen so gering, dass **1-6** untereinander aber auch zu Natriummethansulfonat als stark strukturell verwandte Verbindungen bezeichnet werden können.

Als weiteres besonderes markantes strukturelles Merkmal liegen in **1**, **2**, **4-6** unendliche Ketten aus Wasserstoffbrückenbindungen vor, welche im Sinne supramolekularer Assoziation zum Aufbau im Festkörper beitragen. Den Wasserstoffbrückenbindungen, an welchen die eingebauten Halogenid-Ionen beteiligt sind, kommt für den Aufbau und die chemische und thermische Stabilität dieser Verbindungen (siehe Kapitel 3.4.3) eine wesentliche Rolle zu.

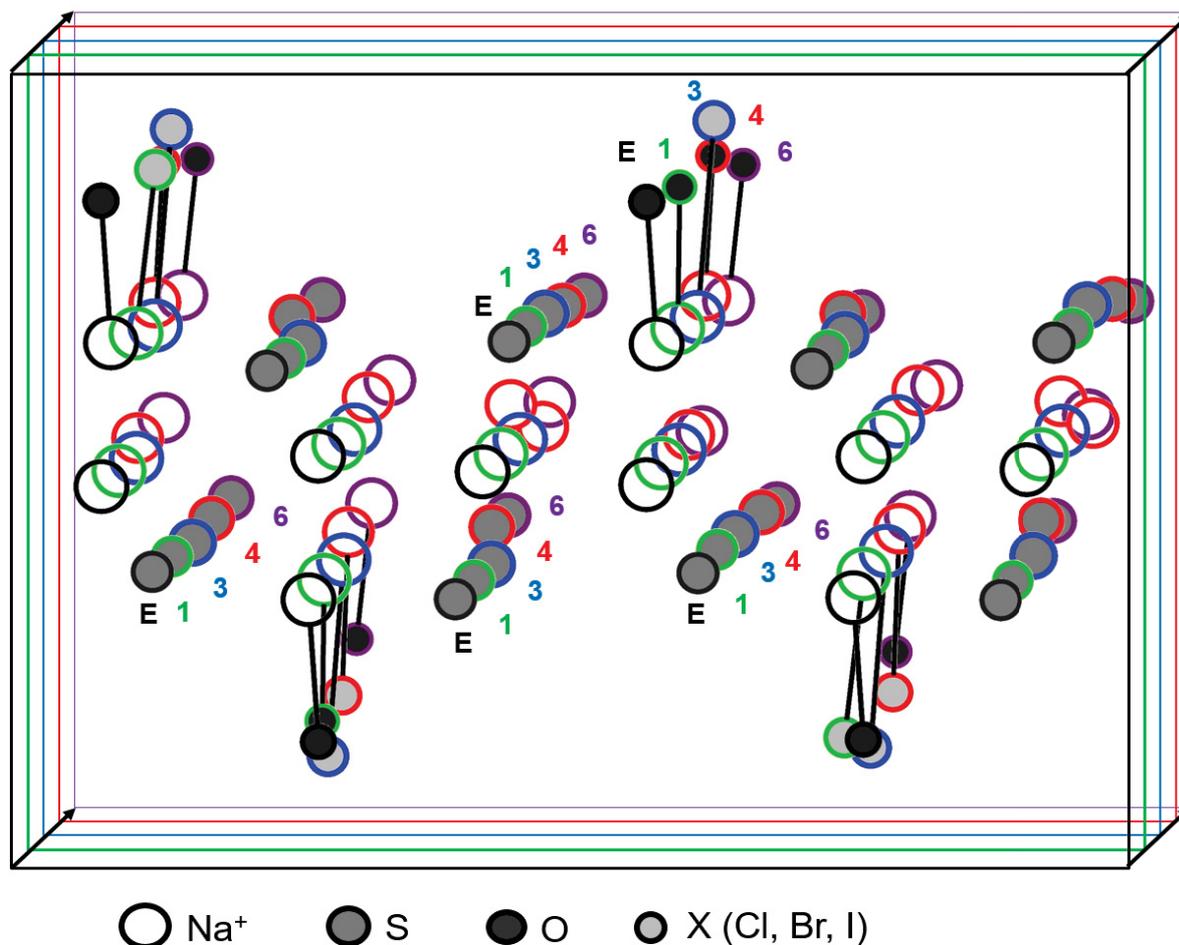


Abbildung 22: Schnittbilddarstellung eines Ausschnittes aus den invers-doppeltgeschichteten Bereichen von Natriummethansulfonat (E, schwarze Ringe), **1/2** (**1**, grüne Ringe), **3** (**3**, blaue Ringe), **4/5** (**4**, rote Ringe), **6** (**6**, violette Ringe). Für die Atompositionen des Na³ in **4** sind aufgrund der in das Strukturmodell implizierten Teillagen (siehe Kapitel 3.4.3) zwei Positionen für die Na-Atome angezeigt.

Zusammenfassend ist es am Beispiel von **1-6** möglich, die in Natriumethan- und Natriumethansulfonat zwischen den Schichten verbrückend fungierenden Sulfonat-Anionen durch „einfache“ Halogenide zu ersetzen. Das Crystal Engineering erweist sich somit im Kontext von SCAS als geeignetes Konzept zur systematischen Synthese neuer anorganisch-

organischer Hybridmaterialien mit gleichen strukturellen Merkmalen. Mit „einfachen“ Halogeniden scheint dies jedoch nur bis zu einer Alkylkettenlänge der Sulfonate bis Ethansulfonat möglich zu sein. Bei Experimenten mit längerkettigen Natriumalkansulfonaten mit Alkylkettenlängen von C₃ bis C₇ konnte jedenfalls bis dato keine Bildung von entsprechenden Additionsverbindungen beobachtet werden. Das dies dennoch, wenn auch mit „komplexeren“ Metallat-Ionen, möglich ist, soll im folgenden Kapitel gezeigt werden.

4 Eigene Ergebnisse II: Additionsverbindungen aus schichtbildenden Natriumalkansulfonaten und Halogenidometallaten

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Strukturchemie von schichtartigen Additionsverbindungen aus SCAS und Edelmetallsäuren. Gemäß der in Kapitel 2 formulierten Aufgabenstellung werden, den Prinzipien des Crystal Engineering folgend, die bei der Synthese eingesetzten Bausteine so variiert, dass eine Reihe neuer anorganisch-organischer Hybridmaterialien resultiert. Da bisher nur Natriummethansulfonat (NaCH_3SO_3) und Natriumethansulfonat ($\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_3$) als Sulfonat-Bausteine verwendet wurden, werden im Rahmen des Crystal Engineering nun auch Natrium *n*-propansulfonat ($\text{NaC}_3\text{H}_7\text{SO}_3$) und Natrium-*n*-butansulfonat ($\text{NaC}_4\text{H}_9\text{SO}_3$) neben verschiedenen Edelmetallsäuren eingesetzt.

Die erhaltenen Verbindungen können anhand der bei der Synthese verwendeten Edelmetallsäuren in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe umfasst sechs Verbindungen, die als Additionsverbindungen aus SCAS und Halogenidopalladat(II) bezeichnet werden (Kapitel 4.1). In den Festkörperstrukturen dieser Verbindungen liegen einkernige Tetrahalogenidopalladat(II)-Ionen oder zweikernige Hexahalogenidodipalladat(II)-Ionen der Form $[\text{Pd}_n\text{X}_{2n+2}]^{2-}$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) vor. Der zweiten Gruppe werden drei Verbindungen zugeordnet, bei denen es sich um Additionsverbindungen aus Natriummethansulfonat und Tetrahalogenidaurat(III) handelt (Kapitel 4.2).

4.1 Additionsverbindungen aus Natriumalkansulfonaten und Halogenidopalladium(II)-säuren

4.1.1 Synthese und Kristallisation von 7-12

Zur Synthese von neuen Additionsverbindungen aus SCAS und Halogenidopalladat(II) werden Natriumalkansulfonate mit Alkylkettenlängen von $\text{C}_1 - \text{C}_4$ sowie Tetrahalogenidopalladium(II)-säuren (H_2PdX_4) oder Natriumtetrahalogenidopalladat(II) (Na_2PdX_4 , mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) eingesetzt.

Kristalle von **7-12** werden direkt durch Verdampfen von Lösemittel erhalten, nachdem die Edukte in Lösemittelgemischen aus H₂O / Methanol, H₂O / Ethanol oder H₂O / Isopropanol gelöst worden waren.

Im Fall von **7** und **8** führt das Verdampfen von Lösemittel aus einem Lösemittelgemisch von H₂O / Methanol, in welchem Natriummethansulfonat und Tetrahalogenidopalladium(II)-säure vorliegen, zur Bildung von Additionsverbindungen aus Natriummethansulfonat und dem entsprechenden Tetrahalogenidopalladat(II). Für **9-12** wird, mit Blick auf die bei den längerkettigen Sulfonaten im Vergleich zu Natriummethansulfonat bessere Löslichkeit in längerkettigen Alkoholen, ein Lösemittelgemisch aus Wasser und Ethanol oder Isopropanol verwendet.

Tabelle 18: Substanzformeln und systematische Namen neuer Verbindungen aus SCAS und Halogenidopalladium(II)-säuren oder Natriumtetrahalogenidopalladaten.

Verbindung	Systematischer Name
$(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)	Hexaaquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrachloridopalladat(II)-dihydrat
$(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdBr}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8)	Hexaaquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrabromidopalladat(II)-dihydrat
$\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (9)	Decanatrium-octaethansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-nonahydrat
$\text{Na}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$ (10)	Undecanatrium-nona- <i>n</i> -propanesulfonat-hexabromidodipalladat(II)-hydrat
$\text{Na}_{10}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)	Decanatrium-octa- <i>n</i> -butansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-tetrahydrat
$(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Na}_{14}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_{14}[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$ (12)	Diaquahydrogen(1+)-tetradeca- <i>n</i> -butansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-hydrat

Anhand von Tabelle 18 ist erkennbar, dass diese sechs neuen Verbindungen alle Natriumalkansulfonat, Halogenidopalladat(II), H₂O und im Fall von **7**, **8** und **12** Säure in Form von hydratisierten Oxonium-Ionen enthalten. Die gemäß den Substanzformeln in diesen Verbindungen enthaltenen elementaren Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel werden durch die Ergebnisse der EA (siehe experimenteller Teil) bestätigt. Im Fall von **10** und **12** handelt es sich um Verbindungen, in denen in den Kristallstrukturen an einigen Stellen die

Atomlagen einzelner Wassermoleküle nur partiell besetzt sind (siehe Kapitel 4.1.4.3 und 4.1.4.3). Daher liegen die Wassermoleküle in diesen Verbindungen gemäß der Substanzformeln in Tabelle 18 nicht in ganzzahliger Stöchiometrie vor.

7-12 kristallisieren aus ihren Mutterlaugen in Form von dünnen und mechanisch empfindlichen Plättchen aus. Gemäß der Neigung der Sulfonate, im Festkörper verzwilligt vorzuliegen^[97,98], wird bei Kristallen von **7-12** in allen Fällen die Bildung von Zwillings- oder Mehrlingskristallen beobachtet. In Abhängigkeit von der in den Verbindungen vorliegenden Palladat(II)-Spezies weisen die Kristalle von **7-12** unterschiedliche Farben auf, sodass sich die Chloridopalladate (**7**, **9** und **11**, hellbraun) von den Bromidopalladaten (**8**, **10** und **12** rot-braun) optisch direkt unterscheiden (Abbildung 23).^[248] Für die SC-XRD geeignete Kristalle von **7-12** werden zügig nach ihrer Entstehung aus der Mutterlauge entfernt, um ein weiteres Kristallwachstum zu vermeiden. Außerhalb der Mutterlauge zeigen die Kristalle von **7-12** Zersetzungserscheinungen unter Abscheidung von grauem Pulver an den Kristalloberflächen und Vergrößerung der Mosaizität. Werden die Kristalle zum Schutz vor der trockenen Umgebungsluft in Kapillarröhrchen eingeschmolzen, so lassen sich sie über mehrere Tage hinweg lagern, ohne dass in dieser Zeit Zersetzungserscheinungen beobachtet werden.

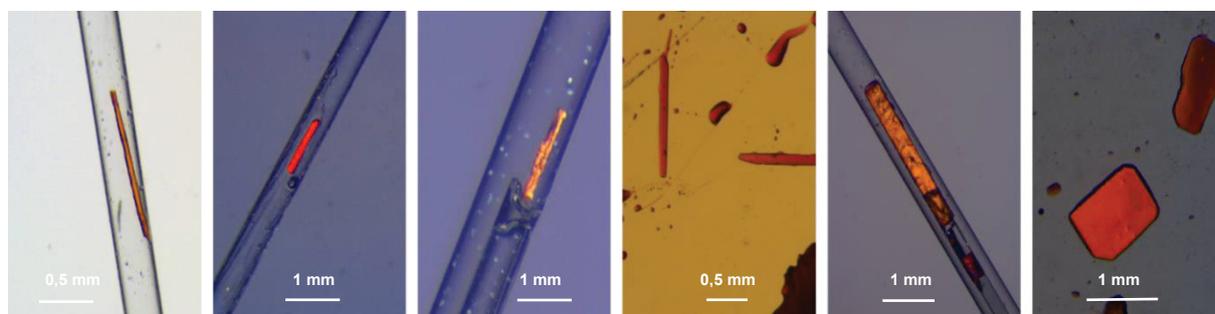


Abbildung 23: Kristalle von **7-12** (von links nach rechts). **7**, **8**, **9** und **11** sind zum Schutz vor der trockenen Umgebungsluft in Kapillarröhrchen präpariert. **9** und **12** sind direkt in ihrer Mutterlauge fotografiert.

Während **7-9** als mikrokristalline Feststoffe in Form von dünnen nadelförmigen Kristallen auskristallisieren, werden mit steigender Alkylkettenlänge des verwendeten Sulfonates bei **10-12** bevorzugt größere Kristalle (Kantenlängen von bis zu 10 mm) gebildet. Die Verwendung von Natrium *n*-propansulfonat und Natrium-*n*-butansulfonat führt somit zu der unerwarteten Beobachtung, dass die Kristallisationsfähigkeit der aus diesen SCAS und Halogenidopalladaten gebildeten Additionsverbindungen (**10-12**) besser ist als die, in denen die kürzerkettigen Homologen (Natriummethan- und Natriummethansulfonat in **7-9**) vorliegen. Diese

Beobachtungen stehen im Gegensatz zum typischen Kristallisationsverhalten von seifenartigen längerkettigen Metallalkansulfonaten.^[97–99,107,254] Langkettige Metallalkansulfonate zeichnen sich in der Regel durch die Bildung von wachsartigen Feststoffen und (mit zunehmender Kettenlänge) einer Abnahme der Kristallinität sowie immer schlechteren Kristallisationseigenschaften aus.^[97–99,102]

Die Kristallisationszeiten von **7-12** werden zum einen durch die Verdampfungsrate des Lösemittels bei der Kristallisation und zum anderen durch die Bildung der entsprechenden Alkansulfonsäure bei der Synthese beeinflusst. Mittels eines Thermostaten wird die Verdampfungsrate des Lösemittels bei allen Ansätzen konstant gehalten. Durch die Bildung von Alkansulfonsäure werden aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften die Kristallisationszeiten der Ansätze verlängert. Wird anstelle der entsprechenden Tetrahalogenidopalladium(II)-säure das Natriumtetrahalogenidopalladat(II) verwendet, verkürzen sich wie erwartet die Kristallisationszeiten, da während der Synthese über diesen Weg keine hygroskopische Alkansulfonsäure gebildet wird. **12** unterscheidet sich in dieser Hinsicht von den übrigen Verbindungen, da bei Einsatz von Tetrabromidopalladium(II)-säure während der Kristallisation nicht Alkansulfonsäure (hier *n*-Butansulfonsäure) entsteht. Dadurch ist bei **12** die Kristallisationszeit im Vergleich zu **7-11** unter gleichen Kristallisationsbedingungen am kürzesten.

4.1.2 IR- und Raman-Spektroskopie von **7-12**

Mittels IR- und Raman-Spektroskopie werden **7-12** schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Über die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften von SCAS ist bereits ausführlich berichtet worden.^[109,110,236,239] Es ist daher einfach möglich, anhand von charakteristischen Schwingungen die in **7-12** vorliegenden Sulfonate zu identifizieren. In den folgenden Abbildungen sind die IR- und Raman-Spektren von **7-8** (Methansulfonate), **9-10** (Ethan- und *n*-Propansulfonat) und **11-12** (*n*-Butansulfonate) gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist zusätzlich ein vergrößerter Teilausschnitt des Raman-Spektrums in einem Bereich von 450 cm^{-1} - 50 cm^{-1} gezeigt.

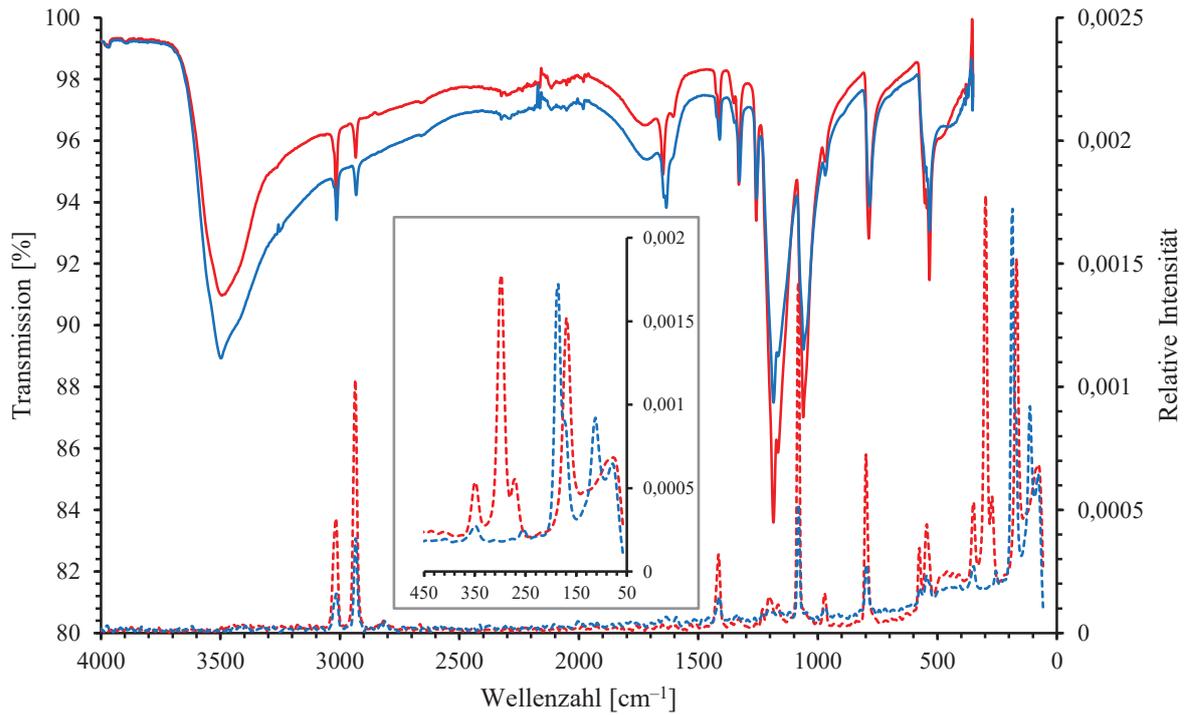


Abbildung 24: IR- (durchgezogene Linie) und Raman-Spektren (gestrichelte Linie) der Methansulfonate **7** (rot) und **8** (blau) mit vergrößertem Ausschnitt aus den Raman-Spektren von **7** und **8**.

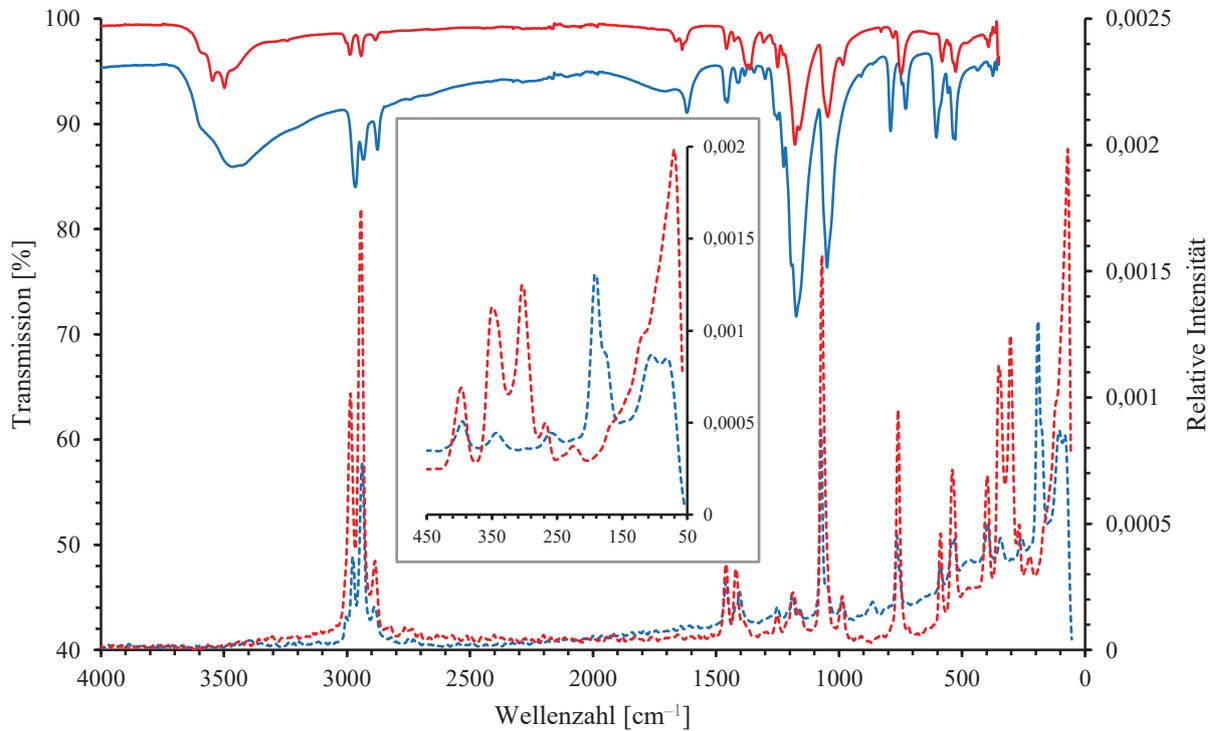


Abbildung 25: IR- (durchgezogene Linie) und Raman-Spektren (gestrichelte Linie) des Ethan **9** (rot) und des Propansulfonates **10** (blau) mit vergrößertem Ausschnitt aus den Ramanspektren von **9-10**.

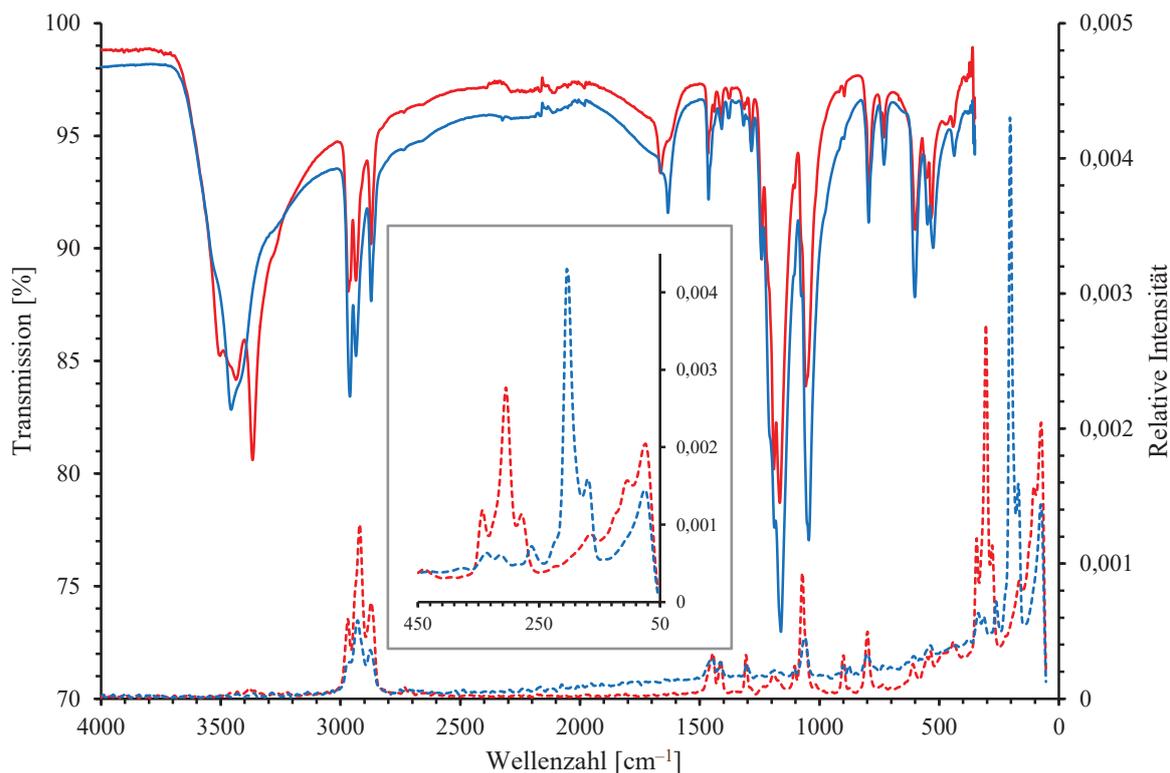


Abbildung 26: IR- (durchgezogene Linie) und Raman-Spektren (gestrichelte Linie) der Butansulfonate **11** (rot) und **12** (blau) mit vergrößertem Ausschnitt aus den Ramanspektren von **11-12**.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von **7** und **8** zeigen die für Natriummethansulfonate charakteristischen IR- und Raman-aktiven Schwingungsbanden und Linien.^[235,236,238] Besonders intensiv sind im IR-Spektrum die Banden ausgeprägt, welche durch die symmetrischen und asymmetrischen S–O-Streckschwingungen der SO₃-Gruppen des Methansulfonates hervorgerufen werden.^[235,236] Aufgrund von kristallographisch unabhängigen Sulfonatbausteinen werden in den IR-Spektren von **7** und **8** neben den erwarteten Banden der asymmetrischen S–O-Streckschwingung der SO₃-Gruppen weitere zusätzliche Banden detektiert. Die Banden der symmetrischen C–H-Streckschwingungen der CH₃-Gruppen weisen jedoch unerwartet im Fall von **7** und **8** keine weiteren zusätzlichen Banden auf.

In **9** und **10** kann schwingungsspektroskopisch das Vorliegen von Ethan- bzw. Propansulfonat (Abbildung 25) nachgewiesen werden. Durch die Anwesenheit von CH₂-Gruppen in den Alkylketten des Sulfonates und der daraus resultierenden IR- und Raman-aktiven asymmetrischen C–H-Streckschwingungen treten in den Spektren von **9** und **10** im Vergleich zu **7** und **8** einem Bereich von 2895 cm⁻¹-2850 cm⁻¹ weitere Banden und Linien auf.^[235]

Die IR- und Raman-Spektren (Abbildung 26) von **11** und **12** zeigen die für das *n*-Butansulfonat erwarteten charakteristischen Banden und Linien. Auch hier ergibt sich durch die Anwesenheit mehrerer kristallographisch unabhängiger Sulfonat-Bausteine eine „Bandenaufspaltung“ der Normalmoden für die asymmetrischen S–O-Streckschwingung der SO₃-Gruppen. Eine genaue Zuordnung aller anderen in den Spektren von **7-12** auftretenden Schwingungsbanden findet sich im experimentellen Teil.

Mittels Raman-Spektroskopie wird das schwingungsspektroskopische Verhalten von **7-12** auch bei tiefen Wellenzahlen untersucht. Anhand von Daten aus der Literatur^[255-260] können die in diesen Verbindungen vorliegenden komplexen Palladat(II)-Anionen sicher identifiziert werden (Tabelle 19).

Tabelle 19: Frequenzen der M–X-Schwingungen in den Raman-Spektren von **9-12** im Vergleich mit publizierten Schwingungsfrequenzen.^[255,256,259,261] Die angegebenen Vergleichswerte wurden als Mittelwerte aus den in der Literatur angegebenen Daten berechnet.

$[\text{PdX}_4]^{2-}$ (X = Cl, Br)	$\nu_s(\text{Pd-X})$ [cm^{-1}]	$\nu_{as}(\text{Pd-X})$ [cm^{-1}]	$\delta_s(\text{Pd-X})$ [cm^{-1}]
7	299	271	169
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ^[256,261]	303	274	164
8	187	177 (sh)	113
$[\text{PdBr}_4]^{2-}$ ^[256,261]	188	172	102
$[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ (X = Cl, Br)	$\text{Pd-X}_{\text{term}}$ [cm^{-1}]	$\text{Pd-}\mu\text{-X}$ [cm^{-1}]	$\text{Pd-}\mu\text{-X}$ [cm^{-1}]
9	349	303	268
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ^[255,256]	346	302	265
10	259	191	174
$[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ ^[256,259]	262	194	173
11	343	305	273
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ^[255,256]	346	302	265
12	262	203	169
$[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ ^[256,259]	262	194	173

In **7** befindet sich neben der symmetrischen bzw. asymmetrischen Pd–Cl-Streckschwingung bei 299 cm^{-1} / 271 cm^{-1} eine weitere Linie bei 169 cm^{-1} , die der Pd–Cl-Deformationsschwingung zugeordnet werden kann. Diese drei Linien sind charakteristisch für das Tetrachloridopalladat(II)-Anion. Im Raman-Spektrum von **8** werden die drei Linien bei

187 cm^{-1} , 177 cm^{-1} und 113 cm^{-1} durch die Anwesenheit von Tetrabromidopalladat(II)-Anionen hervorgerufen. **7** und **8** unterscheiden sich somit in ihrem schwingungsspektroskopischen Verhalten wie zu erwarten nur durch das Vorliegen von verschiedenen einkernigen Halogenidopalladat(II)-Anionen.

Die bei tiefen Wellenzahlen in den Raman-Spektren von **9-12** beobachteten schwingungsspektroskopischen Signaturen unterscheiden sich grundsätzlich von den in **7** und **8** auftretenden Schwingungen. Die in den Raman-Spektren von **9** und **11** auftretenden Linien im Bereich von 350 cm^{-1} -265 cm^{-1} können den Pd-Cl-Schwingungen eines Hexachloridodipalladat(II)-Anions zugeordnet werden.^[255-257,259] Die Schwingungen der Bindungen der terminalen Chlorido-Liganden des Palladiums (Pd-Cl_{term}) führen zu Linien bei 349 cm^{-1} (**9**) und 343 cm^{-1} (**11**), die mit den aus den publizierten Werten gebildeten Mittelwerten gut übereinstimmen. Für die Schwingungen der in $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ verbrückend vorliegenden Chlorido-Liganden (Pd- μ -Cl) werden im Raman-Spektrum zwei Linien (303 cm^{-1} und 268 cm^{-1} in **9** bzw. 305 cm^{-1} und 273 cm^{-1} in **11**) detektiert.

Die Pd-Br-Schwingungen der $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen in **10** und **12** führen in den Raman-Spektren (im Vergleich zu **9** und **11**) zu ähnlichen Fingerprint-Linien. Bei 259 cm^{-1} (**10**) bzw. 262 cm^{-1} (**12**) werden die Linien der Pd-Br_{term}-Schwingungsmoden detektiert. Pd- μ -Cl-Schwingungen mit den verbrückend fungierenden Bromido-Liganden treten im Raman von **10** und **12** im Bereich von 203 cm^{-1} -169 cm^{-1} auf (siehe Tabelle 19) und stimmen mit den Angaben zu Frequenzen dieser Schwingungen gut überein.^[256]

Mittels schwingungsspektroskopischer Methoden kann neben der Identifizierung der in **7-12** enthaltenen Kristallbausteine untersucht werden, ob intermolekulare Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen in diesen Verbindungen vorliegen (siehe auch Kapitel 1.2.2). Daher werden gemäß der im Kapitel 2 formulierten Aufgabenstellung die in den IR-Spektren von **7-12** auftretenden Banden der O-H-Valenzschwingung sowie der H₂O-Deformationsschwingung genauer betrachtet. Tabelle 20 zeigt die in **7-12** gemessenen Banden, die diesen Schwingungen zugeordnet werden können.

Bei hohen Wellenzahlen (ca. 3500 cm^{-1}) liegt in den Spektren von **7** und **8** eine sehr intensive und breite Bande vor, die als Bande der O-H-Valenzschwingung identifiziert werden kann und welche umgangssprachlich auch als „Wasserbauch“ bezeichnet wird. Da das Trocknen der Kristalle, wie bereits oben beschrieben, von Zersetzungserscheinungen begleitet wird, werden die im Zuge der Probenvorbereitung für die Schwingungsspektroskopie präparierten Kristalle

nicht vollständig getrocknet. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass an den Kristallen von **7-8** äußerlich Wasser anhaftet. Die typischerweise dadurch hervorgerufene intensive Bande im Bereich von 3600 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} könnte daher auch zur Überdeckung von Banden führen, die durch die in **7** und **8** vorliegenden Wassermoleküle hervorgerufen werden. Daher sind die in **7** und **8** durch O–H-Valenzschwingungen hervorgerufenen Banden nicht eindeutig zuzuordnen.

Tabelle 20: Frequenzen für die O–H-Valenzschwingungen ($\nu(\text{O–H})$) und H_2O -Deformationsschwingungen ($\delta_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$) für **7-12**.

Verbindung	$\nu(\text{O–H})$ [cm^{-1}]	$\delta_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ [cm^{-1}]
7	3494, sh	1714, 1648, 1603
8	3498, sh	1715, 1643, 1634 (sh)
9	3585, 3546, 3498 (sh)	1663, 1637 (sh)
10	3570, 3464, 3411	1706, 1618
11	3503, 3436, 3367	1663, 1630
12	3457, sh	1664, 1632

Bei tieferen Wellenzahlen treten drei Banden in einem Bereich von 2000 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} auf, die durch die Banden der H_2O -Deformationsschwingung von Wassermolekülen hervorgerufen werden. Zusätzlich ist die Überlagerung der Banden mit Absorptionsmaxia bei 1714 cm^{-1} in **7** bzw. 1715 cm^{-1} bei **8** zu beobachten, was zu einer deutlichen Verbreiterung dieser Banden in den IR-Spektren führt. zusammen mit den breiten Banden der O–H-Valenzschwingung deutet dies darauf hin, dass die in **7** und **8** vorhandenen Wassermoleküle in Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden sind. Aufgrund der Lage der Banden ist auch das Vorliegen von hydratisierten Oxonium-Ionen-Spezies in Form von $\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ denkbar.^[144,262–269] Aufgrund der Komplexität der IR-Spektren von **7** und **8** lässt sich die in diesen Verbindungen auftretende $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Spezies jedoch nicht eindeutig bestimmen, sodass dazu ergänzend die Ergebnisse der SC-XRD (Kapitel 4.1.4.1) herangezogen werden müssen.

Im Fall von **9** und **11** liefert die IR-Spektroskopie in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse und den in Tabelle 18 formulierten Substanzformeln Indizien dafür, dass es sich bei diesen Verbindungen um Hydrate handelt, die frei von hydratisierten Oxonium-Ionen sind. Das Vorliegen von verschiedenen nicht-überlagerten Banden, die als O–H-Valenz- und H_2O -Deformationsschwingungen identifiziert werden können, lässt die Vermutung zu, dass die

in diesen beiden Verbindungen vorhandenen Wassermoleküle an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind. Allerdings ist vor allem anhand des IR-Spektrums von **11** nicht vollständig ausschließen, dass an der untersuchten Probe Alkansulfonsäure in Form von *n*-Butansulfonsäure anhaftet.

Im Fall von **10** liefert die IR-Spektroskopie keinen eindeutigen Befund. Im Einklang mit der Elementaranalyse und der in Tabelle 18 angegebenen Substanzformel ist das Vorliegen von Wasser in der Probe anzunehmen. Allerdings muss anhand der Form der Banden (Kontinuum im Bereich von 3000 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} , sehr breite und überlagerte Banden der O–H-Valenz- und H₂O-Deformationsschwingungen) auch das Anhaften von Alkansulfonsäure an die Probe (hier *n*-Propansulfonsäure) oder das Vorliegen von hydratisierten Oxonium-Ionen in einem Teil der Probe in Betracht gezogen werden.^[144]

Im IR-Spektrum von **12** liegt ein ähnlicher Befund wie in **7** und **8** vor. Die Bande der O–H-Valenzschwingung bei 3457 cm^{-1} ist verbreitert und weist zu höheren und niedrigeren Wellenzahlen Schultern auf. Darüber hinaus treten verschiedene Banden der H₂O-Deformationsschwingung auf, sodass zwei Absorptionsmaxima identifiziert werden können. Das Vorliegen eines Kontinuums im Bereich von ca. 3000 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} sowie die charakteristische Überlagerung der Banden der O–H-Valenz- und H₂O-Deformationsschwingungen unterstützen die in der Substanzformel von **12** gezeigte Formulierung dieser Verbindung als saures Hydrat, in welchem hydratisierte Oxonium-Ionen ($[\text{H}_3\text{O}_2]^+$) vorliegen.^[268]

Die schwingungsspektroskopisch ermittelten Bausteine Sulfonat, Halogenidopalladat(II) und Wasser in protonierter bzw. unprotonierter Form lassen erwarten, dass sich das thermoanalytische Verhalten der einzelnen Verbindungen deutlich unterscheiden könnte. Daher werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse von **7-12** gezeigt.

4.1.3 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von **7-12**

Wie in der Einleitung beschrieben, waren bereits verschiedene Metallalkansulfonate^[55,64-66,74,232,270] Gegenstand von ausführlichen thermoanalytischen Untersuchungen. In diesen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass sich die untersuchten Metallalkansulfonate bei den entsprechenden Bedingungen rückstandsfrei zu ihren Metalloxiden, Carbonaten, Sulfiden oder

Sulfaten zersetzen lassen.^[74,271] Auch zu Natriumalkansulfonat-Hydraten mit Alkylkettenlängen von C₁-C₄ liegen thermoanalytische Untersuchungen vor. Nach einer Dehydratationsphase konnte bei diesen Untersuchungen die Zersetzung des Alkansulfonates unter Freisetzung von SO₃ und CH₃ in einem Bereich von 400-440 °C beobachtet werden.^[103,106,107]

Erste orientierende thermoanalytische Untersuchungen^[230,231,272] zu Additionsverbindungen aus Natriummethansulfonat und Edelmetallsäuren konnten das Auftreten eines scharfen Zersetzungspunktes bei 400-420 °C und den stufenweisen Verlauf des thermischen Abbaus auch bei dieser Substanzklasse bestätigen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse (7-9 in Abbildung 27, 10-12 in Abbildung 28) genauer betrachtet.

Der thermische Abbau von **7** beginnt zunächst mit der Dehydratation und der Freisetzung von acht Äquivalenten Wassers bis zu einer Temperatur von 140 °C (Massenverlust: 12,2 %, entspricht 7,1 Äquivalenten H₂O). Anschließend erfolgt die Freisetzung von vier Äquivalenten Chlorwasserstoffsäure (entspricht einem Massenverlust 14,0 %) in zwei Schritten bei 146 °C bzw. 333 °C (Massenverlust: 13,8 %). Der für Methansulfonat typische scharfe Zersetzungspunkt ist bei 427 °C in Kombination mit einem schwachen exothermen Effekt zu beobachten. Bei 500 °C kann anhand von theoretisch berechneten Massenverlusten und nasschemischen Nachweisreaktionen als Zersetzungsprodukt ein Gemenge aus Palladium(II)-chlorid, Natriumchlorid und Natriumsulfid vermutet werden. Die anschließend einsetzende weitere Massenabnahme wird der beginnenden Sublimation und Dissoziation von Palladium(II)-chlorid zugeschrieben (Massenabnahme insg.: 56,1 %)^[273].

Analog zu **7** verläuft der thermische Abbau von **8**. Bis zu einer Temperatur von 150°C werden die in den Kristallen enthaltenen acht Äquivalente Wasser (entsprechen einem Massenverlust von 11,7 %) freigesetzt (Massenverlust: 13,1 %). Die Freisetzung von Bromwasserstoff erfolgt über einen sehr breiten Temperaturbereich bis 370 °C (Massenverlust: 17,5 %). Diese Massenabnahme entspricht jedoch nicht der erwarteten Wert (26,5 %), der für eine vollständige Freisetzung der in **8** enthaltenen vier Äquivalente Brom beobachtet werden würde. Daher muss ein weiteres Verbleiben von Brom in der Probe angenommen werden. Bei 430 °C tritt der auch für Natriummethansulfonat charakteristische thermische Zersetzungspunkt der Probe auf. Anhand von theoretisch berechneten Massenverlusten und Angaben^[274-276] zur Zersetzung von Verbindungen, in denen Tetrabromidopalladat(II)-Anionen vorliegen, sowie nasschemischen Nachweisreaktionen lässt sich vermuten, dass als Zersetzungsprodukt bei 500 °C ein Gemenge

aus Palladiumoxid, Natriumbromid, Kohlenstoff und Natriumsulfid vorliegt (Massenverlust insg.: 52,4 %).

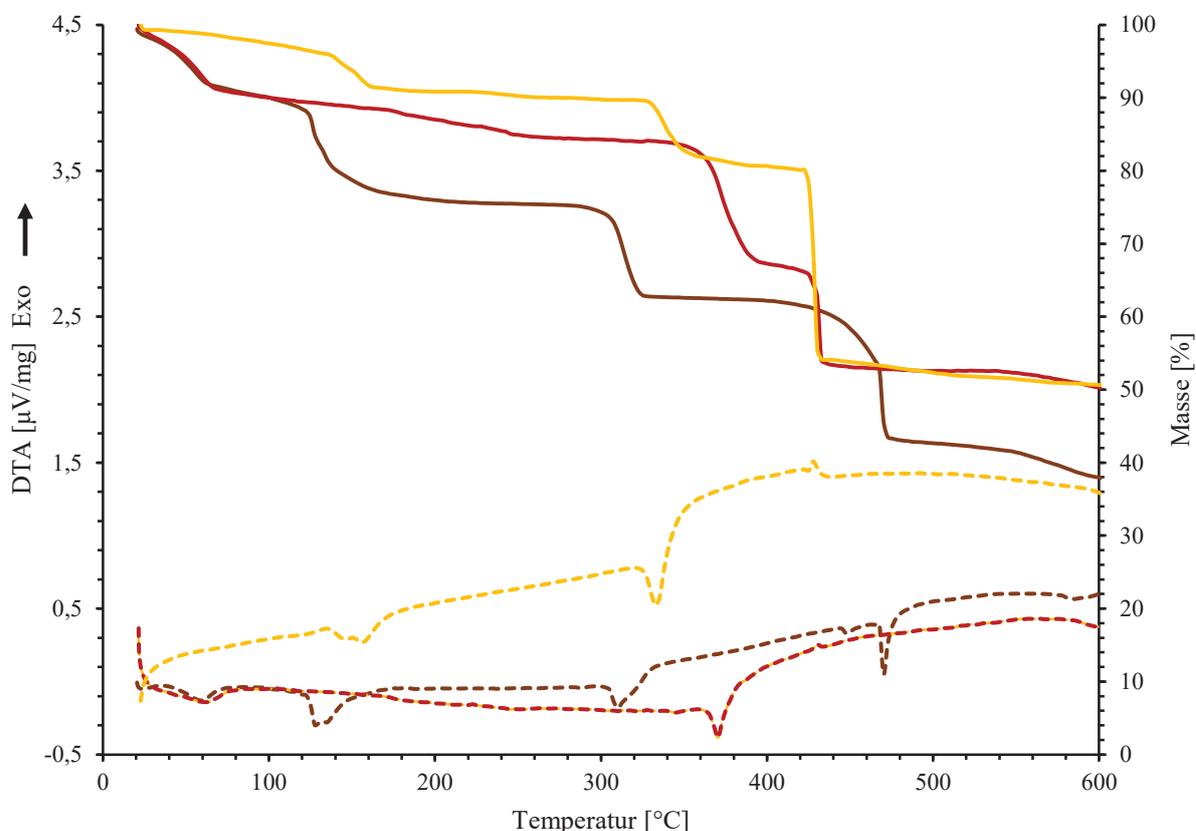


Abbildung 27: Verlauf der simultanen Thermoanalyse (TG durchgezogene Linie, DTA gestrichelte Linie) von **7** (gelb), **8** (rot) und **9** (braun).

Bei **9** erfolgt bis zu einer Temperatur von 125 °C die Dehydratation der Probe (Massenverlust: 11 %; 8,3 % Massenabnahme erwartet für die Freisetzung von neun Äquivalenten H₂O). Die nächsten Massenverluste resultieren aus der Abgabe von Chlorwasserstoff, die von zwei endothermen Effekten bei 128 °C und 134 °C begleitet werden. Die bei 309 °C erfolgende Massenabnahme kann aufgrund einer fehlenden an die TG gekoppelten Massenspektrometrie nicht eindeutig zugeordnet werden. Bereits vorangegangene Arbeiten haben jedoch an dieser Stelle die Freisetzung von SO₃ diskutiert (Massenverlust: 14,3 %).^[103] Allerdings ist hier auch die weitere Zersetzung der in **9** vorliegenden [Pd₂Cl₆]²⁻-Ionen zu Palladium(II)-chlorid (PdCl₂) denkbar. Ab 400 °C erfolgt der vollständige thermische Abbau des in **9** enthaltenen Ethansulfonates. Als Thermolyseprodukt lässt sich anhand von theoretisch berechneten Massenverlusten und nasschemischen Nachweisen ein Gemenge aus

Palladium(II)-chlorid, Natriumchlorid und Natriumsulfit vermuten. Ab einer Temperatur von 555 °C treten weitere kontinuierliche Massenverluste durch die Sublimation und Dissoziation^[273] des gebildeten Palladium(II)-chlorids auf (Massenverlust insg.: 61,1 %).

Bei **10** findet ein Dehydratationsprozess bis zu einer Temperatur von 152 °C statt (Massenverlust 21,8 %). Dieser Massenverlust weicht jedoch grob von dem erwarteten Wert für 0,58 Äquivalenten Wasser (erwarteter Massenverlust: 0,51 %) ab. Aufgrund der großen Abweichungen lässt sich in Übereinstimmung mit den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen eine mangelnde Phasenreinheit der Probe (durch eine Verunreinigung mit z. B. Natrium *n*-propansulfonat-hydrat) oder das Anhaften von Alkansulfonsäure an die Probe in Betracht ziehen. Anschließende Massenverluste (17,9 %) bis 340 °C können in grober Näherung durch die Freisetzung von sechs Äquivalenten Bromwasserstoff (24,8 % erwarteter theoretischer Massenverlust) erklärt werden. Bei 268 °C tritt ein endothermer Effekt auf, der in Anlehnung an den Verlauf der DTA von Natrium *n*-propansulfonat-hydrat als Schmelzpunkt der Probe identifiziert werden kann. Im weiteren Verlauf der simultanen Thermoanalyse tritt bei 441 °C der Zersetzungspunkt der Probe und die damit einhergehende Zersetzung des in **10** vorliegenden *n*-Propansulfonates auf (Massenverlust insg.: 67,3 %). Als Zersetzungsprodukt lässt sich anhand von theoretischen Berechnungen der Massenverluste und nasschemischen Nachweisen das Vorliegen eines Gemenges aus Palladiumsulfid (PdS), Natriumsulfid (Na₂S) und Natriumbromid (NaBr) vermuten.

Der thermische Abbau von **11** beginnt mit der Freisetzung von vier Äquivalenten Kristallwasser (Massenverlust: 5,1 %; erwarteter Massenverlust: 7,9 %). Anschließend erfolgt bei 276 °C die Zersetzung des in **11** vorliegenden [Pd₂Cl₆]²⁻-Ions unter Freisetzung von Chlorwasserstoff (erwarteter Massenverlust: 12,03 %; beobachtet: 9,0 %). Die Zersetzung des *n*-Butansulfonates beginnt bei 380 °C. Der Zersetzungspunkt der Probe tritt bei 465 °C auf (Massenverlust: 35,1 %). Bei noch höheren Temperaturen führt die beginnende Sublimation und Dissoziation^[273] des während des Zersetzungs Vorganges gebildeten Palladium(II)-chlorids (PdCl₂) zu weiteren Massenabnahmen (Massenverlust insg.: 55,4 %).

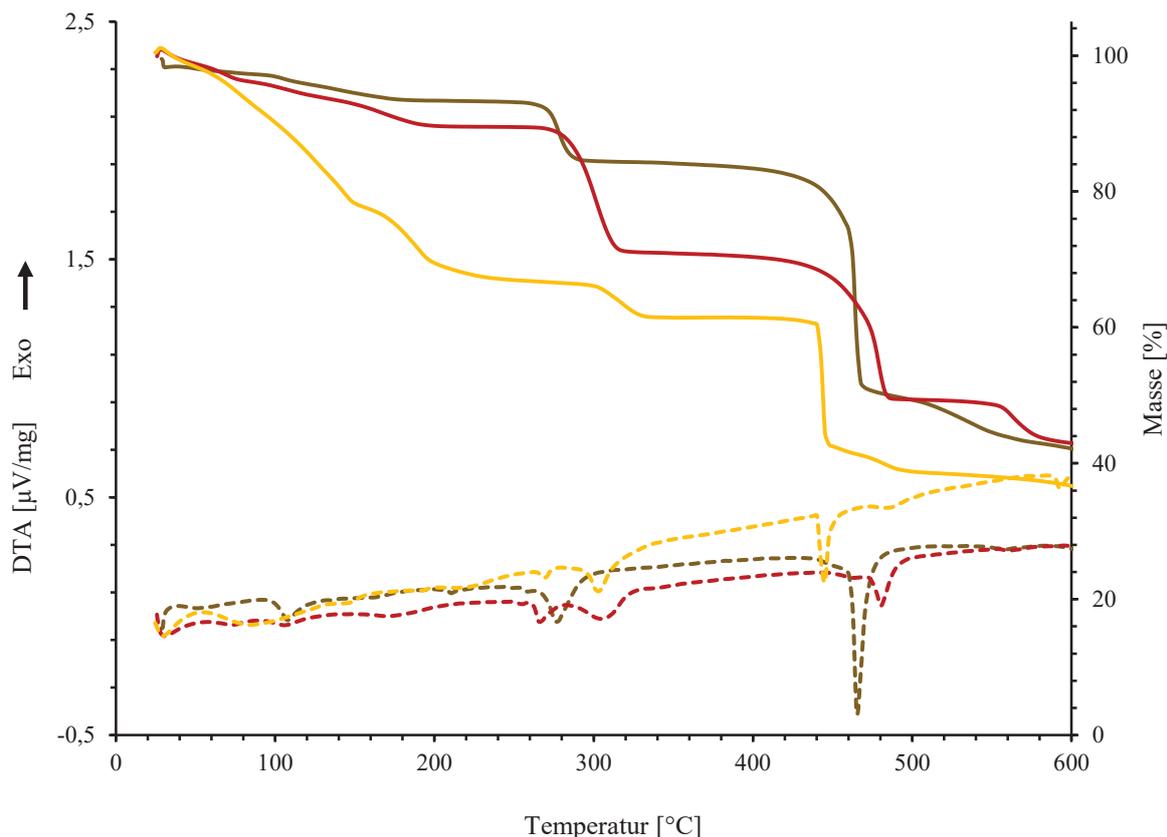


Abbildung 28: Verlauf der simultanen Thermoanalyse (TG durchgezogene Linie, DTA gestrichelte Linie) von **10** (gelb), **11** (braun) und **12** (rot).

Der Verlauf der simultanen Thermoanalyse von **12** zeigt bis 200 °C Massenabnahmen, die durch die Freisetzung von Wasser hervorgerufen werden (Massenverlust: 10,5 %). Die erwarteten Massenverluste für die Freisetzung von sechs Äquivalenten Wasser (3,5 %) weichen jedoch stark von den gemessenen Werten ab. Beginnend bei 266 °C vollzieht sich die weitere Zersetzung des in **12** vorliegenden $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Anions, die bei 325 °C abgeschlossen ist (Massenverlust: 18,5 %, erwarteter Massenverlust: 15,7 %). Anschließend führt die Zersetzung des *n*-Butansulfonates über einen breiten Temperaturbereich (405-490 °C zu weiteren Massenabnahmen. Als Zersetzungsprodukt kann anhand von theoretisch berechneten Massenverlusten und nasschemischen Nachweisen das Vorliegen eines Gemenges aus Palladiumsulfid (PdS), Natriumsulfid (Na_2S), Natriumbromid (NaBr) vermutet werden (Massenverlust insg.: 57,1 %).

Vergleichend betrachtet, zeigen die Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse von **7-12** untereinander als auch im Vergleich mit Ergebnissen^[64–66,232] zu „einfachen“ Metallalkansulfonaten trotz der Anwesenheit von unterschiedlichen Bausteinen (Sulfonat,

Halogenidopalladat(II) und Wasser in protonierter bzw. unprotonierter Form) ein unerwartet ähnliches thermoanalytisches Verhalten. Dies lässt sich durch den prinzipiell ähnlichen Verlauf des thermischen Abbaus (Dehydratation, Freisetzung von Halogenwasserstoffsäure und anschließende Zersetzung des Sulfonates) und auch durch das Vorliegen eines typischen Zersetzungspunktes dieser Verbindungen im Bereich von 405-490 °C erkennen.

Anhand des Verlaufs der simultanen Thermoanalyse können dennoch im Detail die als saure Hydrate bezeichneten Verbindungen **7**, **8**, und **12** (breite und weniger definierte thermische Effekte, kontinuierlich ansteigender endothermer Verlauf) von den als Hydrate bezeichneten Verbindungen (**9-11**) unterschieden werden. Vor allem bei **7** und **8** überschneiden sich die Dehydratationsprozesse bei höheren Temperaturen mit der Freisetzung von Halogenwasserstoffsäure, welche durch die Zersetzung des Halogenidopalladates aus der Probe entweicht. Daher kann nicht in allen Fällen genau festgelegt werden, bei welcher Temperatur die Dehydratation der untersuchten Proben abgeschlossen ist und ab wann die thermische Zersetzung des Halogenidopalladates beginnt. Die Freisetzung des in den Proben vorhandenen Wassers erst bei hohen Temperaturen kann mit dem Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden, an denen die Wassermoleküle in diesen Verbindungen beteiligt sind. Die Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse unterstützen somit in diesem Punkt den in der Schwingungsspektroskopie beobachteten Befund, dass in den Festkörpern von **7-12** Wassermoleküle vorhanden sind, die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.

Die im Verlauf der Thermoanalyse von **7-12** gebildeten Zersetzungsprodukte bei 600 °C sind, wie bei **1-6** beobachtet, uneinheitlich. Anhand von theoretisch berechneten Massenverlusten und nasschemischen Nachweisen lässt sich vermuten, dass es bei den Zersetzungsprodukten von **7-12** ganz allgemein um Gemenge aus den entsprechenden Sulfiden, Sulfiten, Sulfaten und Natrium- bzw. Palladium-Halogeniden handelt, in denen zusätzlich in Abhängigkeit des verwendeten Tetrahalogenidopalladates Palladiumoxid vorliegen kann. Dies zeigt, dass die thermische Zersetzung von Additionsverbindungen aus Kurzkettenalkansulfonaten und Halogenidopalladaten im Gegensatz zu „einfachen“ Metallalkansulfonaten^[55,64,66,69,70,74] in komplexeren Zersetzungsprodukten resultiert.

4.1.4 Kristallstrukturbestimmung von 7-12

Anhand von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen werden die Festkörperstrukturen von 7-12 aufgeklärt. Die genauen Messbedingungen der einzelnen Messungen können dem experimentellen Teil entnommen werden. Angaben zu Ortskoordinaten und äquivalenten Auslenkungsparametern befinden sich im Anhang.

In den Tabellen 21 und 22 sind die aus der SC-XRD erhaltenen Gitterparameter sowie Angaben zur Raumgruppen und Gütefaktoren dargestellt.

Tabelle 21: Gitterparameter aus der SC-XRD von 7-12.

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
7	27,1851(13)	16,4078(8)	17,2480(9)	90,00	109,022(2)	90,00
8	27,7031(16)	16,5460(7)	17,2241(9)	90,00	108,391(4)	90,00
9	18,215(11)	10,8796(2)	29,838(7)	90,00	104,82(3)	90,00
10	35,824(3)	9,3934(10)	41,418(5)	90,00	96,117(2)	90,00
11	15,9049(4)	9,9047(2)	22,6734(7)	90,00	94,315(2)	90,00
12	32,7062(5)	19,6876(3)	19,3502(3)	90,00	97,685(1)	90,00

Tabelle 22: Ausgewählte Kristalldaten und Güteindices aus der SC-XRD von 7-12.

Verbindung	KS	RG	V [Å ³]	Z	R_1 ^[a]	wR_2 ^[b]
7	monoklin	$C2/c$	7273,3(6)	8	0,0312	0,0824
8	monoklin	$C2/c$	7491(9)	8	0,0824	0,1492
9	monoklin	$P2_1/c$	5717(4)	4	0,0319	0,0885
10	monoklin	$I2/a$	13858(3)	8	0,0503	0,0975
11	monoklin	$P2_1/c$	3561,7(2)	2	0,0505	0,0918
12	monoklin	$C2/c$	12347,8(3)	4	0,0661	0,1225

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2},$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad [P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2]/3$$

Anhand der Gitterparameter sowie den im Anhang angegebenen Ortskoordinaten zeigt sich die Isotypie von 7 und 8. Aufgrund des größeren Platzbedarfs der $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ -Ionen in 8 gegenüber den $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Ionen in 7 lässt sich die erwartete leichte Vergrößerung der

Elementarzellenabmessungen von **8** im Vergleich zu **7** erklären. Die Isotypiebeziehung erklärt die Ähnlichkeit der in Kapitel 4.1.2 diskutierten schwingungsspektroskopischen Eigenschaften dieser beiden Verbindungen.

Die Verwendung von Ethansulfonat, *n*-Propansulfonat oder *n*-Butansulfonat führt jedoch nicht zu Verbindungen, die in einer so engen strukturellen Verwandtschaft zueinander stehen wie **7** und **8**. Dies ist insofern unerwartet, als dass es sich gerade bei **11** und **12** um Verbindungen handelt, welche die gleichen Sulfonat-Bausteine (Natrium-*n*-butansulfonat) neben zweikernigen Hexahalogenidopalladat(II)-Anionen enthalten. In **12** liegen in Abweichung zur Stöchiometrie von **11** neben Na⁺-Ionen weitere kationische Bausteine in Form von hydratisierten Oxonium-Ionen vor. Hydratisierte Oxonium-Ionen finden sich hingegen nicht in **11**, es handelt sich bei dieser Verbindung um ein „einfaches“ Hydrat. Das unterschiedliche stöchiometrische Verhältnis der in **11** und **12** enthaltenen Bausteine erklärt die Kristallisation in verschiedenen Raumgruppen mit unterschiedlichen Gitterparametern (siehe Tabellen 21 und 22).

Dennoch lassen sich anhand der Tabellen 21 und 22 auf den ersten Blick kristallchemische Gemeinsamkeiten erkennen. Diese zeigen sich in einer engen metrischen Relation der Elementarzellenabmessungen (bei einer im Gedankenexperiment vorgenommenen Verdopplung oder Halbierung dieser Parameter). Weitere strukturchemische Gemeinsamkeiten sollen durch die nun im Folgenden getrennt vorgenommene Analyse der Kristallstrukturen sowie eine abschließende zusammenfassende Betrachtung herausgearbeitet werden.

4.1.4.1 Kristallstrukturen von Hexaaquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrachloridopalladat(II)-dihydrat, $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**) und Hexaaquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrabromidopalladat(II)-hexahydrat $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdBr}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Für die beiden isotypen Verbindungen **7** und **8** wird im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppentyp *C2/c* mit den in Tabelle 21 angegebenen Gitterparametern gefunden. Wie bereits anhand der Substanzformeln (Tabelle 18) erkennbar, unterscheiden sich diese beiden Verbindungen nur durch das Vorliegen von verschiedenen Tetrahalogenidopalladat(II)-Anionen. Zur Vermeidung von Wiederholungen werden sie daher im Rahmen der

Kristallstruktur-Diskussion zusammen betrachtet. In Abbildung 29 ist die bewusst gewählte asymmetrische Einheit der beiden Kristallstrukturen in einer allgemeinen Darstellung für beide Verbindungen (in **7**: X = Cl, in **8**: X = Br) gezeigt.

In den gewählten asymmetrischen Einheiten der beiden Kristallstrukturen befinden sich in allgemeiner Lage ein Tetrahalogenidopalladat(II)-Anion, sechs Methansulfonat-Anionen, ein Wassermolekül und sechs Natriumatome. Drei von den neun Natrium-Kationen (Na5, Na7 und Na9) sind in spezieller Lage. Vervollständigt werden die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen durch eine Hälfte eines $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Kations, welches sich in der Nähe eines Inversionszentrums befindet. Im Zentrum dieser kationischen Einheit liegt ein fehlgeordnetes $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Zundel-Typ Ion (mit den Sauerstoffatomen O2, O2A sowie den symmetrieeerzeugten $\text{O}2^i$ und $\text{O}2A^i$) vor. Zwei weitere Wassermoleküle (mit den Sauerstoffatomen O3 und O4) in unmittelbarer Umgebung des $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kations zusammen mit den symmetrieeerzeugten Wassermolekülen um $\text{O}3^i$ und $\text{O}4^i$ vervollständigen das $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Kation im Festkörper. Auf dieses hydratisierte Oxonium-Ion wird im weiteren Verlauf der Strukturdiskussion von **7** und **8** noch näher eingegangen.

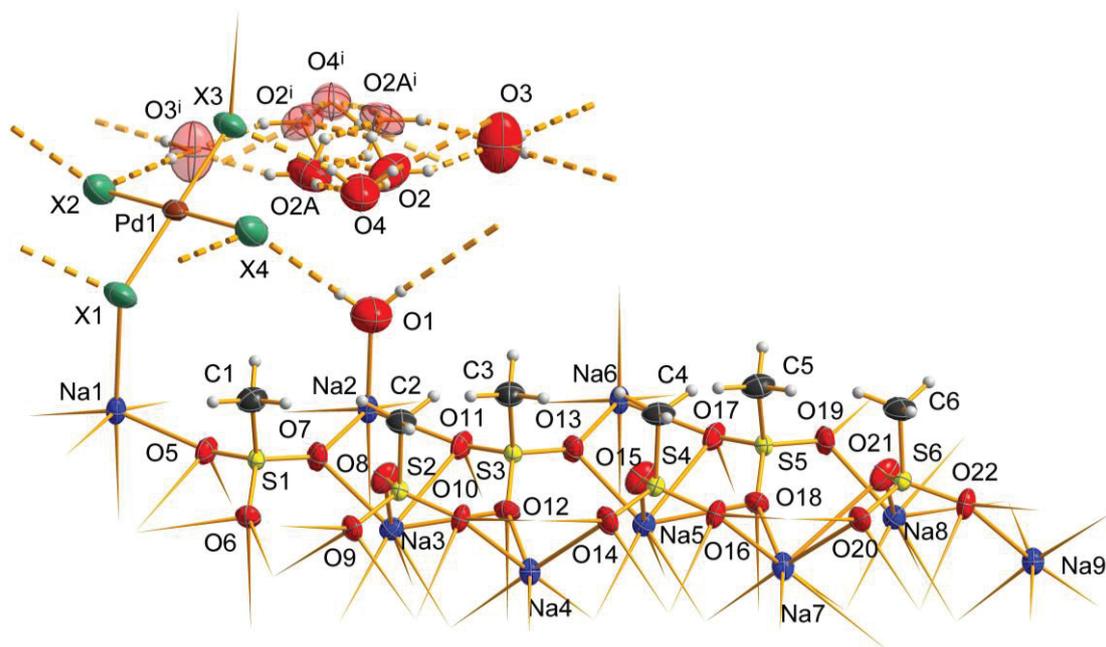


Abbildung 29: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **7** und **8** (X = Cl, Br) unter Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die symmetriebezogene zweite Hälfte des $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Kations mit der fehlgeordneten $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Baueinheit ist transparent und mit entsprechenden Bezeichnungen kenntlich gemacht. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Koordinationsrichtung zu benachbarten Einheiten ist mit angespitzten Stäben gezeigt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte Bindungen dargestellt.

Zusätzlich zur Fehlordnung der zentralen $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Baueinheit im $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Kation muss eine Fehlordnung von weiteren Atomen in den Kristallstrukturen von **7** und **8** in Betracht gezogen werden. Die Abstände (2,031(3) Å-2,058(4) Å) des Pd1-Atoms zu den um die bei den Halogenido-Liganden X2 und X4 auftretenden Restelektronendichte-Maxima entsprechen den typischen Werten, die für Pd–OH₂-Bindungen charakteristisch sind.^[277,278] Daher könnte eine Teilbesetzung dieser Positionen mit Aqua-Liganden und das Vorliegen von $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{PdCl}_2]$ -Komplexen in den Kristallstrukturen von **7** und **8** auch in Betracht gezogen werden. Des Weiteren deuten die großen anisotropen Auslenkungsparameter von O1 sowie nicht zugeordnete Restelektronendichten in der Nähe von O1 darauf hin, dass diese Atomlage in den Kristallstrukturen von **7** und **8** ebenfalls von einer Fehlordnung betroffen sein könnte. Mit Abständen von 2,894(5) Å (**7**) und 3,151(6) Å (**8**) des Restelektronendichtemaximums zum Natrium-Kation Na2 stehen diese Abstände in guter Übereinstimmung mit den Werten, wie sie für Na–X (X = Cl, Br) Abstände in den Strukturen von SCAS und „einfachen“ Halogeniden gemessen werden. Ausgehend von diesem Befund könnte eine entsprechende Teilbesetzung dieser Lage mit Halogenid angenommen werden. Jedoch zeigt sich im Fall von **7** und **8** im weiteren Zuge der Strukturverfeinerung, dass die Implementierung eines verfeinerungsstabilen Fehlordnungsmodells mit signifikanter Verbesserung der Gütefaktoren nicht möglich ist. Da zudem die Besetzung der durch die Fehlordnung hervorgerufenen Teillagen der Aqua-Liganden des Pd1-Atoms sowie des Halogenids in der Nähe von O1 nur 2 % beträgt, wird dieser Ansatz in letzter Instanz verworfen.

Die einzelnen Na⁺-Ionen in **7** und **8** sind unterschiedlich von Sulfonato-Liganden, Halogenido-Liganden und Aqua-Liganden umgeben (Abbildung 30: sechs Sulfonato-Liganden(2x), fünf Sulfonato-Liganden und ein Halogenido-Ligand (2x), fünf Sulfonato-Liganden und ein Aqualigand (1x), fünf Sulfonato-Liganden (4x)). Die O₃S-Gruppen der Methansulfonat-Ionen fungieren in **7** und **8** als einfach- oder zweifach koordinierende Liganden für die Na⁺-Ionen.

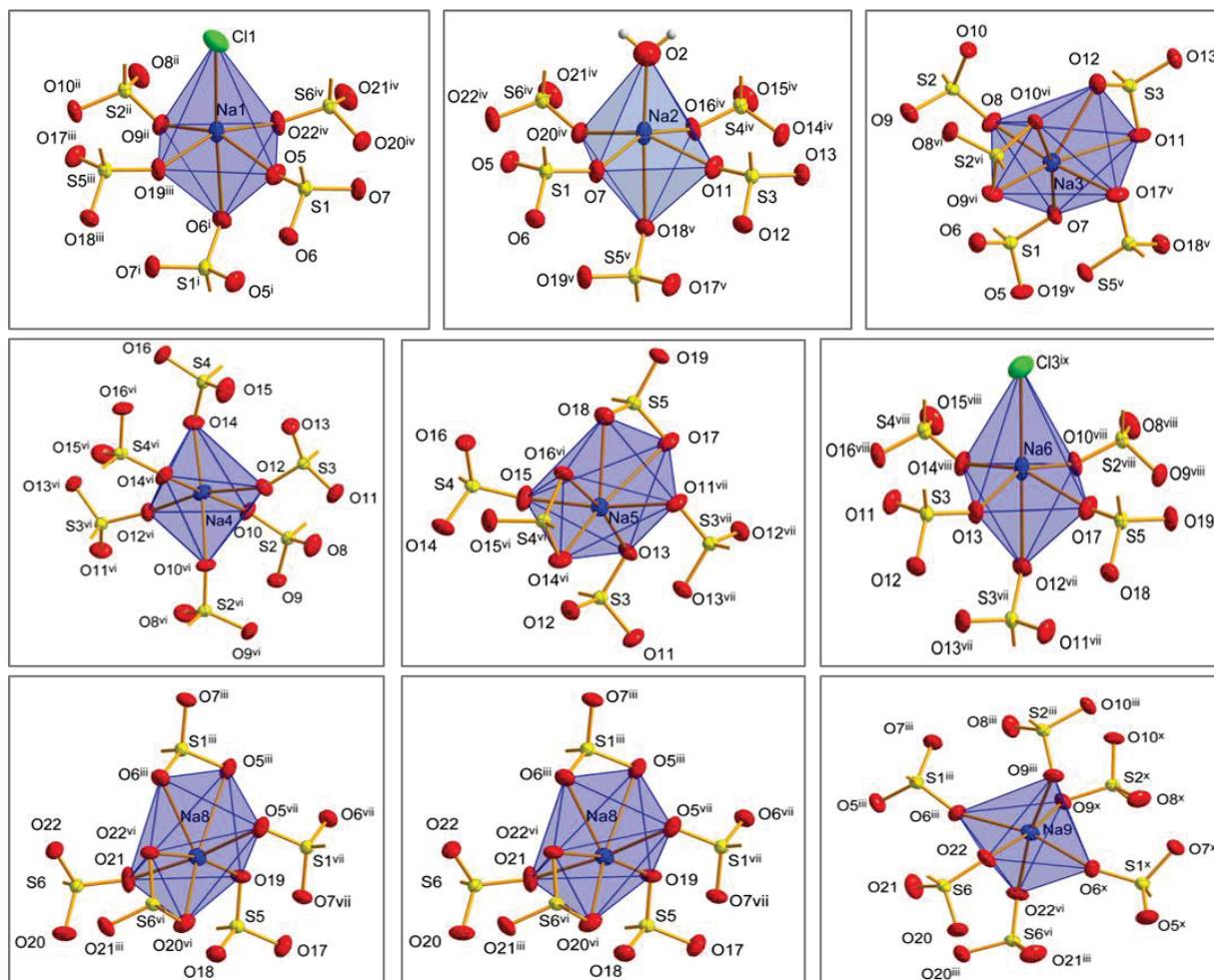


Abbildung 30: Koordinative Umgebung der Na^+ -Ionen Na1-9 in **7**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den koordinierenden Methansulfonato-Liganden nur die O_3S -Gruppen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $x, -y, 1/2+z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) $x, 1-y, 1/2+z$; (v) $1-x, 1-y, 1-z$; (vi) $1-x, y, 1/2-z$; (vii) $1-x, 1-y, 1-z$; (viii) $x, 1-y, 1/2+z$; (ix) $3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; (x) $1-x, 1+y, 1/2-z$].

Die in **7** und **8** gemessenen Na–O-Abstände liegen mit den in Tabelle 23 angegebenen Werten in einem für die Koordination der Na^+ -Ionen in Kurzketten-Natriumalkansulfonaten typischen Bereich.^[108] Die aus den Na–O- und Na–X-Abständen (X = Cl, Br) berechneten Bindungsordnungssummen liefern die für das Natrium in Kurzketten-Natriumalkansulfonaten zu erwartenden Werte.

Tabelle 23: In **7** und **8** gemessene Na–O-Abstände sowie Koordinationszahlen KZ und empirische Bindungsordnungssummen der Natriumatome. In diese Berechnung gehen auch die in Tabelle 24 angegebenen Na–OH₂- und Na–X-Abstände (X = Cl, Br) mit ein.

7	Abstände [Å]	KZ	Σ ^[a]	8	Abstände [Å]	KZ	Σ ^[b]
Na1	2,309(4)-2,734(6)	6	1,01	Na1	2,312(5)-2,666(7)	6	1,01
Na2	2,308(5)-2,718(5)	6	1,05	Na2	2,299(8)-2,651(5)	6	1,05
Na3	2,301(4)-2,858(7)	7	0,95	Na3	2,300(5)-2,859(6)	7	0,97
Na4	2,406(4)-2,484(5)	6	0,90	Na4	2,412(5)-2,478(6)	6	0,91
Na5	2,293(4)-2,946(7)	7	0,96	Na5	2,287(5)-2,971(7)	7	0,96
Na6	2,312(5)-2,741(6)	6	1,02	Na6	2,297(5)-2,594(6)	6	1,04
Na7	2,392(4)-3,016(7)	7	0,89	Na7	2,395(5)-2,575(5)	7	0,85
Na8	2,309(4)-2,933(7)	7	0,89	Na8	2,314(4)-2,875(6)	7	0,96
Na9	2,420(5)-2,453(5)	6	0,97	Na9	2,403(5)-2,456(5)	6	0,95

^[a] ($r_0(\text{Na-Cl}) = 2,22 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$); ^[b] ($r_0(\text{Na-Br}) = 2,33 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$); $r_0(\text{Na-O}) = 1,744 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$

Tabelle 24: Na–O₂H- und Na–X-Abstände (X = Cl oder Br) in den Festkörperstrukturen von **7** und **8**.

Verbindung	Atome	d (Na–OH ₂) [Å]	Valenz ^[a]	Atome	d (Na–X) [Å]	Valenz ^[b]
7	Na2–O2	2,310(4)	0,22	Na1–Cl1	2,8633(15)	0,18
				Na6–Cl3	2,8614(15)	0,18
8	Na2–O2	2,299(4)	0,22	Na1–Br1	3,008(3)	0,16
				Na6–Br3	3,030(4)	0,15

^[a] ($r_0(\text{Na-Cl}) = 2,22 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$) ^[b] ($r_0(\text{Na-Br}) = 2,33 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$); $r_0(\text{Na-O}) = 1,744 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$

In Tabelle 24 sind neben den Na–OH₂-Abständen (Koordination von Aqua-Liganden an Na2) die in **7** und **8** gemessenen Na–X-Abstände (Koordination der Na⁺-Ionen durch Halogenido-Liganden der Palladat(II)-Anionen) gezeigt. Mit Werten von 2,8633(15) Å und 2,8614(15) Å in **7** bzw. 3,008(3) Å und 3,030(4) Å in **8** liegen diese Na–X-Abstände sehr nahe an den in Natriumtetrahalogenidopalladat(II) gemessenen Abständen.^[279] Es ist daher möglich, **7** und **8** als Tripelsalze mit der Formel Na₂₄(CH₃SO₃)₂₄ · Na₆[PdX₄]₃ · [H₁₃O₆]₂[PdX₄] · 2H₂O (X = Cl, Br) aufzufassen, die aus Natriummethansulfonat, Natriumtetrahalogenidopalladat und Tetrahalogenidopalladium(II)-säure aufgebaut sind. Das jedoch eine solche Formulierung zu kurz gegriffen ist, soll später bei der Beschreibung des Aufbaus dieser Verbindungen im Festkörper erläutert werden.

Im Festkörper wird durch die Koordination von Na^+ -Ionen durch Sulfonat-, Halogenid-Ionen und Wasser ein Koordinationsnetzwerk gebildet, welches in Wiederholungseinheiten der Form $\{[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ unterteilt werden kann. Diese kationische Baueinheiten können als Arrays bezeichnet werden, in welchen $\text{Na}^+ / \text{MeSO}_3^- / \text{H}_2\text{O}$ im ungewöhnlichen stöchiometrischen Verhältnis von 5 / 4 / 1 vorliegen. Somit weisen diese Arrays sowohl im stöchiometrischen Verhältnis der in ihnen vorliegenden Bausteine als auch in ihrem strukturellen Aufbau große Gemeinsamkeiten mit dem im Natriummethansulfonat und auch in **1-6** als supramolekulares Synthon identifizierten Strukturbaustein auf (siehe Kapitel 4.1.4.5). Die Methylgruppen der Methansulfonat-Ionen sind in hydrophoben Schichten angeordnet, welche die aus Na^+ -Ionen und O_3S -Gruppen gebildeten hydrophilen Schichten unter- und oberhalb umschließen. In den Arrays selbst wird eine bestimmte Abfolge aus Na^+ , Sulfonat und Wasser streng eingehalten, sodass die Koordination von Aqua- und Halogenido-Liganden an Na^+ -Ionen offenbar nur unter Durchdringung der hydrophoben Schichten möglich ist.

Tabelle 25: Ausgewählte Abstände und Winkel der $[\text{PdX}_4]^{2-}$ -Ionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in **7** und **8** sowie die aus den Pd–X-Abständen berechneten Bindungswerten.

Verbindung	Atome Pd–X	Abstand [\AA]	Valenz ^{[a], [b]}	Atome X–Pd–X	Winkel [$^\circ$]
7 [PdCl ₄] ²⁻	Pd1–Cl1	2,3102(10)	0,50	Cl1–Pd1–Cl3	179,81(5)
	Pd1–Cl2	2,2986(12)	0,51	Cl1–Pd1–Cl2	90,11(4)
	Pd1–Cl3	2,3100(10)	0,50	Cl2–Pd1–Cl3	89,73(4)
	Pd1–Cl4	2,2968(12)	0,51	Cl3–Pd1–Cl4	90,26(4)
				$\Sigma = 2,02$	
8 [PdBr ₄] ²⁻	Pd1–Br1	2,4455(14)	0,50	Cl1–Pd1–Cl3	179,89(6)
	Pd1–Cl2	2,4409(14)	0,51	Cl1–Pd1–Cl2	90,27(4)
	Pd1–Cl3	2,4478(12)	0,50	Cl2–Pd1–Cl3	89,52(5)
	Pd1–Cl4	2,4329(14)	0,52	Cl3–Pd1–Cl4	90,44(4)
				$\Sigma = 2,03$	

^[a] ($r_0(\text{Pd–Cl}) = 2,05$; $r_0(\text{Pd–Br}) = 2,19$) ^[b] ($B(\text{Pd–Cl}, \text{Pd–Br}) = 0,37$)

Neben Na^+ , Sulfonat und Wasser liegen in den Festkörpern von **7** und **8** (wie bereits bei den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen in Kapitel 4.1.2 identifiziert) Tetrahalogenidopalladat(II)-Anionen in Form von Tetrachloridopalladat(II)- (**7**) oder Tetrabromidopalladat(II)-Anionen (**8**) vor. In Tabelle 25 sind die in diesen Anionen

gemessenen Pd–X-Abstände, X–Pd–X-Winkel (X = Cl, Br) sowie die für das Palladiumatom berechneten Bindungsordnungssummen angegeben. Die empirischen Bindungsordnungssummen sowie gemessenen Pd–X-Abstände und X–Pd–X-Winkel entsprechen in guter Übereinstimmung den in den Kristallstrukturen von Natrium-tetrachloridopalladat(II)^[279] bzw. anderen Tetrachloridopalladat(II)-Salzen^[280,281] gemessenen Werten.

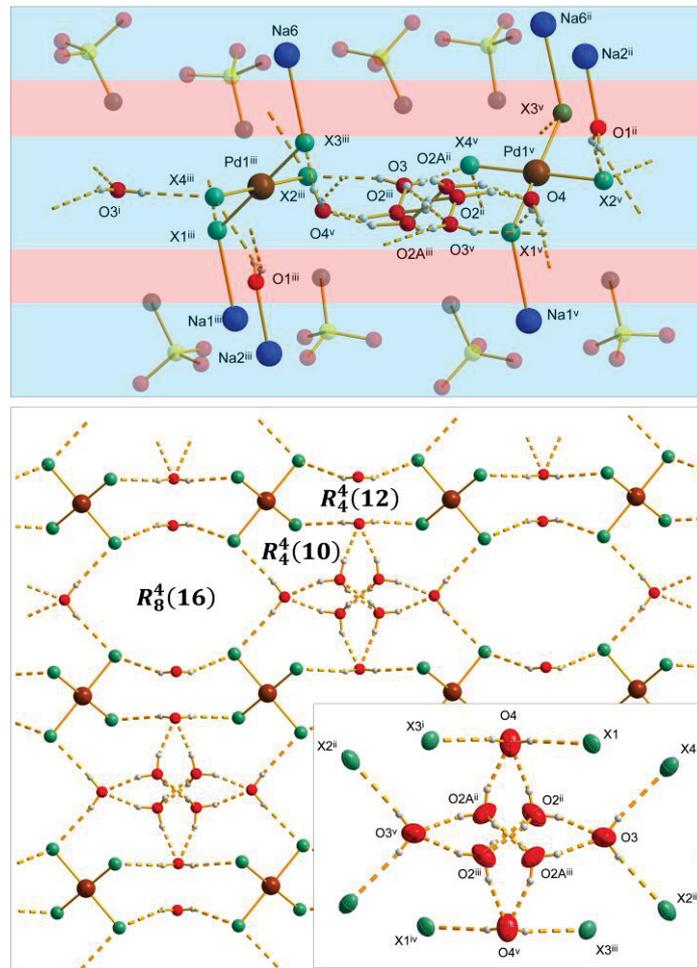


Abbildung 31: Wasserstoffbrückenbindungen in **7** und **8** in allgemeiner Darstellung (X = Cl, Br). Oben: Assoziation der hydrophilen Bausteine zu Schichten im Festkörper durch Wasserstoffbrückenbindungen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Methansulfonat-Anionen transparent dargestellt und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht abgebildet. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. Unten: Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, unten rechts vergrößert und als Ausschnitt dargestellt das fehlgeordnete H₁₃O₆⁺-Ion. [Symmetriecodierung: (i): x, 1-y, 1/2+z; (ii): x, 1-y, -1/2+z; (iii): 3/2-x, 1/2+y, 3/2-z; (iv): x, 1+y, z; (v): 3/2-x, 3/2-y, 1-z].

Im Festkörper sind Tetrahalogenidopalladat(II)-Anionen zusammen mit [H₁₃O₆]⁺-Kationen in einem Bereich angeordnet, der an die hydrophoben Schichten der doppelgeschichteten kationischen Arrays ober- und unterhalb angrenzt (Abbildung 31). Wie anhand von Tabelle 24 gezeigt, koordinieren die Halogenido-Liganden der Palladat(II)-Anionen an Na⁺-Kationen

(Na1 und Na6). Diese Na^+ -Ionen sind Bestandteil der aus Natrium-Kationen und Sulfonat-Gruppen der Methansulfonat-Ionen gebildeten hydrophilen Schichten der kationischen geschichteten Arrays. Somit fungieren die Tetrahalogenidopalladat(II)-Anionen in **7** und **8** direkt als verknüpfende Baueinheiten, welche invers-doppeltgeschichtete Schichten (die sich aus den kationischen Arrays zusammensetzen) in die dritte Raumrichtung miteinander verknüpfen.

Neben dieser direkten Verknüpfung der Schichten liegt ein komplexes Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Schicht vor. Gemäß Abbildung 31 lassen sich hierbei nach Etter drei *graph-sets* mit $R_4^4(10)$, $R_4^4(12)$ und $R_8^4(16)$ Deskriptoren formulieren. Diese stellen in dem vorliegenden komplexen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk die einfachsten Wasserstoffbrückenbindungs-Muster dar. Die Wasserstoffbrückenbindungen treten in **7** und **8** zwischen den Halogenido-Liganden der Palladat(II)-Anionen und Wassermolekülen, zwischen den Halogenido-Liganden der Palladat(II)-Anionen und den $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Kationen sowie innerhalb der $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Kationen auf.

Im Zuge der Entwicklung des Strukturmodells für **7** und **8** wurde (wie bereits weiter oben beschrieben) die Fehlordnung der in diesen beiden Verbindungen vorliegenden $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Kationen berücksichtigt. Hierbei ergab sich die Notwendigkeit für das Sauerstoffatom O2, welches nahe an einem Inversionszentrum liegt, Teillagen (mit den Bezeichnungen O2 und O2A) einzuführen. Durch die Punktsymmetrie der Lage ergibt sich das in Abbildung 31 gezeigte Bild. In diesem liegen durch die Fehlordnung zwei halbbesetzte $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Einheiten vor, die in einem über Kreuz-Muster zueinander angeordnet sind. Die sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen $\text{O2}^{\text{ii}} \cdots \text{O2}^{\text{iii}}$ bzw. $\text{O2A}^{\text{ii}} \cdots \text{O2A}^{\text{iii}}$ sind mit D \cdots A-Abständen von 2,413(11) Å und 2,414(10) Å in **7** bzw. 2,44(3) Å und 2,46(3) Å in **8** nahe an den für $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Zundel-Ionen typischen Werten.^[262,263,282] Mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Tabelle 26) liegen zwischen dem fehlgeordneten $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kation und den Wassermolekülen um O3, O3^v, O4 und O4^v vor. Diese Abstände entsprechen den Werten, wie sie für Wasserstoffbrückenbindungen erwartet werden, die zwischen $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Ionen und Wassermolekülen in $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Ionen vorliegen. Das in **7** und **8** auftretende hydratisierte Oxonium-Ion kann somit als $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Zundel-Typ-Kation identifiziert werden.

Neben den O–H \cdots O-Typ Wechselwirkungen liegen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O–H \cdots Cl vor. An diesen schwachen bis mittelstarken Wasserstoffbrückenbindungen sind die

O3- und O4-Atome der $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Ionen sowie die Halogenido-Liganden der Tetrahalogenidopalladat(II)-Anionen beteiligt. Gemäß Abbildung 31 sind die $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Ionen im Festkörper von **7** und **8** in Wasserstoffbrückenbindungen zu vier verschiedenen $[\text{PdX}_4]^{2-}$ -Ionen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) eingebunden.

Tabelle 26: D···A-Wechselwirkungen der in **7** und **8** vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen des O–H···O- und O–H···Cl-Typs.

7			8		
Donor (D–H)	Akzeptor (A)	Abstand (D···A) [Å]	Donor (D–H)	Akzeptor (A)	Abstand (D···A) [Å]
O2–H3	O3	2,601(8)	O2–H3	O3	2,59(2)
O2A–H3A	O3	2,602(8)	O2A–H3A	O3	2,569(17)
O2–H4	O4	2,673(8)	O2–H4	O4	2,74(2)
O2A–H4A	O4	2,650(8)	O2A–H4A	O4	2,695(18)
O2–H5	O2	2,413(11)	O2–H5	O2	2,44(3)
O2A–H5A	O2	2,414(11)	O2A–H5A	O2	2,46(3)
O1–H1	Cl2	3,491(3)	O1–H1	Br2	3,654(8)
O1–H2	Cl4	3,537(3)	O1–H2	Br4	3,589(11)
O3–H6	Cl4	3,373(4)	O3–H6	Br4	3,457(10)
O3–H7	Cl2	3,390(4)	O3–H7	Br2	3,558(13)
O4–H8	Cl4	3,235(3)	O4–H8	Br4	3,363(7)
O4–H9	Cl1	3,239(3)	O4–H9	Br1	3,385(7)

In Abbildung 32 ist das Packungsdiagramm von **7** und **8** dargestellt. Das Bild erinnert stark an die Darstellungen der Festkörperstrukturen von anderen Kurzketten-Natriumalkansulfonaten. Im Festkörper sind entlang der kristallographischen *a*-Achse hydrophile und hydrophobe Schichten aufeinander gestapelt. Hierbei kann zwischen einem invers-hydrophil-hydrophob-doppeltgeschichteten Bereich, in welchem MeSO_3^- -Ionen, Wasser und Na^+ -Ionen arrangiert sind, sowie einer weiteren hydrophilen Schicht aus Tetrahalogenidopalladat(II)-Anionen und $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Kationen unterschieden werden. Diese hydrophile Schicht separiert die aus den Methylgruppen der Methansulfonat-Ionen gebildeten hydrophoben Schichten (vergleiche Struktur von Natriummethansulfonat) und ermöglicht gleichzeitig durch ionische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen eine Verknüpfung von hydrophilen

Schichten im Festkörper. Somit haben durch den Austausch von Methansulfonat- durch Halogenidopalladat(II) und $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Ionen in **7** und **8** diese Bausteine die schichtverknüpfende Rolle der in den hydrophoben Schichten vorliegenden Methansulfonat-Anionen in der Struktur vom Natriummethansulfonat übernommen.

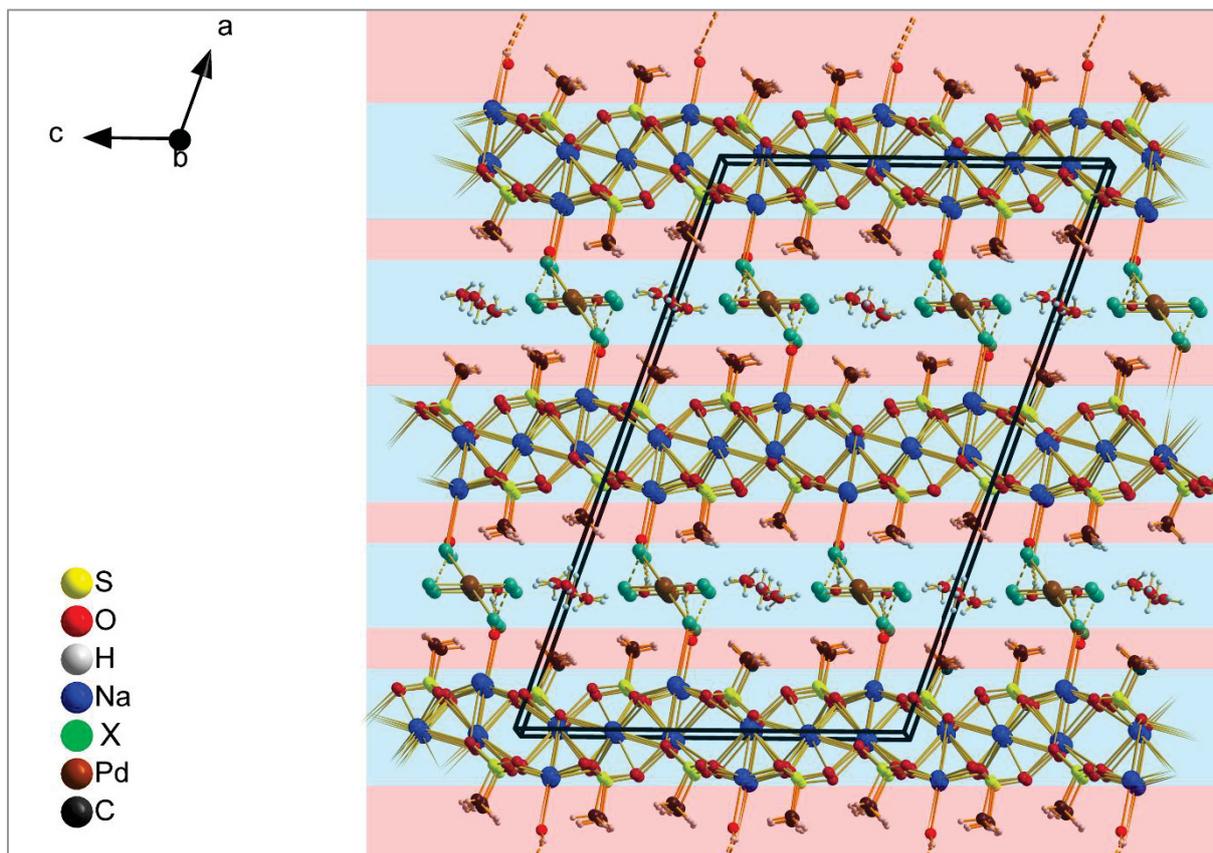


Abbildung 32: Packungsdiagramm der isotypen Verbindungen **7** und **8** in allgemeiner Darstellung (X = Cl, Br). Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt.

4.1.4.2 Kristallstruktur von Decanatrium-octaethansulfonat-hexachloridopalladat(II)-nonahydrat, $\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**9**)

9 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den in Tabelle 21 angegebenen Gitterparametern.

Die der schichtartigen Struktur entsprechend gewählten asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **9** enthält zehn Natrium-Kationen und acht Ethansulfonat-Anionen, welche sich alle in allgemeiner Lage befinden. Für die beiden fehlgeordneten Natrium-Atome Na5 und

Na10 werden die Atomlagen mit partieller Besetzung verfeinert. Als weitere Kristallbausteine liegen zweikernige Hexachloridodipalladat(II)-Anionen vor. Diese Anionen sind fehlgeordnet, sodass zur chemisch plausiblen Beschreibung dieser Situation ein Fehlordnungsmodell in das Strukturmodell von **9** implementiert werden musste. Dieses Fehlordnungsmodell beinhaltet zwei halbbesetzte Hexachloridodipalladat(II)-Anionen, die in Abbildung 33 mit den entsprechenden Atombezeichnungen versehen sind. Alle Atome dieser beiden fehlgeordneten zweikernigen Anionen sind in allgemeiner Lage. Zur Verfeinerung der Atomparameter der fehlgeordneten zweiten Hälfte des Palladat(II)-Anions wurden die anisotropen Auslenkungsparameter der entsprechenden Palladium- und Chloratome mit einem EADP-Befehl behandelt.

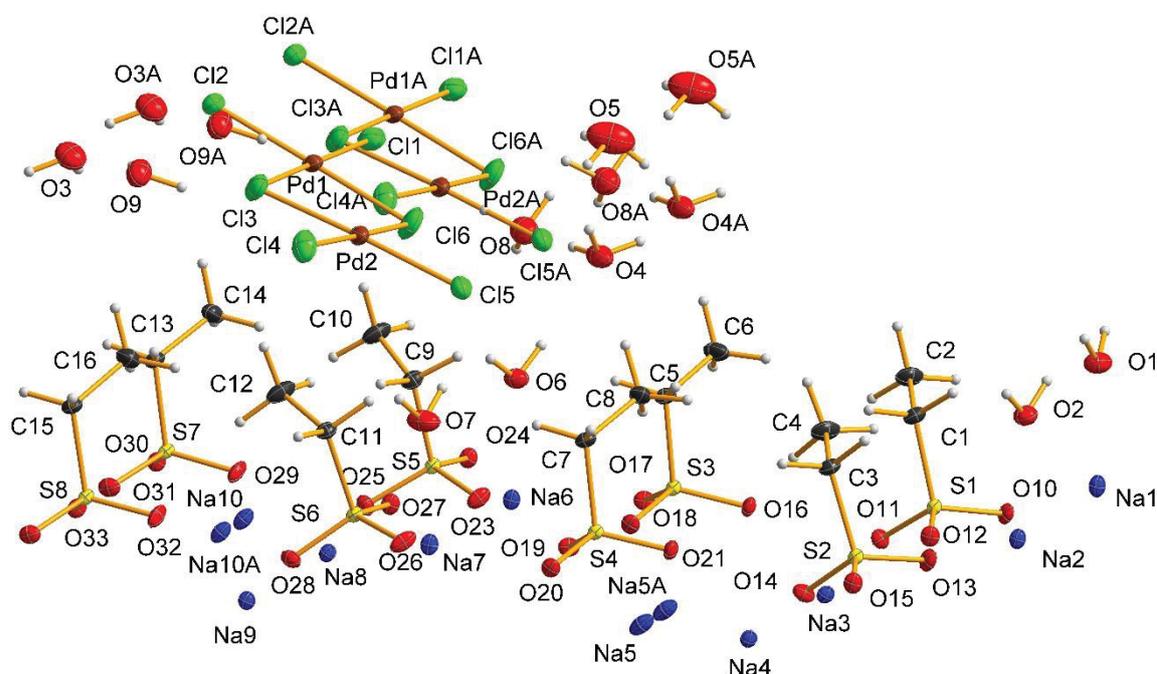


Abbildung 33: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **9** unter Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Bindungen zwischen Na^+ -Ionen und Sauerstoffatomen sowie Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind mit einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Neben der Einführung eines Fehlordnungsmodells für das in **9** vorliegende Hexachloridodipalladat(II)-Anion erwies es sich als notwendig, auch die Fehlordnung der Sauerstoffatome O3, O4, O5 und O8 in Betracht zu ziehen. Für eine chemisch plausible Darstellung der in **9** vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen mussten zudem bei den Wassermolekülen mit O4, O5 und O8 für jeweils ein Wasserstoffatom Teillagen eingeführt

werden. Daher sind in Abbildung 33 um diese Sauerstoffatome herum drei Wasserstoffatomlagen zu erkennen, von denen jedoch zwei nur zur Hälfte besetzt sind. Eine ausführliche Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen in **9** findet sich im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

Die Na^+ -Ionen werden unterschiedlich von Ethansulfonat-Anionen und Aqua-Liganden koordiniert (Abbildung 34), wobei eine sechsfache oktaedrische Koordination der Na^+ -Ionen vorherrscht (fünf Sulfonato-Liganden und ein Aqualigand (4x), fünf Sulfonato-Liganden (5x), vier Sulfonato-Liganden (1x)). Die O_3S -Gruppen der Ethansulfonat-Ionen können hierbei mit ihren Oxofunktionen als einfach- oder zweifach koordinierende Liganden fungieren.

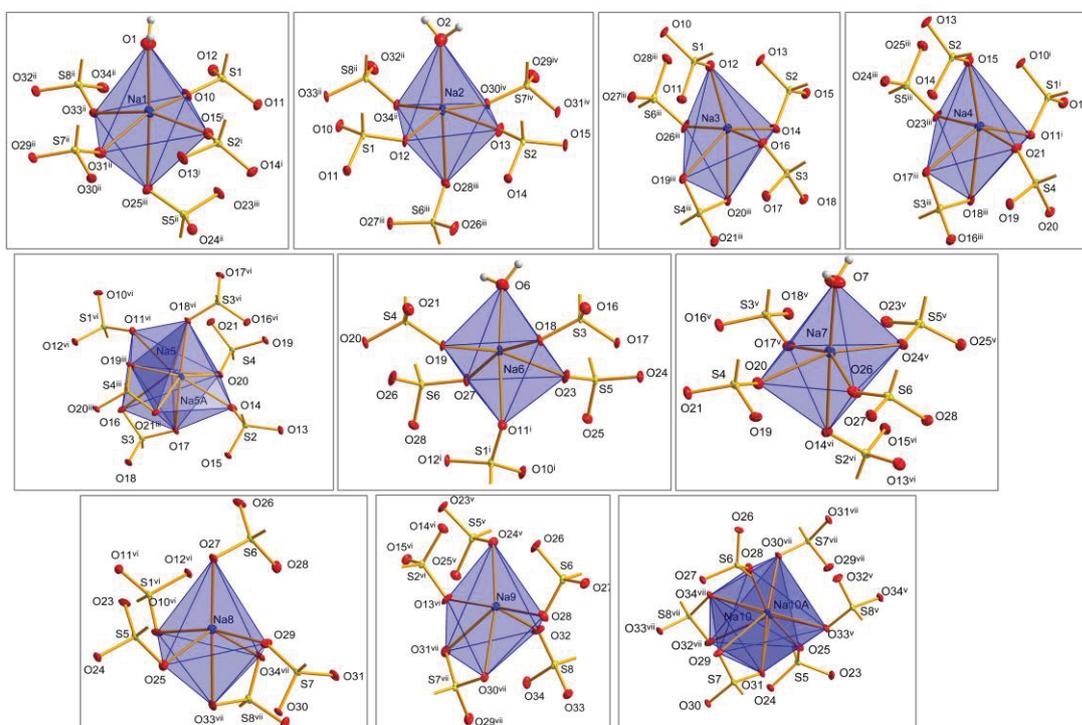


Abbildung 34: Koordinative Umgebung der Na^+ -Ionen Na1-10 in **9**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den koordinierenden Ethansulfonato-Liganden nur die O_3S -Gruppen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i) x , $1+y$, z ; (ii) $1+x$, $1+y$, z ; (iii) $1-x$, $1/2+y$, $1/2-z$; (iv) $1+x$, y , z ; (v) x , $-1+y$, z ; (vi) $1-x$, $-1/2+y$, $1/2-z$; (vii) $-x$, $1/2+x$, $1/2-z$].

Die in **9** gemessenen Na–O-Abstände (Tabelle 27) liegen in dem für Natriumethansulfonate erwarteten Bereich.^[106] Die aus den Na–O-Abständen berechneten Bindungsordnungssummen für die Natriumatome stimmen ebenfalls mit dem erwarteten Wert von $\Sigma = 1$ mit Ausnahme der fehlgeordneten Na5 und Na10 gut überein.

Die Na⁺-Ionen sowie die koordinierenden Ethansulfonat-Anionen und ein Aqua-Ligand sind in Form eines invers-doppeltgeschichteten Arrays mit der allgemeinen Formel $\{[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ angeordnet. Die in diesem Array auftretenden Bausteine liegen im stöchiometrischen Verhältnis 5 / 4 / 1 (Na⁺ / Sulfonat / Wasser) vor. Stöchiometrie und Aufbau entsprechen prinzipiell der charakteristischen Baueinheit, die in den zuvor beschriebenen Verbindungen **1-8** vorliegt und im Sinne des Crystal Engineering unter Einbeziehung ihres charakteristischen Verknüpfungsmusters als Synthone bezeichnet werden kann.

Tabelle 27: In **9** gemessene Na–O-Abstände sowie Koordinationszahlen KZ und empirische Bindungsordnungssummen für Na1–Na10. Eine Berechnung der Bindungsordnungssummen für Na5, Na5A, Na10 und Na10A wird wegen der Fehlordnung dieser Atompositionen und der daraus resultierenden geringen Aussagekraft dieser Werte nicht durchgeführt.

Atom	Na–O-Abstände [Å]	KZ	Σ [a], [b]
Na1	2,303(2)-2,720(2)	6	1,02
Na2	2,326(2)-2,547(2)	6	1,08
Na3	2,301(2)-2,540(2)	6	1,08
Na4	2,293(2)-2,564(2)	6	1,07
Na5	2,380(2)-2,770(2)	6	–
Na5A	2,376(5)-2,908(6)	6	–
Na6	2,305(2)-2,662(2)	6	1,05
Na7	2,309(2)-2,632(2)	6	1,03
Na8	2,277(2)-2,626(2)	6	0,97
Na9	2,310(2)-2,568(2)	6	0,97
Na10	2,356(2)-2,593(2)	6	–
Na10A	2,354(5)-3,016(5)	6	–

[a] ($r_0(\text{Na–O}) = 1,744 \text{ \AA}$); [b] ($B = 0,37 \text{ \AA}$)

Neben den kationischen Arrays, die aus Wasser, Na⁺- und Sulfonat-Ionen bestehen, liegen zweikernige Hexachloridodipalladat(II)-Anionen als Kristallbausteine vor. In Tabelle 28 sind Abstände und Winkel der beiden jeweils halbesetzten Hexachloridodipalladat(II)-Anionen gelistet. Sie stimmen mit den früher für $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen angegebenen Werten^[257,283] gut überein. Wie erwartet, sind die Pd–Cl-Bindungen des Palladiumatoms zu den terminalen Chlorido-Liganden mit 2,2681(8) Å–2,2906(14) Å kürzer als die der verbrückenden Pd–μ-Cl-Bindungen (2,3190(14)–2,3394(9) Å). Die aus den Pd–Cl-Abständen ermittelten

Bindungsordnungssummen für die Pd-Zentralatome entsprechen den für Palladium(II) erwarteten idealen Werten von $\Sigma = 2$ in sehr guter Näherung. Anhand der in Tabelle 28 angegebenen Cl–Pd–Cl-Winkel zeigt sich allerdings auch, dass die im Fall von **9** vorliegenden $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen nicht vollständig planar vorliegen (siehe Abbildung 35). Betrachtet man das $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion als zusammengesetzte Einheit aus $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ und PdCl_2 , so liegt das $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Fragment wie erwartet in einer quadratisch-planaren Koordination vor. Das PdCl_2 -Fragment jedoch ist um 5° aus der durch die $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baueinheiten aufgespannten Ebene gekippt, sodass sich eine schwache Verzerrung der $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen ergibt.

Tabelle 28: Ausgewählte Abstände und Winkel der fehlgeordneten $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen in **9** sowie aus den Pd–Cl-Abständen berechneten Bindungswerten.

Atome Pd–X	Abstand [Å]	Valenz ^[a] , ^[b]	Atome X–Pd–X	Winkel [°]
Pd1–Cl1	2,2681(8)	0,56	Cl1–Pd1–Cl2	91,45(3)
Pd1–Cl2	2,2781(13)	0,54	Cl1–Pd1–Cl3	177,52(3)
Pd1–Cl3	2,3322(9)	0,47	Cl2–Pd1–Cl3	90,46(3)
Pd1–Cl6	2,3190(14)	0,48	Cl2–Pd1–Cl6	176,62(3)
		$\Sigma (\text{Pd1}) = 2,05$		
Pd2–Cl3	2,3247(14)	0,48	Cl3–Pd2–Cl4	91,63(3)
Pd2–Cl4	2,2797(9)	0,54	Cl3–Pd2–Cl5	175,94(3)
Pd2–Cl5	2,2906(14)	0,52	Cl3–Pd2–Cl6	85,96(3)
Pd2–Cl6	2,3394(9)	0,46	Cl4–Pd2–Cl6	177,55(3)
		$\Sigma (\text{Pd2}) = 1,99$		
Pd1A–Cl1A	2,2689(8)	0,55	Cl1A–Pd1A–Cl2A	91,554(5)
Pd1A–Cl2A	2,2782(15)	0,54	Cl1A–Pd1A–Cl3A	177,53(3)
Pd1A–Cl3A	2,3319(10)	0,47	Cl2A–Pd1A–Cl3A	90,58(3)
Pd1A–Cl6A	2,3192(12)	0,48	Cl2A–Pd1A–Cl6A	176,75(3)
		$\Sigma (\text{Pd1A}) = 2,05$		
Pd2A–Cl3A	2,3246(13)	0,48	Cl3A–Pd2A–Cl4A	91,68(3)
Pd2A–Cl4A	2,2789(10)	0,54	Cl3A–Pd2A–Cl5A	176,04(3)
Pd2A–Cl5A	2,2913(13)	0,52	Cl3A–Pd2A–Cl6A	86,02(3)
Pd2A–Cl6A	2,3397(8)	0,46	Cl4A–Pd2A–Cl6A	177,56(3)
		$\Sigma (\text{Pd2A}) = 1,99$		

^[a] ($r_0(\text{Pd–Cl}) = 2,05 \text{ \AA}$), ^[b] ($B(\text{Pd–Cl}) = 0,37 \text{ \AA}$)

In Abbildung 35 ist ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **9** dargestellt, die die Einbindung der $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen zeigt. Zwischen hydrophoben Schichten (welche die Ethylgruppen der Ethansulfonat-Ionen enthalten) befindet sich ein hydrophiler Bereich, der sich aus den $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen und Wassermolekülen zusammensetzt. Die in diesen hydrophilen Schichten vorhandenen Wassermoleküle sind, wie bereits bei der Interpretation der IR-Spektren von **9** vermutet (Kapitel 4.1.2) an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die Inkorporation von Hexachloridodipalladat(II)-Anionen und Wassermolekülen führt somit bei **9** zur räumlichen Trennung der hydrophoben Schichten. Die Vielzahl der in **9** vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft die Bausteine zu einem komplexen Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerk. Nach Etter können verschiedene *graph sets* mit den Deskriptoren $D_5^4(11)$, $R_6^5(15)$, $R_4^4(10)$, $R_4^4(8)$ und $R_4^3(8)$ identifiziert werden.^[173]

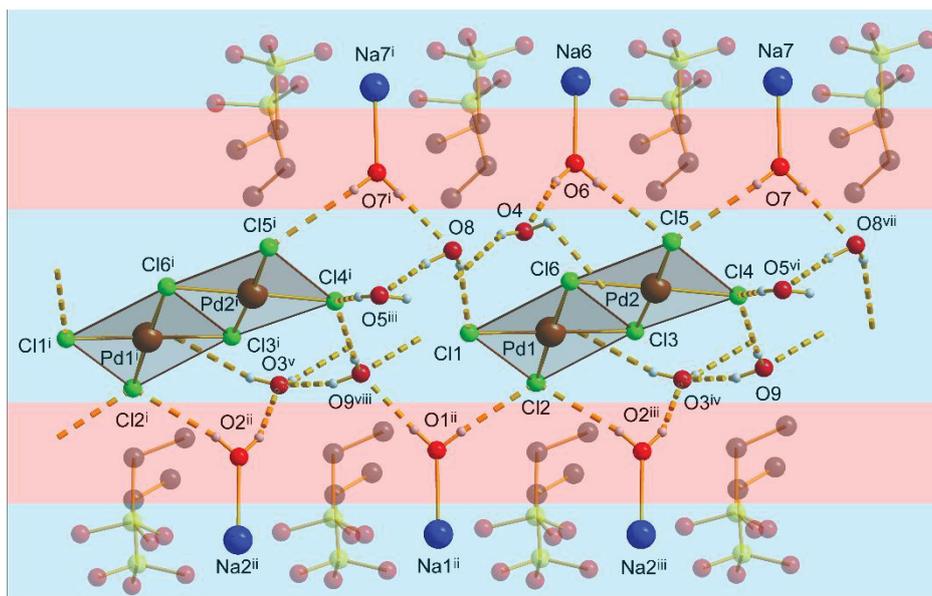


Abbildung 35: Wasserstoffbrückenbindungen in **9**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ethansulfonat-Anionen transparent dargestellt und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht abgebildet. Zur Vereinfachung sind die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den zweiten halbbesetzten $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen nicht dargestellt. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. [Symmetriecodierung: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $1-x, 2-y, 1-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iv) $-x, 1-y, 1-z$; (v) $-x, 2-y, 1-z$; (vi) $1-x, -y, 1-z$; (vii) $x, -1+y, z$; (viii) $x, 1+y, z$].

Von den Chlorido-Liganden der $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen sind nur die terminalen Chloratome in Form von Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptoren an H-Brücken beteiligt. Ein Teil dieser $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$ -Typ-Wechselwirkungen involviert diejenigen Wassermoleküle (mit den Sauerstoffatomen O1, O2, O6 und O7), die als Aqua-Liganden für Na^+ -Ionen (hier Na1, Na2, Na6 und Na7)

fungieren (siehe Abbildung 34). Mit Abständen von 3,226(3) Å bis 3,590(3) Å liegen diese Wechselwirkungen im Bereich von mittelstarken / schwachen Wasserstoffbrückenbindungen. Über die Wasserstoffbrückenbindungen zu den als Aqua-Liganden fungierenden Wassermolekülen ist ober- und unterhalb der aus $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen und H_2O gebildeten Zwischenschicht durch die hydrophoben Schichten hindurch Kontakt zu den aus Na^+ -Ionen und O_3S -Gruppen gebildeten hydrophilen Bereichen hergestellt

Tabelle 29: D–H···A-Wechselwirkungen in **9**, links O–H···O-Typ, rechts O–H···Cl-Typ. Zur Vereinfachung sind nur die Wasserstoffbrückenbindungen aufgeführt, die in der einen Hälfte des fehlgeordneten Arrangements aus Wasser und Palladat vorliegen. Auf die Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen zur zweiten Teillage von $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anionen und Wassermolekülen wird verzichtet.

Atome D–H···A	Abstand [Å]	Atome D–H···A	Abstand [Å]
O1–H2···O9	2,936(3)	O1–H1···Cl2	3,282(2)
O2–H3···O3	2,995(4)	O2–H4···Cl2	3,433(2)
O3–H5···O9	2,950(4)	O4–H7···Cl5	3,226(3)
O6–H11···O4	2,849(3)	O5–H9···Cl4	3,395(4)
O7–H14···O8	2,952(3)	O6–H12···Cl5	3,381(2)
O8–H15···O5	2,734(4)	O7–H13···Cl5	3,590(3)
O9–H17···O3	2,907(4)	O8–H16···Cl1	3,331(3)
		O9–H18···Cl4	3,378(3)

Abbildung 36 zeigt das Packungsdiagramm von **9**, das die geschichtete Abfolge aus hydrophilen und hydrophoben Schichten klar erkennen lässt. Dieser Schichtenaufbau ähnelt stark dem Aufbau von „einfachen“ Kurzketten-Natriumalkansulfonaten (wie z. B. Natriumethansulfonat-Hydrat^[103]) und zeigt die strukturelle Verwandtschaft von **9** mit diesen Verbindungen. In **9** sind Hexachloridodipalladat(II)-Anionen und Wassermoleküle in einer separaten hydrophilen Schicht arrangiert und trennen die aus den Ethylgruppen der Ethansulfonat-Ionen gebildeten hydrophoben Bereiche voneinander ab. In dieser Position fungieren die Hexachloridodipalladat(II)-Anionen ähnlich wie das in der Struktur von Natriumethansulfonat schichtverknüpfende Ethansulfonat-Anion, indem sie zu einer dreidimensionalen Verknüpfung der durch das supramolekulare Synthon gebildeten inversen hydrophil-hydrophoben Doppelschichten führen.

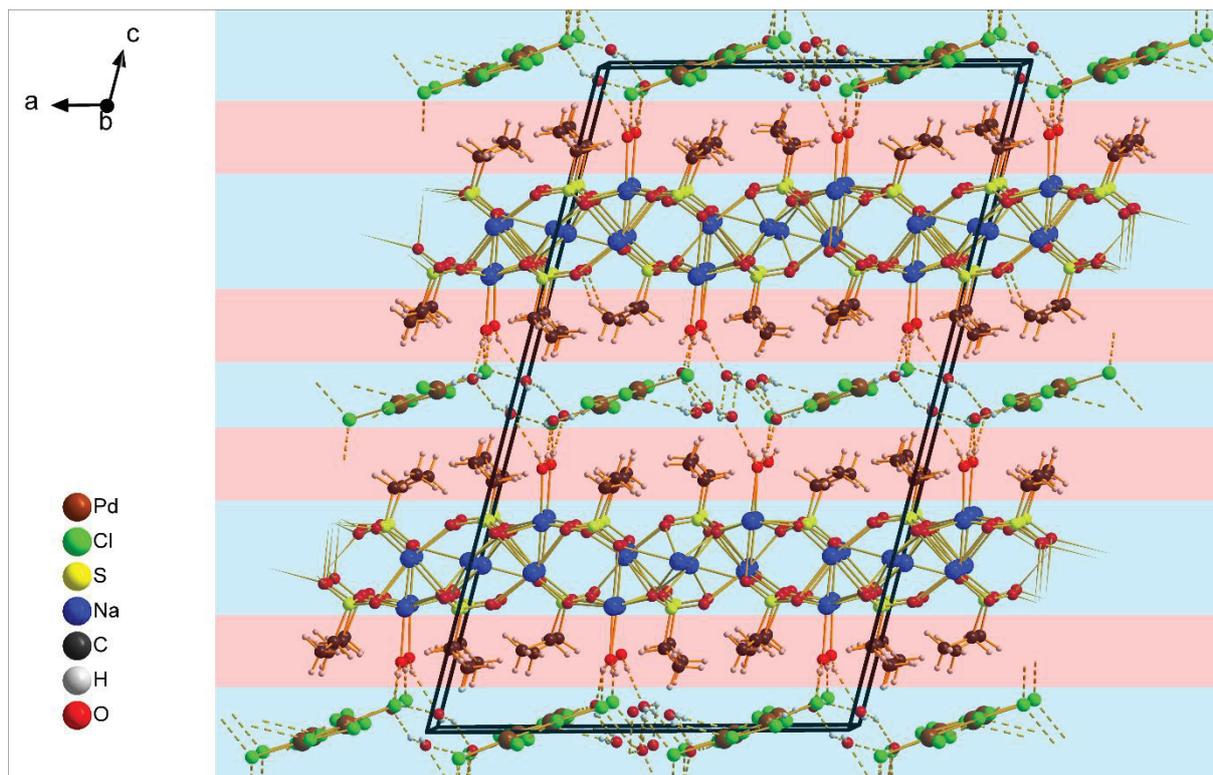


Abbildung 36: Packungsdiagramm von **9**. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Fehlordnung von Hexachloridodipalladat(II)-Anionen und Wassermolekülen nicht dargestellt.

4.1.4.3 Kristallstruktur von Undecanatrium-nona-*n*-propansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-hydrat, $\text{Na}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$ (**10**)

Verbindung **10** kristallisiert mit den in Tabelle 21 angegebenen Gitterparametern in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$.^[284] Die Elementarzelle weist im Vergleich mit den anderen Additionsverbindungen aus SCAS und Halogenidopalladium(II)-säure die größten Abmessungen auf (siehe Tabelle 21). Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur ist mit 148 in ihr enthaltenen Atomen sehr komplex und schwierig in sinnvoller Weise auszuwählen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird sie in einer vereinfachten Darstellung gezeigt (siehe Abbildung 37).

Die Einheit enthält zwölf Na^+ -Ionen, von denen sich zwei (Na1 und Na10) in spezieller Lage befinden. Ein Wassermolekül (dessen Lage nur partiell besetzt sind), neun *n*-Propansulfonat-Anionen und ein Hexabromidodipalladat(II)-Anion sind ebenfalls in allgemeiner Lage. Eine vollständige Besetzung der Lage des in **10** vorhandenen Wassermoleküls (mit den Atomen O1, H1 und H2) führt zu einer Verschlechterung der Gütefaktoren sowie zu ungewöhnlich hohen

anisotropen Auslenkungsparametern. Eine Verfeinerung der Kristallstruktur nur unter der Annahme einer partiellen Besetzung (58 %) liefert die besten R-Werte. Die Formulierung von **10** gemäß der in Tabelle 18 angegebenen Substanzformel mit 0,58 Äquivalenten Wasser pro Formeleinheit steht in guter Übereinstimmung mit den durch die EA gefundenen elementaren Massenanteilen.

Bei der Entwicklung eines Strukturmodells für die Kristallstruktur von **10** zeigt sich, dass die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome der Alkylketten der *n*-Propansulfonat-Ionen sehr groß sind und sich in der Nähe von einigen dieser Kohlenstoffatome Restelektronendichtemaxima befinden. Daher werden für die Kohlenstoffatome C7-C12, C16-C18 und C22-C24 Teillagenbesetzungen eingeführt. Dies führt zu einer deutlichen Verkleinerung der anisotropen Auslenkungsparameter, einer Verringerung der Restelektronendichte und einer Verbesserung der Gütefaktoren des entwickelten Strukturmodells. Trotz dieser Behandlung müssen für einige Kohlenstoffatome größere anisotrope Auslenkungsparameter in Kauf genommen werden (z. B. im Fall von C8A, C9A, C20 und C21).

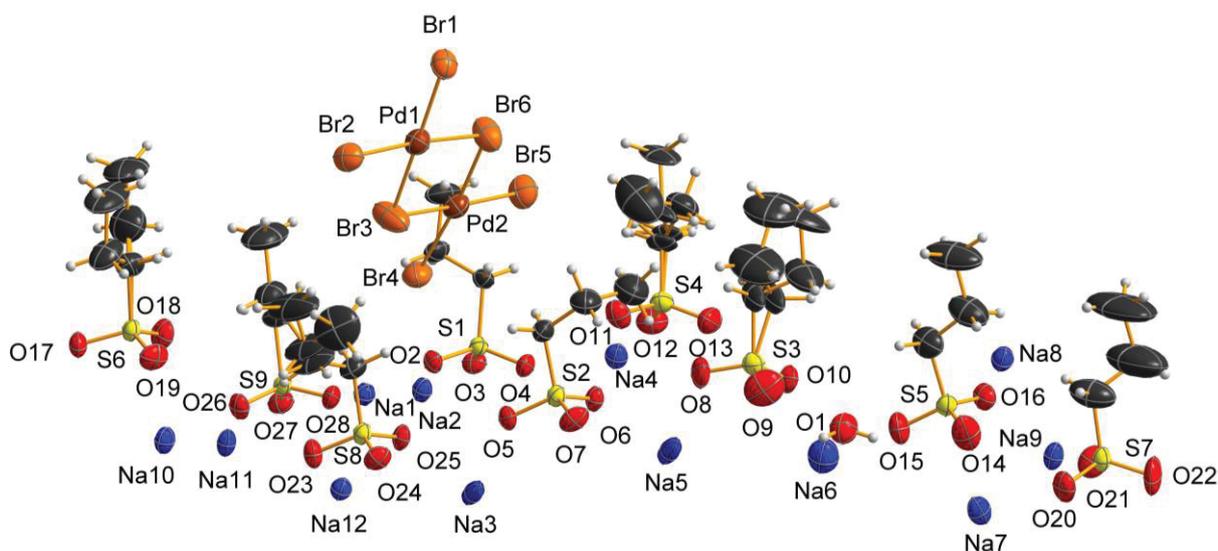


Abbildung 37: Gewählte asymmetrische Einheit von **10** unter Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nichtkovalente Bindungen und Bindungen benachbarter Einheiten nicht dargestellt sowie die Alkylketten und O_3S -Gruppen der *n*-Propansulfonat-Ionen nicht beschriftet. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Na^+ -Ionen in **10** sind sehr unterschiedlich von *n*-Propansulfonat-Anionen und den terminalen Bromido-Liganden der Hexabromidodipalladat(II)-Anionen koordiniert (sechs Sulfonato-Liganden (2x), fünf Sulfonato-Liganden und ein Bromido-Ligand (2x), vier

Sulfonato-Liganden und zwei Bromido-Liganden (2x), fünf Sulfonato-Liganden und ein Aqua-Ligand (1x), fünf Sulfonato-Liganden (5x)).

Tabelle 30: In **10** gemessene Na–O- und Na–Br-Abstände sowie Koordinationszahlen KZ und empirische Bindungsordnungssummen der Natriumatome.

Na-Atom	Na–O-Abstand [Å]	Na–Br-Abstand [Å]	KZ	Σ [a], [b]
Na1	2,325(5)-2,414(6)	3,195(6)	5	0,84
Na2	2,372(6)-2,521(8)	2,934(5), 3,008(8)	6	0,95
Na3	2,313(4)-2,527(6)	3,181(7)	6	0,92
Na4	2,165(5)-2,974(8)	–	7	0,95
Na5	2,377(6)-2,929(9)	–	7	0,94
Na6	2,262(4)-2,372(5)	–	5	1,06
Na7	2,371(5)-2,989(8)	–	7	0,89
Na8	2,288(5)-2,643(6)	–	5	0,97
Na9	2,309(5)-2,724(7)	–	7	0,96
Na10	2,372(5)-2,779(7)	–	6	0,93
Na11	2,337(4)-2,535(6)	3,045(7)	6	0,95
Na12	2,288(4)-2,400(6)	–	6	0,95

^[a] ($r_0(\text{Na–Br}) = 2,33 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$); ^[b] ($r_0(\text{Na–O}) = 1,744 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$)

Die Bromido-Liganden Br1, Br2 und Br5 der Hexabromidodipalladat(II)-Anionen koordinieren sekundär an Na1, Na2, Na3 und Na11. Die in Tabelle 30 angegebenen Na–O-Abstände liegen in dem für Natrium-*n*-propansulfonat erwarteten Bereich.^[106] Die für die Na⁺-Ionen empirischen Bindungsordnungssummen sind ebenfalls in der für das Natrium erwarteten Größenordnung.

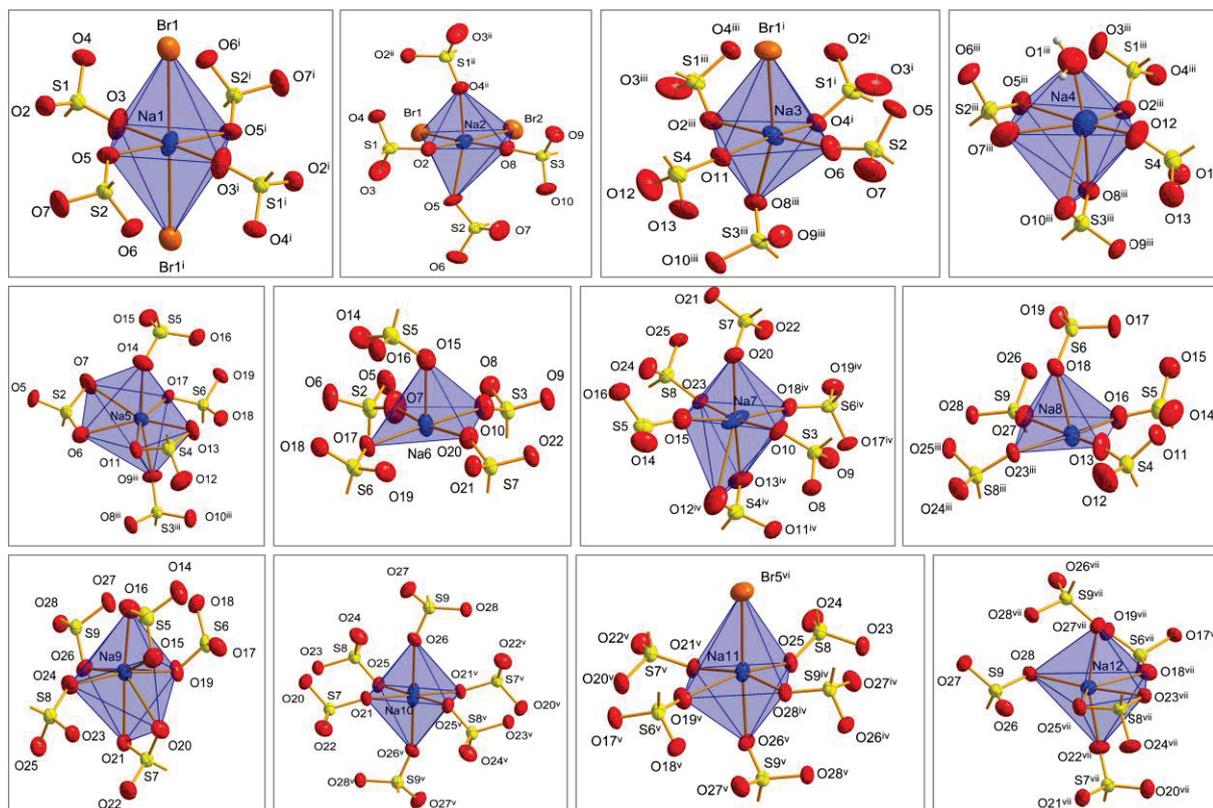


Abbildung 38: Koordinative Umgebung der Na^+ -Ionen Na1-10 in **10**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den koordinierenden *n*-Propansulfonato-Liganden nur die O_3S -Gruppen dargestellt.

[Symmetriecodierung: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 2-y, 1-z; (iii) x, -1+y, z; (iv) x, 1+y, z; (v) 3/2-x, 3/2-y, 1-z; (vi) 1/2+x, 3/2-y, 1/2+z; (vii) 3/2-x, 1/2-y, 1-z].

Durch die Koordination der Na^+ -Ionen ergibt sich ein komplexes Na-O-Netzwerk. Elf Na^+ -Ionen, neun *n*-Propansulfonat-Anionen und das zu 0,58 Äquivalenten pro Formeleinheit vorliegende Wassermolekül sind in diesem Netzwerk zu einem geschichteten Verbindungsbaustein angeordnet, der mit der Formel $\{[\text{Na}_{11}(\text{H}_2\text{O})_{0,58}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9]^{2+}\}_n$ beschrieben werden kann.

In diesem Array sind die Na^+ -Ionen und die O_3S -Gruppen der *n*-Propansulfonat-Anionen in einer hydrophilen anorganischen Schicht angeordnet. Diese Schicht wird ihrerseits ober- und unterhalb von hydrophoben Schichten umschlossen, die aus den Alkylketten der *n*-Propansulfonat-Ionen gebildet werden. Somit erhält dieses Array die Form einer tensidähnlichen inversen Doppelschicht. Anhand der Stöchiometrie der in den Arrays enthaltenen Bausteine (Verhältnis der Na^+ -Ionen, Sulfonat-Ionen und H_2O von 11 / 9 / 0,58) setzt sich diese Schicht aus zwei $\{[\text{Na}_5(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ -Synthonen zusammen, die durch eine zusätzlich vorhandene Natrium *n*-propansulfonat-Einheit verknüpft sind. Durch die

Anwesenheit von längerkettigem Alkansulfonat in **10** im Vergleich zu **7-9** unterscheidet sich die Anordnung der Atome in diesen Baueinheiten geringfügig.

Tabelle 31: Ausgewählte Abstände und Winkel in den $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen in **10** sowie die aus Pd–Br-Abständen berechneten Bindungswalzen.

Atome Pd–Br	Abstand [Å]	Valenz ^{[a], [b]}	Atome Br–Pd–Br	Winkel [°]
Pd1–Br1	2,4276(9)	0,53	Br1–Pd1–Cl2	92,31(3)
Pd1–Br2	2,4055(10)	0,56	Br1–Pd1–Cl3	177,18(4)
Pd1–Br3	2,4244(10)	0,53	Br2–Pd1–Cl3	89,55(3)
Pd1–Br4	2,4428(10)	0,51	Br2–Pd1–Br4	174,93(4)
		$\Sigma = 2,13$		
Pd2–Br3	2,4293(11)	0,52	Br3–Pd2–Br4	85,79(3)
Pd2–Br4	2,4398(10)	0,55	Br3–Pd2–Br5	90,05(3)
Pd2–Br5	2,4211(10)	0,54	Br3–Pd2–Br6	176,65(4)
Pd2–Br6	2,3975(10)	0,57	Br4–Pd2–Br5	174,67(4)
		$\Sigma = 2,18$		

^[a] ($r_0(\text{Pd–Br}) = 2,19 \text{ \AA}$); ^[b] ($B(\text{Pd–Br}) = 0,37 \text{ \AA}$)

Neben den kationischen invers-doppeltgeschichteten Arrays liegen im Kristall von **10** (als weitere Bausteine) zweikernige Palladat(II)-Komplexe in Form von Hexabromidodipalladat(II)-Anionen vor. Die in diesen Anionen gemessenen Pd–Br-Abstände und Br–Pd–Br-Winkel (Tabelle 31) liegen im Bereich der Ergebnisse von strukturemischen Untersuchungen, in denen ebenfalls über dieses Anion berichtet wurde.^[285–289] Die Pd–Br-Abstände von 2,3975(10) Å–2,4276(9) Å der terminalen Bromido-Liganden zu den Palladat(II)-Anionen sind wie erwartet etwas kürzer als die der Pd– μ -Br-Bindungen (2,4244(10) Å–2,4428(10) Å). Anhand der gemessenen Br–Pd–Br-Winkel zeigt sich, dass die $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Anionen in einer nur leicht verzerrten planaren Koordination vorliegen.

Die Position der $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen im Festkörper von **10** erscheint auf den ersten Blick unerwartet, da sich diese anorganischen Komponenten *innerhalb* der durch die doppellagigen Arrays gebildeten hydrophoben Doppelschicht befinden.

Für die Bildung von **10** wird offenbar ein Baustein benötigt, der die ober- und unterhalb der hydrophoben Schichten vorliegenden hydrophilen Bereiche verknüpft. Anders als in den bisher

in dieser Arbeit gezeigten Additionsverbindungen aus Kurzketten-Natriumalkansulfonaten und Halogenidopalladaten befinden sich die Halogenidopalladat(II)-Anionen in **10** nicht in einer eigenständigen hydrophilen Schicht, sondern sind direkt in die aus *n*-Propylgruppen der Sulfonat-Ionen gebildeten hydrophoben Doppelschichten inkludiert. Der Einbau von diesen anorganischen Komponenten in den Kristall von **10** und die daraus resultierende Durchdringung der hydrophoben Schichten erzwingt daher Lücken in diesen hydrophoben Schichten, während die Länge der Alkylkette die Größe des eingebauten anorganischen Bausteins bestimmt. Im Fall von **10** wird aus dem in der Reaktionsmischung vorliegenden $[\text{PdBr}_4]^{2-} / [\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Gleichgewichtsgemisch nur das längere $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ion eingebaut, da nur dieses aufgrund seiner Größe in der Lage ist, über die Koordination von Na^+ -Ionen durch Bromido-Liganden eine direkte Verknüpfung von hydrophilen Schichten zu ermöglichen. Diese Wechselwirkungen führen dazu, dass die $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Anionen fast senkrecht stehend in Lücken in den hydrophoben Schichten eingebaut werden. In dieser Position verknüpfen sie gegenüberliegende hydrophile Schichten, die voneinander durch die hydrophoben Bereiche getrennt sind.

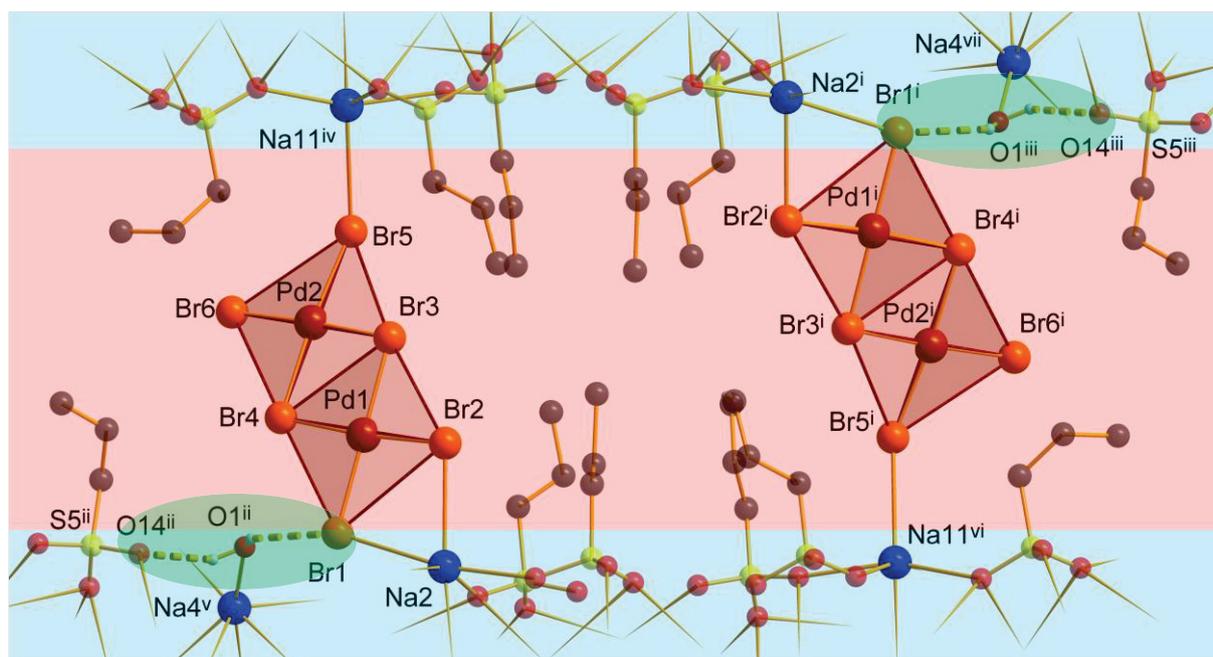


Abbildung 39: Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Wechselwirkungen in **10**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die *n*-Propansulfoant-Anionen transparent dargestellt und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nicht abgebildet. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. Die endlichen Ketten aus Wasserstoffbrückenbindungen sind mit grünen Bereichen markiert. [Symmetriecodierung: (i) $1-x, y, 1/2-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, 1-y, -1/2+z$; (iv) $-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$; (v) $1-x, -y, 1-z$; (vi) $3/2-x, 3/2-y, 1-z$; (vii) $y, -y, -1/2+z$].

Die Koordination der Bromido-Liganden des Dipalladat-Ions an Natrium-Kationen in den hydrophilen Schichten wurde bereits anhand der in Tabelle 30 angegebenen Werte beschrieben; das an Na₄ gebundene Wassermolekül mit O1 kann entfallen (Unterbesetzung der Lage), ohne dass der Strukturelle Zusammenhang der Schichten verloren geht. An den Stellen, wo dieses Wassermolekül vorliegt, unterstützt es die Schichtverknüpfung.

Durch die Anwesenheit dieses Wassermoleküls kommt es zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung des Typs O–H···Br, die zwischen dem Bromido-Liganden Br1 und dem Wassermolekül mit dem Sauerstoffatom O1 vorliegt. Eine zweite H-Brücke (O–H···O-Typ) wird zwischen O1 und der Oxofunktion einer O₃S-Gruppe gebildet. Mit einem D···A-Abstand von 2,817(12) Å ist diese Wasserstoffbrückenbindung des Typs O–H···O als mittelstark einzuordnen. Ebenfalls als mittelstark kann die Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet werden, die zwischen den Atomen O1–H2···Br mit einem D···A-Abstand von 2,811(10) Å vorliegt.

Der aus Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Pfad Pd–Br_{term}···H–O1–H···O14–(S5) kann gemäß der Nomenklatur von Etter als eine endliche Kette bezeichnet werden, der mit dem *graph-set descriptor* $D_2^2(4)$ beschrieben wird. Im Vergleich mit z. B. **7-9** handelt es sich somit aufgrund des geringen Hydratwasser-Anteils und der dadurch verminderten Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen um ein sehr einfaches Wasserstoffbrückenbindungssystem in **10**.

Neben den Wasserstoffbrückenbindungen liegen als weitere supramolekulare Wechselwirkungen *Van der Waals*-Wechselwirkungen zwischen den Alkylresten der *n*-Propansulfonat-Ionen in den hydrophoben Schichten vor.

Die Festkörperstruktur von **10** ist durch die streng alternierende Abfolge aus hydrophilen und hydrophoben Schichten geprägt (Abbildung 40). Anders als in **7-9** sind nun die hydrophoben Schichten nicht mehr durch eine zusätzliche hydrophile Schicht aus Halogenidopalladat(II) und Wasser separiert. Stattdessen sind die hydrophoben Schichten wie bereits beschrieben von Hexabromidodipalladat(II)-Anionen nahezu senkrecht durchdrungen, welche dadurch eine Verknüpfung von hydrophilen Schichten in die dritte Raumrichtung ermöglichen. Die Kristallstruktur von **10** erinnert somit stark an die Struktur des „kürzerkettigen“ Natriummethansulfonat. Statt der in der hydrophoben Schichten als „artfremde“ Bausteine befindlichen Methansulfonat-Anionen in dieser Struktur haben in **10** die [Pd₂Br₆]²⁻-Anionen die Rolle als schichtverknüpfenden Bausteine übernommen.

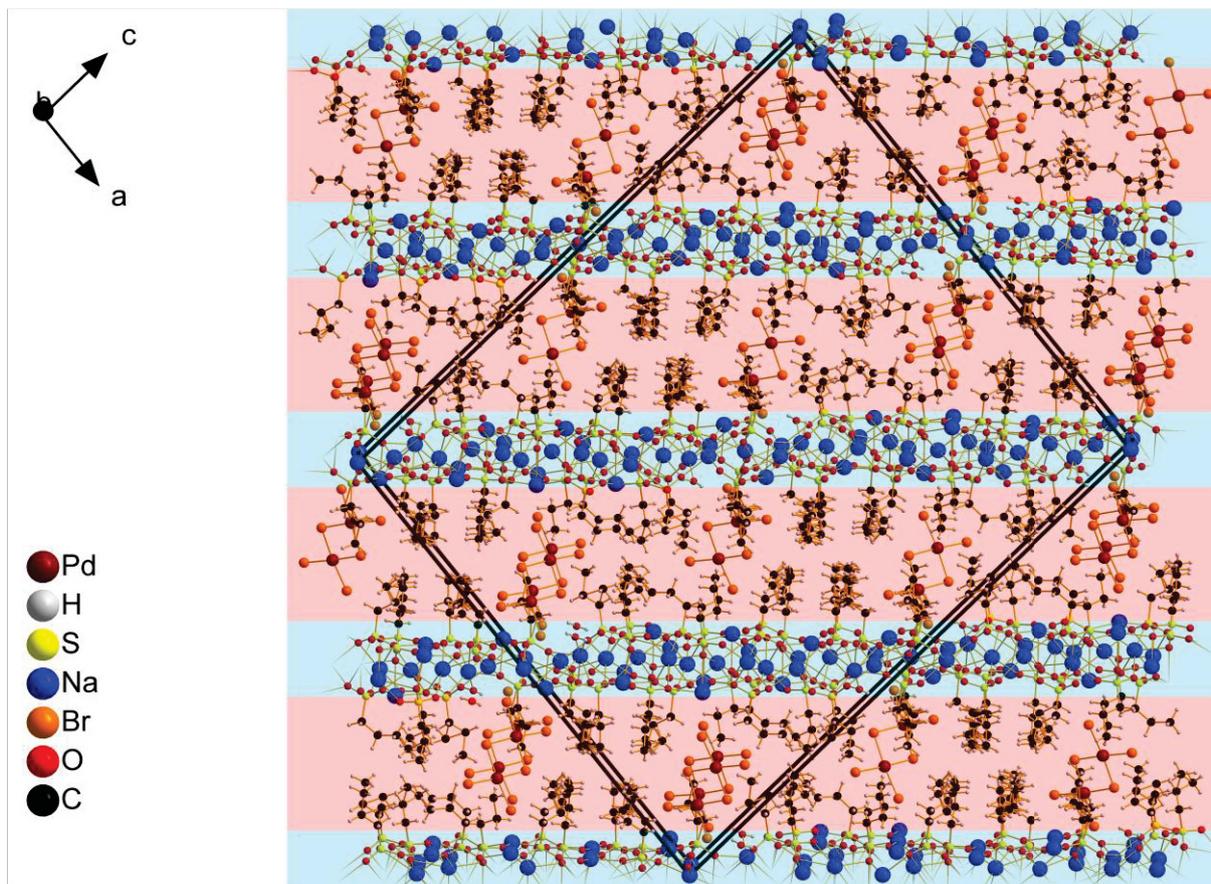


Abbildung 40: Packungsdiagramm von **10**. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt.

4.1.4.4 Kristallstruktur von Decanatrium-octa-*n*-butansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-tetrahydrat (**11**)

Verbindung **11** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den in Tabelle 21 gezeigten Gitterparametern. Die Kristallstruktur von **11** wurde einschließlich aller dazugehörigen Bilder bereits veröffentlicht.^[290] An dieser Stelle wird die Kristallstrukturbeschreibung sinngemäß übersetzt.

„Abbildung 41 zeigt die gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur, welche (alle in allgemeiner Lage) fünf Na^+ -Ionen, zwei Wassermoleküle, vier *n*-Butansulfonat-Anionen und, nahe an einem Inversionszentrum, eine Hälfte eines Hexachloridodipalladat(II)-Anions enthält. Die fünf Na^+ -Ionen befinden sich in sehr unterschiedlichen Koordinationsumgebungen (fünf Sulfonato-Liganden (2x), fünf Sulfonato-Liganden und ein Chlorido-Ligand (1x), fünf

Sulfonato-Liganden und zwei Aqua-Liganden (1x), vier Sulfonato-Liganden und ein Aqua-Ligand (1x)).“

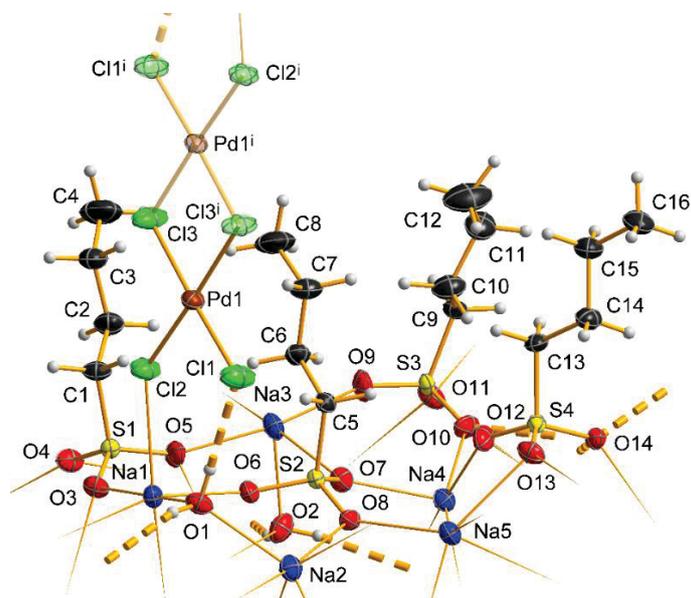


Abbildung 41: Die gewählte asymmetrische Einheit von **11** unter Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die symmetriebezogene zweite Hälfte des Hexachloridodipalladat(II)-Anions ist transparent kenntlich gemacht. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Koordinationsrichtung zu benachbarten Einheiten ist mit angespitzten Stäben gezeigt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte Bindungen dargestellt.
[Symmetriecodierung: (i) $-x, 1-y, 1-z$].

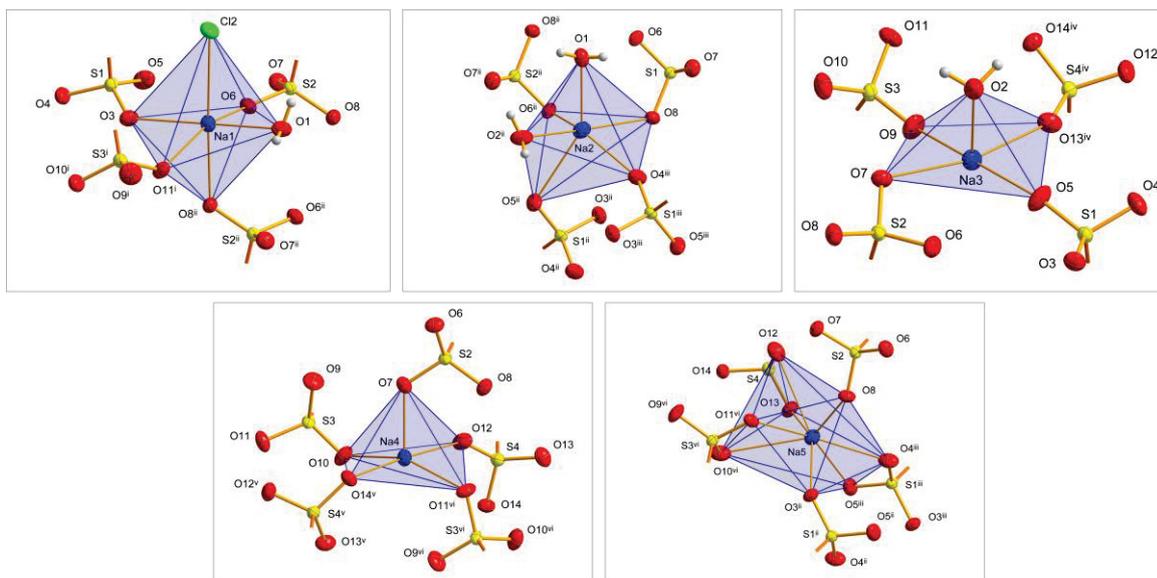


Abbildung 42: Koordinative Umgebung der Na^+ -Ionen Na1-5. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die *n*-Butylgruppen der *n*-Butansulfonat-Anionen nicht gezeigt. [Symmetriecodierung: (i) $x, 1/2-y, 1/2-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, 1+y, z$; (iv) $x, -1+y, z$; (v) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; (vi) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$].

Tabelle 32 zeigt die bei der Koordination der Na^+ -Ionen auftretenden Na–O-Abstände, die Koordinationszahlen KZ und die für das Natrium berechneten Bindungsordnungssummen. Diese Werte stimmen mit den für Kurzketten-Natriumalkansulfonaten erwarteten Werten^[108] gut überein. Im Fall von Na1 gilt zu berücksichtigen, dass neben den bestehenden Na–O-Kontakten durch die Koordination von Na1 mit einem terminalen Chlorido-Ligand des Hexachloridodipalladat(II)-Anions ein Na–Cl-Kontakt mit einem Abstand von 2,856(2) Å in die Berechnung der Bindungsordnungssumme von Na1 mit einfließt.

Tabelle 32: In **11** gemessenen Na–O Abstände sowie Koordinationszahlen und empirische Bindungsordnungssummen der Natriumatome.

Atom	Na–O-Abstand [Å]	KZ	Σ ^{[a], [b]}
Na1	2,284(3)-2,540(3)	6	1,06
Na2	2,83(3)-2,649(3)	6	0,85
Na3	2,212(2)-3,000(4)	5	0,99
Na4	2,308(5)-2,479(3)	5	0,92
Na5	2,391(3)-3,000(4)	8	0,89

^[a] ($r_0(\text{Na–O}) = 1,744$ Å; $r_0(\text{Na–Cl}) = 2,15$ Å; ^[b] ($B(\text{Na–O}) = 0,37$ Å; $B(\text{Na–Cl}) = 0,37$ Å)

„Die Bindungslängen- und Winkel der *n*-Butansulfonat-Anionen befinden sich in der erwarteten Größenordnung. All diese Anionen liegen in einer vollständig anti-periplanaren Konformation der Alkylgruppen ohne Fehlorderungen vor. Zusammen formen *n*-Butansulfonat-Anionen, Na^+ -Ionen und Wassermoleküle ein tensidähnliches invers-doppeltgeschichtetes Array, das mit der Formel $\{[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ beschrieben werden kann.

In dieser Anordnung sind schichtartigen Regionen parallel zur *bc*-Ebene der Elementarzelle orientiert (Abbildung 44). Wie durch die blauen und roten Balken gezeigt, liegen hydrophile und hydrophobe Bereiche vor, welche an Ausschnitte aus den Strukturen von „reinen“ Kurzketten-Natriumalkansulfonaten erinnern.^[105,108] Die hydrophilen Bereiche beinhalten Na^+ -Ionen, Wassermoleküle (welche als $\mu(\kappa\text{Na}, \kappa\text{Na}')$ verbrückend koordinierende Aqua-Liganden dienen) und O_3S -Gruppen der Sulfonat-Ionen. Mit ihren ungefähr parallel angeordneten C_4 -Ketten sind *n*-Butylgruppen auf beiden Seiten der hydrophilen Region vorhanden und vervollständigen die amphiphile Doppelschicht mit einer inversen Doppelschicht-Dicke, die dem Elementarzellenparameter *a* entspricht.“

Tabelle 33 zeigt ausgewählte geometrischen Parameter der in **11** vorliegenden $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen, welche in guter Übereinstimmung mit den für diese Anionen in der Literatur^[255,257,291,292] gefundenen Angaben stehen. Die für das in **11** vorliegenden Anion gefundenen Parameter ergeben ein fast perfekt planar vorliegendes zweikerniges Anion (Abbildung 41).

Tabelle 33: Ausgewählte Abstände und Winkel des in **11** vorliegenden $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ions sowie aus den Pd–Cl-Abständen berechnete Bindungswerten.

Atome Pd–X	Abstand [Å]	Valenz ^{[a], [b]}	Atome X–Pd–X	Winkel [°]
Pd1–Cl1	2,2774(12)	0,54	Cl1–Pd1–Cl2	92,44(4)
Pd1–Cl2	2,2800(11)	0,51	Cl2–Pd1–Cl3	91,02(4)
Pd1–Cl3	2,3160(11)	0,48	Cl2–Pd1–Cl3	177,19(4)
Pd2–Cl3i	2,320(12)	0,48	Cl2–Pd1–Cl3i	90,37(4)
		$\Sigma = 2,01$		

^[a] ($r_0(\text{Pd–Cl}) = 2,05 \text{ \AA}$), ^[b] ($B(\text{Pd–Cl}) = 0,37 \text{ \AA}$)

„Wie erwartet sind die Pd–Cl-Bindungen zu den terminalen Chlorido-Liganden (2,2776(12) Å und 2,2800(10) Å) etwas kürzer als die der verbrückenden Pd– μ -Cl-Bindungen (2,3159(11) Å und 2,3212(12) Å).“ Die aus den Pd–Cl-Abständen berechnete Bindungsordnungssumme für das Pd1-Zentralatom von $\Sigma = 2,02$ stimmt gut mit der für Palladat(II)-Anionen erwarteten werten überein.

Die $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen sind an verschiedenen nichtkovalenten Bindungen beteiligt. Zum einen trägt der terminale Chlorido-Ligand Cl1 des $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ions zu der schon weiter oben beschriebenen Koordination der Na1-Atome bei. Zum anderen fungiert der terminale Chlorido-Ligand Cl1 als Wasserstoffbrücken-Akzeptor zu O1 ($\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstand = 3,127(3) Å) (Tabelle 34). O1 wiederum ist Bestandteil einer Wasserstoffbrückenbindungs-Kette, in welche auch ein kristallographisch unabhängiges Wassermolekül eingebunden ist. Eine schwache Wasserstoffbrückenbindung liegt zwischen O1 und dem Sauerstoffatom O14 eines Sulfonat-Ions vor. Das Wassermolekül mit O2 ist in einer mittelstarken ($\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstand: 2,723(4) Å) sowie einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung des Typs $\text{O–H}\cdots\text{O}$ ($\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstand: 2,884(4) Å) zu den zwei Sauerstoffatomen O10 und O14 aus O_3S -Gruppen involviert.

Insgesamt ergibt sich ein Pfad aus Wasserstoffbrückenbindungen, der mit der Abfolge $\text{Pd–Cl}_{\text{term}}\cdots\text{H–O–H}\cdots\text{O14}(\text{S4})\cdots\text{H–O–H}\cdots\text{O}(10)\text{–S}$ angegeben werden kann (Abbildung 44).

Anhand der Graphensatz-Analyse wird dieser Pfad als eine endliche Kette aus Wasserstoffbrückenbindungen mit einem $D_4^3(9)$ Deskriptor beschrieben.

Tabelle 34: Wasserstoffbrückenbindungen (D–H···A-Abstände) in **11**.

D–H···A	D···A-Abstand [Å]
O1–H2···Cl1	3,127(3)
O1–H1···O14i	2,879(4)
O2–H3···O10ii	2,723(4)
O2–H4···O14ii	2,884(4)

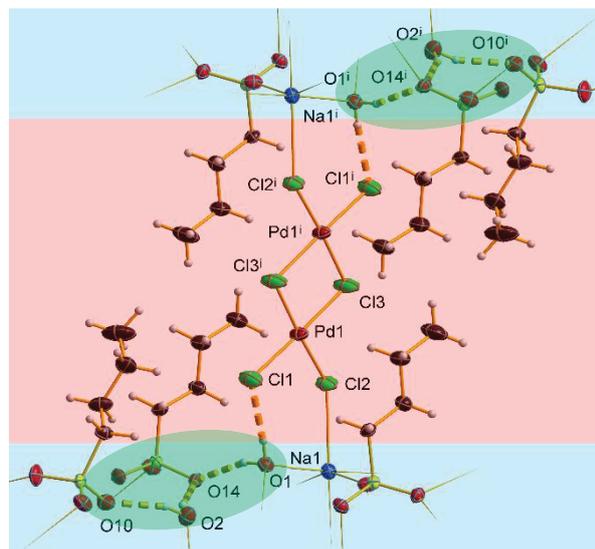


Abbildung 43: Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Wechselwirkungen in **11**. Zur Vereinfachung ist nur ein ausgewählter Ausschnitt der Festkörperpackung dargestellt und nur an Wasserstoffbrücken beteiligte Molekülfragmente sind benannt. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. [Symmetriecodierung: (i) $-x, 1-y, 1-z$].

„Die zentrosymmetrischen $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen sind zwischen den *n*-Butylgruppen innerhalb der hydrophoben Regionen platziert. Auf den ersten Blick erscheint dies unerwartet, jedoch ist die Länge der Dipalladat(II)-Anionen ausreichend für eine Bindung zu den „anorganischen“ geschichteten Regionen ober- und unterhalb der hydrophoben Bereiche. Um mit diesen anorganischen Bereichen ober- und unterhalb der hydrophoben Region zu wechselwirken wird ein Baustein benötigt, welcher der Dicke der hydrophoben Region angepasst ist. In **11** wird die Schichtdicke durch die Länge der mit den Enden aufeinander zeigenden *n*-Butylgruppen bestimmt und im Konkreten Fall von **11** weisen die $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen die entsprechenden metrischen Abmessungen auf, um als schichtverknüpfender Baustein zu fungieren.“

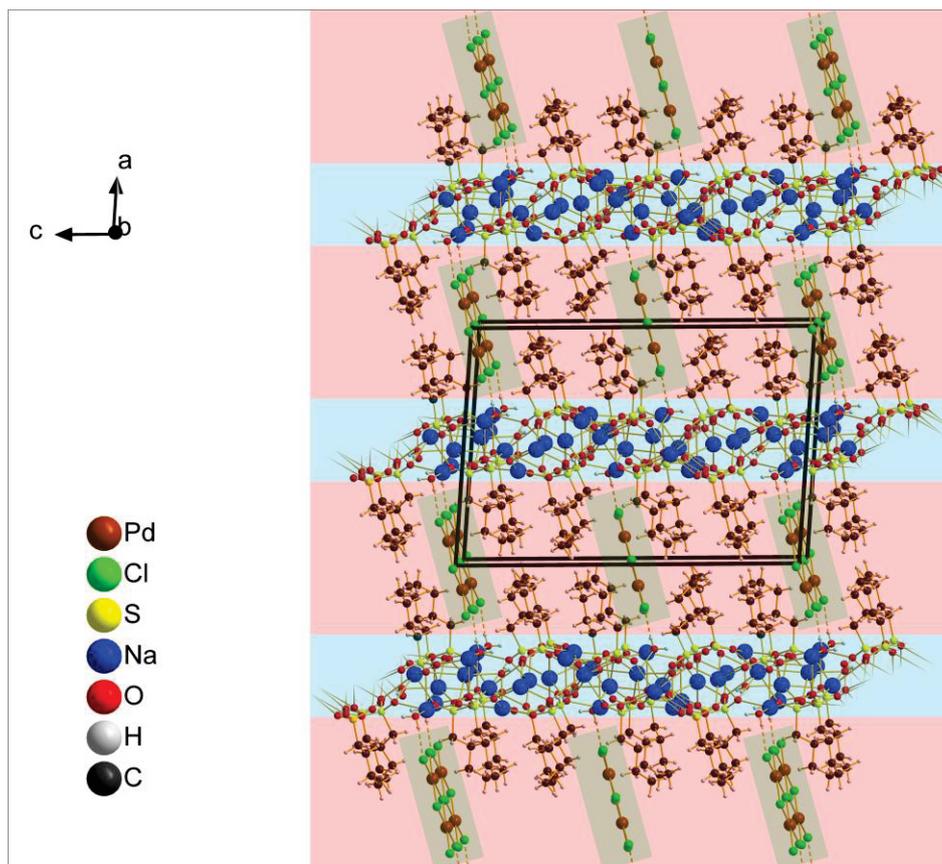


Abbildung 44: Packungsdiagramm von **11**. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. Die Position der $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ionen ist mit grünen Flächen markiert.

4.1.4.5 Kristallstruktur von Bis(diaquahydrogen(1+))-tetradeca-*n*-butansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-tetrahydrat, $(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Na}_{14}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_{14}[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**12**)

Verbindung **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den in Tabelle 21 angegebenen Gitterparametern. In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur befinden sich sieben Na^+ -Ionen und ein Diaquahydrogen(1+)-Kation in Form eines $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Zundel-Ions in allgemeiner Lage. Für die Atomposition von Na1 wurden aufgrund der Fehlordnung dieses Kations Teillagen eingeführt (in Abbildung 45 mit Na1 und Na1A bezeichnet). Als weitere Bestandteile der asymmetrischen Einheit finden sich zwei Wassermoleküle, von denen die Lage das Wassermoleküls mit dem Sauerstoffatom O4 nur partiell (zu 64 %) besetzt ist. Dies deckt sich mit den durch die EA erhaltenen elementaren Anteilen und führt bei der Entwicklung des Strukturmodells zu niedrigeren Gütefaktoren. Sieben *n*-Butansulfonat-Anionen (alle in allgemeiner Lage) sowie eine Hälfte eines $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ions, welches in der Nähe eines

Inversionszentrum liegt, vervollständigen den Inhalt der gewählten asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **12**.

Für eine physikalisch plausible Darstellung der Alkylgruppen der *n*-Butansulfonat-Anionen ergibt sich im Zuge der Entwicklung des Strukturmodells von **12** die Notwendigkeit, für die Atomlagen der Kohlenstoffatome C2-C4, C13-C16, C26-C28 Teillagen einzuführen. Die Modellierung der Fehlordnung resultiert in besseren Gütefaktoren und kleineren anisotropen Auslenkungsparametern.

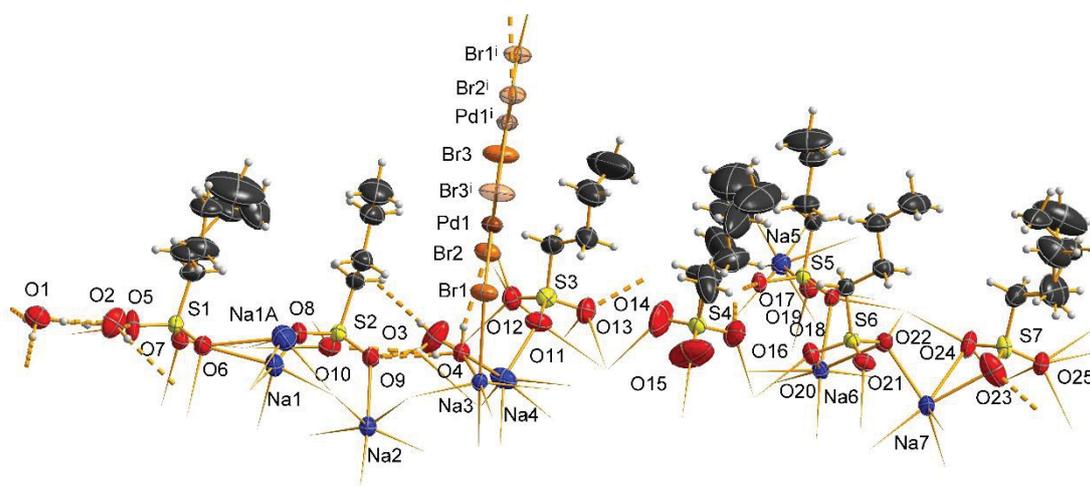


Abbildung 45: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **12** unter Benennung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die symmetrieeerzeugte zweite Hälfte des $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ions ist transparent kenntlich gemacht. Zur besseren Übersicht sind die Alkylketten der O_3S -Gruppen der *n*-Butansulfonat-Ionen nicht beschriftet. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Koordinationsrichtung zu benachbarten Einheiten ist mit angespitzten Stäben gezeigt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte Bindungen dargestellt.
[Symmetriecodierung (i) $1-x, y, 3/2-z$].

Die Na^+ -Ionen in **12** befinden sich in sehr unterschiedlicher Koordinationsumgebung und sind von Aqua-Liganden und den Oxofunktionen von Sulfonat-Ionen unterschiedlich umgeben (vier Sulfonato-Liganden, ein Aqua-Ligand und ein Bromido-Ligand (1x); fünf Sulfonato-Liganden und ein Aqua-Ligand (1x); vier Sulfonato-Liganden, ein Aqua-Ligand (1x) und fünf Sulfonato-Liganden (4x)).

Im Fall von **12** koordiniert ein Bromido-Ligand des Hexachloridodipalladat(II)-Anions sekundär an Na_3 . Die Aqua-Liganden mit den Sauerstoffatomen O3 und O4 koordinieren an zwei Na^+ -Ionen gleichzeitig. Bei Na_3 liegt neben der Koordination durch die Sulfonat-Sauerstoffatome und dem Bromido-Liganden ein koordinierender Aqua-Ligand (mit dem

Sauerstoffatom O4) mit einem Na–O-Abstand von 2,376(5) Å vor. O4 fungiert darüber hinaus gleichzeitig in einer verbrückenden Koordination der Form $\mu(\kappa\text{Na},\kappa\text{Na}')$ auch als Aqua-Ligand für Na4 (Na–O-Abstand 2,353(5) Å). Neben dem verbrückenden Aqua-Liganden mit O4 wird Na4 von einem weiteren Wassermolekül (mit dem Sauerstoffatom O3) koordiniert (Na–O-Abstand: 2,861(9) Å). Dieses Wassermolekül fungiert im Sinne einer $\mu(\kappa\text{Na},\kappa\text{Na}')$ -Koordination auch als Aqua-Ligand für Na5 (Na–O-Abstand: 2,312(9) Å). Abbildung 46 zeigt die unterschiedliche Koordination der Na^+ -Ionen in **12**.

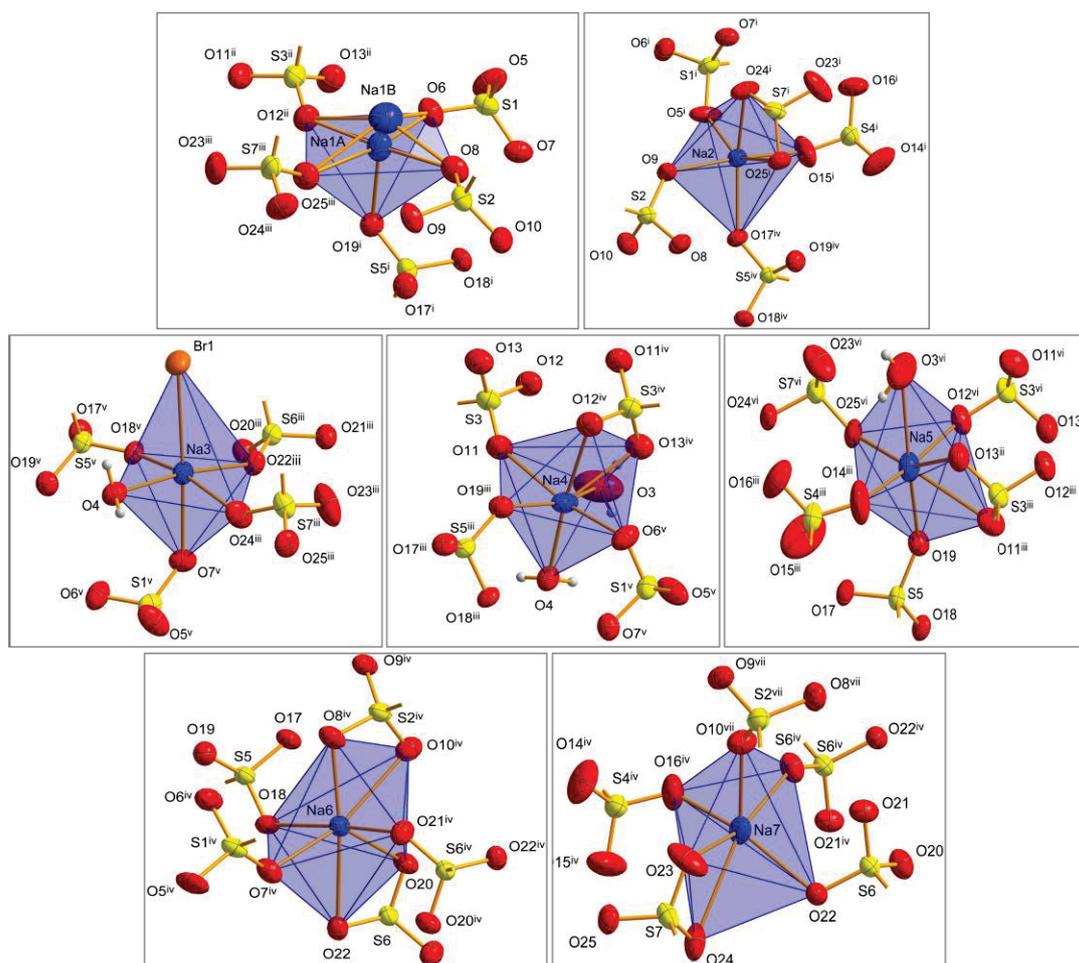


Abbildung 46: koordinative Umgebung der Na^+ -Ionen Na1-7 in **12**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den koordinierenden *n*-Butansulfonato-Liganden nur die O_3S -Gruppen dargestellt. [Symmetriecodierung: (i) $3/2-x, 1/2-y, 2-z$; (ii) $x, 1-y, -1/2+z$; (iii) $x, -y, -1/2+z$; (iv) $3/2-x, 1/2-y, 2-z$; (v) $3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; (vi) $3/2-x, -1/2+y, 5/2-z$; (vii) $x, -1+y, z$].

Die in **12** gefundenen Na–O-Abstände (Tabelle 35) entsprechen den für Kurzketten-Natriumalkansulfonaten erwarteten Werten.^[293] Die aus den Na–O-Abständen berechneten Bindungsordnungssummen der Natriumatome liegen ebenfalls nahe an dem für das Natrium

erwarteten Wert. Im Fall von Na3 gilt zu beachten, dass bei der Berechnung der Bindungsordnungssumme die Koordination von Na3 durch einen terminalen Bromido-Ligand der Hexabromidodipalladat(II)-Anionen (Na–Br-Abstand 3,021(2) Å) mit einfließt. Eine Berechnung der Bindungsordnungssummen der Na1 / Na1A-Atome, für die im Rahmen der Strukturverfeinerung *partial occupation sites* eingeführt wurden, wird aufgrund der geringen Aussagekraft der erhaltenen Werte nicht durchgeführt.

Tabelle 35: In **12** gemessene Na–O- und Na–Br-Abstände zwischen Na⁺ und koordinierenden Sulfonat-Anionen sowie Koordinationszahlen KZ und empirische Bindungsordnungssummen der Natrium-Atome.

Na-Atom	Na–O-Abstand [Å]	Na–Br-Abstand [Å]	KZ	Σ [a], [b]
Na1	2,301(9)-2,444(7)	–	5	–
Na1A	2,324(8)-2,838(8)	–	4	–
Na2	2,273(7)-2,613(5)	–	6	1,03
Na3	2,328(5)-2,411(4)	3,021(2)	6	1,06
Na4	2,299(5)-2,836(8)	–	7	0,95
Na5	2,381(5)-2,679(5)	–	7	0,91
Na6	2,338(4)-2,825(4)	–	7	1,02
Na7	2,352(4)-2,895(5)	–	6	0,95

[a] ($r_0(\text{Na–Br}) = 2,33 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$); [b] ($r_0(\text{Na–O}) = 1,744 \text{ \AA}$, $B = 0,37 \text{ \AA}$)

Wassermoleküle, *n*-Butansulfonat-Anionen und Na⁺-Ionen bilden im Kristall eine Baueinheit, die als Array mit der Formel $\{\text{Na}_7(\text{H}_2\text{O})_{1,64}[\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3]_7\}_n$ beschrieben werden kann. Die Wassermoleküle, Na⁺-Ionen sowie die O₃S-Gruppen der *n*-Butansulfonat-Ionen sind in einer hydrophilen Schicht angeordnet, die ober- und unterhalb von den Alkylketten der *n*-Butansulfonat-Ionen umschlossen wird. Somit ergibt sich ein ähnliches Bild, wie es in den Strukturen von **1-6** auftritt und in denen sich in dieser Baueinheit das supramolekulare $\{\text{Na}_5[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3]_4\}_n$ Synthon identifizieren lässt.

Neben dieser als supramolekulares Synthon bezeichneten Baueinheit, liegen als weitere Bausteine $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen in der Festkörperstruktur von **12** vor. Die gemessenen Pd–Br-Abstände und Br–Pd–Br-Winkel liegen in dem für dieses Anion charakteristischen Bereich.^[285–287] Anhand der in Tabelle 36 gezeigten Pd–Br-Abstände mit 2,4078(9) Å und 2,4149(8) Å lässt sich erkennen, dass die terminalen Pd–Br-Abstände wie erwartet im Vergleich zu den Pd–μ-Br-Abständen kürzer sind. Mit den in Tabelle 35 gezeigten Br–Pd–Br-

Winkeln handelt es sich bei den in **12** vorliegenden $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen um annähernd planare zweikernige Hexabromidodipalladat(II)-Anionen. Die empirische Bindungsordnungssumme des Palladium-Zentralatoms liegt nahe an dem für Pd^{II} theoretisch erwarteten Wert.

Tabelle 36: Ausgewählte Abstände und Winkel der in **12** vorliegenden $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen sowie aus den Pd–Br-Abständen berechnete Bindungswerte.

Atome Pd–Br	Abstand [\AA]	Valenz ^{[a], [b]}	Atome Br–Pd–Br	Winkel [$^\circ$]
Pd1–Br1	2,4079(8)	0,56	Cl1–Pd1–Cl2	93,32(3)
Pd1–Br2	2,4149(8)	0,54	Cl2–Pd1–Cl3	90,13(3)
Pd1–Br3	2,4333(8)	0,52	Cl2–Pd1–Cl3	90,13(3)
Pd2–Br3i	2,4389(9)	0,51	Cl2–Pd1–Cl3i	176,55(3)
		$\Sigma = 2,13$		

^[a] ($r_0(\text{Pd–Br}) = 2,19 \text{ \AA}$); ^[b] ($B(\text{Pd–Br}) = 0,37 \text{ \AA}$)

Das Vorliegen von zweikernigen $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen im Festkörper von **12** ist auf den ersten Blick ungewöhnlich, da diese ionischen Bausteine in der aus *n*-Butylgruppen gebildeten hydrophoben Doppelschicht (welche aus zwei benachbarten hydrophil-hydrophoben Arrays resultiert) positioniert sind.

Für die gegebene Position der Halogenidometallat-Ionen in der Festkörperstruktur von **12** sind wie auch bei **10** und **11** Lücken in den aus Alkylketten gebildeten hydrophoben Schichten nötig. Die Größe der Alkylketten bestimmt die Länge des aus dem $[\text{PdBr}_4]^{2-} / [\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ eingesetzten Gleichgewichtes verbauten Palladates im Festkörper von **12**. Dem arraybildenden *n*-Butansulfonat kommt daher für den Einbau der zweikernigen Palladat-Spezies eine besondere Bedeutung zu. In diesem Fall ist die Länge der *n*-Butansulfonat-Ionen ausreichend dafür, dass im Festkörper $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen nahezu senkrecht in die inversen hydrophoben Doppelschichten eingebaut werden. Die komplexen Anionen selbst führen somit durch Beteiligung an ionischen Wechselwirkungen (Koordination der Na^+ -Kationen durch einen terminalen Bromido-Liganden des Dipalladat-Ions) und der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Verknüpfung gegenüberliegender hydrophiler Schichten.

Tabelle 37: in **12** vorliegende Wasserstoffbrückenbindungen (D–H⋯A-Abstände).

D–H⋯A	D⋯A-Abstand [Å]
O4–H8⋯Br2	3,316(4)
O1–H1⋯O16	2,832(9)
O1–H2⋯O17	2,716(7)
O2–H3⋯O1	2,433(5)
O2–H5⋯O14	3,002(12)
O2–H5⋯O13	2,815(9)
O2–H4⋯O5	2,654(8)
O2–H5⋯O13	2,815(9)
O3–H7⋯O10	3,708(9)
O3–H6⋯O23	2,679(11)
O4–H9⋯O9	2,887(6)

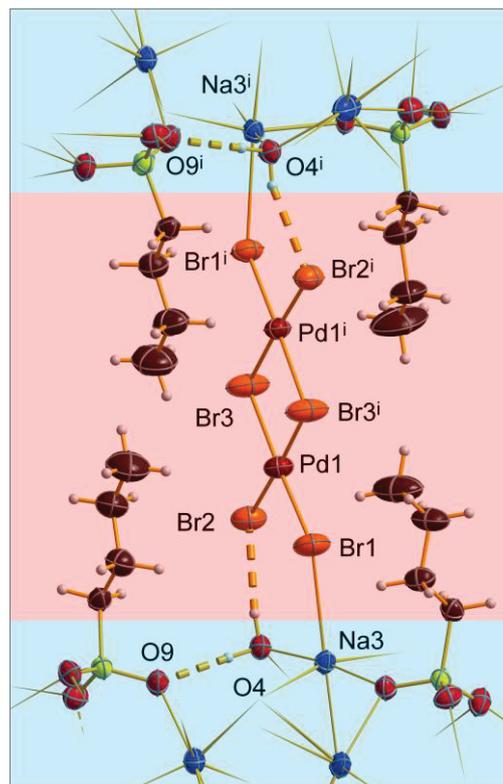


Abbildung 47: $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen und Umgebung in **11**. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. [Symmetriecodierung: (i) $1-x, y, 3/2-z$].

Es kann zwischen zwei verschiedenen Typen von Wasserstoffbrückenbindungen in **12** unterschieden werden. Eine schwache Wasserstoffbrückenbindung des Typs O–H⋯Br liegt zwischen dem terminalen Bromido-Liganden Br2 des Palladat-Ions und dem Wassermolekül mit dem Sauerstoffatom O4 vor. Ausgehend davon ergibt sich ein Pfad einer endlichen Kette aus Wasserstoffbrückenbindungen, der mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und Sauerstoffatomen der O_3S -Gruppen des Sulfonat-Ions weiter fortgesetzt wird. Gemäß Abbildung 48 lässt sich dieser Pfad aus Wasserstoffbrückenbindungen zu $\text{Pd}-\text{Br}_{\text{term}}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O9}-(\text{S2})-\text{O10}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O23}-\text{S}$ formulieren, der nach Etter mit einem $D_4^4(11)$ -graph-set descriptor beschrieben werden kann.

Jedes $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ion ist somit an zwei ionischen Wechselwirkungen ober- und unterhalb zu Na3 und an zwei schwachen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Durch diese Wechselwirkungen werden die Hexabromidodipalladat(II)-Anionen in der durch *n*-Butylgruppen gebildeten hydrophoben Schicht festgehalten und verknüpfen gleichzeitig die

zwei gegenüberliegenden hydrophilen Schichten, die durch diese hydrophobe Doppelschicht getrennt sind.

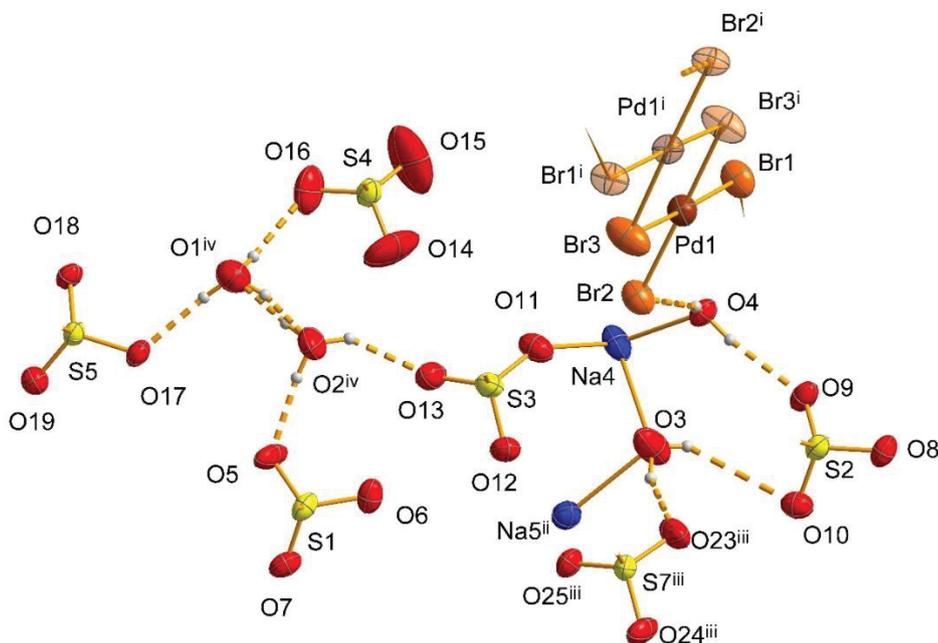


Abbildung 48: Wasserstoffbrückenbindungen in **12**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Alkylgruppen der *n*-Butansulfonat-Ionen nicht dargestellt. [Symmetriecodierung: (i) $1-x, y, 3/2-z$; (ii) $3/2-x, 1/2+y, 5/2-z$; (iii) $x, 1+y, z$; (iv) $x, 1-y, 1/2+z$].

Neben den in Tabelle 37 dargestellten schwachen Wasserstoffbrückenbindungen, an denen das $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ion beteiligt ist, liegen in **12** weitere Wasserstoffbrückenbindungen mit D \cdots A-Abständen von 2,433(5) Å–3,001(12) Å vor. Die stärkste Wasserstoffbrückenbindung mit einem D \cdots A-Abstand von 2,433(5) Å befindet sich zwischen den Atomen O1 und O2. Zusammen mit den schwingungsspektroskopischen Befunden deutet dieser charakteristische Abstand darauf hin, dass in **12** ein hydratisiertes Oxonium-Ion in Form eines $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Ions vorliegt. Weitere mittelstarke und schwache Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen dem $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Ion und Oxofunktionen von O_3S -Gruppen. Nach Etter ist die Beschreibung dieser Wasserstoffbrückenbindungen als endliche Kette in Form eines $D_3^3(7)$ -graph-set descriptors möglich. Die $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Ionen in **12** sind somit über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sulfonat-Ionen verknüpft und in den hydrophilen Bereichen (gebildet aus Na^+ und den O_3S -Gruppen der Sulfonat-Ionen) arrangiert.

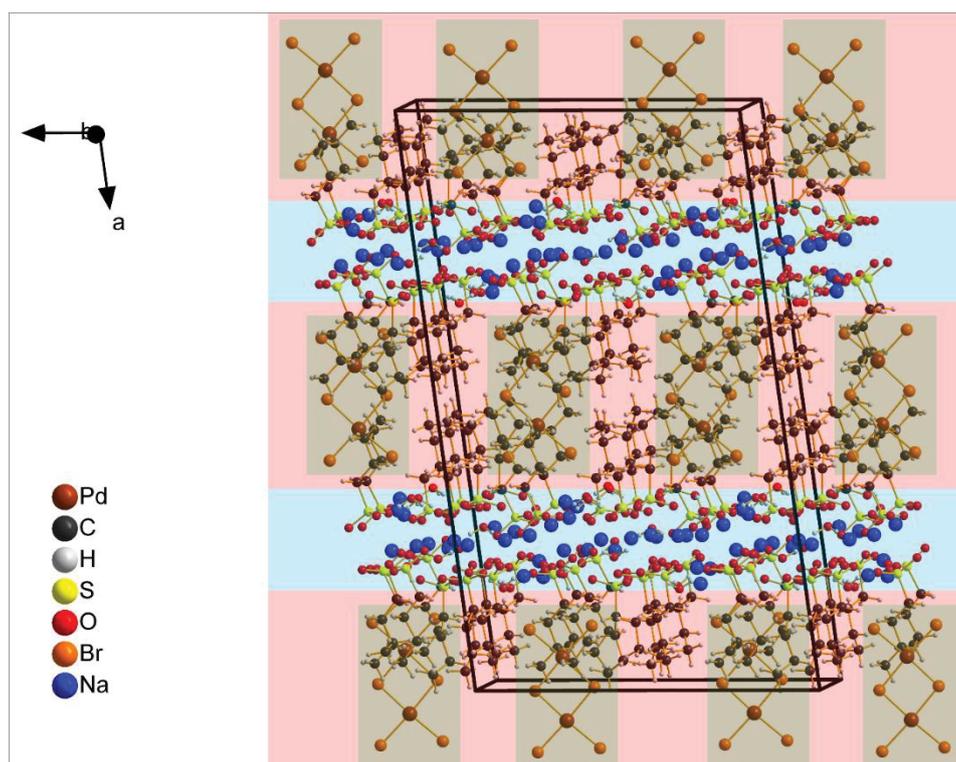


Abbildung 49: Packungsdiagramm von **12**. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. Die Positionen der $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen in den hydrophoben Schichten sind mit grünen Kästen markiert.

Das Packungsdiagramm von **12** (Abbildung 49) wird durch die für Kurzketten-Natriumalkansulfonate typische geschichtete Abfolge von hydrophilen und hydrophoben Schichten dominiert. Die $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Ionen, welche in der oben beschriebenen Art und Weise zur Schichtverknüpfung der hydrophoben Schichten beitragen, sind annähernd senkrecht stehend zu den hydrophilen Bereichen eingebaut, die sie verknüpfen. Durch ihre Position inmitten der doppeltgeschichteten hydrophoben Bereiche kommt es, anders als z. B. in **7-9**, nicht zu einer Trennung der hydrophoben Doppelschicht durch eine separate hydrophile Zwischenschicht. Stattdessen durchdringen die Hexabromidodipalladat(II)-Anionen lediglich die hydrophoben Bereiche. Zwischen den in den hydrophoben Doppelschichten angeordneten Alkylketten der *n*-Butansulfonat-Ionen liegen natürlich intermolekulare Wechselwirkungen in Form von *Van der Waals*-Wechselwirkungen vor.

4.1.5 Übersicht

Crystal Engineering mit Kurzketten-Natriumalkansulfonaten und Tetrahalogenidopalladaten führt zu sechs neuen geschichteten anorganisch-organischen Hybridmaterialien (Tabelle 38).

Tabelle 38: neue Additionsverbindungen aus SCAS und Halogenidopalladium(II)-säure.

Verbindung	Nr.
$(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7
$(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdBr}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8
$\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9
$\text{Na}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$	10
$\text{Na}_{10}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11
$(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Na}_{14}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_{14}[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$	12

Mit **7-12** liegen, zusammen mit den wenigen bereits orientierend durchgeführten Untersuchungen^[230,231,272], sechs Verbindungen vor, welche den strukturemischen Kenntnisstand um die Substanzklasse der Additionsverbindungen aus Natriummethansulfonat und Halogenido-Platinmetall-säuren (engl. PGM, *halogenido platinum group metal acids*) ergänzen.

Im Folgenden werden die wesentlichen strukturellen Merkmale dieser Substanzklasse zusammenfassend diskutiert (analog wie in Kapitel 3.5). Der Vergleich umfasst auch die Additionsverbindung aus Natriummethansulfonat und Hexachloridodiplatinat (Decanatrium-[hexachloridodiplatinat(II)]-octamethansulfonat-heptahydrat, $\text{Na}_{10}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_8[\text{Pt}_2\text{Cl}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)^[231] (**L**), die ich bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben habe.^[231]

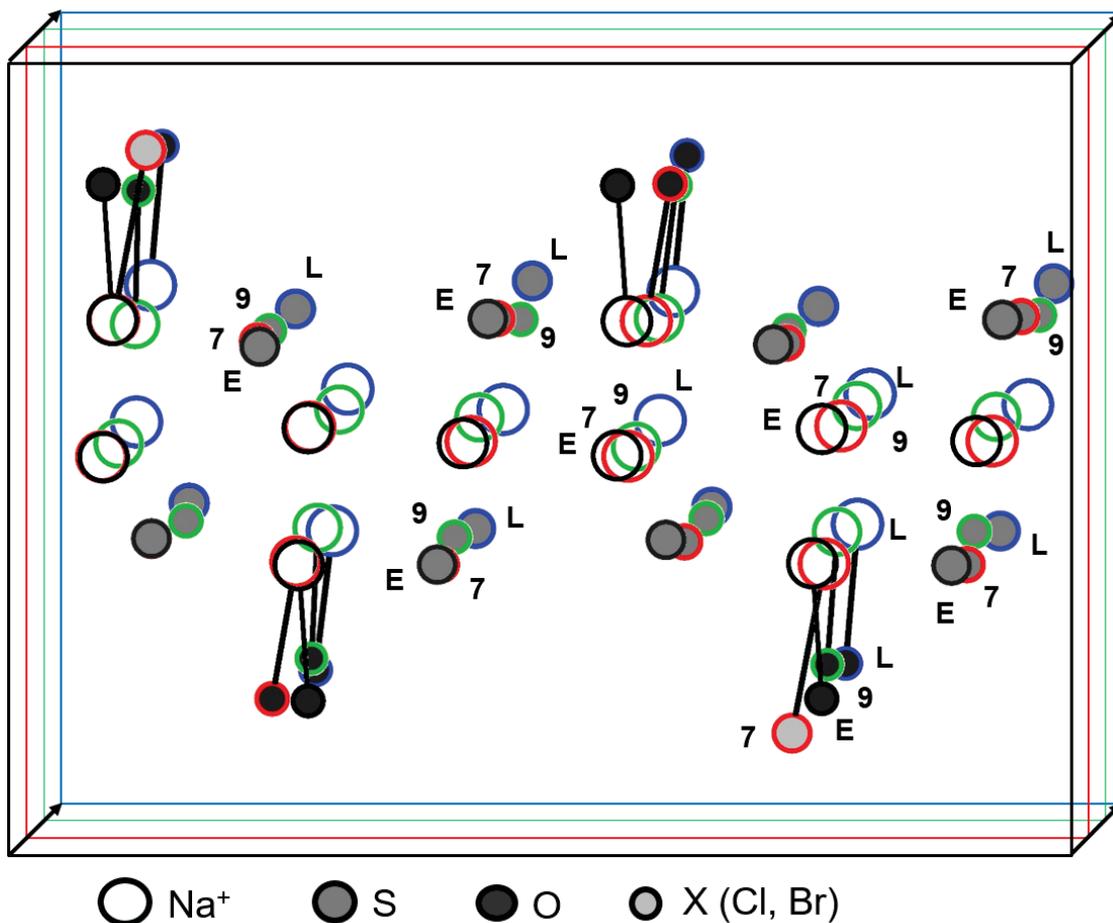


Abbildung 50: Schnittbildarstellung eines Ausschnittes aus den invers-doppeltgeschichteten Bereichen von Natriumethansulfonat (E, schwarze Ringe), 7 / 8 (7, rote Ringe), 9 (9, grüne Ringe) und Decanatrium-[hexachloridodiplatinat(II)]-octamethansulfonat-heptahydrat, $\text{Na}_{10}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_8[\text{Pt}_2\text{Cl}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{[231]}$ (L, blaue Ringe).

Beim direkten Vergleich dieser Verbindungen lässt sich als grundlegende Gemeinsamkeit der Festkörper der schichtartige Aufbau erkennen. Zwischen den “kürzerkettigen“ Verbindungen 7-9 (Methan- / Ethansulfonat) besteht aufgrund des Vorliegens von kationischen Arrays der allgemeinen Formel $\{[\text{Na}_5(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ ein direkter struktureller Zusammenhang mit allen weiteren bereits bekannten Verbindungen dieser Substanzklasse. Diese kationischen Verbindungsbausteine stellen somit wie bei 1-6 die Gemeinsamkeit dieser Verbindungen dar und können gemäß den Prinzipien des Crystal Engineering als supramolekulares Synthon bezeichnet werden. Aufgrund einer leicht veränderten Stöchiometrie bei der Verwendung von längerkettigen Alkansulfonaten (*n*-Propan- und *n*-Butansulfonat), welche eine andere Positionierung von Na⁺ und Sulfonat im Festkörper bedingen, ist diese direkte Vergleichbarkeit von 10-12 mit 7-9 nicht mehr gegeben. Trotz der im Detail unterschiedlichen Koordination der Na⁺-Ionen weisen diese Verbindungen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zu den bereits

untersuchten Verbindungen^[106,107,294] dieser Verbindungsklasse auf, die sich ganz klar im hierarchischen geschichteten Aufbau dieser Verbindungen zeigt.

Der Schichtenaufbau und das Arrangement von Na⁺ und Sulfonat in kationischen Arrays zeigen, dass eine Formulierung dieser Verbindungen als Doppelsalze der Form Na₁₀[C_nH_{2n+1}SO₃]₁₀ · Na₂[Pd₂X₆] · xH₂O; (n = 2-4; X = Cl, Br) (im Fall von **7**, **8** und **12** als Tripelsalze zu kurz gegriffen ist. Die in **7**, **8**, und **10-12** gemessenen Na–X-Abstände (X = Cl, Br), die vergleichbar mit den in den Festkörperstrukturen der entsprechenden Natriumtetrahalogenidopalladate sind, sind hingegen die einzige Gemeinsamkeit, die eine Beschreibung als Doppel- oder Dreifachsalze rechtfertigen würde. Eine solche Beschreibung vernachlässigt insbesondere den schichtartigen Aufbau und die Bedeutung der 5 / 4-Arrays als zweidimensionale supramolekulare Baueinheiten.

Die [Pd_nX_{2n+2}]⁻-Ionen in **7-12** tragen durch ionische Wechselwirkungen zwischen ihren Halogenido-Liganden und Na⁺-Ionen zur dreidimensionalen Verknüpfung dieser Verbindungen im Festkörper bei. Im Fall von **7-9**, in denen Methan- bzw. Ethansulfonat-Ionen als Baustein verwendet wurde, führt der Einbau von Palladat-Ionen zur Etablierung einer hydrophilen Zwischenschicht, welche die bei SCAS typische hydrophobe Doppelschicht unterbricht, indem sie genau inmitten dieses hydrophoben Bereiches lokalisiert ist. Die Verwendung von Alkansulfonaten mit größerer Kettenlänge (wie in **10-12** *n*-Propan- und *n*-Butansulfonat) führt zu einer Reetablierung von hydrophoben Doppelschichten in den Festkörperstrukturen dieser Verbindungen. Die Einlagerung von Halogenidopalladat-Ionen, Wasser und/oder hydratisierten Oxonium-Ionen führt nicht mehr zur Bildung von eigenständigen hydrophilen Schichten, sondern lediglich zu einer Durchdringung der hydrophoben Bereiche. Die Hexahalogenidodipalladat(II)-Anionen sind hierbei in Kanälen inmitten der hydrophoben Schichten arrangiert und verknüpfen über die Koordination von Na⁺-Ionen (welche sich in den hydrophilen Schichten befinden) durch ihre terminalen Halogenido-Liganden hydrophile Schichten in die dritte Dimension.

Darüber hinaus können auch Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, die zwischen Wassermolekülen und Halogenidopalladat-Ionen auftreten. Besonders komplexe Wasserstoffbrückenbindungs-Situationen ergeben sich, wenn in den Verbindungen hydratisierte Oxonium-Ionen wie [H₁₃O₆]⁺ oder [H₅O₂]⁺ (wie im Fall von **7**, **8** und **12**) vorliegen. Die Halogenidopalladat(II)-Anionen haben somit in den Festkörperstrukturen von Natriummethan- und Natriumethansulfonat die schichtverknüpfend fungierenden

Alkansulfonat-Ionen ersetzt. Im Sinne der hydrophoben Schichtverknüpfung können die Palladat-Anionen als dreidimensionale Vernetzer bezeichnet werden, welche unter Erhaltung der geschichteten Anordnung aus zweidimensionalen hydrophilen und hydrophoben Schichten in die dritte Raumrichtung vernetzen. Diese Anionen tragen entscheidend zum Aufbau und zur ungewöhnlich hohen Stabilität sowie den guten Kristallisationseigenschaften (siehe Kapitel 4.1.1) dieser Verbindungen bei.

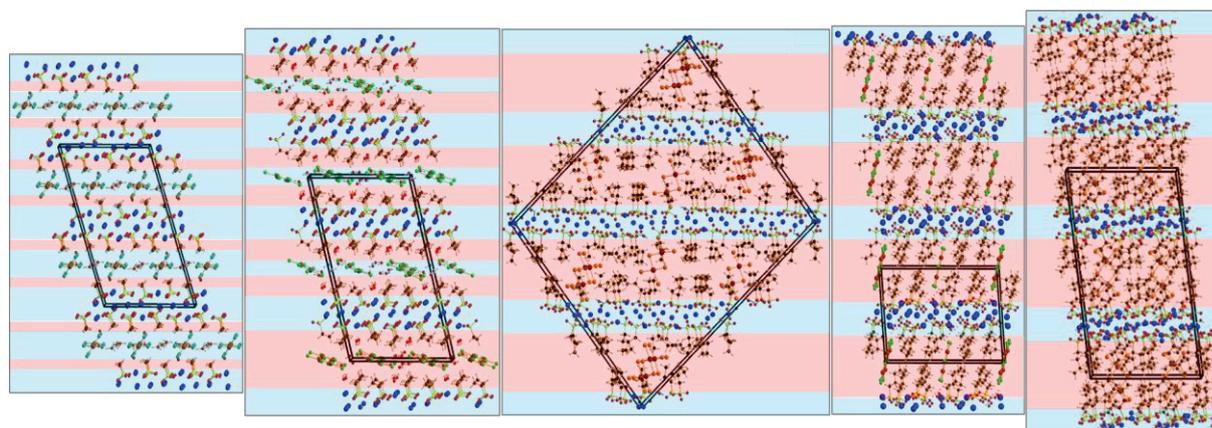


Abbildung 51: Packungsdiagramme von links nach rechts (7/8, 9, 10, 11 und 12) im selben Maßstab. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt. Die hydrophobe Schichtdicke steigt mit steigender Kettenlänge der verwendeten Alkansulfonate. Bei 7-9 sind Palladat(II)-Anionen, H₂O und / oder protonierte Wasserspezies in klar erkennbaren eigenständigen separierten Schichten angeordnet.

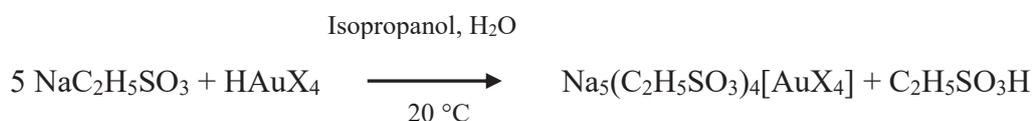
In der CSD (Stand Juli 2019)^[160] finden sich insgesamt 46 Kristallstrukturen, in denen Hexachloridodipalladat(II)-Anionen, meist in Kombination mit großen kationischen Bausteinen auftreten.^[283,291,295] Darüber hinaus existieren einige wenige Berichte zu rein anorganischen Salzen mit solchen zweikernigen Hexachloridodipalladat(II)-Anionen.^[257,296] Verbindungen, in denen [Pd₂Cl₆]²⁻-Ionen vorliegen, zeigen u. a. Anwendungspotenzial in Materialien, die als Katalysatoren in der Synthese eingesetzt werden können.^[292,297-300] In dieser Hinsicht offenbart der Einsatz von Kurzketten-Natriumalkansulfonaten zur Synthese von neuen Materialien eine Möglichkeit um Verbindungen, in denen diese ungewöhnlichen und in der Literatur bisher nur selten beschriebenen Hexahalogenidodipalladat(II)-Anionen vorliegen, zielgerichtet zu synthetisieren.

4.2 Additionsverbindungen aus Natriumethansulfonat und Halogenidogold(III)-säuren

In Anlehnung an **7-12** werden, Prinzipien des Crystal Engineering folgend, bei der Synthese von **13-15** Natriumethansulfonat und verschiedene Tetrahalogenidoaurat(III)-Anionen eingesetzt, sodass im Rahmen dieser Arbeit über drei weitere Verbindungen aus SCAS und Tetrahalogenidoauraten(III) (mit Tetrachloridoaurat(III)-, Bromidotrichloridoaurat(III)- und Tetrabromidoaurat(III)-Ionen) berichtet werden kann.

4.2.1 Synthese und Kristallisation von **13-15**

Durch Einsatz der entsprechenden Tetrahalogenidogold(III)-säure ($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{HAuBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden nach dem unten gezeigten Reaktionsgleichungen durch Verdampfen des Lösemittels **13** und **15** erhalten.



Reaktionsgleichung 3: Synthese von **13-15** (X = Cl, Br)

Zur Synthese von **14** wird in Abweichung zu der oben gezeigten Reaktionsgleichung einer Isopropanol/Wasser-Lösung von Natriumethansulfonat und Tetrachloridogold(III)-Säure Bromwasserstoffsäure zugesetzt. Durch die stöchiometrische Zugabe von Bromwasserstoffsäure soll ein Ligandenaustausch (eines Chlorido-Liganden des Tetrachloridoaurat-Ions durch Bromid) ermöglicht werden, sodass in **14** heteroleptische planare Au^{III} -Komplexe vorliegen. Die Kristallisation von **14** erfolgt analog zu **13** und **15** durch das isothermale Verdampfen des Lösemittels im Thermostaten bei 20 °C.

13-15 kristallisieren in Form von dünnen tafeligen Kristallen (Abbildung 52), die in Abhängigkeit vom Bromid-Gehalt der bei der Synthese eingesetzten Goldsäure eine unterschiedliche Farbe aufweisen. Wie bei allen anderen Kurzketten-Natriumalkansulfonaten auch ist bei **13-15** die Bildung von Zwillings- oder Mehrlingskristallen mit steigender Kristallgröße zu beobachten. Die Kristalle von **13-15** weisen an der Luft im beobachteten

Zeitraum von drei Wochen keine Veränderungen durch Hydrolyse- / Oxidations- oder Trocknungsvorgänge auf und sind mechanisch sehr empfindlich. Die durch die EA erhaltenen stöchiometrischen Verhältnisse der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel (siehe Anhang) bestätigen die in Tabelle 39 gezeigten Substanzformeln und zeigen, dass **13-15** im Gegensatz zu **1, 2, 4-12** nicht als Hydrate vorliegen. Die anhand von röntgenfluoreszenzanalytischen Messungen (RFA) erhaltenen elementaren Anteile für Cl, Br und Au stimmen ebenfalls mit den in den Substanzformeln angegebenen Stöchiometrien überein.

Tabelle 39: Substanzformeln und systematische Namen neuer Verbindungen aus SCAS und Halogenidogold(III)-säuren oder Halogenidoauraten von **13-15**.

Verbindung	Systematischer Name
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuCl}_4]$ (13)	Pentanatrium-tetrachloridoaurat(III)-tetraethansulfonat
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBrCl}_3]$ (14)	Pentanatrium-bromidotrichloridodoaurat(III)-tetraethansulfonat
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBr}_4]$ (15)	Pentanatrium-tetrabromidoaurat(III)-tetraethansulfonat

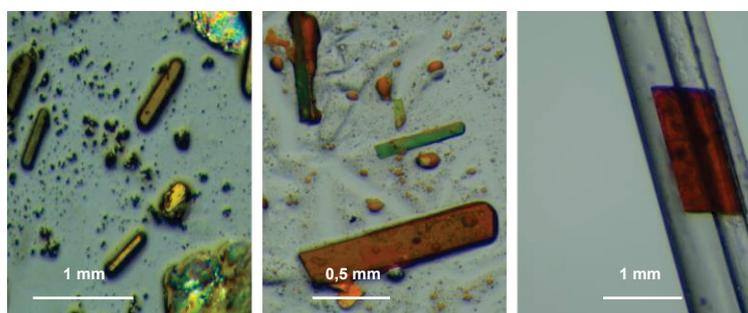


Abbildung 52: Kristalle von **13-15** von links nach rechts. **13** und **14** sind direkt in ihrer Mutterlauge fotografiert. **15** ist in einem Kapillarröhrchen präpariert.

4.2.2 IR-, Raman- und UV-VIS-Spektroskopie von **13-15**

Zur Untersuchung des schwingungsspektroskopischen Verhaltens von **13-15** werden von diesen Verbindungen IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Anhand der Spektren (Abbildung 53 und Tabelle 40) kann in guter Übereinstimmung mit der Literatur^[235] Ethansulfonat als Sulfonat-Baustein in **13-15** identifiziert werden. Die gefundenen Banden- und Linienlagen, die für Ethansulfonat charakteristisch sind, werden an dieser Stelle nicht weiter diskutiert, da sie auch in anderen Kapiteln bereits ausführlich beschrieben worden sind. In

Übereinstimmung mit den Substanzformeln von **13-15** und den Ergebnissen der EA, sind in den IR-Spektren keine Banden zu finden, die auf das Vorliegen von Wassermolekülen in diesen Verbindungen hinweisen. Aufgrund der Form der IR-Spektren (Kontinuum im Bereich von 3500 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} , Absorption im Bereich zwischen 3600 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} sowie zwischen 1700 cm^{-1} und 1500 cm^{-1}) ist jedoch das Anhaften von Säure an den untersuchten Kristallen insbesondere bei **15** nicht vollständig auszuschließen. Zudem werden im IR-Spektrum von **13** bei 3596 cm^{-1} , 3514 cm^{-1} und 1609 cm^{-1} sehr schwach ausgeprägte Banden detektiert, welche den O–H-Valenzschwingungen bzw. der H_2O -Deformationsschwingung von Wasser zugeordnet werden können. Das äußerliche Anhaften von Wasser an die Probe ist aufgrund der mangelnden Trocknung bei der Probenpräparation nicht vollständig auszuschließen.

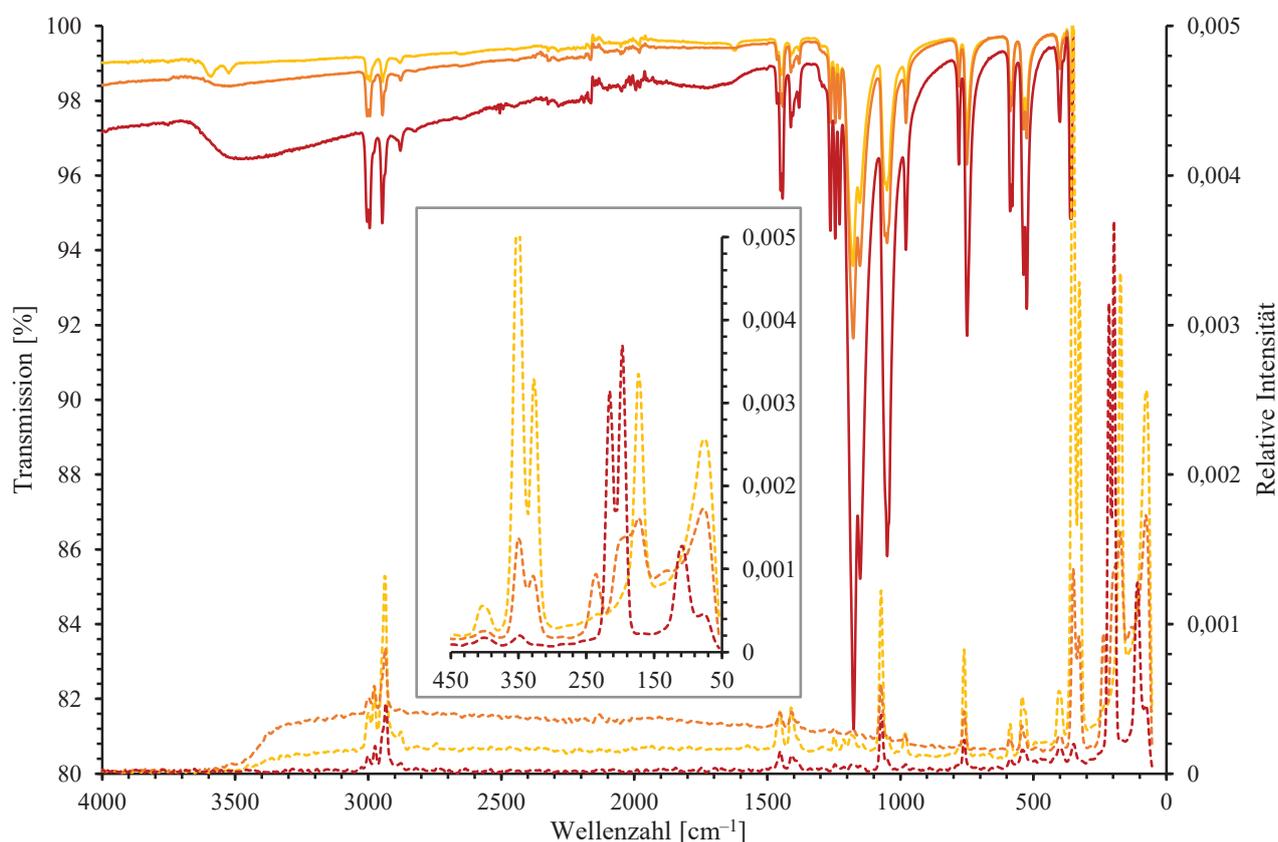


Abbildung 53: IR- und Raman-Spektren (gestrichelt) von **13** (gelb), **14** (orange) und **15** (rot) mit vergrößertem Ausschnitt aus den Raman-Spektren von **13-15**.

Mittels Raman-Spektroskopie ist es möglich, die in **13-15** vorliegenden Tetrahalogenidoaurat(III)-Anionen zu identifizieren. Wie bei der Anwesenheit von homoleptischen Tetrahalogenidoaurat(III)-Komplexen erwartet, werden in den Raman-

Spektren von **13** und **15** jeweils drei Linien detektiert, die charakteristisch für $[\text{AuX}_4]^-$ -Ionen sind (Tabelle 41).^[256,258,260,301] Es handelt sich hierbei um die entsprechenden symmetrischen / asymmetrischen Au–X-Streckschwingungen sowie um die Au–X-Deformationsschwingungen.

Tabelle 40: Frequenzen IR- und Raman-aktiver Schwingungen für **13-15** im Vergleich zu publizierten Schwingungsfrequenzen von Natriumethansulfonat ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$).^[235]

Schwingung	13 [cm^{-1}]	14 [cm^{-1}]	15 [cm^{-1}]	$\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)$ [cm^{-1}]
$\nu_s(\text{CH}_3)$	3003, 2994	3003, 2994	3004, 2995	2989, 2972
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2946, 2880	2946, 287	2947, 2879	2938, 2890
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1462, 1450, 1412, 1381	1464, 1450, 1412, 1380	1464, 1450, 1412, 1381	1429, 2139
$\delta(\text{CH}_2)$	1263, 1245, 1228	1263, 1244, 1228	1263, 1245, 1228	1254
$\nu_{as}(\text{S-O})$	1178, 1152	1177, 1152	1176, 1151	1167
$\nu_s(\text{S-O})$	1065, 1050	1063, 1050	1050	1069
$\rho(\text{CH}_3)$	979	979	979	985
$\rho(\text{CH}_2)$	780	780	780	794
$\nu(\text{C-S})$	750	750	749	758
$\delta_s(\text{SO}_3)$	588, 580	588, 580	587, 580	588
$\delta_{as}(\text{SO}_3)$	537, 525	537, 525	537, 525	540
$\delta(\text{CCS})$	404	400	401	408

Für **14** ergibt sich der Fall, dass sowohl Linien vorliegen, die den Schwingungen von $[\text{AuCl}_4]^-$ als auch $[\text{AuBr}_4]^-$ zugeordnet werden können. Im Raman-Spektrum von **14** werden bei tiefen Wellenzahlen mehr Linien detektiert als bei **13** und **15**, wodurch sich ein deutlich komplexeres Spektrum im Bereich von 350 cm^{-1} - 130 cm^{-1} ergibt. Für einen planaren MX_3Y -Komplex (M = Metall, X = Ligand 1, Y = Ligand 2) werden im Raman-Spektrum vier Schwingungsmoden für die Metall–Halogenid-Streckschwingung erwartet.^[256,302] Der MX_3 -Anteil tritt mit zwei A_1 - und einer B_1 -Schwingungsmoden auf, während dem MY -Anteil eine A_1 -Mode zugeordnet wird.

In Übereinstimmung mit den schwingungsspektroskopischen Ergebnissen^[302] zu $[\text{AuCl}_3\text{Y}]^-$ -Ionen werden im Raman-Spektrum von **14** vier Linien gefunden, die diesen Moden zuzuschreiben sind. Die Linien bei 350 cm^{-1} und 329 cm^{-1} werden den Moden A_1 und B_1

(symmetrischen und asymmetrischen Au–Cl-Streckschwingung) zugeordnet. Für die zweite A_1 -Mode kann die Linie bei 236 cm^{-1} in Betracht gezogen werden. Die Mode der M–Y-Schwingung (hier Au–Br) liegt im Raman-Spektrum von **14** bei 191 cm^{-1} . Darüber hinaus treten neben diesen vier Linien zwei weitere Linien (bei 173 cm^{-1} und 131 cm^{-1}) auf, die als symmetrische Au–X-Deformationsschwingung (mit $X = \text{Cl, Br}$) identifiziert werden können.

Tabelle 41: Frequenzen der Au–X-Schwingungen von **13–15** in den Raman-Spektren im Vergleich mit den publizierten Schwingungsfrequenzen.^[256]

Schwingung	13 [cm^{-1}]	Lit. $[\text{AuCl}_4]^-$ [cm^{-1}]	14 [cm^{-1}]	15 [cm^{-1}]	Lit. $[\text{AuBr}_4]^-$ [cm^{-1}]
$\nu_s(\text{Au–Cl})$	351	347	350		
$\nu_{as}(\text{Au–Cl})$	327	324	329		
$\nu_s(\text{Au–Br})$			236	215	212
$\nu_{as}(\text{Au–Br})$			191sh	197	192
$\delta_s(\text{Au–Cl})$	172	171	173		
$\delta_s(\text{Au–Br})$			131	109	102

Da die im Raman-Spektrum gefundenen Linien für **14** im Vergleich zu den Werten in **13** und **15** jeweils um einige Wellenzahlen abweichen (hier vor allem die durch die $\nu_s(\text{Au–Br})$ - und $\delta_s(\text{Au–Br})$ -Schwingungen hervorgerufenen Linien), kann in Übereinstimmung mit den röntgenfluoreszenzanalytischen Messungen das Vorliegen eines Produktgemisches aus **13** und **15** bei der Probenpräparation von **14** ausgeschlossen werden. Auffällig ist im Raman-Spektrum von **14** die hohe Basislinie und das Untergrundrauschen gerade bei hohen Wellenzahlen, was vor dem Hintergrund der durch die EA bestätigten Phasenreinheit von **14** überrascht.

Im FIR (siehe experimenteller Teil) kann neben den für Ethansulfonat charakteristischen Banden in Anlehnung an die Literatur^[302] eine breite Bande bei 356 cm^{-1} als mögliche Überlappungsbande der symmetrischen Au–Cl-Streckschwingung diskutiert werden. Darüber hinaus finden sich im FIR bei noch tieferen Wellenzahlen schwache verbreiterte Banden, die jedoch nicht eindeutig Schwingungsmoden des $[\text{AuBrCl}_3]^-$ -Anions zugeordnet werden können. Trotzdem liefert die Schwingungsspektroskopie insgesamt starke Indizien dafür, dass es sich bei den in **14** vorliegenden Halogenidoaurat(III)-Komplexen um heteroleptische Bromidotrichloridoaurat(III)-Anionen handelt.

Anhand der UV-VIS-Spektroskopie können wässrige Lösungen von **13-15** auf die Anwesenheit von Halogenidoaurat(III) untersucht werden. Aufgrund des für Halogenidoaurat(III)-Komplexe charakteristischen UV-VIS-spektroskopischen Verhaltens kann in den Spektren zwischen den in **13-15** vorliegenden Aurat(III)-Anionen unterschieden werden (Abbildung 54). Neben der optisch bemerkbaren Farbänderung mit steigendem Bromid-Gehalt von hellgelb (**13**, $[\text{AuCl}_4]^-$) zu dunkelrot (**15**, $[\text{AuBr}_4]^-$) zeigen sich in den UV-VIS-Spektren Unterschiede in den Absorptionsmaxima, welche für die entsprechenden Halogenidoaurat(III)-Anionen charakteristisch sind.

In Übereinstimmung mit den erwarteten Befunden^[303,304] findet sich im UV-VIS-von **13** ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 309 nm. Dieses Absorptionsmaximum ist in Kombination mit einem sehr schwachen d-d-Übergang typisch für das Vorliegen von $[\text{AuCl}_4]^-$ -Ionen in wässriger Lösung. Das UV-VIS-Spektrum von **14** weist ein Absorptionsmaximum bei 320 nm auf. Entsprechend den Untersuchungen^[303] zu verschiedenen Halogenidoaurat(III)-Komplexen im System Au(III)-NaCl-NaBr bestätigt das UV-VIS-Spektrum von **14** das Vorliegen von Bromidotrichloridoaurat(III)-Anionen. Im entsprechenden Spektrum von **15** ist im Vergleich zu **13** und **14** das Absorptionsmaximum bei noch höheren Wellenlängen zu finden. Neben einer Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 382 nm wird bei 450 nm eine breite d-d-Übergangsbande detektiert. Diese Banden sind charakteristisch für $[\text{AuBr}_4]^-$ -Ionen.

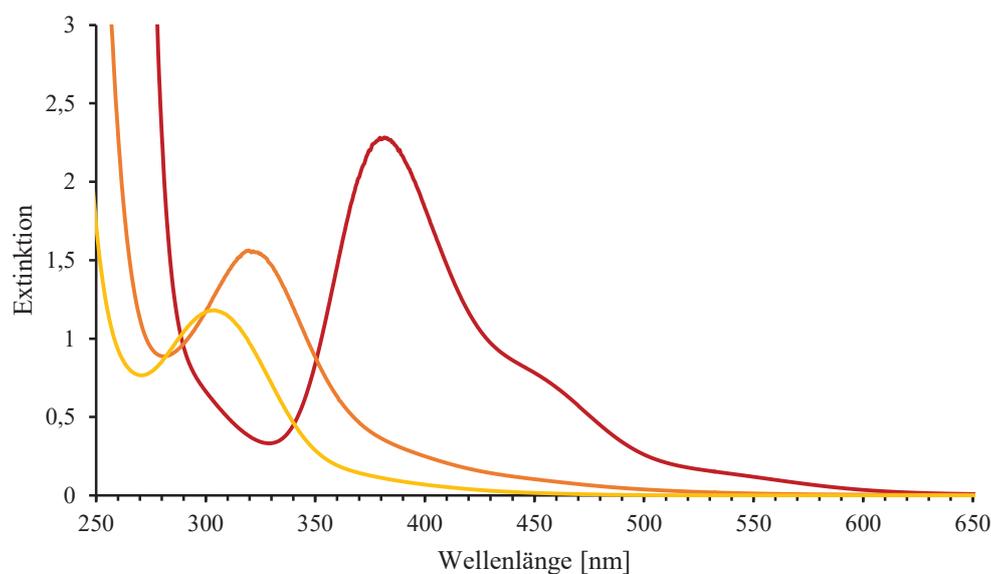


Abbildung 54: UV-VIS-Spektren von **13** (gelb), **14** (orange) und **15** (rot).

Da sich **13-15** in ihrem schwingungsspektroskopischen Verhalten stark ähneln (mit Ausnahme der für die entsprechenden Halogenidoaurat(III)-Komplexe charakteristischen Banden und Linien), ist zu erwarten, dass diese drei im Rahmen des Crystal Engineering erhaltenen Verbindungen auch strukturell große Gemeinsamkeiten aufweisen.

4.2.3 Kristallstrukturbestimmung von **13-15**

Die Kristallstrukturen von **13-15** werden anhand von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen bestimmt. In den Tabellen 42 und 43 sind die bei der SC-XRD erhaltenen Gitterparameter sowie Angaben zu Raumgruppen und Gütefaktoren von **13-15** dargestellt.

Anhand der Daten aus der SC-XRD zeigt sich, dass die Variation eines bei der Synthese eingesetzten Bausteines (hier das Halogenidoaurat) im Sinne des Crystal Engineering (bei Verwendung des gleichen Sulfonates; hier Natriumethansulfonat) zur Bildung von strukturell stark verwandten Verbindungen führt.

Tabelle 42: Gitterparameter aus der SC-XRD von **13-15**.

Verbindung	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
13	5,4795(5)	9,6360(3)	13,2040(8)	81,770(4)	85,930(4)	73,480(4)
14	5,4788(2)	9,7013(4)	13,3924(5)	81,488(3)	86,094(3)	73,707(3)
15	5,4735(5)	9,6745(8)	13,6734(9)	81,996(6)	87,290(6)	73,548(6)

Tabelle 43: Ausgewählte Kristalldaten und Güteindizes aus der SC-XRD von **13-15**.

Verbindung	Kristallsystem	RG	<i>Z</i>	<i>V</i> [Å ³]	<i>R</i> ₁ ^[a]	<i>wR</i> ₂ ^[b]
13	triklin	<i>P</i> -1	2	661,18(8)	0,0374	0,0891
14	triklin	<i>P</i> -1	2	675,45(5)	0,0282	0,0661
15	triklin	<i>P</i> -1	2	687,62(10)	0,0232	0,0690

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \sum \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}, \quad ^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad [P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2]/3$$

Im Fall von **13-15** resultiert die Verwendung von verschiedenen Tetrahalogenidoauraten und Natriumethansulfonat in drei isotypen Verbindungen. **13-15** kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Neben den ähnlichen Elementarzellenparametern zeigt sich die Isotypie dieser Verbindungen in den im Anhang angegebenen Ortskoordinaten.

Anhand von Tabelle 42 und 43 wird deutlich, dass sich die Abmessungen sowie das Volumen der Elementarzellen von **13-15** wie erwartet mit steigendem Bromid-Gehalt leicht vergrößern. Dies zeigt sich besonders beim Gitterparameter c , welcher von **13** nach **15** um ca. 0,5 Å größer wird. Das Volumen vergrößert sich von **13** zu **15** um 26 Å³. Die veränderten Abmessungen lassen sich mit der steigenden Größe der Halogenidoaurat(III)-Anionen von **13** nach **15** erklären.

Aufgrund der Isotypie von **13-15** kann auf getrennte Beschreibungen der Kristallstrukturen verzichtet werden. Zur Vermeidung von Wiederholungen werden daher die in **13-15** vorliegenden Einzelbausteine sowie deren Assoziation und der Aufbau im Festkörper gemeinsam betrachtet.

4.2.3.1 Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **13-15**

Die analog gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen **13-15** sind in Abbildung 55 dargestellt. Von den drei Na⁺-Ionen, die in der asymmetrischen Einheit vorliegen, befinden sich Na1 und Na2 in allgemeiner Lage. Na3 ist in der Nähe eines Inversionszentrums und in spezieller Lage. Im Zuge der Strukturverfeinerung der drei Kristallstrukturen erwies es sich als notwendig, für die Na3-Atompositionen Teillagen einzuführen. Als Sulfonat-Bausteine liegen in den gewählten asymmetrischen Einheiten von **13-15** zwei Ethansulfonat-Anionen vor, die sich in allgemeiner Lage befinden. Vervollständigt werden die asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen durch eine Hälfte eines Tetrahalogenidoaurat(III)-Anions. Das Goldatom befindet sich auf einem Inversionszentrum, die Halogenido-Liganden sind in allgemeiner Lage.

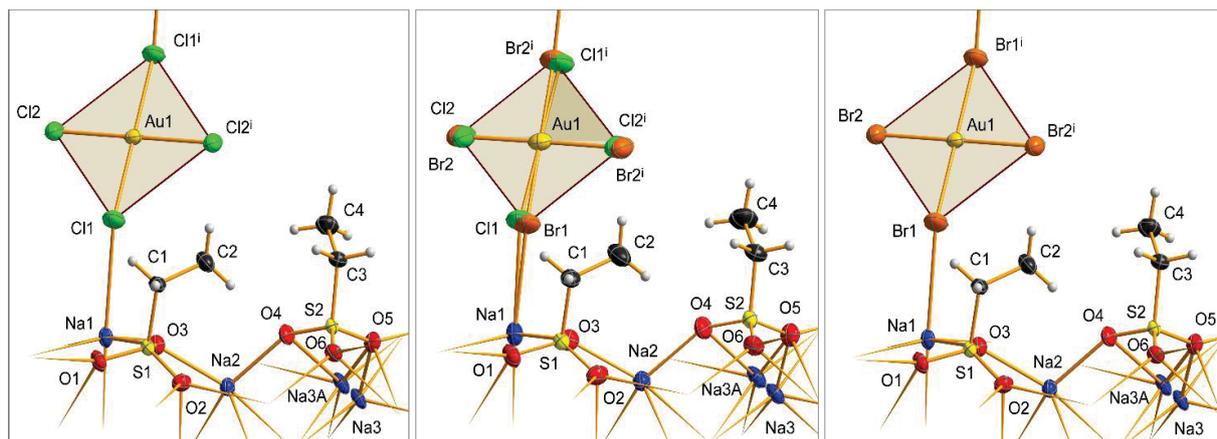


Abbildung 55: Bewusst gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von **13**, **14** und **15** von links nach rechts. Die symmetrieeerzeugten zweiten Hälften der Aurat(III)-Anionen sind transparent kenntlichgemacht. Die Auslenkungs-Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Koordinationsrichtung zu benachbarten Einheiten ist mit angespitzten Stäben gezeigt, Wasserstoffbrückenbindungen sind als segmentierte Bindungen dargestellt.
[Symmetriecodierung (i): $1-x, 1-y, -z$].

Die Natrium-Kationen in **13-15** befinden sich in sehr unterschiedlichen Koordinationsumgebungen und sind verschieden von Sulfonat und Halogenid umgeben (fünf Sulfonato-Liganden und ein Halogenid-Ligand (1x), sechs Sulfonato-Liganden (1x), fünf Sulfonato-Liganden (1x)). Als Koordinationspolyeder liegt in allen Fällen ein verzerrtes Oktaeder vor. Die bei der Koordination der Na^+ -Ionen durch die Ethansulfonat-Anionen auftretenden Na–O-Abstände liegen einem typischen Bereich, wie er auch in den Strukturen von „einfachen“ Kurzketten-Natriumalkansulfonaten zu finden ist.^[103,108]

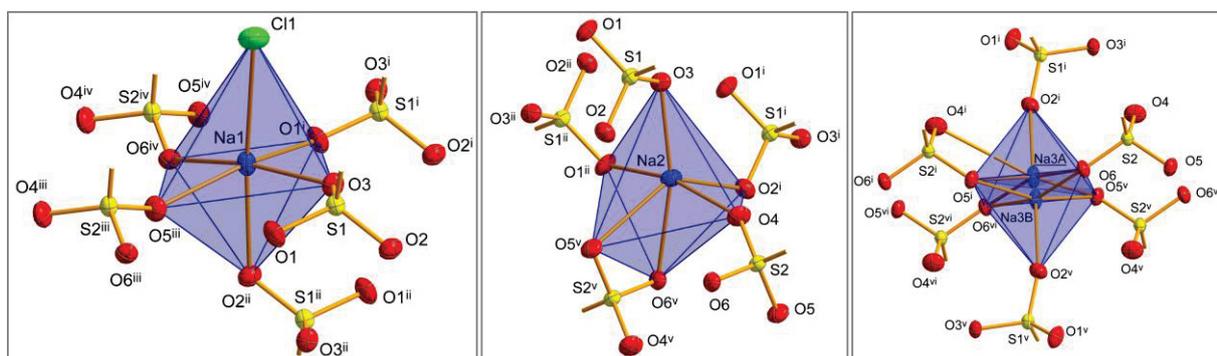


Abbildung 56: Koordinative Umgebung der Na^+ -Ionen Na1-3 in **13-15** am Beispiel von **13**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den koordinierenden Ethansulfonato-Liganden nur die O_3S -Gruppen dargestellt.
[Symmetriecodierung: (i) $1+x, y, z$; (ii) $-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) $1+x, -1+y, z$; (v) $-x, 2-y, 1-z$; (vi) $1-x, 2-y, 1-z$].

Durch die Koordination der Na^+ -Ionen durch Sulfonat-Anionen und den Halogenido-Liganden des Tetrahalogenidoaurates wird ein komplexes Koordinationsnetzwerk gebildet. Im Festkörper von **13-15** sind die Na^+ -Ionen sowie die koordinierenden Ethansulfonat-Anionen in Form eines invers-doppeltgeschichteten Arrays mit der Formel $\{[\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ angeordnet. Prinzipien des Crystal Engineerings folgend, kann dieser Baustein als das supramolekulare Synthone in den Kristallstrukturen von **13-15** erkannt werden. Na^+ -Ionen sowie die O_3S -Gruppen der Ethansulfonat-Ionen sind in hydrophilen Schichten arrangiert. Diese werden ober- und unterhalb von hydrophoben Schichten umschlossen, welche sich aus den Ethylgruppen der Ethansulfonat-Ionen zusammensetzen. Somit ergibt sich ein doppelagiger invers geschichteter hydrophil-hydrophober Baustein.

Tabelle 44: Na–O- und Na–X-Abstände in **13-15** sowie die aus den Na–X-Abständen berechneten Bindungswerten.

Verbindung	Atome	Na–O-Abstände [Å]	Atome	d (Na1–X) [Å]	Valenz ^{[a], [b]}
13	Na1	2,334(3)-2,503(4)	Na1–Cl1	2,957(2)	0,14
	Na2	2,274(4)-2,597(4)	–	–	–
	Na3	2,357(8)-2,998(6)	–	–	–
14	Na1	2,343(3)-2,527(3)	Na1–Cl1	3,03(4)	0,11
	Na2	2,286(3)-2,608(3)	Na1–Br1	2,99(4)	0,17
	Na3	2,358(7)-3,017(7)	–	–	–
15	Na1	2,336(3)-2,494(3)	Na1–Br1	3,146(2)	0,11
	Na2	2,275(3)-2,578(3)	–	–	–
	Na3	2,381(6)-3,001(6)	–	–	–

^[a] ($r_0(\text{Na–Cl}) = 2,22 \text{ Å}$, $B = 0,37 \text{ Å}$); ^[b] ($r_0(\text{Na–Br}) = 2,33 \text{ Å}$, $B = 0,37 \text{ Å}$)

Die in **13-15** vorliegenden Aurat(III)-Anionen sind mit ihren X1-Atomen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ebenfalls an der Koordination der Na1-Atome beteiligt. Die dabei auftretenden Na–X-Abstände sind in Tabelle 43 angegeben. Hier zeigt ein Vergleich mit entsprechenden Literaturwerten^[305,306], dass die in **13-15** gemessenen Na–X-Abstände ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (Tabelle 44) nahe an den Abständen liegen, wie sie auch in den Kristallstrukturen von Natriumtetrachloridoaurat(III), $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ ^[305], und Natriumtetrabromidoaurat(III)-dihydrat, $\text{Na}[\text{AuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[306] gefunden werden.

Wie in Abbildung 55 verdeutlicht, unterscheiden sich **13-15** (wie bereits anhand der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen vermutet) nur durch die in diesen Verbindungen vorliegenden verschiedenen Aurat(III)-Anionen. Während in **13** und **15** homoleptisch quadratisch-planare Tetrahalogenidoaurat(III)-Anionen ($[\text{AuCl}_4]^-$ in **13**, $[\text{AuBr}_4]^-$ in **15**) vorliegen, treten in **14** heteroleptische Halogenidoaurat(III)-Komplexe in Form von Bromidotrichloridoaurat(III)-Anionen auf.

Bisher liegen nur wenige strukturelle Berichte zu gemischt-halogenierten Tetrahalogenidoaurat(III)-Anionen wie dem in **14** vor.^[307-310] Obwohl der Austausch eines Halogenido-Liganden bei $[\text{AuX}_4]^-$ -Komplexen in wässriger Lösung bereits ausführlich u. a. UV-VIS-spektroskopisch^[303,304] untersucht wurde, sind bis dato nur wenige Kristallstrukturen mit solchen Bromidotrichloridoaurat(III)-Anionen im Festkörper veröffentlicht worden.^[307,308,311] Bei diesen Kristallstrukturen handelt es sich um Verbindungen, die im Kontext der Synthese von ionischen Flüssigkeiten^[307] oder Nanopartikeln^[308] erhalten wurden. Deetlefs *et al.* berichten in diesem Zusammenhang über ein Bromidotrichloridoaurat(III)-Anion, welches eine Lagefehlordnung aller Halogenido-Liganden zeigt.^[307]

In Anlehnung an die einzige literaturbekannte strukturelle Untersuchung eines solchen $[\text{AuBrCl}_3]^-$ -Anions^[307,311], in der von einer Lagefehlordnung aller vier Halogenido-Liganden ausgegangen wird, ist ein solches Fehlordnungsmodell auch bei der Verfeinerung der Kristallstruktur von **14** implementiert. Die erhaltenen Gütefaktoren mit $R_1 = 0,025$ und $wR_2 = 0,060$ sowie einer geringen Restelektronendichte ($0,75 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $-0,75 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) und kleineren anisotropen Auslenkungsparameter unterstützen eine solche Behandlung des in **14** auftretenden Fehlordnungsproblems der Halogenido-Liganden.

In Tabelle 45 sind die gemessenen Au–X (X = Cl, Br) Abstände für die in **13-15** vorliegenden Tetrahalogenidoaurat(III)-Anionen gezeigt. Die in den homoleptischen Tetrahalogenidoaurat(III)-Anionen gemessenen Au–X-Abstände und X–Au–X-Winkel stimmen gut mit den Werten, wie sie in den Strukturen von $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ und $\text{Na}[\text{AuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gefunden werden, überein.^[305,306] Auch die aus den Au–X-Abständen berechneten Bindungsordnungssummen für die Goldzentralatome in den Anionen von **13** und **15** liegen mit $\Sigma = 3,00$ (**13**) bzw. $\Sigma = 3,06$ (**15**) sehr nahe an den theoretisch erwarteten Werten. Die in **14** gemessenen Au–X-Abstände (Tabelle 44) stehen ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Daten aus den wenigen strukturellen Untersuchungen zu heteroleptischen Gold(III)-Komplexen.^[307,311]

Tabelle 45: Ausgewählte Abstände und Winkel der in **13-15** vorliegenden $[\text{AuX}_4]^-$ -Ionen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) sowie aus den Au–X-Abständen berechnete Bindungswalenzen. [Symmetriecodierung (i) 1–x, 1–y, –z].

Verbindung	Atome Au–X	Abstand [Å]	Valenz ^[a] , ^[b]	Atome X–Au–X	Winkel [°]
13 [AuCl ₄] [–]	Au1–Cl1	2,2789(14)	0,75	Cl1–Au1–Cl2	90,28(6)
	Au1–Cl2	2,2790(14)	0,75	Cl1–Au1–Cl2 ⁱ	89,72(6)
			Σ = 3,00		
14 [AuBrCl ₃] [–]	Au1–Cl1	2,27(3)	0,76	Cl1–Au1–Cl2	89,8(8)
	Au1–Cl2	2,248(8)	0,81	Cl1–Au1–Cl2 ⁱ	90,2(8)
	Au1–Br1	2,35(4)	0,92	Br1–Au1–Br2	90,8(7)
	Au1–Br2	2,493(13)	0,63	Br1–Au1–Br2 ⁱ	98,1(7)
			Σ = 3,13		
15 [AuBr ₄] [–]	Au1–Br1	2,4182(5)	0,77	Br1–Au1–Br2	90,318(18)
	Au1–Br2	2,4204(5)	0,76	Br1–Au1–Br2 ⁱ	89,681(18)
			Σ = 3,06		

^[a] ($r_0(\text{Au–Cl}) = 2,17 \text{ \AA}$; $B = 0,37 \text{ \AA}$); ^[b] ($r_0(\text{Au–Br}) = 2,32 \text{ \AA}$; $B = 0,37 \text{ \AA}$)

4.2.4.2 Assoziation im Festkörper: Intermolekulare Wechselwirkungen und Festkörperpackung von **13-15**

Durch den schichtartigen Aufbau der Arrays und deren Anordnung im Festkörper resultiert der in Abbildung 57 gezeigte Schichtenaufbau von **13-15**. Die Tetrahalogenidoaurat(III)-Anionen sind durch Koordination ihrer Halogenido-Liganden an die Na⁺-Ionen (die sich in den hydrophilen Schichten befinden) in die schichtartige Struktur dieser Verbindungen eingebaut und sind innerhalb der aus Ethylgruppen gebildeten hydrophoben Doppelschichten arrangiert. Die $[\text{AuX}_4]^-$ -Ionen befinden sich somit in einer ähnlichen Position wie die schichtverknüpfend fungierenden Alkansulfonat-Anionen in den Strukturen von „einfachen“ Kurzketten-Natriumalkansulfonaten und durchdringen die aus Ethylgruppen gebildeten hydrophoben Doppelschichten. An dieser Stelle fungieren die Tetrahalogenidoaurat(III)-Anionen in **13-15** als verknüpfende Elemente, welche hydrophile Schichten ober- und unterhalb in die dritte Dimension verknüpfen.

Wegen der klaren Trennung von hydrophilen und hydrophoben Bereichen ist es naheliegend, **13-15** als geschichtete Additionsverbindungen aus Natriumethansulfonat und Natriumtetrahalogenidoaurat(III) zu bezeichnen. Eine mögliche Interpretation dieser Verbindungen als Doppelsalz der Form $\text{Na}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3) \cdot \text{NaAuX}_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) kann allerdings aufgrund der mit den in $\text{Na}[\text{AuX}_4]$ vergleichbaren Na-X -Abstände auch in Betracht gezogen werden. Jedoch berücksichtigt diese Beschreibung nicht die geschichtete Struktur dieser Verbindungen und die klare Einbindung der an den Na-X -Kontakten beteiligten Na^+ -Ionen in das Na-O -Koordinationsnetzwerk. Daher ist eine Formulierung von **13-15** als Doppelsalze aus NaEtSO_3 und Natriumtetrahalogenidoaurat(III) wie in den verwandten Fällen der Verbindungen **1-6** zu kurz gegriffen.

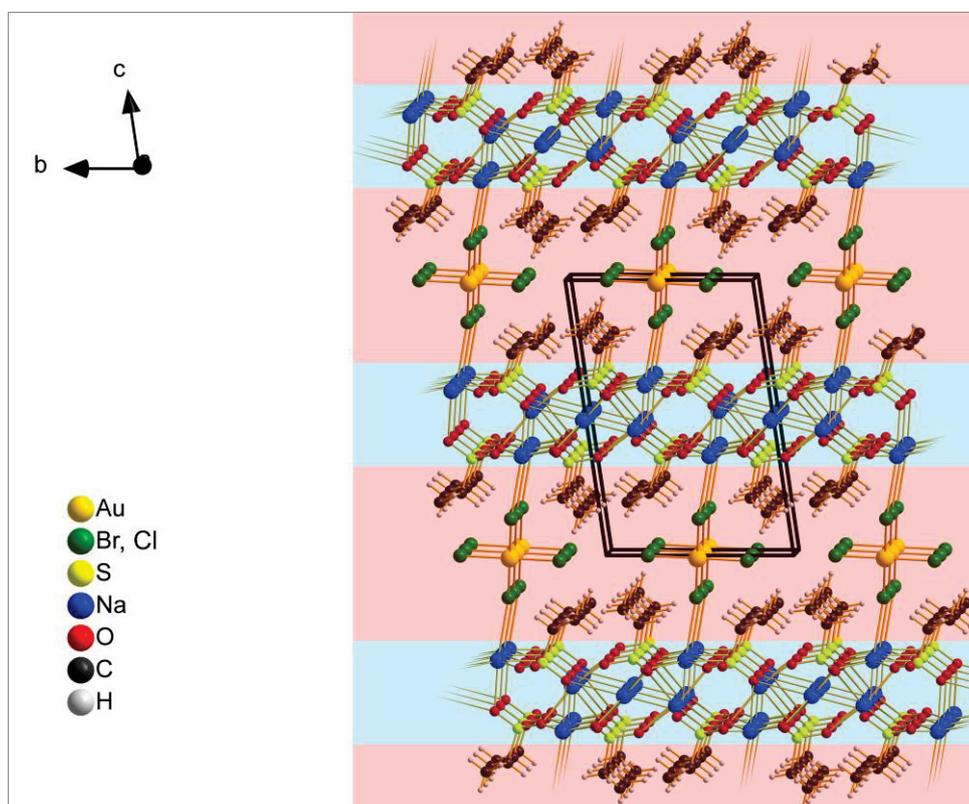


Abbildung 57: Packungsdiagramme von **13-15** in einer allgemeinen Darstellung ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Aufgrund der isotypen Strukturbeziehung ist nur ein allgemeines Packungsdiagramm ($X =$ Halogenido-Liganden Cl und / oder Bromid) für diese drei Verbindungen gezeigt. Hydrophobe (rot) und hydrophile Bereiche (blau) sind mit transparenten Balken hinterlegt.

4.2.4.3 Übersicht

Crystal Engineering mit Natriumethansulfonat und Halogenidogold(III)-säure führt zu drei neuen Verbindungen (Tabelle 46).

Tabelle 46: Additionsverbindungen aus Natriumethansulfonat und Natriumtetrahalogenidoaurat(III).

Verbindung	Nr.
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuCl}_4]$	13
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBrCl}_3]$	14
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBr}_4]$	15

Durch die gemeinsame Betrachtung der isotypen Verbindungen **13-15** ist bereits ein strukturchemischer Vergleich vorgenommen worden. Der geschichtete Aufbau von **13-15** sowie das Vorliegen eines Bausteines, in welchem Na^+ -Ionen und Sulfonat-Anionen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 5 / 4 vorliegen, lässt außerdem einen direkten Vergleich mit dem bereits in ersten orientierend durchgeführten Arbeiten untersuchtem Hexaaquaundecanatrium-octamethansulfonat-tris(tetrachloridoaurat(III))-dihydrat $(\text{H}_2\text{O})_6\text{Na}_{11}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_8[\text{AuCl}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[230,247] mit dem bei der Synthese eingesetztem Edukt (Natriumethansulfonat, **E**).

Für den Vergleich sind wie bei analogen Betrachtungen in den Kapiteln 3.5 und 4.1.5 Ausschnitte aus den invers-doppeltgeschichteten Bereichen (bestehend aus Na^+ und Sulfonat) dieser Verbindungen in Form von Schnittbildern gezeigt (Abbildung 59). Aufgrund der Isotypie sind **13-15** am Beispiel von **13** gemeinsam dargestellt. Bei der Verbindung, in der die Atome mit schwarzen Kreisen und dem Index „**E**“ bezeichnet sind, handelt es sich um das als Edukt eingesetzte Natriumethansulfonat. $(\text{H}_2\text{O})_6\text{Na}_{11}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_8[\text{AuCl}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[230,247] ist mit dem Index **L** gekennzeichnet.

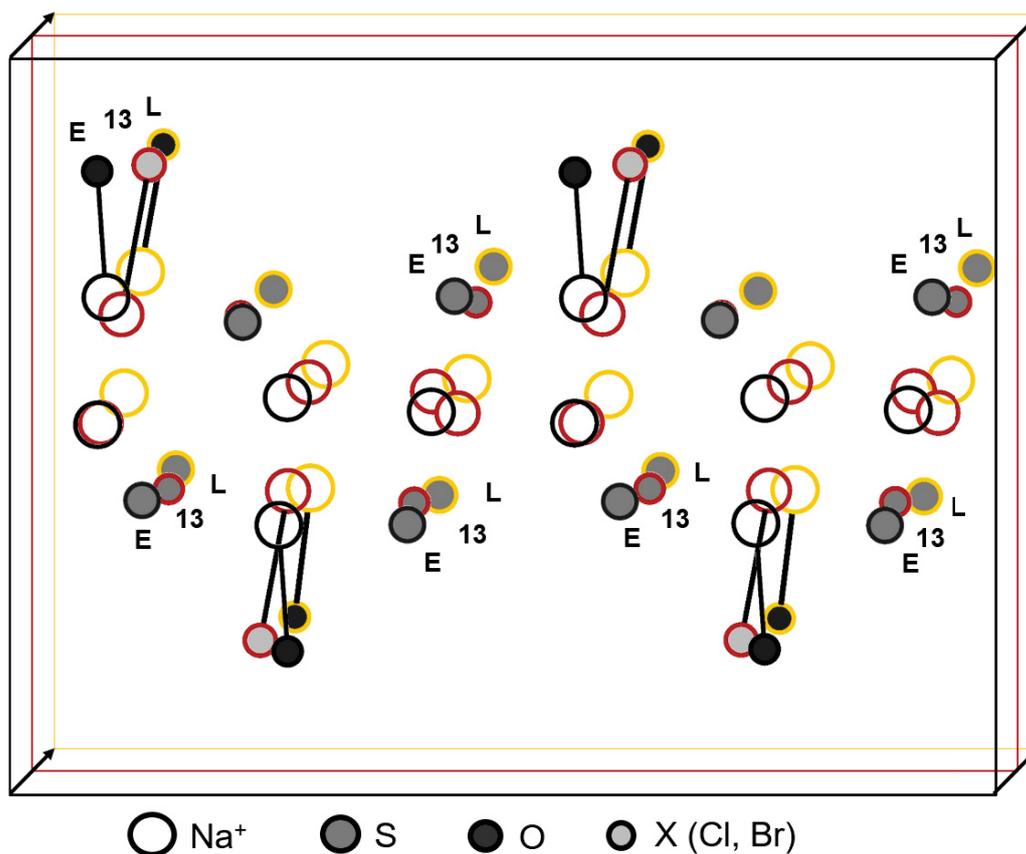


Abbildung 59: Schnittbilddarstellung eines Ausschnittes aus den invers-doppeltgeschichteten Bereichen von Natriumethansulfonat (**E**, schwarze Ringe), **13** / **14** / **15** (**13**, rote Ringe), und Hexaaqua-undecanatrium-octamethansulfonat-tris(tetrachloridoaurat(III))-dihydrat (**L**, gelbe Ringe).

Die vergleichende Betrachtung der Schnittbilder zeigt, dass die Anordnungen der Bausteine in diesen Verbindungen große Gemeinsamkeiten aufweisen. Dies drückt sich besonders in der Lage der Na⁺-Ionen und der Schwefelatome der O₃S-Gruppen aus, die in **13**, **E** und **L** nahezu identisch ist. Die auch im Detail große Ähnlichkeit dieser Verbindungen ist insofern ungewöhnlich, als dass in ihnen unterschiedliche Sulfonat-Bausteine vorliegen (in **13** und **E**: Ethansulfonat, in **L**: Methansulfonat). Da in **13-15**, anders als bei den übrigen in dieser Arbeit untersuchten Additionsverbindungen aus Natriumalkansulfonaten und Halogenidometallaten, keine Wassermoleküle, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen führen können vorliegen, sind die strukturellen Gemeinsamkeiten zu Natriumethansulfonat (**E**) besonders groß.

Diese Gemeinsamkeit bleibt jedoch nicht auf das als Edukt eingesetzte Natriumethansulfonat beschränkt. Das Vorliegen von Baueinheiten, in denen fünf Na⁺-Ionen und vier Sulfonat-Anionen in Form von Wiederholungseinheiten zu zweidimensionalen unendlichen Schichten im Festkörper angeordnet sind, tritt bei allen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen (mit

Ausnahme von **10** und **12**, wo leichte Abweichungen vorliegen) auf. Der Baustein aus fünf Na^+ und vier Sulfonat-Ionen ist somit das gemeinsame strukturelle Merkmal dieser Verbindungen. Dies ist bemerkenswert, da in den Verbindungen verschiedene SCAS vorhanden sind. Da dieser Baustein ungeachtet dessen in nahezu identischer Form in allen diesen Verbindungen auftritt, kann er im Sinne des Crystal Engineering als zweidimensionales unendliches supramolekulares Synthon bezeichnet werden.

Dieses Synthon lässt sich (wie anhand von **1-15** gezeigt) ganz gezielt durch eine breite Auswahl an ionischen Bausteinen in die dritte Dimension im Festkörper verknüpfen. Es ist somit möglich (wie in der vorliegenden Arbeit geschehen), systematisch neue anorganisch-organische Hybridmaterialien aus SCAS zu synthetisieren. Die Synthesen von **1-15** zeigen somit eindrucksvoll die Tragfähigkeit des Crystal Engineering-Konzeptes, durch Verwendung dieses Synthons gezielt Additionsverbindungen aus SCAS und „einfachen“ Halogeniden als auch Komplexverbindungen wie Halogenidopalladate und Halogenidoaurate herzustellen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen sowie die Zucht von Einkristallen wird in Kristallisierschalen im Abzug oder in Kristallisierröhrchen im Thermostaten durchgeführt. Aufgrund der niedrigen Wandhöhe von Kristallisierschalen sind diese für eine Verwendung im Thermostaten ungeeignet. Daher werden bei dieser Art der Kristallisation Kristallisationsröhrchen verwendet. Bei den Kristallisierröhrchen handelt es sich um 20 cm hohe zylindrische Glasrohre mit einem Durchmesser von 20 mm, die an einem Ende einen geraden flachen Boden besitzen. Aufgrund ihrer Länge und des im Gegensatz zu Reagenzgläsern flachen Bodens sind diese Röhrchen für die Zucht von Kristallen im Thermostaten gut geeignet.

Einkristalle werden in allen Fällen aus wässrigen Lösungen gezüchtet. Dabei handelt es sich vorwiegend um Lösungsmittelgemische aus destilliertem Wasser, Methanol, Ethanol und Isopropanol. Um das vollständige Verdampfen des Lösemittels aus den Ansätzen zu vermeiden, werden dem Kristallisationsansatz einige Tropfen Ethylenglycol (welches aufgrund seines hohen Dampfdrucks nur sehr langsam verdampft) zugesetzt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird über das Abdecken der Ansätze mit Parafilm, den Deckeln der Kristallisationsschalen oder über einen Thermostaten (LAUDA Ecoline RE 210) geregelt, sodass im Laufe mehrerer Tage bis Wochen kristallines Material erhalten werden kann. Eine andere Kristallisiermethode stellt die Kühlung von gesättigten Kristallisationslösungen in definierten Temperaturintervallen mit langsamer Abkühlungsrate dar.

Die erhaltenen Kristalle werden in der Regel in Kristallisierschalen an der Luft gelagert. Zum Schutz vor der trockenen Umgebungsluft kann die Lagerung von kristallinem Material im Exsikkator, in Kapillarröhrchen oder in Schnappdeckelgläschen unter Stickstoff-Atmosphäre erfolgen.

5.2 Chemikalien

Die bei der Synthese eingesetzten Chemikalien werden von den in Tabelle 46 angegebenen Anbietern bezogen und unverändert eingesetzt.

Tabelle 46: Verwendete Chemikalien, Hersteller und Reinheit.

Name	Strukturformel	Hersteller	Reinheit
Bromoform	CHBr ₃	Sigma Aldrich	99 %
Bromwasserstoffsäure, 62 %	HBr	Sigma Aldrich	p.A.
Chloroform	CHCl ₃	Sigma Aldrich	99 %
Ethanol	C ₂ H ₅ OH		techn.
Ethansulfonsäure	C ₂ H ₅ SO ₃	Alfa Aesar	97 %
Ethylenglycol	HOC ₂ H ₄ OH	Sigma Aldrich	99,8 %
Gold (Blech)	Au	Sigma Aldrich	99,99 %
Iodwasserstoffsäure, 57 %	HI	Acros	p.A.
Isopropanol	C ₂ H ₇ OH		techn.
Methanol	CH ₃ OH		techn.
Methansulfonsäure (MSA)	CH ₃ SO ₃ H	BASF	99,8 %
Natriumbromid	NaBr	Sigma Aldrich	99,0 %
Natrium <i>n</i> -butansulfonat	C ₄ H ₉ SO ₃ Na	Sigma Aldrich	98 %
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	Sigma Aldrich	99,9 %
Natriumchlorid	NaCl	Sigma Aldrich	p.A.
Natriumhydroxid	NaOH	Sigma Aldrich	99 %
Natriummethansulfonat	CH ₃ SO ₃ Na	Sigma Aldrich	98 %
Natrium <i>n</i> -propansulfonat	C ₃ H ₇ SO ₃ Na	Fluka	99,0 %
Palladiumchlorid	PdCl ₂	Sigma Aldrich	99 %
Salpetersäure, 65 %	HNO ₃	Sigma Aldrich	p.A.
Salzsäure, 37 %	HCl	Sigma Aldrich	p.A.

Die Synthese von Tetrachloridpalladium(II)- und Tetrachloridogold(III)-Säure erfolgt gemäß der entsprechenden Synthesevorschriften.^[273] Aus den konzentrierten Lösungen dieser Säuren können nach Kochen in konzentrierter Bromwasserstoffsäure Tetrabromidopalladium(II)- und Tetrabromidogold(III)-Säure erhalten werden. Durch Aussalzen mit Natriumchlorid oder Natriumbromid sind die entsprechenden Natriumtetrahalogenidometallate zugänglich.^[273]

5.3 Analytik

5.3.1 Fotografie und Mikroskopie

Zur optischen Untersuchung von kristallinem Material wird ein Mikroskop des Typs Leica MZ6 verwendet, welches mit einem Polarisationsfilter ausgestattet ist. Für die Anfertigung von Fotografien steht ein Fotomikroskop der Firma Leica zu Verfügung. Dabei handelt es sich um ein Durchlichtmikroskop (Typ Leica M80), welches mit einer Kamera und Polarisationsfilter ausgestattet ist. Über eine graphische Benutzeroberfläche^[312] können Fotografien von Kristallen und Kristallisationsansätzen aufgenommen werden. Eine andere Methode zur Anfertigung von Bildern der gemessenen Einkristalle besteht in der Verwendung der Kamera im Stoe IPDS II- Diffraktometer beim Einkristallröntgenstrahl-Beugungsexperiment. In diesem Zuge ist es auch möglich, die Größe und die Abmessungen der Kristalle zu bestimmen. Nähere Details zur SC-XRD finden sich im Kapitel 5.3.8.

5.3.2 Dichtebestimmung

Um die Dichte der Kristalle experimentell im Labor zu bestimmen, wird das Verfahren der Pyknometrie angewendet. Zur Dichtebestimmung werden ausgewogene Pyknometer verschiedener Größen verwendet (2 ml oder 5 ml), die mit destilliertem Wasser befüllt und bei 20 °C ausgewogen werden. Anschließend wird eine Dichtelösung in einem Reagenzglas mit 5 mm Durchmesser hergestellt. In das Reagenzglas werden ein kleiner Rührfisch, ein zur Untersuchung geeigneter Kristall und ca. 3 ml Bromoform vorgelegt. Anschließend wird durch die Zugabe von Chloroform die Dichte der Bromoform / Chloroform-Lösung soweit verringert, dass die Dichte der Lösung der des Kristalls entspricht. Durch Auswiegen dieser Dichtelösung bei 20 °C wird die Dichte des untersuchten Kristalls bestimmt.

5.3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenfluoreszenzspektren werden an einem Röntgenfluorographen des Typs Eagle II der Firma Röntgenanalytik aufgenommen. Ein energiedisperser Si(Li)-

Röntgenfluoreszenzdetektor (Firma EDAX) wird bei den Messungen als Detektor verwendet. Der Detektor ist mit einem Detektorfenster aus Berylliumglas versehen. Möglich ist die Detektion aller Elemente mit einer größeren Ordnungszahl als Natrium. Die Anregung der Anode aus Rhodium erfolgt mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von bis zu 40 mA. Die charakteristischen Linien der Anode sind dadurch auch in den jeweiligen Röntgenfluoreszenz-Spektren zu erkennen. Die Messung der elementaren Verhältnisse in den Proben erfolgt mit einer standardfreien Messmethode. Zur Eichung der Analysenmethode auf die jeweiligen Substanzen können vor der eigentlichen Messung Proben mit bekannten elementaren Zusammensetzungen vermessen werden. Als solche Eichsubstanzen kommen z. B. Palladium(II)-chlorid (PdCl_2), Zinkchlorid (ZnCl_2) und Natriummethansulfonat in Frage. Über eine graphische Benutzeroberfläche (Orbis Vision 32 Software, Version 4.953) erfolgt die Auswertung der Röntgenfluoreszenzspektren.

5.3.4 Elementaranalyse

Für die Untersuchung der elementaren Verhältnisse wird ein Elementaranalysator der Firma vario MICRO cube^[313] genutzt. Für die Elementaranalyse werden ca. 2 mg der Probensubstanz in einen Zinntiegel eingewogen und verschlossen. Hitzebeständige Proben können bei Anwesenheit eines Verbrennungskatalysators (V_2O_5 oder WO_3) untersucht werden. Anschließend werden die Proben bei einer Ofentemperatur von 1150 °C unter Sauerstoffzuführung verbrannt. Die Reaktionsgase werden über einen auf 850 °C geheizten Oxidations- / Reduktionskatalysatoren geleitet und anschließend zur Analyse auf einer Adsorptionssäule gebunden. Nach dem Prinzip der thermisch-programmierten-Desorption wird das so an die Absorptionssäule gebundene Gasgemisch aufgetrennt und zur Analyse über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor geleitet. Dabei wird die Adsorptionssäule stufenweise ausgeheizt, sodass die unterschiedlichen Gase nacheinander über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert werden. Aus dem erhaltenen Detektorsignal und der Einwaage erfolgt anschließend die Berechnung der elementaren Verhältnisse von C, H und S. Vor dem Beginn der Messungen wird der Elementaranalysator mit Kalibrierproben aus Sulfanilamid kalibriert.

5.3.5 Schwingungsspektroskopie

Infrarot-Spektren werden bei Raumtemperatur mit einem FT-IR Spektrometer (Firma Perkin Elmer) gemessen. Der Messbereich beträgt 4000 cm^{-1} - 350 cm^{-1} , der Detektor besteht aus LiTaO_3 . Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} . Das Spektrometer ist zusätzlich mit UATR Two-Zubehör (ZnSe-Kristall, Firma Pike) ausgerüstet. Mit Hilfe der Software Perkin Elmer Spektrum 10^[314] werden die Messdaten ausgewertet.

Raman-Spektren werden in einem Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} - 70 cm^{-1} (Stokes) aufgenommen. Das dabei verwendete MultiRam-Messgerät der Firma Bruker hat eine Auflösung von 8 cm^{-1} . Das Gerät ist mit einem RockSolidTM-Interferometer mit goldbeschichteter Optik ausgestattet. Über einen Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall wird die zu untersuchende Probe mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Leistung von 500 mW angeregt. Das Sammeln und Auswerten der Messdaten erfolgt unter der Verwendung des Programmes OPUS^[315].

FIR-Messungen werden auf einem PerkinElmer Frontier FT-IR / FIR Spektrometer aufgenommen (Messbereich von 700 cm^{-1} - 30 cm^{-1}). Die Auflösung bei den Messungen beträgt 8 cm^{-1} . NIR-Spektren werden mit einem NIR-Spektrometer des Typs Model 6500 der Firma FOSS NIR Systems aufgenommen. Die Auswertung der Messdaten erfolgt analog wie bei der IR-Spektroskopie mit dem Programm Perkin Elmer Spektrum 10.^[314]

Die Linien- und Bandenlagen werden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Zur Beschreibung der Banden und Linien werden folgende Abkürzungen verwendet: vw = very weak, w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, sh = shoulder, v = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung, ω = Wippschwingung, ρ = Schaukelschwingung. Symmetrische und asymmetrische Schwingungen werden durch die Indizes „s“ und „as“ gekennzeichnet.

5.3.6 Thermoanalytische Untersuchungen

Für die Schmelzpunktbestimmungen wird ein Mettler Toledo MP90 Melting Point System verwendet. Nach Überführung der gemörserten trockenen Proben in Schmelzpunktröhrchen und deren Verschluss mit Vinyl-Kunststoff-Kit werden die Proben in einem ausgewählten

Temperaturbereich untersucht. Die Heizrate beträgt $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Messung des Schmelzpunktes erfolgt automatisch mittels Durchlichtmessung, wobei der Schwellenwert 30 % beträgt. Der Verlauf der Messung kann in Form einer Video-Datei gespeichert werden.

Für die Messungen der Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie (DSC/TG-Messungen) wird ein STA 449C-Analysengerät (Firma Netzsch) verwendet. Dabei werden die Messungen unter einer Stickstoffatmosphäre mit einem Stickstoffstrom von 50 ml pro Minute in einem Temperaturbereich von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Heizrate beträgt $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, die Gewichtssensitivität $< 0,1\text{ }\mu\text{g}$. Die Proben werden zur Messung in Korund-Tiegel eingewogen, in welchen nach der Messung der feste Thermolyse-Rückstand untersucht werden kann. Eine Analyse der gasförmigen Thermolyseprodukte erfolgt aufgrund einer defekten an die TG-gekoppelte Massenspektrometrie nicht.

5.3.7 UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Messungen werden mit einem UV-VIS Zweistrahlenspektrometer SPECORD 210 PLUS der Firma Analytik Jena durchgeführt. Die Wellenlängengenauigkeit beträgt $\leq \pm 0,1\text{ nm}$, das Untergrundrauschen $\leq 0,0001\text{ RMS}$. Zur Aufnahme der UV-VIS-Spektren wird zunächst eine Referenzmessung mit bidestilliertem Wasser durchgeführt. Anschließend werden von den zu untersuchenden Verbindungen $0,0001$ molare wässriger Lösung angesetzt und in 1 cm dicke Quarzküvetten gefüllt. Gemessen wird in einem Wellenlängenbereich von 190 nm-900 nm mit einer Spaltbreite von 1 nm. Die Aufnahme der UV-VIS-Spektren erfolgen mit einer Schrittweite von 0,5 nm und einer Geschwindigkeit von 5 nm/s.

5.3.8 Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme werden auf einem Huber G600 Pulverdiffraktometer mit einem Germanium [111] Monochromator und $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen. Das Diffraktometer ist mit einem Punktzähler als Detektor ausgestattet. Bei der Probenpräparation werden Kristalle aus ihren Mutterlösungen entnommen, 24 Stunden im Exsikkator über Silikagel getrocknet und anschließend zu einem Pulver vermörsert. Anschließend wird eine $0,025\text{ mm}$

dicke Mylar-Folie auf einem Probenträger befestigt und mit Vaseline bestrichen, auf der die gemörserte pulverförmige Probe gestreut wird.

Neben dem Huber G600 können P-XRD-Messungen auch mittels eines Stoe Stadi P-Pulverdiffraktometers gemessen werden. Das Diffraktometer verwendet Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung und ist mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor ausgestattet. Zur Messung wird die gemörserte pulverförmige Probe in eine 0,3 mm dicke Glaskapillare gefüllt, welche mittels einer Dreheinrichtung im Röntgenstrahl des Diffraktometers um die Längsachse rotiert wird.

Simulierte Pulverdiffraktogramme werden anhand des Programmes Mercury^[316,317] aus CIF-Dateien (crystallographic information files) aus der SC-XRD simuliert.

5.3.9 Einkristallstrukturanalyse

Für die Bestimmung der Kristallstruktur werden zunächst geeignete Einkristalle mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt. Diese werden anschließend mit Silikonfett oder Nagellack an einem Glasfaden befestigt. Zur besseren Lagerung bis zur Messung werden die anschließend so präparierten Kristalle in ein Kapillarröhrchen überführt, welches an den Enden abgeschmolzen wird. Somit ist eine Lagerung der teils oxidationsempfindlichen Kristalle über mehrere Wochen hinweg möglich. Zur Messung werden die Kristalle entweder den Kapillarröhrchen entnommen oder direkt aus der Mutterlauge auf einem Goniometerkopf angebracht. Für die anschließende SC-XRD stehen drei verschiedene Diffraktometer zur Verfügung. Gemessen wird bei allen drei Diffraktometern mit monochromatisierter Molybdän- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

An einem STOE IPDS II Zweikreis-Diffraktometer (Image-Plate, BaFCl, Europium-dotiert) werden Messungen bei $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Kühlung erfolgt dabei durch eine Stickstoff-Tiefkühltemperaturanlage Oxford Cryosystems Series 700 Cryostream Cooler. Die weitere Verarbeitung der Daten und Datensammlung erfolgt über das Programm X-Area^[318], wobei falls nicht anders erwähnt, die üblichen Standardparameter und Einstellungen verwendet werden.

An einem Oxford Excalibur E-Vierkreisdiffraktometer mit Kappa-Geometrie können Datensätze bei bis zu $-180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen werden. Zu diesem Zweck ist das Diffraktometer

mit einer Oxford Instruments Cryojet XL-Kühlanlage ausgestattet. Die Röntgenstrahlung wird über einen Graphitmonochromator monochromatisiert, als Detektor dient ein CCD Flächenzähler des Typs Eos 92 mm.

Als weiteres Einkristalldiffraktometer steht ein D8 dual source Diffraktometer zur Verfügung, welches mit einem APEX II Detektor ausgestattet ist. Über eine Kühlanlage können Messungen bei bis zu -180 °C durchgeführt werden.

Zur Korrektur der Absorptionseffekte werden verschiedene Verfahren verwendet. Datensätze, die am STOE IPDS II Diffraktometer^[319] aufgenommen werden, können entweder einer semiempirischen^[250] oder einer numerischen Absorptionskorrektur (Programmpaket STOE X-Red^[320] / X-SHAPE^[321]) unterzogen werden. Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgt über die Direkten Methoden mit dem Programmpaket SHELXL-2016^[322–324] und der Programmoberfläche SHELXle^[325].

Über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate und mehreren Rechenzyklen werden die Ortsparameter aller Nicht-Wasserstoffatome bestimmt und anschließend mit isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome, die in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden werden, werden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Methyl- und Methylengruppen der Alkylketten der Sulfonate werden als starre Gruppen betrachtet und mit AFIX 137- bzw. AFIX 23- Befehlen behandelt. Die Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome der Methylgruppen sind hierbei als das 1,5-fache des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters (U_{eq} -Wert) festgelegt. Die U_{iso} -Werte der Wasserstoffatome von Methylengruppen werden auf das 1,2-fache des U_{eq} -Wertes gesetzt. Wasserstoffatome aus Wassermolekülen werden mit geometrischen Einschränkungen (DFIX- und DANG-restraints) versehen. Entsprechende strukturspezifische Daten und Angaben zur Kristallstruktur sind in den Tabellen der Röntgenbeugungsdaten bei den jeweiligen Verbindungen zu finden. Abbildungen von Kristallstrukturen werden anhand des Grafikprogrammes Diamond^[326] erstellt, wobei Ellipsoide (wenn dargestellt) mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima abgebildet werden. Anhand der Programmpakete publCIF^[327] und checkCIF^[251] werden geeignete Datensätze zur Veröffentlichung vorbereitet.

5.4 Synthesevorschriften

5.4.1 Darstellung von Pentanatrium-chlorid-tetramethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (**1**)

Für die Synthese von **1** werden 1,181 g (10 mmol) Natriummethansulfonat und 0,117 g Natriumchlorid (2 mmol) in einem Gemisch aus 10 ml destilliertem Wasser und 20 ml Methanol gelöst. Nach vier Tagen werden im Thermostaten nach Verdampfen des Lösemittels bei 20 °C quantitativ dünne farblose plättchenförmige Kristalle erhalten. Die Kristalle sind mechanisch hoch empfindlich, weisen aber auch nach vier Wochen Lagerung an der Luft keine nennenswerten optischen Veränderungen oder Spuren von Oxidation/Hydrolyse auf.

Elementaranalyse

Gefunden [%]: C 8,88 H 2,69 S 21,55

Berechnet [%]: C 8,75 H 2,57 S 23,37

Die Phasenreinheit der Probe wird mittels P-XRD untersucht (Abbildung 60). Durch den Vergleich mit den aus der SC-XRD simulierten Daten zeigt sich, dass **1** nicht vollständig phasenrein kristallisiert. Die geringfügigen Abweichungen in der EA könnten sich somit durch eine Verunreinigung von **1** z. B. mit Natriummethansulfonat-Hydrat erklären lassen.

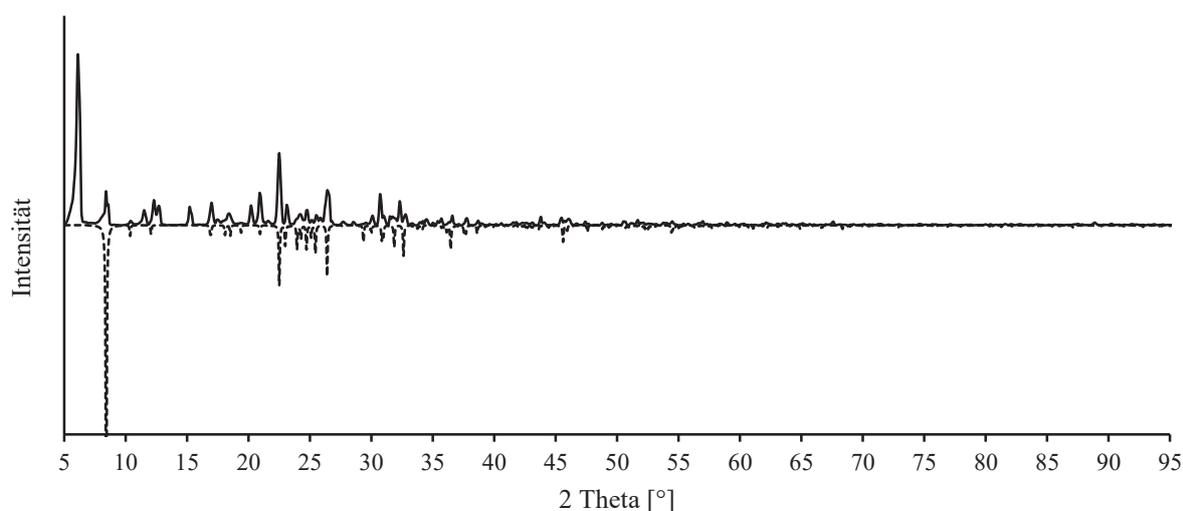


Abbildung 60: gemessenes Pulverdiffraktogramm von **1** (durchgängige Linie) und aus SC-XRD simuliertes Pulverdiffraktogramm (gestrichelte Linie).

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3435 (s), 3410 (s), 3240 (vw); $\nu_s(\text{C-H})$: 3018 (m), 3005 (m); $\nu_{as}(\text{C-H})$: 2928 (m); $\delta(\text{H}_2\text{O})$: 1637 (m); $\delta_s(\text{C-H})$: 1423 (w), 1404; $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1349 (w), 1328 (w), 1253 (m); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1186 (vs, sh), 1154 (vs); $\nu_s(\text{S-O})$: 1059 (s, sh); $\rho(\text{CH}_3)$: 979 (w); $\nu_s(\text{S-C})$: 783 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 552 (m); $\delta_{as}(\text{S-O})$: 542 (m), 533 (s)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 3017(m), 2934 (s), 2835 (w); $\delta_s(\text{C-H})$: 1415 (m), 1404; $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1209 (w); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1195 (vw), 1175 (vw); $\nu_s(\text{S-O})$: 1080 (vs); $\rho(\text{CH}_3)$ 983 (vw), 966 (vw); $\nu_s(\text{S-C})$: 794 (s); $\delta(\text{S-O})$: 572 (m), 546 (m), $\rho(\text{SO}_3)$: 349 (m)

simultane Thermoanalyse und optische Schmelzpunktanalyse

Einwaage: 24,100 mg; Endotherme Effekte T_{\max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert) 66,1 °C (4,86), 91,8 °C (5,32), 142,4 °C (2,09), mp: 348,6 °C , 393,4 °C (34,68 %), 464,8 °C (2,65 %)

Schmelzpunkt: 351,5 °C

Einkristallstrukturanalyse

Zur SC-XRD von **1** wird ein geeigneter Einkristall direkt aus der Mutterlauge entnommen und an einem Goniometerkopf befestigt. Da größere Kristalle in allen beobachteten Fällen als Zwillingskristalle vorliegen, werden nur sehr kleine Einkristalle für die SC-XRD ausgewählt. Die im Vorexperiment mit zwei Minuten Belichtungszeit pro Bild (*frame*) gemessene Intensität der aufgenommenen Reflexe ist sehr gering. Daher wird in der Messung die Belichtungszeit auf acht Minuten erhöht. Dies führt mit einem $F_o^2/\sigma = 17,5$ bei der Integration zu ausreichenden Intensitäten. Die anschließende Strukturlösung und Strukturverfeinerung verläuft wie in Kapitel 5.3.9 beschrieben.

Tabelle 47: Daten zur SC-XRD von Pentanatrium-chlorid-tetramethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (**1**)

Verbindung	1
empirische Formel	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{O}_{13}\text{Na}_5\text{S}_4\text{Cl}$
molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	778,71
Kristallfarbe, -gestalt	farblose dünne Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	$0,85 \cdot 0,20 \cdot 0,05$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2/c$
Gitterparameter [Å , °]	$a = 17,3660(8)$ $\alpha = 90,00$ $b = 5,4860(1)$ $\beta = 100,867(4)$ $c = 21,3685(10)$ $\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	1999,27
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4
berechnete Dichte [g/cm^{-3}]	1,823
gemessene Dichte [g/cm^{-3}]	1,829
Messtemperatur [K]	203
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0,77
Methode der Absorptionskorrektur	multi-scan
T_{\min} , T_{\max}	0,560; 0,962
F(000)	1112
Messbereich θ [°]	2,1 – 25,0
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20$ $-5 \leq k \leq 6$ $-25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	14485
Unabhängige Reflexe	3543
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2702
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	3543/3/257
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0541$; $wR_2 = 0,1296$
R -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0754$; $wR_2 = 0,1408$
GooF ^c (<i>goodness of fit</i>)	1,03
Restelektronendichte (max.; min.) [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,51; -0,36
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00$ ° [%]	99,99

^[a] $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ^[b] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3^[c] GooF = $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$, $m = \text{Zahl der Reflexe}$, $n = \text{Zahl der Parameter}$

5.4.2 Darstellung von Pentanatrium-bromid-tetramethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (**2**)

1,1809 g (10 mmol) Natriummethansulfonat und 0,206 g (2 mmol) Natriumbromid (NaBr) werden in einem Lösemittelgemisch aus 10 ml Wasser und 20 ml Methanol gelöst. Anschließend wird das Lösemittel bei 20 °C im Thermostat isothermal verdampft, bis nach vier Tagen quantitativ dünne plättchenförmige Kristalle erhalten werden, die weiteren Analysen unterzogen werden. Die Kristalle können über einen beobachteten Zeitraum von vier Wochen an der Umgebungsluft ohne zu beobachtende Zersetzungserscheinungen gelagert werden. Da die Kristalle jedoch als sehr dünne Plättchen vorliegen, sind sie mechanisch sehr empfindlich und zerbrechen häufig bei der weiteren Probenpräparation.

Elementaranalyse

Gefunden [%]:	C 8,14	H 2,41	S 21,23
Berechnet [%]:	C 8,10	H 2,38	S 21,63

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3434 (vs), 3411 (vs); $\nu_s(\text{C-H})$: 3018 (m), 3065 (m); $\nu_{as}(\text{C-H})$: 2935 (w); $\delta(\text{H}_2\text{O})$: 1637 (m); $\delta_s(\text{C-H})$: 1422 (w), 1404 (w); $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1349 (w), 1328 (w), 1254 (m); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1188 (vs, sh), 1150 (vs); $\nu_s(\text{S-O})$: 1059 (s, sh); $\rho(\text{CH}_3)$ 979 (w); $\nu_s(\text{S-C})$: 783 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 552 (m); $\delta_{as}(\text{S-O})$: 542 (m), 532 (s)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 3018 (m), 2934 (vs), 2829 (w); $\delta_s(\text{C-H})$: 1421 (m), 1407; $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1209 (w); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1174 (vw); $\nu_s(\text{S-O})$: 1080 (vs); $\rho(\text{CH}_3)$: 983 (vw), 962 (vw); $\nu_s(\text{S-C})$: 794 (s); $\delta(\text{S-O})$: 572 (m), 545 (m), $\rho(\text{SO}_3)$: 330 (m)

simultane Thermoanalyse und optische Schmelzpunktanalyse

Einwaage: 19,880 mg; Endotherme Effekte T_{\max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert):
 95,6 °C (14,79 %), 121,3 °C (2,45 %), 227,5 °C (7,32 %), 347,2 °C (mp), 364, C (mp),
 397,9 °C (32,29 %), 451,3 °C (3,13 %)

1. Schmelzpunkt: 349,1 °C; 2. Schmelzpunkt: 360,3 °C

Einkristallstrukturanalyse

Für das Einkristallröntgenstrahlbeugungsexperiment werden geeignete Einkristalle direkt aus der Mutterlauge entnommen und für die anschließende Messung im Diffraktometer montiert. Aufgrund der ausgeprägten Neigung von **2** zur Bildung von Zwillingskristallen werden möglichst kleine Kristalle für die Messung ausgewählt. Nur bei solchen kleinen Kristallen, die unter dem Polarisationsfilter eine unauffällige Auslöschung zeigen, kann im Fall von **2** die Messung von verzwilligt vorliegenden kristallinen Material vermieden werden. Während der Messung wird mit 20 Minuten Belichtungszeit pro Bild gemessen. Um einen möglichst vollständigen Datensatz zu erhalten wird ein dritter Messdurchlauf der Messstrategie hinzugefügt, bei dem zu den in den Messdurchläufen 1 und 2 gemessenen 215 Bildern weitere 180 dazu kommen. Das durchschnittliche F_o^2/σ beträgt 16,7. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgt unter den in Kapitel 5.3.9 angegebenen Methoden.

Tabelle 48: Daten zur SC-XRD von Pentanatrium-chlorid-tetramethansulfonat-monohydrat,
 $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (**2**)

Verbindung	2
empirische Formel	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{O}_{13}\text{Na}_5\text{S}_4\text{Br}$
molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	593,25
Kristallfarbe, -gestalt	farblose dünne Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,40 · 0,10 · 0,05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2/c$
Gitterparameter [Å , °]	$a = 17,3043(7)$ $\alpha = 90,00$ $b = 5,5097(1)$ $\beta = 99,798(3)$ $c = 21,9907(9)$ $\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	2066,04(13)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4
berechnete Dichte [g/cm^{-3}]	1,907
gemessene Dichte [g/cm^{-3}]	1,891

Messtemperatur [K]	213
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm $^{-1}$]	2,55
Methode der Absorptionskorrektur	multi scan
T_{\min} , T_{\max}	0,235; 0,883
F(000)	1184
Messbereich θ [°]	2,1 – 24,6
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20$ $-5 \leq k \leq 6$ $-25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	25787
Unabhängige Reflexe	3470
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2899
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	3470/1/257
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0648$; $wR_2 = 0,1055$
R-Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0789$; $wR_2 = 0,1099$
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,503
Restelektronendichte (max.; min.) [e · Å $^{-3}$]	0,63; –0,43
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$ [%]	99,2

^[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

^[b] $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3

^[c] GooF = S = $\left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)} \right\}^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

5.4.3 Darstellung von Pentanatrium-triiodid-tetramethansulfonat, Na₅(CH₃SO₃)₄I₃ (**3**)

Für die Synthese von **3** werden 1,1809 g (10 mmol) Natriummethansulfonat (NaCH₃SO₃) und 1,196 g (6 mmol) 57 %ige Iodwasserstoffsäure (HI) in 10 ml Wasser gelöst und in Kristallisierschalen überführt. Die Iodwasserstoffsäure wird im Überschuss eingesetzt, um den Verlust an verdampfender HI während der Kristallisation zu kompensieren. Nach drei Tagen im Thermostaten bei 18 °C bilden sich neben farblosen und hellbraunen Kristallen dunkelbraune plättchenförmige Kristalle, die bei weiterem Wachstum eine silbrig-glänzende Oberfläche aufweisen. Die Ausbeute kann durch Zugabe von Wasser und Iodwasserstoffsäure und anschließender Rekristallisation im Verlauf mehrerer Kristallisationsversuche auf 37 % erhöht werden. An der Luft setzen die Kristalle bereits nach wenigen Minuten braunen sauren Iodwasserstoff-Dampf frei, der sich z. B. in den Schnappdeckelgläsern abscheidet, in denen die Kristalle gelagert werden.

Elementaranalyse

Gefunden [%]: C 5,58 H 1,75 S 14,96

Berechnet [%]: C 5,48 H 1,38 S 14,64

Trotz der mäßigen Ausbeute von 37 % stimmt die Elementaranalyse gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm bestätigt diesen Befund, da hier mehrere schwache Reflexe nicht im für **3** simulierten Pulverdiffraktogramm zu finden sind.

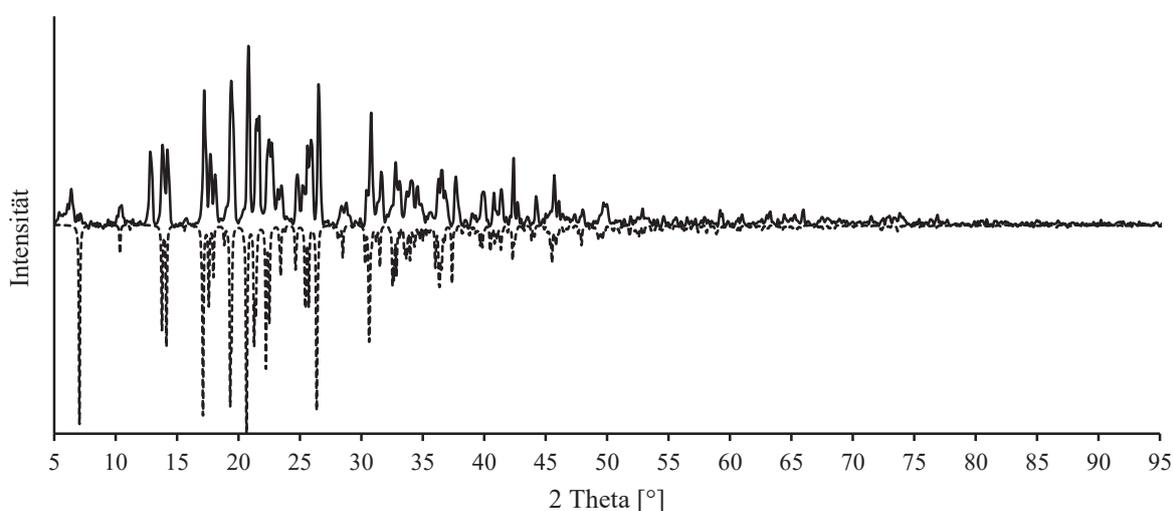


Abbildung 61: gemessenes Pulverdiffraktogramm von **3** (durchgängige Linie) und aus SC-XRD-Daten simuliertes Pulverdiffraktogramm (gestrichelte Linie).

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3585 (vs), 33536 (vs, sh); $\nu_s(\text{C-H})$: 3020 (m), 3011 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$: 2934 (m); $\delta(\text{H}_2\text{O})$: 1622 (s); $\delta_s(\text{C-H})$: 1421 (w), 1412 (m); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1346 (w), 1325 (m), 1253 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1190 (s), 1169 (s); $\nu_s(\text{S-O})$: 1058 (s, sh); $\rho(\text{CH}_3)$ 961 (w); $\nu_s(\text{S-C})$: 782 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 542 (m, sh); $\delta_{\text{as}}(\text{S-O})$: 532 (m)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 3004(vw), 2927(vw); $\delta(\text{H}_2\text{O})$: 1619(vw); $\delta_s(\text{C-H})$: 1400(vw); $\nu_s(\text{S-O})$: 1068(vw); $\rho(\text{CH}_3)$: 956(vw); $\nu_s(\text{S-C})$: 786(vw); $\nu_s(\text{I-I})$: 160 (vs), 111(s)

simultane Thermoanalyse

Einwaage: 11,53 mg; Endotherme Effekte T_{\max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert):
 173,8 °C (2,70 %, 3,16 %, 5,79 %, 3,39 %), 359,8 °C (24,39 %), 419,0 °C (24,44 %)

Einkristallstrukturanalyse

Aus der Mutterlauge werden geeignete Einkristalle von **3** für die SC-XRD entnommen. Es sind ausschließlich nur kleine Einkristalle verwendbar, da in allen beobachteten Fällen große Kristalle von einem silbrig-glänzendem Überzug umgeben sind. Der ausgewählte Einkristall verliert während Messung am Diffraktometer bei -60 °C an Kristallinität unter gleichzeitiger Bildung eines pulverförmigen Feststoffes auf seinen Oberflächen. In der anschließenden Strukturlösung und Verfeinerung ergeben sich Probleme bei der Bestimmung der Kohlenstoff-Atome des Sulfonates sowie mit den Sauerstoffatomen der Sulfonat-Gruppe. Die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Methansulfonat-Ionen werden dementsprechend mit Dämpfungsfaktoren versehen, die Wasserstoffatome der Methylgruppen werden nicht frei verfeinert, sondern automatisch generiert. Obwohl die Verfeinerung nach 15 Rechenzyklen konvergiert, ergeben sich dennoch hohe Restelektronendichten sowie mit $R_1 = 0,1811$ und $wR_2 = 0,4672$ sehr hohe Gütefaktoren, sodass das erhaltene Strukturmodell von **3** im Rahmen dieser Arbeit erst als vorläufig zu bezeichnen ist.

Tabelle 49. Daten zur SC-XRD von Pentanatrium-triiodid-tetramethansulfonat, $\text{Na}_5(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{I}_3$ (**3**).

Verbindung	3	
empirische Formel	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{NaS}_4\text{I}_3$	
molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	876,03	
Kristallfarbe, -gestalt	Braun, dünne Plättchen	
Kristallabmessungen [mm]	2,55 · 1,60 · 0,05	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P-1$	
Gitterparameter [Å , °]	$a = 17,512(4)$	$\alpha = 90,00$
	$b = 5,4780(11)$	$\beta = 102,75(3)$
	$c = 25,713(5)$	$\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	2405,8(9)	
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4	
berechnete Dichte [g/cm^{-3}]	2,419	
gemessene Dichte [g/cm^{-3}]	2,403	
Messtemperatur [K]	203	

Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm $^{-1}$]	4,386
Methode der Absorptionskorrektur	multi-scan
T_{\min}, T_{\max}	0,032; 0,811
F(000)	820
Messbereich θ [°]	2,4 – 22,5
Indexgrenzen	$-5 \leq h \leq 5$ $-9 \leq k \leq 9$ $-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	17775
Unabhängige Reflexe	2759
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2525
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	2759/0/133
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,1528, wR_2 = 0,3571$
R-Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,1576, wR_2 = 0,3618$
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,15
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	2,57; -1,37
Extinktionskoeffizient	0,0060(10)
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00$ °[%]	100 %

^[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

^[b] $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3

^[c] GooF = S = $\{ [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n) \}^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

5.4.4 Darstellung von Pentanatrium-chlorid-tetraethansulfonat-monohydrat,



Zur Synthese von **4** werden zunächst 0,3004 g (2 mmol) Natriumethansulfonat-Hydrat ($\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in 40 ml Isopropanol gelöst. Zu der Lösung werden 1 ml konzentrierte Salzsäure, 1 ml destilliertes Wasser sowie 1 ml Ethylenglycol gegeben und anschließend das Lösemittel isothermal bei 20 °C verdampft. Nach zwei Tagen entstehen dünne farblose plättchenförmige Kristalle, die auch nach mehreren Tagen an der Luft keine Veränderungen aufweisen. Die Kristalle sind notorisch verzwillingt und weisen eine geringe mechanische Stabilität auf.

Elementaranalyse

Gefunden [%]:	C 15,64	H 3,795	S 21,15
Berechnet [%]:	C 15,88	H 3,67	S 21,20

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3427 (s), 3408 (s); $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$: 2995 (m), 2983 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$: 2943 (m), 2883 (w); $\delta(\text{H}_2\text{O})$: 1646 (s); $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$: 1456 (w), 14447 (m), 1418 (w), 1402 (w), 1372 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1305 (w), 1266 (m), 1247 (m), 1227 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1179 (vs), 1163 (vs); $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$: 1048 (vs); $\rho(\text{CH}_3)$: 990 (w); $\rho(\text{CH}_2)$: 776; $\nu_{\text{s}}(\text{S-C})$: 747 (m); $\delta_{\text{s}}(\text{S-O})$: 582 (m), 553 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{S-O})$: 533 (m), 526 (m); $\delta(\text{CCS})$: 395 (m)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 3018 (m), 2934 (vs), 2829 (w); $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$: 1421 (m), 1407; $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1209 (w); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1174 (vw); $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$: 1080 (vs); $\rho(\text{CH}_3)$ 983 (vw), 962 (vw); $\nu_{\text{s}}(\text{S-C})$: 794 (s); $\delta(\text{S-O})$: 572 (m), 545 (m), $\rho(\text{SO}_3)$: 330 (m)

simultane Thermoanalyse und optische Schmelzpunktanalyse

Einwaage: 16,75 mg; Endotherme Effekte T_{max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert: 63,4 °C (5,01 %), 121,8 °C (2,49 %), 222,5 °C (6,53 %), 267,3 °C (mp), 295,0 °C (mp), 421,7 °C (35,02 %), 446,0 °C (4,32%)

1. Schmelzpunkt: 262,9 °C; 2. Schmelzpunkt: 295,2 °C

Einkristallstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle für die SC-XRD werden direkt aus der Mutterlauge entnommen und zur Messung mit Schliff fett auf einen Glasfaden am Goniometerkopf befestigt. Obwohl im Vorexperiment mit 2 Minuten Belichtungszeit zufriedenstellende Reflexintensitäten erhalten werden, wird in der anschließenden Messung mit 8 Minuten pro Bild belichtet, um intensive Reflexe mit saubereren Reflexprofilen zu erhalten. Dementsprechend beträgt nach der Datenintegration über 307 Bilder in zwei Durchläufen das durchschnittliche $F_o^2/\sigma = 84,1$. Bei

der Strukturverfeinerung wird aufgrund einer noch verbliebenen Restelektronendichte von $2,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in der Nähe von Na3 diese Atomposition mit einem Fehlagen-Modell verfeinert, was in einem verbesserten Gütefaktoren und deutlich verkleinerten anisotropen Auslenkungen für Na3 resultiert. Eine Diskussion der Strukturlösung und Verfeinerung der Struktur ist in Kapitel 5.3.9 beschrieben.

Tabelle 50: Daten zur SC-XRD von Pentanatrium-chlorid-tetraethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (**4**)

Verbindung	4
empirische Formel	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_{13}\text{Na}_5\text{S}_4\text{Cl}$
molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	604,89
Kristallfarbe, -gestalt	Farblos, dünne Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	$0,8 \cdot 0,3 \cdot 0,02$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Ia</i>
Gitterparameter [\AA , °]	$a = 18,449(3)$ $\alpha = 90,00$ $b = 5,4081(5)$ $\beta = 104,212(11)$ $c = 22,900(3)$ $\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle [\AA^3]	2215,0(5)
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	4
berechnete Dichte [g/cm^{-3}]	1,814
gemessene Dichte [g/cm^{-3}]	1,836
Messtemperatur [K]	213
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [\AA]	Mo-K α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0,71
Methode der Absorptionskorrektur	multi-scan
F(000)	1240
Messbereich θ [°]	2,3 – 27,5
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 23$ $-6 \leq k \leq 7$ $-29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	10005
Unabhängige Reflexe	4968
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4876
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	4986/5/303
<i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0356$; $wR_2 = 0,1021$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0348$; $wR_2 = 0,1037$
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,031
Flack-Parameter	0,369

Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0,53; -0,30
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$ [%]	99,7

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}, w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] [P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2] / 3$$

$$^{[c]} \text{GooF} = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)} \right\}^{1/2}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

5.4.5 Darstellung von Pentanatrium-bromid-tetraethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4 \text{Br}$ (**5**)

Zur Synthese von **5** werden 0,3004 g (2 mmol) Natriumethansulfonat-Hydrat ($\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und 1 ml 62 %ige Bromwasserstoffsäure in 50 ml Isopropanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 1 ml H_2O und 1 ml Ethylenglycol gegeben. Innerhalb von drei Tagen entstehen bei 20°C im Thermostat nach Verdampfen des Lösemittels dünne farblose plättchenförmige Kristalle. Diese können über mehrere Wochen an der Umgebungsluft ohne äußerlich sichtbare Veränderungen gelagert werden und weisen eine sehr geringe mechanische Stabilität auf. Größere Kristalle sind in allen beobachteten Fällen verzwilligt oder liegen als Schichtkristalle vor, sodass für die SC-XRD sehr kleine Kristalle verwendet werden müssen, bei denen am Polarisationsmikroskop das Vorliegen eines Zwillingskristalls ausgeschlossen werden kann.

Elementaranalyse

Gefunden [%]: C 14,59 H 3,31 S 19,40

Berechnet [%]: C 14,59 H 3,42 S 19,75

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3426 (vs), 3405 (vs); $\nu_s(\text{C-H})$: 2995 (m), 2983 (m); $\nu_{as}(\text{C-H})$: 2943 (m), 2884 (w); $\delta(\text{H}_2\text{O})$: 1646 (s); $\delta_s(\text{C-H})$: 1457 (w), 1446 (m), 1418 (w), 1402 (w), 1373 (w); $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1304 (w), 1266 (m), 1247 (m), 1227 (m); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1179 (vs), 1162 (vs); $\nu_s(\text{S-O})$: 1041 (s, sh); $\rho(\text{CH}_3)$: 989 (w); $\rho(\text{CH}_2)$: 775 (m); $\nu_s(\text{S-C})$: 746 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 581 (m), 553 (w); $\delta_{as}(\text{S-O})$: 537 (m), 524 (m); $\delta(\text{CCS})$: 394 (m)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 3002 (m), 2976 (s), 2938 (vs), 2887 (m); $\delta_s(\text{C-H})$: 1458 (m), 1404; $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1250 (w); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1189 (w), 1160 (vw); $\nu_s(\text{S-O})$: 1073 (vs); $\rho(\text{CH}_3)$ 988 (vw); $\nu_s(\text{S-C})$: 765 (m); $\delta(\text{S-O})$: 589 (m), 543 (m), 531 (m); $\rho(\text{SO}_3)$: 397 (m), 343 (w)

Pulverdiffraktometrie

Das Zersetzungsprodukt von **5** nach der simultanen Thermoanalyse bei 550 °C kann mittels P-XRD charakterisiert werden. Durch den Datenbankabgleich ist eine hohe Übereinstimmung des gemessenen Pulverdiffraktogrammes mit dem von Natriumbromid simulierten Pulverdiffraktogramm erkennbar. Daneben finden sich weitere nicht zuzuordnende Reflexe, die auf eine weitere unidentifizierte Phase in der Probe hindeuten.

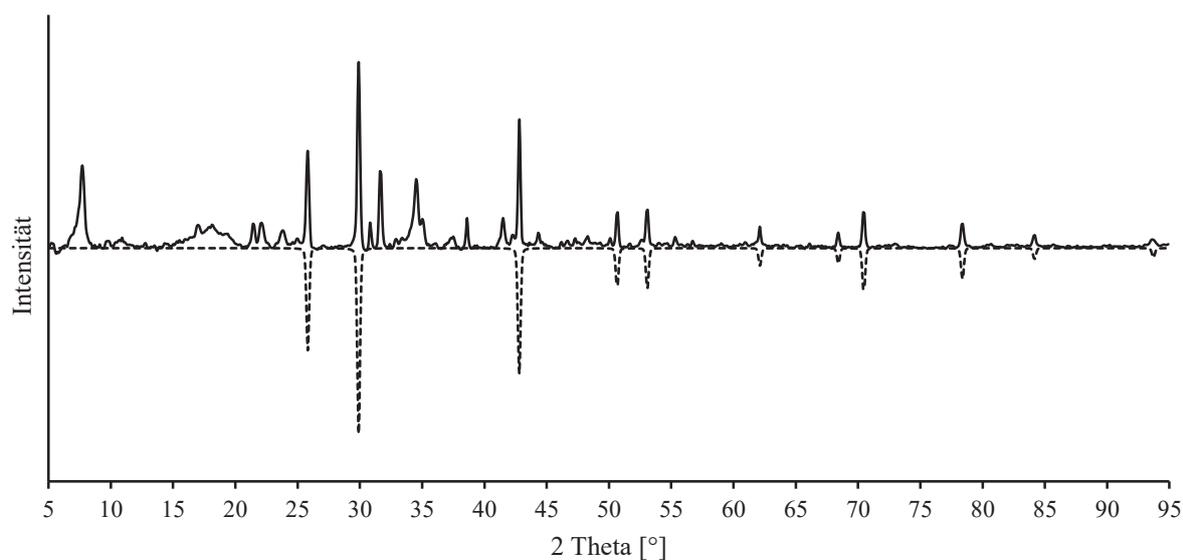


Abbildung 62: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von **5** (durchgezogen), gestrichelt von Natriumbromid (NaBr).

Optische Schmelzpunktanalyse

Einwaage: 8,9 mg; Endotherme Effekte T_{max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert): 54,0 °C (4,05 %), 270,3°C (3,06 %), mp: 276,6 °C, 416,7 °C (35,64), 46,0 °C (5,61%)

1. Schmelzpunkt: 271,1 °C; 2. Schmelzpunkt: 276,5 °C

Einkristallstrukturanalyse

Für die SC-XRD von **5** wird ein möglichst kleiner Einkristall ausgewählt, da unter dem optischen Polarisationsmikroskop in allen beobachteten Fällen größere Kristalle stets als Zwillings- oder Mehrlingskristalle vorliegen. Der ausgewählte Kristall wird mit farblosem Nagellack auf einem Glasfaden am Goniometerkopf befestigt. Bei der Messung wird mit 15 Minuten pro Bild belichtet. Aufgrund der geringen Streukraft der Kristalle ist eine lange Belichtungszeit erforderlich. Um die Vollständigkeit der Daten zu erhöhen wird ein dritter Messdurchlauf zu der Messstrategie hinzugefügt, sodass insgesamt 351 Frames im Laufe der Messung aufgenommen werden. Das durchschnittliche F_o^2/σ beträgt 25,6. Eine Überprüfung der erhaltenen Gitterparameter durch die P-XRD bestätigt die aus der SC-XRD gewonnenen Elementarzellenparameter sowie das erhaltene Strukturmodell. Die Strukturlösung erfolgt wie in Kapitel 4.3.9 beschrieben. Allerdings wird aufgrund von hoher Restelektronendichte und großen anisotropen Auslenkungsparameter für Na3 ein Fehlordnungmodell modelliert und für die Position von Na3 Teillagen eingeführt werden. Dies führt zu verbesserten *R*-Werten sowie einer deutlichen Verkleinerung der anisotropen Auslenkungsparameter von Na3. Im weiteren Verlauf der Verfeinerung wird über das Programm PLATON^[251] ein Zwillingsgesetz mit der Aufstellungsmatrix $-1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ -1$ mit einem *batch scale factor* von 0,32053 in die Verfeinerung integriert. Infolgedessen ist es möglich, die Gütefaktoren des erhaltenen Strukturmodelles weiter zu senken.

Tabelle 51: Daten zur SC-XRD von Pentanatrium-bromid-tetraethansulfonat-monohydrat,
 $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (**5**)

Verbindung	5	
empirische Formel	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_{13}\text{Na}_5\text{S}_4\text{Br}$	
molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	649,35	
Kristallfarbe, -gestalt	Farblos, dünne Plättchen	
Kristallabmessungen [mm]	$0,7 \cdot 0,2 \cdot 0,05$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>Ia</i>	
Gitterparameter [Å , °]	$a = 18,5390(8)$	$\alpha = 90,00$
	$b = 5,4449(2)$	$\beta = 103,707(3)$
	$c = 23,0349(9)$	$\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	2259,0(2)	
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	4	
berechnete Dichte [g/cm^{-3}]	1,909	
gemessene Dichte [g/cm^{-3}]	1,918	

Messtemperatur [K]	213
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm $^{-1}$]	2,34
Methode der Absorptionskorrektur	multi-scan
F(000)	1312
Messbereich θ [°]	2,3 – 27,5
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 23$ $-7 \leq k \leq 7$ $-29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	17819
Unabhängige Reflexe	5105
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4699
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	5105/5/293
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,044$; $wR_2 = 0,1019$
R-Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0499$; $wR_2 = 0,1045$
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,15
Flack-Parameter	0,328
BASF (<i>batch scale factor</i>)	0,32053
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,70; -0,63
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$ [%]	1,000

^[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

^[b] $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2/3$]

^[c] $\text{GooF} = S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)} \right\}^{1/2}$, $m = \text{Zahl der Reflexe}$, $n = \text{Zahl der Parameter}$

5.4.6 Darstellung von Pentanatrium-tetraethansulfonat-triiodid-monohydrat,

Na₅(H₂O)(CH₃CH₂SO₃)₄ I₃ (**6**)

Kristalle von **6** werden erhalten, indem zunächst 1,341 g (10 mmol) Natriumethansulfonat und 0,899 g (6 mmol) Natriumiodid (NaI) in einem Gemisch aus 35 ml Methanol und 10 ml Wasser gelöst werden. Anschließend wird das Lösemittel bei 25 °C im Thermostaten verdampft. Auf diesem Weg entstehen nach 24 Stunden plättchenförmige Kristalle in 82 %iger Ausbeute. Kristalle von **6** weisen an der Umgebungsluft auch nach mehreren Tagen keine zu beobachtenden Veränderungen auf und können zur Vorbereitung auf weiterführende Analytik im Exsikkator getrocknet werden.

Elementaranalyse

Gefunden [%]: C 10,63 H 2,58 S 14,96

Berechnet [%]: C 10,11 H 2,33 S 13,50

Pulverdiffraktometrie

Die gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten in der EA wird durch P-XRD-Untersuchungen bestätigt (Abbildung 63).

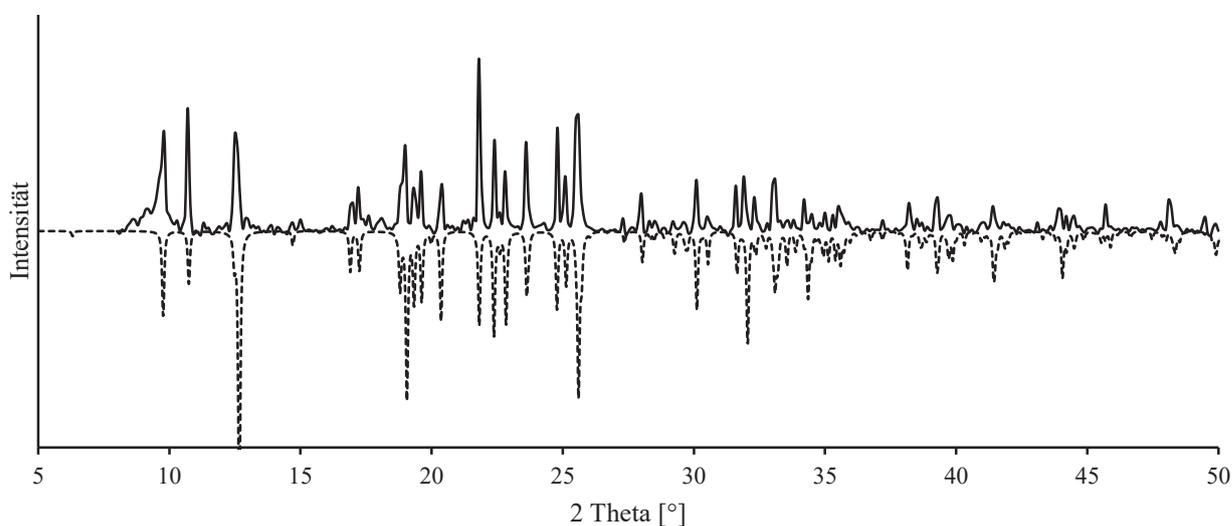


Abbildung 63: gemessenes Pulverdiffraktogramm von **6** (durchgängige Linie) und das aus Einkristallstrukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramm (gestrichelte Linie).

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3511 (vs, sh); $\nu_s(\text{C-H})$: 3005 (m), 2997 (m), 2987 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$: 2942 (m), 2876 (w); $\delta(\text{H}_2\text{O})$: 1626 (s); $\delta_s(\text{C-H})$: 1447 (w), 1417 (m), 1375 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1296 (w), 1262 (m), 1244 (m), 1227 (w), 1210 (w); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1179 (vs), 1155 (vs); $\nu_s(\text{S-O})$: 1050 (s), 1040 (s); $\rho(\text{CH}_3)$: 977 (m); $\rho(\text{CH}_2)$: 786 (w); $\nu_s(\text{S-C})$: 746 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 582 (m); $\delta_{\text{as}}(\text{S-O})$: 536 (m), 526 (m); $\delta(\text{CCS})$: 395 (m)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 2986 (m), 2968 (m), 2938 (vs), 2933 (s), 2877 (w), 2823 (w); $\delta_s(\text{C-H})$: 1450 (m), 1414 (w), 1379 (w); $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1250 (w); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1182 (w); $\nu_s(\text{S-O})$: 1072 (vs); $\rho(\text{CH}_3)$ 986 (vw); $\nu_s(\text{S-C})$: 763 (m); $\delta(\text{S-O})$: 586 (m); $\rho(\text{SO}_3)$: 396 (m); $\nu_s(\text{I-I})$: 113

simultane Thermoanalyse

Einwaage: 9,820 mg, Endotherme Effekte T_{max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert): 55,0 °C (1,25 %), 188,8 °C (5,06 %), 238,8 °C (11,81 %), 309,5 °C (8,95 %), 457,8 °C (26,28 %)

Einkristallstrukturanalyse

Geeignete Kristalle von **6** werden direkt aus der Mutterlauge entnommen und in das Diffraktometer zur nachfolgenden SC-XRD bei (Messtemperatur = -60 °C) überführt. Mit einer Belichtungszeit von 1,5 Minuten werden in drei Messdurchläufen 403 Bilder aufgenommen, das durchschnittliche F_02/σ liegt bei 98,3. Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgen wie in Kapitel 4.3.9 beschrieben.

Tabelle 52: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Pentanatrium-triiodid-tetramethansulfonat-monohydrat, $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{I}_3$ (**6**)

Verbindung	6
empirische Formel	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{Na}_5\text{S}_4\text{I}_3$
molare Masse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	968,16
Kristallfarbe, -gestalt	Dünne braune Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	1,00 · 0,40 · 0,10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter $[\text{Å}, ^\circ]$	$a = 28,257(2)$ $\alpha = 90,00$ $b = 5,5231(3)$ $\beta = 99,317(6)$ $c = 18,3047(13)$ $\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$	2819,0(3)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4
berechnete Dichte $[\text{g}/\text{cm}^{-3}]$	2,281
gemessene Dichte $[\text{g}/\text{cm}^{-3}]$	2,269

Messtemperatur [K]	213
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm $^{-1}$]	3,75
Methode der Absorptionskorrektur	multi-scan
F(000)	1848
Messbereich θ [°]	2,3 – 26,7
Indexgrenzen	$-35 \leq h \leq 35$ $-6 \leq k \leq 6$ $-23 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	22249
Unabhängige Reflexe	2962
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2897
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	2962/3/167/
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0575$; $wR_2 = 0,1557$
R-Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0580$; $wR_2 = 0,1566$
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,23
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	2,35 , -3,14
Extinktionskoeffizient	0,0071
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$ [%]	99,6

^[a] $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

^[b] $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3

^[c] GooF = S = $\left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(m-n)} \right\}^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

5.4.7 Darstellung von Hexaaquahydrogen-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrachloridopalladat(II))-dihydrat, $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)

Für die Synthese von 7 werden zunächst 2 mmol (0,355 g) Palladium(II)chlorid (PdCl_2) in 2 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Anschließend wird diese Lösung in eine wässrige Lösung aus 1,771 g (15 mmol) Natriummethansulfonat, 10 ml destilliertem Wasser und 5 ml Methanol gegeben. Nach neun Tagen bilden sich durch Verdampfen des Lösemittels bei 18 °C dünne gelbbraune plättchenförmige Kristalle. Die Ausbeute beträgt 53 %. Kristalle von 7 zeigen bereits nach wenigen Stunden an der Luft Verwitterungserscheinungen, sodass bei Einkristallen die Auslöschung von polarisiertem Licht verloren geht. Dies geschieht auch bei einer Lagerung von 7 unter Argon-Atmosphäre im Exsikkator. Werden Kristalle von 7 bei Raumtemperatur jedoch abgeschlossen in ihrer Mutterlauge gelagert um ein weiteres Kristallwachstum und

Trocknung an der Umgebungsluft zu verhindern, so treten auch über mehrere Wochen hinweg keine zu beobachtenden Veränderungen auf.

Elementaranalyse

Gefunden [%]:	C 6,83	H 2,44	S 18,24
Berechnet [%]:	C 5,39	H 2,31	S 16,99

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3494 (s); $\nu(\text{C-H})$: 3016 (m), 2934(m); $\delta(\text{O-H})$: 1722 (m), 1648 (m), 1602(w); $\delta_s(\text{C-H})$: 1424 (w), 1413 (m); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1352 (w), 1331 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1186 (vs), 1167 (s); $\nu_s(\text{S-O})$: 1061 (s); $\rho(\text{CH}_3)$: 968 (m); $\nu_s(\text{S-C})$: 787 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 553 (m); $\delta_{\text{as}}(\text{S-O})$: 544 (m), 533 (s), 3758 (w)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 3017 (m), 2936 (s); $\delta_s(\text{C-H})$: 1416 (m), $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1313 (w), 1231(w), 1205(w); $\nu_s(\text{S-O})$: 1166 (w); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1082 (s); $\rho(\text{CH}_3)$: 971(w); $\nu_s(\text{C-S})$: 799 (m); $\delta(\text{S-O})$: 576 (m), 545(m); $\nu(\text{Pd-Cl})$: 349(m); 299(vs); $\delta(\text{Pd-Cl})$: 169(s)

simulane Thermoanalyse

Einwaage: 10,220 mg; Endotherme und exotherme Effekte T_{max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert): 118,0 °C (3,41 %), 146,1 °C (2,31 %), 155,9 °C (2,78 %), 333,5 °C (19,83 %), 427,4 °C, 438,0 °C (25,88 %)

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle von **7** werden direkt aus der Mutterlösung ausgewählt und mit farblosem klaren Nagellack auf einen Glasfaden am Goniometerkopf befestigt. Für das Einkristallröntgenstrahlbeugungsexperiment werden bevorzugt kleine Kristalle ausgewählt, da in allen beobachteten Fällen größere Kristalle stets verzwilligt oder sogar als Mehrlingskristalle vorliegen. Da bei einer vorläufigen Messung am Stoe IPDS 2 Diffraktometer

nur unter sehr langen Belichtungszeiten sehr schwache Reflexe beobachtet werden können, wird die Aufnahme des Datensatzes an einem D8 dual source Diffraktometer mit APEX II Detektor durchgeführt.

Die anschließende Strukturlösung und Verfeinerung erfolgen wie im experimentellen Teil beschrieben. Im Zuge der Verfeinerung der Kristallstruktur treten jedoch um einige Sauerstoff-Atompositionen ungewöhnlich große thermische Ellipsoide und nicht zugeordnete Restelektronendichte auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Dieses Phänomen tritt bei den Sauerstoffatomen der zentralen $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Baueinheit des in **7** vorliegenden $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Ions besonders stark auf. Daher wird ein Fehlordnungsmodell für die betroffenen Atomlagen in das Strukturmodell implementiert (siehe Kapitel 4.1.4.1), was zu einer deutlichen Verringerung der Restelektronendichte und kleineren thermischen Ellipsoiden führt. Wasserstoff-Atompositionen werden mit entsprechenden DFIX- und DANG-restraints behandelt. Darüber hinaus liegen jedoch auch in auffällig charakteristischen Abständen um die Pd-Zentralatome der Halogenidopalladat(II)-Anionen Restelektronendichtemaxima auf. Dieser Befund könnte durch eine Fehlordnung der $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Anionen sowie eines statistischen Einbaus von Aquachloridopalladium(II)-Komplexen im Festkörper von **7** erklärt werden. Eine Verfeinerung eines solchen Strukturmodells unter Implementierung von Teillagen für $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ und Aquachloridopalladium(II)-Komplexen führt anhand der erhaltenen Daten jedoch zu keinem physikalisch plausiblen Ergebnis. Daher wird dieser Befund bei der in dieser Arbeit vorgenommene Betrachtung von **7** nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 53: Daten zur SC-XRD von Hexaaquahydrogen-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrachloridopalladat(II))-dihydrat, $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

Verbindung	7
empirische Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{53}\text{O}_{44}\text{Na}_{14}\text{S}_{12}\text{Cl}_8\text{Pd}_2$
molare Masse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	2104,62
Kristallfarbe, -gestalt	Dünne braune Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,10 · 0,20 · 0,25
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter $[\text{Å}, ^\circ]$	$a = 27,1851(13)$ $\alpha = 90,00$ $b = 16,4078(8)$ $\beta = 109,022(2)$ $c = 17,2480(9)$ $\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$	7273,3(6)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	8

berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	1,943
gemessene Dichte [g/cm ⁻³]	1,959
Messtemperatur [K]	296
Messgerät	D8-APEX II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,31
Methode der Absorptionskorrektur	empirisch
F(000)	4248
Messbereich θ [°]	1,5 – 27,5
Indexgrenzen	-35 ≤ h ≤ 35 -20 ≤ k ≤ 21 -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	73011
Unabhängige Reflexe	7652
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	5569
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	7651/22/472
R-Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	R ₁ = 0,0312; wR ₂ = 0,0824
R-Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	R ₁ = 0,0445; wR ₂ = 0,0917
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,15
Restelektronendichte (max.; min.) [e · Å ⁻³]	0,83 , -0,49
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	91,4

^[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

^[b] $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3

^[c] GooF = S = $\left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)} \right\}^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

5.4.8 Darstellung von Hexaaquahydrogen-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrabromidopalladat(II))-dihydrat, (H₁₃O₆)Na₁₅(CH₃SO₃)₁₂[PdBr₄]₂ · 2H₂O (**8**)

Zur Darstellung von **8** werden 2 mmol (0,355 g) Palladium(II)-chlorid (PdCl₂) bei 60 °C in 2 ml 62 %ige Bromwasserstoffsäure gelöst. Anschließend wird die Lösung bei 100 °C zum Austreiben von Chlorwasserstoff bis zur Trockene eingengt und der Feststoff wiederum mit 2 ml Bromwasserstoffsäure aufgenommen. Der Vorgang wird drei Mal wiederholt, sodass am Ende des dritten Einengens 0,521 g (1,99 mmol) schwarzes Palladium(II)-bromid (PdBr₂) gewonnen werden. Das entstandene Palladiumbromid wird in 1 ml 62 %iger Bromwasserstoffsäure aufgenommen und zusammen mit einer Lösung aus 1,771 g (15 mmol) Natriummethansulfonat, 10 ml Wasser und 5 ml Methanol in eine Kristallisierschale überführt. Nach anschließender Verdampfung des Lösungsmittelgemisches werden innerhalb von acht

Tagen bei 20 °C braunrote plättchenförmige Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute (95 %) erhalten. Die Kristalle sind, sofern sie in ihrer Mutterlauge gelagert werden, mehrere Wochen lang stabil und zeigen keine sichtbare Veränderung auf.

Elementaranalyse

Gefunden [%]: C 5,85 H 2,09 S 15,61

Berechnet [%]: C 5,39 H 2,43 S 16,17

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3498 (vs); $\nu(\text{C-H})$: 3014 (m), 2932 (m); $\delta(\text{O-H})$: 1715 (m), 1642 (m), 1634 (m); $\delta_s(\text{C-H})$: 1411 (m); $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1349 (w), 1328 (m), 1257 (m); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1186 (vs), 1165 (s); $\nu_s(\text{S-O})$: 1060 (s); $\rho(\text{CH}_3)$: 969 (m); $\nu_s(\text{S-C})$: 784 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 551 (m), 543 (m), 533(m)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 3014 (m), 2934 (m); $\delta_s(\text{C-H})$: 1413 (w); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1081 (m); $\rho(\text{CH}_3)$: 970 (w); $\nu_s(\text{C-S})$: 797 (m); $\delta(\text{S-O})$: 574 (w), 545 (w), 349 (w); $\nu(\text{Pd-Br})$: 255 (w), 187 (vs); $\delta(\text{Pd-Br})$: 113 (s)

simultane Thermoanalyse

Einwaage: 5,90 mg, Endotherme Effekte T_{\max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert): 63,1 °C (9,11 %), 3448,8 °C (6,57 %), 370,0 °C (17,45 %), 430,8 °C (14,29 %)

Einkristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von **8** werden im Vorfeld geeignete Einkristalle ausgewählt. Um ein weiteres Kristallwachstum zu unterbinden, werden Kristalle von **8** der Mutterlauge entnommen und zur weiteren Aufbewahrung in Glaskapillaren eingeschmolzen. Dies verhindert die bei **8** beobachtete Verwitterung der Kristalle an der Umgebungsluft schon nach wenigen Stunden. Kurz vor der Messung am Diffraktometer wird die Kapillare zerbrochen

und ein Einkristall auf einem Glasfaden an einem Goniometerkopf montiert. Die Messung der SC-XRD sowie die anschließende Strukturbestimmung und Verfeinerung erfolgt anhand der in Kapitel 4.3.9 beschriebenen Methoden. Mit 30 Sekunden Belichtungszeit werden anschließend in drei Messdurchläufen insgesamt 417 Bilder aufgenommen, das durchschnittliche $F_o/2/\sigma$ liegt bei 15,0. Für **8** wird ebenfalls in Analogie zu **7** ein Fehlordnungsmodell für das in dieser Verbindung enthaltene $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ -Ion im Zuge der Strukturverfeinerung verwendet.

Tabelle 54: Daten zur SC-XRD von Hexaaquahydrogen-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-bis(tetrabromidopalladat(II))-dihydrat, $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdBr}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**)

Verbindung	8
empirische Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{53}\text{O}_{44}\text{Na}_{14}\text{S}_{12}\text{Cl}_8\text{Pd}_2$
molare Masse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	2483,2
Kristallfarbe, -gestalt	Dünne braun-rote Plättchen
Kristallabmessungen $[\text{mm}]$	$0,15 \cdot 0,50 \cdot 0,05$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterparameter $[\text{Å}, ^\circ]$	$a = 27,7031(16)$ $\alpha = 90,00$ $b = 16,5460(7)$ $\beta = 108,391(4)$ $c = 17,2241(9)$ $\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$	7491,9(7)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	8
berechnete Dichte $[\text{g}/\text{cm}^{-3}]$	2,202
gemessene Dichte $[\text{g}/\text{cm}^{-3}]$	2,168
Messtemperatur $[\text{K}]$	203
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge $[\text{Å}]$	Mo- K_α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ $[\text{mm}^{-1}]$	5,26
Methode der Absorptionskorrektur	multi-scan
F(000)	4842
Messbereich θ $[\circ]$	$1,15 - 29,765$
Indexgrenzen	$-35 \leq h \leq 35$ $-20 \leq k \leq 21$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	71353
Unabhängige Reflexe	8601
Beobachtete Reflexe $[I > 2\sigma(I)]$	6521
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	8601/38/473
R -Werte $[I > 2\sigma(I)]$ ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0824$; $wR_2 = 0,1492$
R -Werte $[\text{alle Daten}]$ ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,1070$; $wR_2 = 0,1565$

GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,637
Restelektronendichte (max.; min.) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1,18 , -0,87
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$ [%]	100

$$^{[a]} R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^{[b]} wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}, w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] [P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2] / 3$$

$$^{[c]} \text{GooF} = S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)} \right\}^{1/2}, m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$$

5.4.9 Decanatrium-octaethansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-nonahydrat, Na₁₀(C₂H₅SO₃)₈[Pd₂Cl₆] · 9H₂O (**9**)

Für die Synthese von **9** werden 0,354 g (2 mmol) Palladium(II)-chlorid (PdCl₂) in 4 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und anschließend zu einer wässrigen Lösung aus 10 ml destilliertem Wasser und 3,003 g (20 mmol) Natriumethansulfonat-Hydrat, Na(H₂O)(C₂H₅SO₃), sowie 20 ml Ethanol gegeben. Anschließend wird im Thermostaten bei 20 °C das Lösemittel verdampft. Nach sechs Tagen entstehen auf diesem Weg sehr kleine stäbchenförmige gelb-braune Kristalle, die weiteren Analysen unterzogen werden können (Ausbeute 76 %). An der Luft bildet sich auf Kristallen von **9** bereits nach wenigen Stunden ein schmutzig-grauer Belag, der immer dann auftritt, wenn Kristalle von **9** an der Umgebungsluft aber auch unter Argon-Atmosphäre im Exsikkator getrocknet werden. Werden hingegen Kristalle von **9** in ihrer Mutterlauge gelagert oder in Kapillarröhrchen eingeschmolzen, so sind auch über mehrere Tage hinweg keine Veränderungen zu beobachten.

Elementaranalyse

Gefunden [%]: C 11,37 H 3,46 S 15,17

Berechnet [%]: C 11,21 H 3,26 S 15,54

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3546 (s), 3498 (s); $\nu(\text{C-H})$: 2988 (m), 2942 (m), 2884 (w); $\delta(\text{O-H})$: 1663 (m), 1637 (m); $\delta_s(\text{C-H})$: 1457 (m), 1425 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1376 (m), 1362 (m), 1307 (w), 1249 (m), 1225 (w); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1179 (vs), 1161 (s); $\nu_s(\text{S-O})$: 1045 (s); $\rho(\text{CH}_3)$: 984 (m); $\rho(\text{CH}_2)$: 780 (w); $\nu_s(\text{C-S})$: 747 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 580 (m), 552 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{S-O})$: 526 (m)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 2986 (s), 2944 (vs), 2886 (m); $\delta_s(\text{C-H})$: 1459 (m), 1419 (m), 1251 (w); $\nu_s(\text{S-O})$: 1188 (w); $\nu_s(\text{S-O})$: 1070 (s); $\rho(\text{CH}_3)$: 987 (w); $\nu_s(\text{C-S})$: 760 (m); $\delta(\text{S-O})$: 588 (m), 539 (m), 397 (m); $\nu(\text{Pd-Cl}_{\text{term}})$: 349 (m); $\nu(\text{Pd-}\mu\text{-Cl})$: 303 (m); $\nu(\text{Pd-}\mu\text{-Cl})$: 268 (w)

simultane Thermoanalyse

Einwaage: 9,600 mg, Endotherme Effekte T_{max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert): 59,4 °C (7,27 %), 128,2 °C, 134,8 °C (14,62 %), 309,4 °C (14,33 %), 448,4 °C, 470,5 °C (19,86 %)

Einkristallstrukturanalyse

Für die SC-XRD von **9** werden geeignete Kristalle direkt aus der Mutterlauge entnommen und für die Messung am Diffraktometer vorbereitet. Die geringe Größe der Kristalle bereitet hierbei jedoch erhebliche Probleme. Aufgrund der schwachen Reflexe, die im Vorexperiment beobachtet werden, wird im weiteren Verlauf die Belichtungszeit pro Bild auf 20 Minuten erhöht. Dennoch liegt das durchschnittliche F_σ^2/σ bei lediglich 5,3. Insgesamt sind die beobachteten Reflexe sehr schwach und es werden nur wenige Reflexe bei höheren theta-Winkeln detektiert. Die Kristallstruktur kann unter diesen Bedingungen zwar gelöst werden, allerdings sind die erhaltenen Gütefaktoren sowie die Vollständigkeit des Datensatzes unbefriedigend. Zudem ist Elektronendichte über einen breiten Bereich verteilt, sodass es nicht möglich ist, die Position der Sauerstoffatome der Wassermoleküle, die sich zwischen den Schichten aus Natriumethansulfonat befinden, genau zu bestimmen.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wird ein Datensatz von **9** mittels monochromatisierter Synchrotron-Strahlung aufgenommen. Dazu wird auf die Synchrotron-Quelle am PETRA III zurückgegriffen, wo bei einer Wellenlänge von 0,65 Å ein Pilatus 6M-Detektor^[328] verwendet wird.^[329] Zur anschließenden Weiterverarbeitung der Daten wird das Programm XDS^[330] verwendet. Die empirische Absorptionskorrektur erfolgt anhand des Programms SADABS-2016/2.^[331]

Tabelle 55: Daten zur SC-XRD von Decanatrium-octaethansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-Wasser (1/9), $\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (9)

Verbindung	9
empirische Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{58}\text{O}_{33}\text{Na}_{10}\text{S}_8\text{Cl}_6\text{Pd}_2$
molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	1690,5
Kristallfarbe, -gestalt	Braun, dünne Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,05 · 0,01 · 0,002
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å , °]	$a = 18,215(11)$ $\alpha = 90,00$ $b = 10,8795(15)$ $\beta = 104,82(3)$ $c = 29,838(7)$ $\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	5717(4)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	4
berechnete Dichte [g/cm^{-3}]	1,964
gemessene Dichte [g/cm^{-3}]	2,015
Messtemperatur [K]	100
Messgerät	Synchrotron, Pilatus 6M
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Synchrotron, monochromatisiert, $\lambda = 0,65$
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0,99
Methode der Absorptionskorrektur	empirisch
F(000)	3400
Messbereich θ [°]	1,0 – 25,1
Indexgrenzen	$-24 \leq h \leq 24$ $-14 \leq k \leq 14$ $-39 \leq l \leq 39$
Gemessene Reflexe	86112
Unabhängige Reflexe	14221
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	13528
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	14221/36/761
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0319$; $wR_2 = 0,0885$
R -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0332$; $wR_2 = 0,0839$
Goof ^c (<i>goodness of fit</i>)	1,08
Restelektronendichte (max.; min.) [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	3,78; -1,55
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$ [%]	99,9

^[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ^[b] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2/3$]^[c] Goof = S = $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

5.4.10 Undecanatrium-nona-*n*-propansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-tetrahydrat,
 $\text{Na}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 0.58\text{H}_2\text{O}$ (**10**)

Zur Synthese von **10** werden zunächst 0,5324 g (2 mmol) Palladium(II)-bromid (PdBr_2) hergestellt, welches durch wiederholtes Auflösen von Palladium(II)-chlorid bei 60 °C in 2 ml 62 %iger Bromwasserstoffsäure erhalten wird. Anschließend wird das Palladium(II)-bromid in einem bromwasserstoff-sauren Lösemittelgemisch aus 10 ml Wasser, 10 ml Ethanol und 1,630 g (11 mmol) Natrium *n*-propansulfonat ($\text{Na}(\text{C}_3\text{H}_9\text{SO}_3)$) gelöst. Nach sieben Tagen werden durch Verdampfen des Lösemittels im Thermostaten bei 20 °C dünne dunkelbraune stäbchenförmige Kristalle von **10** erhalten (Ausbeute 82 %). Die Kristalle weisen eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Zwillingskristallen auf. An der Luft zeigen Kristalle von **10** bereits nach kurzer Zeit Verwitterungserscheinungen, was sich in einem Verlust der Kristallinität und der Abscheidung von grauem Pulver auf den Kristallen zeigt. Nach röntgenfluoreszenzanalytischen und elementaranalytischen Methoden kann dies als elementares Palladium / Palladiumbromid identifiziert werden. In der Mutterlauge lassen sich die Kristalle von **10** mehrere Tage lagern, nach vier Tagen scheidet sich aber auch in der Mutterlauge ein metallisch-glänzendes Pulver ab.

Elementaranalyse

Gefunden [%]:	C 15,26	H 3,07	S 13,58
Berechnet [%]:	C 14,45	H 2,92	S 14,13

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3464 (m, sh); $\nu(\text{C-H})$: 2966 (m), 2933 (m), 2876 (m); $\delta(\text{O-H})$: 1618 (m, sh), 1463 (m); $\delta_s(\text{C-H})$: 1454 (m), 1411 (w); $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1384 (w), 1345 (w), 1300 (w), 1250 (m, sh); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1195 (s), 1174 (vs, sh); $\nu_s(\text{S-O})$: 1048 (s); $\rho(\text{CH}_2)$: 790 (m); $\nu_s(\text{C-S})$: 728 (m, sh); $\delta_s(\text{S-O})$: 604 (m), 557 (w); $\delta_{as}(\text{S-O})$: 536 (m), 528 (m), 437 (w).

Raman-Spektroskopie

Linienlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 2931 (w), 2878 (w); $\delta_s(\text{C-H})$: 1452 (w), 1407 (w); $\nu_s(\text{S-O})$: 1160; $\nu_s(\text{S-O})$: 1071 (w), 1037 (w); $\nu_s(\text{C-S})$: 797 (w); $\delta(\text{S-O})$: 377 (w); $\nu(\text{Pd-Cl}_{\text{term}})$: 259 (w); $\nu(\text{Pd-}\mu\text{-Cl})$: 191 (vs), 174 (m).

simultane Thermoanalyse

Einwaage: 11,82 mg, Endotherme Effekte T_{max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert): 82,3 °C (3,27 %), 145,0 °C (18,90 %), 189,7 °C (8,37 %), 268,9 °C (2,90 %), 303,1 °C (5,12 %), 444,3 °C (18,94 %), 481,6 °C (3,92 %)

Einkristallstrukturanalyse

Erste vorläufige Messungen zur Kristallstruktur von **10** ergeben an einem STOE IPDS II-Diffraktometer trotz 20 Minuten Belichtungszeit ungenügende Reflexintensitäten und eine nicht ausreichende Datensatzqualität für ein aussagekräftiges Strukturmodell der Einkristallstruktur von **10**. Daher wird mit einem neuen Kristall von **10** an einem APEX II Diffraktometer ein weiterer Datensatz aufgenommen. Aus dieser Messung resultiert ein Datensatz mit deutlich höheren Reflexintensitäten und schärferen Reflexprofilen. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgt wie in Kapitel 4.3.9 angegeben.

Tabelle 56: Daten zur SC-XRD von Undecanatrium-nona-*n*-propansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-tetrahydrat, $\text{Na}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$ (**10**)

Verbindung	10
empirische Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{64.16}\text{O}_{27.58}\text{Na}_{11}\text{S}_9\text{Br}_6\text{Pd}_2$
molare Masse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	2063,89
Kristallfarbe, -gestalt	Dunkelbraun, dünne Plättchen
Kristallabmessungen $[\text{mm}]$	$0,20 \cdot 0,02 \cdot 0,01$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$I2/a$
Gitterparameter $[\text{Å}, ^\circ]$	$a = 35,824(3)$ $\alpha = 90,00$ $b = 9,3934(10)$ $\beta = 96,1164(19)$ $c = 41,418(5)$ $\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$	13858(3)
Zahl der Formeleinheiten (Z)	8
berechnete Dichte $[\text{g}/\text{cm}^{-3}]$	1,986

gemessene Dichte [g/cm^{-3}]	1,998
Messtemperatur [K]	296
Messgerät	D8-APEX II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	4,39
Methode der Absorptionskorrektur	empirisch
F(000)	8144
Messbereich θ [°]	1,0 – 25,0
Indexgrenzen	$-61 \leq h \leq 61$ $-11 \leq k \leq 11$ $-42 \leq l \leq 42$
Gemessene Reflexe	182731
Unabhängige Reflexe	12193
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9108
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	12193/1293/809
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0503$ $wR_2 = 0,0975$
R-Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0912$; $wR_2 = 0,1070$
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,38
Restelektronendichte (max.; min.) [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	1,29; -1,02
Extinktionskoeffizient	0,0001(14)
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$ [%]	100,00

^[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

^[b] $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2/3$]

^[c] GooF = S = $\left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)} \right\}^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

54.11 Darstellung von Decanatrium-octa-*n*-butansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-tetrahydrat, $\text{Na}_{10}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11**)

Für die Synthese von **11** werden 1,177 g (4 mmol) Palladium(II)-chlorid (PdCl_2) zunächst in 2 ml konz. Salzsäure gelöst und anschließend zu einer wässrigen Lösung aus 5 ml Wasser, 5 ml Isopropanol und 3,203 g (20 mmol) Natrium-*n*-butansulfonat ($\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{SO}_3)$) gegeben. Im Thermostaten wird bei 20 °C das Lösemittel isothermal verdampft, sodass nach vier Tagen sehr dünne braune stäbchenförmige Kristalle von **11** erhalten werden können. Diese sind mechanisch sehr empfindlich und zerbrechen leicht, können aber in ihrer Mutterlauge problemlos über mehrere Tage hinweg gelagert werden, ohne sichtbare Zersetzungserscheinungen zu zeigen. An der Luft jedoch bildet sich an Kristallen von **11** bereits

nach wenigen Stunden ein trüber feinkörniger Belag, dessen Bildung mit dem Verlust der Kristallinität einhergeht.

Elementaranalyse

Gefunden [%]:	C 21,06	H 4,42	S 14,06
Berechnet [%]:	C 20,78	H 4,49	S 12,98

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3506 (s), 3435 (s), 3366 (s); $\nu(\text{C-H})$: 2967 (s), 2936 (s), 2872 (m), $\delta(\text{O-H})$: 1663 (m); $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$: 1465 (m), 1412 (w), 1378 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1314 (w), 1286 (w), 1241 (w); $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$: 1191(s), 1167 (s); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1053 (s), 1044 (s); $\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$ 793 (m); $\delta(\text{S-O})$: 555 (m), 534 (m)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 2969 (m), 2920 (s), 2872 (m); $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$: 1445 (w), 1412 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1306 (w); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1071 (s); $\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$: 800 (m); $\delta(\text{S-O})$: 551 (m); $\delta(\text{S-O})$: 536 (m); $\nu(\text{Pd-Cl}_{\text{term}})$: 343 (m); $\nu(\text{Pd-}\mu\text{-Cl})$: 305 (s); $\nu(\text{Pd-}\mu\text{-Cl})$: 273 (m)

simultane Thermoanalyse

Einwaage: 11,53 mg, Endotherme Effekte T_{max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert): 50,1 °C (1,22 %), 108,2 °C (3,85 %), 276,7 °C (8,98 %), 465,7 °C (35,13 %)

Einkristallstrukturanalyse

Für die SC-XRD geeignete Einkristalle werden direkt aus der Mutterlauge entnommen. Gemessen wird in drei Messdurchgängen mit 399 Bildern (drei Minuten Belichtungszeit pro Bild). Strukturlösung und Strukturverfeinerung erfolgen anhand der in Kapitel 4.3.9 beschriebenen Verfahren. Die Positionen für sauerstoffgebundene Wasserstoffatome aus Wassermolekülen werden mit entsprechenden DFIX- und DANG-restraints fixiert.

Tabelle 57: Daten zur SC-XRD von Decanatrium-octa-*n*-butansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-tetrahydrat, $\text{Na}_{10}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11**)

Verbindung	11
empirische Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{Na}_5\text{S}_4\text{Cl}_3\text{Pd}$
molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	912,42
Kristallfarbe, -gestalt	Dunkelbraun, dünne Stäbchen
Kristallabmessungen [mm]	$0,43 \cdot 0,13 \cdot 0,06$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter [Å , °]	$a = 15,9049(4)$ $\alpha = 90,00$ $b = 9,9047(2)$ $\beta = 94,315(2)$ $c = 22,6734(7)$ $\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	3561,69(16)
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	4
berechnete Dichte [g/cm^{-3}]	1,702
gemessene Dichte [g/cm^{-3}]	1,712
Messtemperatur [K]	203
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K α , $\lambda = 0,71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1,10
Methode der Absorptionskorrektur	Multi-scan
F(000)	1856
Messbereich θ [°]	2,1 – 25,0
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18$ $-11 \leq k \leq 11$ $-26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	37715
Unabhängige Reflexe	6262
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5523
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	6262/6/408
<i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0505$; $wR_2 = 0,0918$
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	$R_1 = 0,0612$; $wR_2 = 0,0946$
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,46
Restelektronendichte (max.; min.) [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,58; -0,34
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$ [%]	100,0

^[a] $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

^[b] $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3[

^[c] GooF = $S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)} \right\}^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

5.4.12 Bis(diaquahydrogen(1+))-tetradeca-*n*-butansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-tetrahydrat, $(\text{H}_5\text{O})_2\text{Na}_{14}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_{14}[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$ (**12**)

Für die Synthese von **12** werden 0,355 g (2 mmol) Palladium(II)-chlorid (PdCl_2) in der Siedehitze in 2 ml 62 %ige Bromwasserstoffsäure aufgelöst und anschließend zur Trockene eingengt. Der dunkelrote Feststoff wird in 2 ml Bromwasserstoff aufgenommen und wieder gelöst. Dieser wird anschließend zusammen mit einer wässrigen Lösung aus 10 ml Wasser, 20 ml Isopropanol und 2,271 g (14 mmol) Natrium-*n*-butansulfonat ($\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{SO}_3)$) in ein Kristallisationsgefäß gegeben. Bei 20 °C wird über drei Tage das Lösemittel soweit isothermal verdampft, bis sehr dünne dunkelbraune stäbchenförmige Kristalle entstanden sind. Die erhaltenen Kristalle sind sehr klein und notorisch verzwillingt, erst die Rekristallisation in Ethanol und 1 ml Ethylenglycol liefert nach 12 Tagen kristallines Material, welches für die weitere Analytik geeignet ist. Die Kristalle sind mechanisch hoch empfindlich, was die Probenpräparation erschwert. In der Mutterlauge sind die Kristalle bis zu vier Tage stabil, werden sie jedoch längere Zeit unter diesen Bedingungen gelagert, so scheidet sich auf der Lösemitteloberfläche ein metallisch-graues Pulver ab. An der Luft setzt dieser Prozess schon nach wenigen Stunden ein, sodass anschließende analytische Untersuchungen zügig nach der erfolgten Synthese durchgeführt werden müssen.

Elementaranalyse

Gefunden [%]:	C 22,06	H 4,64	S 14,74
Berechnet [%]:	C 20,94	H 4,83	S 15,36

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3536 (m), 3482 (m), 3407 (m); $\nu(\text{C-H})$: 2960 (s), 2935 (m), 2873 (m); $\delta(\text{O-H})$: 1625 (m, sh); $\delta_s(\text{C-H})$: 1465 (m), 1412 (w); $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1378 (w), 1309 (w), 1280 (w), 1242 (m), 1219 (m), 1202 (s); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1175 (s, sh), 1106 (w); $\nu_s(\text{S-O})$: 1045 (s), 921 (w), 898 (w); $\rho(\text{CH}_2)$: 792 (m), 761 (w); $\nu_s(\text{C-S})$: 725 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 600 (m); $\delta_{as}(\text{S-O})$: 533 (m), 482 (w), 439 (w), 352 (w)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 2966 (w), 2924 (m), 2876 (w); $\delta_s(\text{C-H})$: 1467 (w), 1415 (w), 1306 (w); $\nu_s(\text{S-O})$: 1072 (w), 1051 (w); $\delta(\text{S-O})$: 336 (m), 312 (s); $\nu(\text{Pd-Br}_{\text{term}})$: 262 (vs); (Pd-Br) : 203 (m); $(\text{Pd-}\mu\text{-Br})$ 124 (m).

simultane Thermoanalyse

Einwaage: 10,440 mg, Endotherme Effekte T_{max} (Massenabnahme [%] in Klammern notiert): 72,7 °C (3,85 %), 105,4 °C (2,63 %), 169,5 °C (4,00 %), 266,4 °C, 304,7 °C (18,53 %), 462,2 °C (10,70 %), 480,5 °C (11,05 %), 559,8 °C (6,32 %)

Einkristallstrukturanalyse

Für die Messung am Diffraktometer werden Kristalle verwendet, die frisch kristallisiert direkt aus der Mutterlauge entnommen werden. Es werden drei Messdurchläufe durchgeführt, in denen bei vier Minuten Belichtungszeit pro Bild insgesamt 397 Bilder aufgenommen werden. Das durchschnittliche F_o^2/σ liegt bei 13,2. Reflexindizierung, Integration und Strukturlösung laufen nach den schon im Kapitel 4.3.9 beschriebenen Verfahren ab. Bei der Strukturverfeinerung zeigt sich, dass die terminalen Kohlenstoffatome der *n*-Butansulfonat-Anionen bedingt durch die freie Rotation der *n*-Butylgruppen in einigen Fällen fehlgeordnet vorliegen. Dafür werden an den entsprechenden Stellen Teillagen eingeführt, was auch zu einer Verbesserung der Gütefaktoren führt.

Tabelle 58: Daten zur SC-XRD von Diaquahydrogen(1+)-tetradeca-*n*-butansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-tetrahydrat, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Na}_{14}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_{14}[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$ (**12**)

Verbindung	12	
empirische Formel	$\text{C}_{56}\text{H}_{142,56}\text{O}_{49,28}\text{Na}_{14}\text{S}_{14}\text{Br}_6\text{Pd}_2$	
molare Masse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	3066,68	
Kristallfarbe, -gestalt	Dunkelbraun, dünne Stäbchen	
Kristallabmessungen [mm]	0,5 · 0,9 · 0,05	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Gitterparameter $[\text{Å}, ^\circ]$	$a = 32,7062(5)$	$\alpha = 90,00$
	$b = 19,6876(3)$	$\beta = 97,685(1)$
	$c = 19,3502(3)$	$\gamma = 90,00$
Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$	12347,8(3)	

Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	4
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	1,657
gemessene Dichte [g/cm ⁻³]	1,701
Messtemperatur [K]	213
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2,60
Methode der Absorptionskorrektur	Multi-scan
F(000)	6240
Messbereich θ [°]	2,1 – 25,0
Indexgrenzen	-38 ≤ h ≤ 38 -23 ≤ k ≤ 23 -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	85243
Unabhängige Reflexe	10872
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9276
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/ <i>restraints</i> /Parameter	10872/619/780
Max. <i>shift/standard uncertainty</i> (<i>s. u.</i>)	
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{[a], [b]}	<i>R</i> ₁ = 0,0661; <i>wR</i> ₂ = 0,1225
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	<i>R</i> ₁ = 0,0796; <i>wR</i> ₂ = 0,1275
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,25
Restelektronendichte (max.; min.) [e · Å ⁻³]	1,01; -0,65
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	100,0

^[a] $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum F_o}$

^[b] $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3

^[c] GooF = $S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)} \right\}^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

5.4.13 Darstellung von Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrachloridoaurat(III),

Na₅(C₂H₅SO₃)₄[AuCl₄] (**13**)

Zur Synthese von **13** werden 0,393 g (1 mmol) Tetrachloridogold(III)säure-trihydrat (HAuCl₄ · 3H₂O) und 0,751 g (5 mmol) Natriumethansulfonat-hydrat (Na(C₂H₅SO₃) · H₂O) in 50 ml Ethanol gelöst. Anschließend wird bei 18 °C das Lösemittel im Thermostaten verdampft, sodass nach drei Tagen dünne gelbe plättchenförmige Kristalle von **13** entstehen. Diese lassen sich an der Umgebungsluft gut lagern und zeigen auch nach mehreren Tagen keine Veränderungen. Allerdings sind Kristalle von **13** mechanisch sehr empfindlich, sodass bei der Probenpräparation die Einkristalle besonders vorsichtig behandelt werden müssen.

Elementaranalyse

Gefunden [%]: C 10,92 H 2,487 S 13,550

Berechnet [%]: C 10,793 H 2,264 S 14,408

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): $\nu(\text{O-H})$: 3590 (w), 3523 (w); $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$: 3004 (m), 2995 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$: 2948 (m), 2936 (m), 2879 (w); $\delta(\text{H}_2\text{O})$: 1617 (w); $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$: 1464 (w), 1450 (m), 1443 (m), 1412 (w), 1404 (w), 1381 (w), 1264 (m), 1245 (m), 1229 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1175 (vs, sh), 1145 (s); $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$: 1050 (s), 1042 (vs); $\rho(\text{CH}_3)$: 979 (m); $\nu_{\text{s}}(\text{S-C})$: 780 (m), 747 (m); $\delta_{\text{s}}(\text{S-O})$: 586 (m), 579 (m); $\delta_{\text{as}}(\text{S-O})$: 536 (m), 524 (m)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm⁻¹] (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 3003 (m), 2978 (m), 2937 (vs), 2878 (w); $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$: 1453 (w), 1411 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1248 (w); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1185 (w); $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$: 1072 (m); $\rho(\text{CH}_3)$: 981 (w); $\nu_{\text{s}}(\text{S-C})$: 760 (m); $\delta(\text{S-O})$: 586 (w), 529 (w), 453 (m); $\rho(\text{SO}_3)$: 400 (m); $\nu_{\text{s}}(\text{Au-Cl})$: 351 (s); $\nu_{\text{as}}(\text{Au-Cl})$: 327 (s); $\delta_{\text{s}}(\text{Au-Cl})$: 172 (m)

Einkristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wird ein geeigneter Einkristall von **13** direkt aus der Mutterlauge an einem Glasfaden, der auf einem Goniometerkopf montiert ist, befestigt. Anschließend werden in drei Messdurchläufen mit sechs Minuten Belichtungszeit pro Bild insgesamt 399 Bilder aufgenommen. Das durchschnittliche F_o^2/σ beträgt anschließend 20,4. Die Strukturlösung und Strukturverfeinerung anhand der aus der Messung am Diffraktometer gewonnenen Daten erfolgt analog zu den in Kapitel 4.3.9 beschriebenen Methoden.

Tabelle 59: Daten zur SC-XRD von Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrachloridoaurat(III), $\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuCl}_4]$ (**13**)

Verbindung	13
empirische Formel	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{Na}_5\text{S}_4\text{Cl}_4\text{Au}$
molare Masse [g · mol ⁻¹]	890,20
Kristallfarbe, -gestalt	Gelb, dünne Plättchen

Kristallabmessungen [mm]	0,32 · 0,11 · 0,02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Gitterparameter [Å, °]	<i>a</i> = 5,4795(5) <i>α</i> = 81,770(4) <i>b</i> = 9,6360(3) <i>β</i> = 85,930(4) <i>c</i> = 13,2040(8) <i>γ</i> = 73,480(4)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	661,18(8)
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	2
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	2,236
gemessene Dichte [g/cm ⁻³]	2,493
Messtemperatur [K]	213
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6,42
Methode der Absorptionskorrektur	Multi-scan
F(000)	860
Messbereich θ [°]	2,2 – 27,5
Indexgrenzen	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	23678
Unabhängige Reflexe	6076
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3727
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	6076/327/317
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{[a], [b]}	<i>R</i> ₁ = 0,0374; <i>wR</i> ₂ = 0,0891
<i>R</i> -Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	<i>R</i> ₁ = 0,0381; <i>wR</i> ₂ = 0,0897
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	1,15
Restelektronendichte (max.; min.) [e · Å ⁻³]	3,72; -2,11
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	100,00

^[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

^[b] $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3

^[c] GooF = $S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)} \right\}^{1/2}$, *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

5.4.14 Darstellung von Pentanatrium-tetraethansulfonat-bromidotrichloridoaurat(III),

Na₅(C₂H₅SO₃)₄[AuBrCl₃] (**14**)

Für die Synthese von **14** werden analog wie bei der Synthese von **13** 0,393 g (1 mmol) Tetrachloridogold(III)säure-trihydrat (HAuCl₄ · 3H₂O) und 0,751 g (5 mmol) Natriumethansulfonat-Hydrat (Na(C₂H₅SO₃) · H₂O) in 50 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung

werden 2 ml 10 %ige Bromwasserstoffsäure gegeben. Im Thermostat wird anschließend das Lösemittel verdampft, sodass nach vier Tagen dünne orange plättchenförmige Kristalle gebildet werden. Im beobachteten Zeitraum von vier Wochen weisen die Kristalle keine sichtbaren Veränderungen an der Luft durch Hydrolyse- Oxidation- oder Trocknungsvorgänge auf.

Elementaranalyse

Gefunden [%]:	C 10,03	H 2,127	S 13,035
Berechnet [%]:	C 10,28	H 2,157	S 13,722

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in $[\text{cm}^{-1}]$ (Liniengestalt): $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$: 3004 (m), 2994 (m), 2946 (m), 2978 (w); $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$: 1464 (w), 1450 (m), 1442 (m), 1412 (w), 1404 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1380 (w), 1263 (w), 1244 (m), 1228 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1177 (vs), 1152 (s); $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$: 1060 (s), 1050 (s); $\rho(\text{CH}_3)$: 979 (m); $\nu_{\text{s}}(\text{S-C})$: 780 (m), 750 (m); $\delta_{\text{s}}(\text{S-O})$: 588 (m), 580 (m); $\delta_{\text{as}}(\text{S-O})$: 537 (m), 525 (m), 400 (w)

Ferninfrarot-Spektroskopie

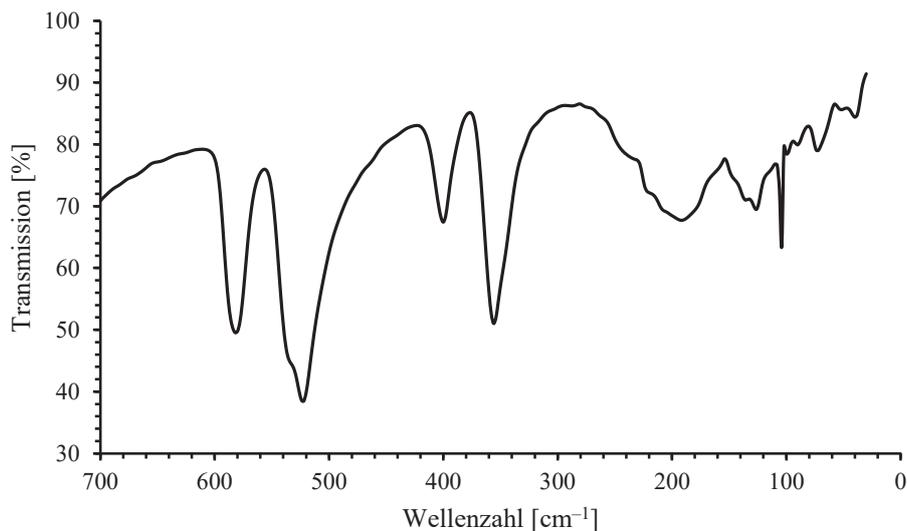


Abbildung 64: FIR-Spektren von **14**.

Bandenlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): 582 (s), 535 (sh), 400 (m), 356 (m), 197 (w), 148 (w), 134 (w), 120 (w), 102 (w)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 2999 (w), 2978 (w), 2963 (m); $\delta_s(\text{C-H})$: 1452 (w), 1409 (w); $\delta_{as}(\text{C-H})$: 1247 (w); $\nu_{as}(\text{S-O})$: 1176 (w); $\nu_s(\text{S-O})$: 1073 (m); $\rho(\text{CH}_3)$: 983 (w); $\nu_s(\text{S-C})$: 761 (m); $\delta(\text{S-O})$: 589 (w), 543 (w); $\rho(\text{SO}_3)$: 400 (w); $\nu_s(\text{Au-Cl})$: 350 (s); $\nu_{as}(\text{Au-Cl})$: 329 (s); $\nu_s(\text{Au-Br})$: 236 (s); $\nu_{as}(\text{Au-Br})$: 191 (s, sh); $\delta_s(\text{Au-Cl})$: 173 (vs); $\delta_s(\text{Au-Br})$: 131 (m)

Einkristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Festkörperstruktur wird ein Kristall von **14** an einem Goniometerkopf befestigt und zur Messung in ein Oxford Excalibur E Diffraktometer verbracht. Gemessen wird über neun Messdurchgängen, sodass am Ende der Messung insgesamt 724 Bilder aufgenommen werden. Das durchschnittliche F_o^2/σ beträgt 21,57. Bei der Strukturverfeinerung ergeben sich hohe Restelektronen-Dichten in der Nähe des Na3-Atoms. Daher werden für diese Atomposition Teillagen eingeführt. Eine Fehlordnungsproblematik ergibt sich auch bei den Atompositionen der Halogenido-Liganden des Gold-Zentralatoms der Halogenidoaurat(III)-Anionen. Eine ausführliche Erläuterung zur Strukturlösung und Verfeinerung von **14** ist im Kapitel 4.2.3.1 zu finden.

Tabelle 60: Daten zur SC-XRD von Pentanatrium-tetraethansulfonat-bromidotrichloridoaurat(III), $\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBrCl}_3]$ (**14**)

Verbindung	14	
empirische Formel	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Na}_5\text{S}_4\text{Cl}_3\text{BrAu}$	
molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	929,95	
Kristallfarbe, -gestalt	Orange, dünne Plättchen	
Kristallabmessungen [mm]	0,32 · 0,11 · 0,02	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P-1$	
Gitterparameter [Å , °]	$a = 5,4788(2)$	$\alpha = 81,488(3)$
	$b = 9,7013(4)$	$\beta = 86,094(3)$
	$c = 13,3924(5)$	$\gamma = 73,707(3)$
Volumen der Elementarzelle [Å^3]	675,45(5)	

Zahl der Formeleinheiten (Z)	1
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	2,286
gemessene Dichte [g/cm ⁻³]	2,293
Messtemperatur [K]	213
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7,513
Methode der Absorptionskorrektur	Multi-scan
F(000)	446
Messbereich θ [°]	2,2 – 27,5
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 7 -12 ≤ k ≤ 12 -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	10339
Unabhängige Reflexe	6076
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3727
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	6076/327/317
R-Werte [I > 2σ(I)] ^{[a], [b]}	R ₁ = 0,0282; wR ₂ = 0,0661
R-Werte [alle Daten] ^{[a], [b]}	R ₁ = 0,0330; wR ₂ = 0,0687
GooF (<i>goodness of fit</i>) ^[c]	0,94
Restelektronendichte (max.; min.) [e · Å ⁻³]	0,75; -0,75
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,99

^[a] $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

^[b] $wR_2 = \{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3

^[c] GooF = S = $\{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)}\}^{1/2}$, m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

5.4.15 Darstellung von Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrabromidoaurat(III),

Na₅(C₂H₅SO₃)₄[AuBr₄] (15)

Ausgehend von 0,558 g (1 mmol) Natriumtetrabromidoaurat(III)-dihydrat (Na[AuBr₄] · 2H₂O) (welches durch Auflösen von 0,2 g Gold in einer 1 / 3-Mischung aus 1 ml konz. Salpetersäure und 3 ml konz. Bromwasserstoffsäure erhalten wird) wird eine Lösung aus 30 ml Ethanol und 0,751 g (5 mmol) Natriumethansulfonat-Hydrat (Na(C₂H₅SO₃) · H₂O) erstellt. Anschließend wird über einen Zeitraum von zwei Tagen das Lösemittel bei 18 °C durch Verwendung eines Thermostaten verdampft. Die in der Mutterlauge wachsenden orange-roten plättchenförmige Kristalle werden zur weiteren Analytik an der Luft in Schraubdeckelgläschen gelagert. Über einen beobachteten Zeitraum von vier Wochen treten keine erkennbaren Oxidations- und Hydrolysevorgänge auf.

Elementaranalyse

Gefunden [%]: C 9,015 H 1,926 S 12,107

Berechnet [%]: C 8,997 H 1,887 S 12,009

Infrarot-Spektroskopie

Bandenlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu_s(\text{C-H})$: 3004 (m), 2995 (m), 2947 (m), 2979 (w), 1464 (w); $\delta_s(\text{C-H})$: 1450 (m), 1443 (m), 1412 (w), 1381 (w), 1263 (w), 1245 (m), 1228 (m); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1176 (vs), 1151 (s); $\nu_s(\text{S-O})$: 1050 (s, sh); $\rho(\text{CH}_3)$: 979 (m); $\nu_s(\text{S-C})$: 780 (m), 749 (m); $\delta_s(\text{S-O})$: 587 (m), 580 (m); $\delta_{\text{as}}(\text{S-O})$: 537 (m), 525 (m), 400 (w)

Raman-Spektroskopie

Linienlage in [cm^{-1}] (Liniengestalt): $\nu(\text{C-H})$: 3001 (w), 2975 (w), 2934 (m, sh); $\delta_s(\text{C-H})$: 1451 (w), 1409 (w); $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$: 1246 (w); $\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$: 1182 (w); $\nu_s(\text{S-O})$: 1072 (m); $\rho(\text{CH}_3)$: 980 (w); $\nu_s(\text{S-C})$: 761 (m); $\delta(\text{S-O})$: 587 (w), 5423 (w); $\rho(\text{SO}_3)$: 401 (w); $\nu_s(\text{Au-Br})$: 215 (s), $\nu_{\text{as}}(\text{Au-Br})$: 197 (vs); $\delta_s(\text{Au-Br})$: 109 (m)

Einkristallstrukturanalyse

Zur SC-XRD wird ein geeigneter Kristall von **15** an einem Goniometerkopf befestigt und zur Messung in ein Stoe PDS II Diffraktometer verbracht. Nach dem Vorexperiment wird eine Messstrategie gewählt, in der bei 2 Minuten Belichtungszeit pro Bild in drei Messdurchgängen insgesamt 399 Bilder aufgenommen werden. Bei der anschließenden Datenintegration liegt das durchschnittliche F_o^2/σ bei 114. Aufgrund der Größe und dem Inhalt der Kristalle treten starke Absorptionseffekte auf, weshalb eine entsprechende Absorptionskorrektur vorgenommen werden muss. Anhand des in der Diffraktometer-Software integrierten Programmes FaceID werden zunächst die Flächen des vermessenen Kristalles bestimmt, um anschließend über das Programm X-Red und X-Shape eine numerische Absorptionskorrektur vorzunehmen. Die restliche Strukturlösung und Strukturverfeinerung wird wie im Abschnitt 4.3.9 beschrieben durchgeführt.

Tabelle 61: Daten zur SC-XRD von Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrachloridoaurat(III),
Na₅(C₂H₅SO₃)₄[AuBr₄] (15)

Verbindung	15
empirische Formel	C ₈ H ₂₀ Na ₅ S ₄ Br ₄ Au
molare Masse [g · mol ⁻¹]	1068,03
Kristallfarbe, -gestalt	Orange-rot, dünne Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,272 · 0,022 · 0,592
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Gitterparameter [Å, °]	<i>a</i> = 5,4735(5) <i>α</i> = 81,886(6) <i>b</i> = 9,6745(8) <i>β</i> = 87,290(6) <i>c</i> = 13,6734(10) <i>γ</i> = 73,548(6)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	687,43(10)
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	2
berechnete Dichte [g/cm ⁻³]	2,579
gemessene Dichte [g/cm ⁻³]	2,597
Messtemperatur [K]	213
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , λ = 0,71073
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	27,42
Methode der Absorptionskorrektur	numerisch
F(000)	502
Messbereich θ [°]	2,214 – 27,498
Indexgrenzen	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	12410
Unabhängige Reflexe	3148
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3105
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Daten/restraints/Parameter	3148/0/159
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] [a], [b]	<i>R</i> ₁ = 0,0221; <i>wR</i> ₂ = 0,0645
<i>R</i> -Werte [alle Daten] [a], [b]	<i>R</i> ₁ = 0,0254; <i>wR</i> ₂ = 0,0841
GooF (<i>goodness of fit</i>) [c]	1,33
Restelektronendichte (max.; min.) [e · Å ⁻³]	1,20; -1,68
Vollständigkeit bis θ = 25,00 ° [%]	99,6

[a] $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ [b] $wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$ [$P = \max(0, F_o^2) + 2F_o^2$]/3[c] $GooF = S = \left\{ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(m-n)} \right\}^{1/2}$, *m* = Zahl der Reflexe, *n* = Zahl der Parameter

6 Zusammenfassung

Im Rahmen von umfangreichen Crystal Engineering Experimenten wurden 15 Beispiele einer grundsätzlich neuartigen Klasse von schichtartigen anorganisch-organischen Hybridmaterialien aus Kurzketten-Natriumalkansulfonaten synthetisiert und charakterisiert.

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften und insbesondere wegen der hohen Umweltverträglichkeit kommt den als „grünen“ Chemikalien bezeichneten Kurzketten-Alkansulfonaten (*engl.* SCAS) und Alkansulfonsäuren sowohl in unserem Alltag als auch in Industrie und Forschung eine wachsende Bedeutung zu. Dies zeigt sich u. a. in vielfältigsten Anwendungen als Ersatzstoff für Sulfat (in z. B. Reinigung und Elektrotechnik) als auch in der Synthese und Katalyse. Das damit verbundene und in den letzten Jahren gesteigerte Interesse an dieser Substanzklasse spiegelt sich auch in der wachsenden Anzahl an Publikationen sowie einer Steigerung der Produktionskapazitäten dieser Verbindungen in der chemischen Industrie wieder. Auch strukturell weisen SCAS interessante Eigenschaften auf.

Verbindung	Nr.	
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Cl}$	1	Überraschenderweise lassen sich ausgehend von diesen Substanzen ganz grundsätzlich neuartige Verbindungen erhalten (1-15), bei denen die Chemie und Strukturchemie von Kurzketten-Natriumalkansulfonaten und Edelmetallsäuren mithilfe von Crystal Engineering-Experimenten verknüpft ist. In den Festkörpern liegen aufgrund der Koordination von Na^+ -Ionen durch die O_3S -Gruppen der Alkansulfonat-Ionen komplexe Na–O-Koordinationsnetzwerke in schichtartiger Anordnung vor. Die Netzwerke können in eine Wiederholungseinheit unterteilt werden, die ganz allgemein mit der Formel $\{[\text{Na}_5(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ zu beschreiben ist.
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Br}$	2	
$\text{Na}_5(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{I}_3$	3	
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Cl}$	4	
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Br}$	5	
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{I}_3$	6	
$(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7	
$(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdBr}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	
$\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9	
$\text{Na}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$	10	
$\text{Na}_{10}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11	
$(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Na}_{14}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_{14}[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$	12	
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuCl}_4]$	13	
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBrCl}_3]$	14	
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBr}_4]$	15	

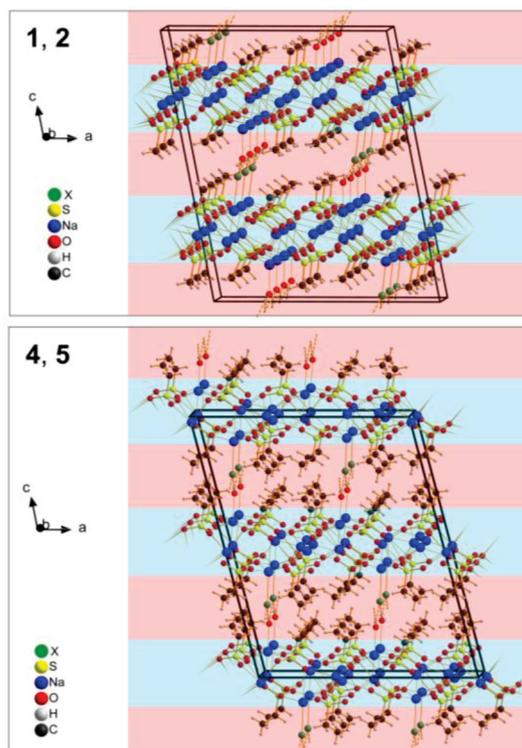
Im Sinne des Crystal Engineering lassen sich diese Wiederholungseinheiten, die einen invers-doppeltgeschichteten hydrophil-hydrophoben Aufbau besitzen, als zweidimensional-unendliches supramolekulares Synthons identifizieren. Es wurde somit gezielt bei der Synthese von **1-15** eingesetzt. Dazu wird zusätzlich noch ein weiterer Baustein benötigt, der in der Lage ist, die aus dem Synthone zusammengesetzten inversen Doppelschichten in die dritte Raumrichtung zu verknüpfen.

Bei **1-6** handelt es sich um Verbindungen, in denen „einfache“ Halogenide und Wassermoleküle diese schichtverknüpfende Funktion übernehmen. Hydrophil-hydrophobe Doppelschichten sind hierbei durch Ketten aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen

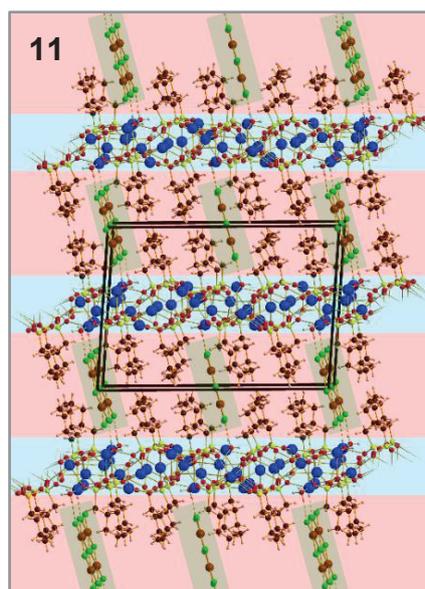
Halogenid und H₂O (in **1, 2, 4, 5, 6**) oder direkt durch Halogenid-Ionen (**3**) verknüpft. In dieser Position haben Halogenid und Wasser die Rolle der Sulfonat-Anionen übernommen die, in den Strukturen von Natrium-SCAS als schichtverknüpfende Bausteine fungieren. Trotz der Anwesenheit von verschiedenen Sulfonaten (NaCH₃SO₃ in **1-3**, NaC₂H₅SO₃ in **4-6**) und

verknüpfenden ionischen Bausteinen (Cl⁻, Br⁻, [I₃]⁻) weisen die Verbindungen eine bemerkenswerte strukturelle Ähnlichkeit auf. Eine Besonderheit stellen die in **1, 2, 4** und **5** gefundenen kurzen Na–X-Abstände dar, die zwischen Halogenid und Na⁺-Ionen (die in den hydrophilen Schichten lokalisiert sind) vorliegen. Neben einer Beschreibung als Schichtverbindung ermöglicht dieser Befund die Formulierung dieser Substanzen als Doppelsalze der Form Na₄(C_nH_{2n+1}SO₃)₄ · NaX · H₂O (X = Cl, Br).

In **7-15** fungieren Halogenidometallat-Anionen der Form [Pd_nX_{2n+2}]⁻ (X = Cl, Br) als Bausteine, um die aus dem {[Na₅(C_nH_{2n+1}SO₃)₄]⁺}-Synthone gebildeten Schichten in die dritte Raumrichtung zu verknüpfen. Die erfolgreiche Synthese von Verbindungen, in denen eine breite Auswahl an Halogenidometallaten und Alkansulfonaten (Alkylkettenlänge von C₁-C₄) vorliegt, zeigt die Tragfähigkeit des vorgestellten Konzeptes unter Einsatz des unendlichen supramolekularen Synthons und Austausch von schichtverknüpfenden Bausteinen gezielt Vertreter einer neuen Substanzklasse aus SCAS zu generieren.

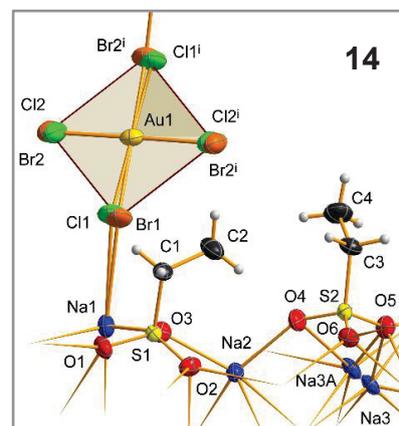


In Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge des Sulfonates resultiert ein veränderter Aufbau im Festkörper. Bei den Methan- und Ethansulfonaten **7-9** sind Halogenidopalladat(II), hydratisierte Oxonium-Ionen und / oder H₂O in hydrophilen Schichten arrangiert, welche sich inmitten der aus den Alkylketten der Sulfonat-Ionen gebildeten doppelgeschichteten hydrophoben Bereiche befinden. Daraus resultiert eine Trennung der hydrophoben Bereiche. Die Schichtverknüpfung erfolgt durch ionische Wechselwirkungen und / oder einem komplexen System aus Wasserstoffbrückenbindungen.



Bei etwas längeren Alkylketten (**10-12**, *n*-Propan- und *n*-Butansulfonat) wird eine solche Separierung nicht beobachtet. Stattdessen sind die in diesen Verbindungen vorliegenden zweikernigen hydrophilen [Pd₂X₆]²⁻-Ionen direkt in Lücken innerhalb der hydrophoben Schichten positioniert und führen zur Durchdringung dieser Bereiche. Durch die Koordination der terminalen Halogenidoliganden der Palladat(II)-Anionen an Na⁺-Ionen, die sich ober- und unterhalb der hydrophoben Doppelschicht befinden, wird eine Verknüpfung von hydrophilen Schichten in **10-12** sicher gestellt.

Nicht nur Halogenidopalladat(II)- sondern auch verschiedene Halogenidoaurat(III)-Anionen können zur Verknüpfung von {[Na₅(C_nH_{2n+1}SO₃)₄]⁺}-Synthonschichten verwendet werden (**13-15**). Unter Variation der Synthesebedingungen lassen sich in die Struktur von Kurzketten-Natriumalkansulfonaten auch gezielt Halogenidometallat-Spezies inkludieren (z. B. [AuBrCl₃]⁻ in **14**), die bisher nur selten strukturell untersucht werden konnten (Spezies Engineering).



Die hier gezeigten systematischen Crystal Engineering Experimente belegen am Beispiel von „einfachen“ Halogeniden bzw. Edelmetallsäuren das enorme Potential von Kurzketten-Amphiphilen für die Synthese schichtartiger Additionsverbindungen, in denen die Doppelschichtstruktur erhalten bleibt. Es ist zu erwarten, dass das generelle Aufbauprinzip der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen auch für die Herstellung einer Vielzahl weiterer

Kombinationen von SCAS mit anorganischen Verbindungsklassen eine tragfähige Grundlage darstellt.

Verwendung des SCAS-Synthons bei der Synthese von schichtartigen anorganisch-organischen Hybridmaterialien

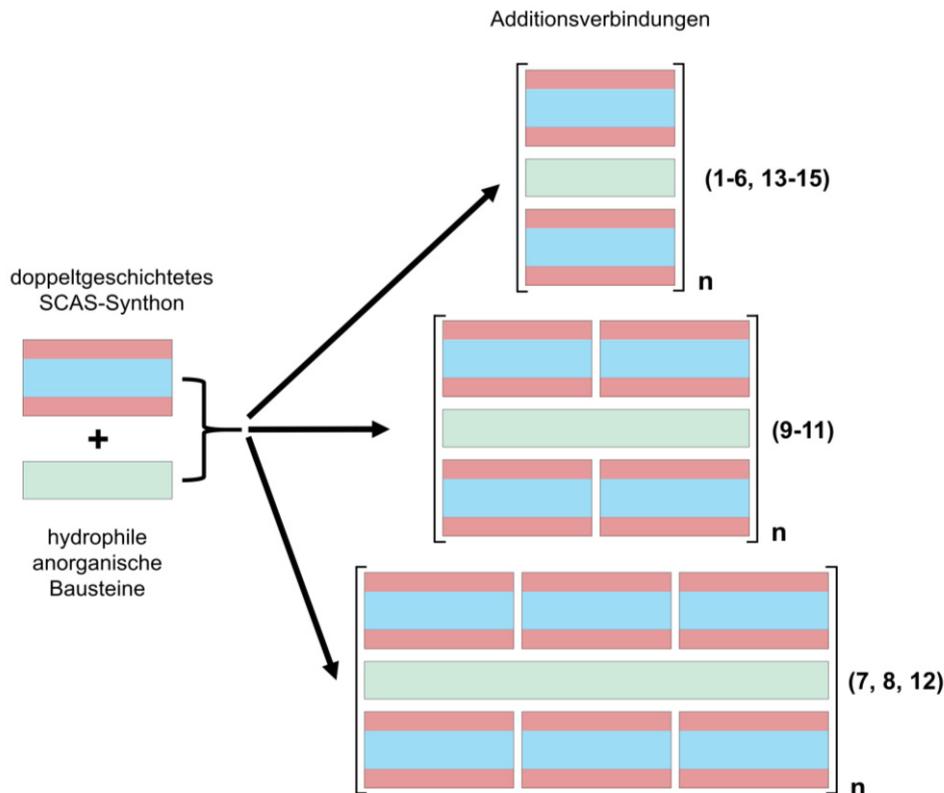


Abbildung 65: Konzept zur Synthese von schichtartigen anorganisch-organischen Hybridmaterialien unter Verwendung des doppelgeschichteten SCAS-Synthons. SCAS-Synthon und hydrophile anorganische Bausteine (welche im Festkörper in Form von hydrophilen Bereichen zwischen den aus dem Synthon hydrophoben Doppelschichten angeordnet sind) werden systematisch zur Synthese von grundsätzlich neuartigen Additionsverbindungen eingesetzt. Obwohl sich sowohl das stöchiometrische Verhältnis des in **1-15** vorliegenden Synthons als auch der verwendete Sulfonat-Baustein unterscheiden können, zeichnen sich die erhaltenen Verbindungen durch eine bemerkenswerte strukturelle Ähnlichkeit aus. Gemäß der oben gezeigten Tabelle liegen jeweils ein, zwei oder drei Synthon-Baueinheiten in Kombination mit anorganischen Bausteinen, Säure (in Form von hydratisierten Oxonium-Ionen) und / oder Wassermolekülen vor und sind im Festkörper in zweidimensionalen unendlichen Schichten angeordnet.

7 Summary

As part of extensive crystal engineering experiments, 15 examples of a fundamentally new class of layer-like inorganic-organic hybrid materials from short-chained sodium alkanesulfonates were synthesized and characterized.

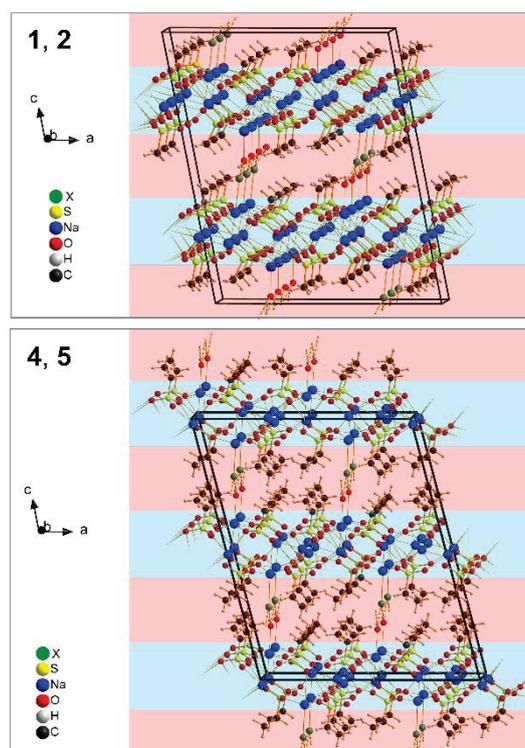
Due to their properties (especially their high environmental compatibility) the short-chained alkanesulfonates (SCAS) and alkanesulfonic acids, which are commonly known as "green" chemicals, are becoming increasingly important in our everyday lives as well as in industry and research. This is shown by a wide variety of applications (as a substitute for sulfate and in e.g. cleaning and electrotechnology) as well as in synthesis and catalysis. The increased interest in these substances in recent years is also reflected in the growing number of publications and an increase in the production capacity of these compounds in the chemical industry. Additionally, SCAS reveal interesting structural properties, too.

Compound	No.	Surprisingly, starting from SCAS, it is possible to obtain fundamentally novel compounds (1-15), in which the chemistry and the structural chemistry of short-chain sodium alkanesulfonates and noble metal acids is connected by using crystal engineering experiments. Due to the coordination of Na ⁺ ions by the O ₃ S-groups of the alkanesulfonate, complex Na–O coordination networks are present in the solids in a layer-like arrangement. The networks can be segmented into building blocks, which can generally be described with the formula $\{[\text{Na}_5(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4]^+\}_n$.
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Cl}$	1	
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Br}$	2	
$\text{Na}_5(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{I}_3$	3	
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Cl}$	4	
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{Br}$	5	
$\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3)_4\text{I}_3$	6	
$(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7	
$(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdBr}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	
$\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9	
$\text{Na}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_9[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$	10	
$\text{Na}_{10}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11	
$(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Na}_{14}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_{14}[\text{Pd}_2\text{Br}_6] \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$	12	
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuCl}_4]$	13	
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBrCl}_3]$	14	
$\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBr}_4]$	15	

In terms of crystal engineering, these building blocks (which feature an inversed-double-layered hydrophilic-hydrophobic structure) can be identified as a two-dimensional-infinite supramolecular synthon and is therefore used for the targeted synthesis of **1-15**. Therefore, an

additional building block is also required, which is able to connect the inverse double layers (composed of the synthon) in the third dimension.

In **1-6**, "simple" halides and water molecules act as layer-linking building blocks. Hydrophilic-hydrophobic double layers are connected by chains of hydrogen bonds between halide and H₂O (in **1, 2, 4, 5, 6**) or directly by halide ions (**3**). In this position, halide, and water substitute the sulfonate anions, which act as layer-connecting building blocks in the structures of sodium SCAS. Despite the presence of various sulfonates (NaCH₃SO₃ in **1-3**, NaC₂H₅SO₃ in **4-6**) and connecting ionic building blocks (Cl⁻, Br⁻, [I₃]⁻), **1-6** reveal a remarkable structural similarity. As a special feature, there are short Na–X distances (found in **1, 2, 4** and **5**) between halide and Na⁺ ions, which are located in the hydrophilic layers. This enables the

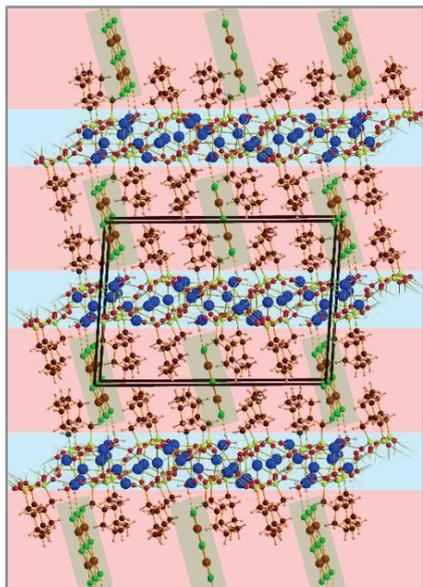


formulation of these substances as double salts with the general formula $\text{Na}_4(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4 \cdot \text{NaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X = Cl, Br) in addition to a formulation as layered compounds.

In **7-15**, halogenidometalate anions $[\text{Pd}_n\text{X}_{2n+2}]^-$ (X = Cl, Br) serve as building blocks to connect $\{[\text{Na}_5(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ synthon-layers into the third dimension. The successful synthesis of compounds in which a wide selection of halogenidometallates and alkanesulfonates (alkyl-chain length C1-C4) is present demonstrates, that using the infinite supramolecular synthon and exchange of layer-linking building blocks is an adequate concept to generate compounds of a new substance class.

Depending on the alkyl-chain length of the sulfonate, the structure of the solid is changed. In **7-9** (methane- and ethanesulfonates), halogenidopalladate(II), hydrated oxonium ions and / or H₂O are arranged in hydrophilic layers which are located within the double-layered hydrophobic regions formed by the alkyl-chains of the sulfonate. This results in a separation of the hydrophobic areas. The layers are connected by ionic interactions and / or a complex system of hydrogen bonds.

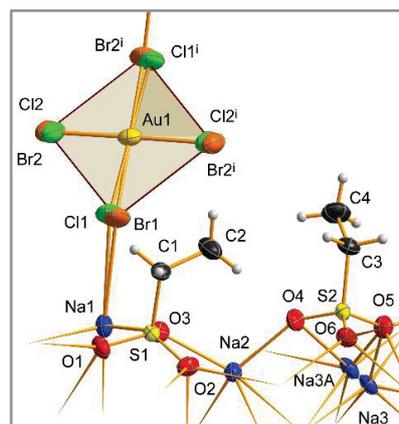
Such separation is not observed for longer alkyl-chains (**10-12**, *n*-propane and *n*-butanesulfonate). Instead, binuclear hydrophilic $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ ions are present in these compounds



and are located in gaps within the hydrophobic layers, which results in the separation of these areas. The coordination of the terminal halogenido ligands of the palladate(II) anions to Na^+ ions, which are located above and below the hydrophobic double layer, ensures that hydrophilic layers are linked in **10-12**.

Not only halogenidopalladate(II) but also various halogenidoaurate(III) anions can be used to link $\{[\text{Na}_5(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_4]^+\}_n$ synthon-layers (**13-15**). By varying conditions during synthesis, halogenidometallate species (e.g. $[\text{AuBrCl}_3]^-$ in **14**) which were only rarely been investigated using structural chemistry (species engineering) so far, can be included into the structures of short-chained sodium alkanesulfonates.

The systematic crystal engineering experiments demonstrate the enormous potential of short-chain amphiphiles for the synthesis of layered addition compounds, in which the double-layer structure is retained by using “simple” halides or noble metal acids. It is to be expected that the general construction principle of the compounds described in this work also provides a basis for the synthesis of further addition compounds with various combinations of SCAS and inorganics.



SCAS-synthons in the synthesis of layered inorganic-organic hybrid materials

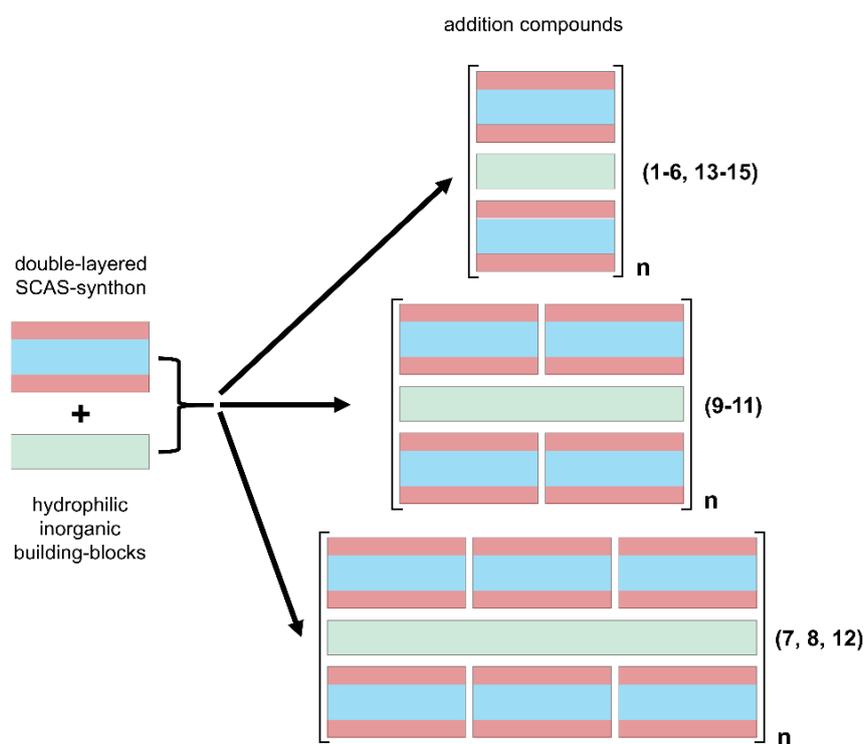


Figure 65: Concept for the synthesis of layered inorganic-organic hybrid materials using the double-layered SCAS-synthon. SCAS-synthon and hydrophilic inorganic building blocks (which are arranged in the form of hydrophilic regions between the hydrophobic double layers formed by the synthon) are used systematically for the synthesis of new addition compounds. Although both the stoichiometric ratio of the synthon in **1-15** and the sulfonate building block can differ, the compounds show a remarkable structural similarity. According to the table shown above, there are one, two or three synthon-units in combination with inorganic building-blocks, acid (in the form of hydrated oxonium ions) and / or water molecules and are arranged in the solid in two-dimensional infinite layers.

8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Canales, C. Alemán, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3423–3430.
- [2] A. K. Covington, R. Thompson, *J. Solution Chem.* **1974**, *3*, 603–617.
- [3] J. H. R. Clarke, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 2226–2233.
- [4] R. C. Paul, V. P. Kapila, R. Kumar, S. K. Gupta, S. K. Sharma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *471*, 203–207.
- [5] BASF SE, *Lutropur®-the friendly acid*, BASF SE, Ludwigshafen am Rhein, **2011**.
- [6] W. A. Proell, C. E. Adams, B. H. Shoemaker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1948**, *40*, 1129–1132.
- [7] M. J. O'Neil, P. E. Heckelmann, C. B. Koch, K. J. Roman, *Merck Index: An Encyclopedia of Chemical, Drugs and Biologicals*, Merck and Co., New York, **2006**.
- [8] D. P. Kelly, S. C. Baker, J. Trickett, M. Davey, J. C. Murrell, *Microbiology* **1994**, *140*, 1419–1426.
- [9] T. P. Higgins, M. Davey, J. Trickett, D. P. Kelly, J. C. Murrell, *Microbiology* **1996**, *142*, 251–260.
- [10] D. P. Kelly, J. C. Murrell, *Arch. Microbiol.* **1999**, *172*, 341–348.
- [11] S. C. Baker, D. P. Kelly, J. C. Murrell, *Nature* **1991**, 627–628.
- [12] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, *Green Chem.* **1999**, *1*, 127–140.
- [13] S. Hatakeyama, M. Okuda, H. Akimoto, *Geophys. Res. Lett.* **1982**, *9*, 583–586.
- [14] Springborn Laboratories, Inc., *An Acute Oral Toxicity Study in Rats with 70% Methane Sulfonic Acid*, SLI Study No. 3255.11, 07/11/97.
- [15] B. Elvers, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Hrsg.: F. Ullmann), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, G, **2011**.
- [16] G. Busca, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5366–5410.
- [17] BASF SE Communications & Relations, *BASF-Bericht 2017. Ökonomische, ökologische und gesellschaftliche Leistungen*, BASF SE, Ludwigshafen am Rhein, **2017**.
- [18] F. Fabian, "BASF erhöht Kapazität für Methansulfonsäure am Standort Ludwigshafen", zu finden unter <https://www.basf.com/at/de/media/news-releases/2018/12/p-18-409.html>, zugegriffen am: 05.01.2020.
- [19] R. M. Reed, H. V. Tartar, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 570–571.
- [20] A. Collmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1868**, *148*, 101–110.
- [21] D. L. Vivian, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2559–2560.
- [22] I. Biertümpel, K. Driemel, D. Van de Fliert, M. M. Rohe, Patent US6060621A, **2000**.
- [23] C. E. Johnson, W. F. Wolff, Patent US2727920A, **1955**.
- [24] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1868**, *148*, 90.
- [25] L. Orthner, *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 302–305.
- [26] C. J. Norton, N. F. Seppi, M. J. Reuter, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4158–4165.
- [27] R. M. Guertin, Patent US3626004A, **1967**.
- [28] M. Eiermann, C. Tragut, K. Ebel, Patent US6531629B1, **2003**.
- [29] BASF SE, *The ideal acid for chemical synthesis*, BASF SE, Ludwigshafen am Rhein, **2007**.
- [30] J. C. Snyder, A. V. Grosse, Patent US2493038A, **1950**.
- [31] M. McCoy, *Chem. Eng. News* **2016**, *94*, 10.
- [32] T. Ott, I. Biertümpel, K. Bunthoff, A. Richards, Patent US9902689B2, **2018**.
- [33] T. Ott, I. Biertümpel, Patent US20160289181A1, **2016**.
- [34] A. K. Covington, R. Thompson, *J. Solution Chem.* **1974**, *3*, 603–617.
- [35] F. I. Danilov, T. E. Butyrina, V. S. Protsenko, E. A. Vasil'eva, *Russ. J. Appl. Chem.* **2010**, *83*, 752–754.

- [36] F. I. Danilov, I. V. Sknar, Y. E. Sknar, *Russ. J. Electrochem.* **2014**, *50*, 293–296.
- [37] F. I. Danilov, E. A. Vasil'eva, T. E. Butyrina, V. S. Protsenko, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2010**, *46*, 697–703.
- [38] M. Finšgar, I. Milošev, *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2430–2438.
- [39] E. Huttunen-Saarivirta, *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *160*, 288–294.
- [40] J. Kirtley, J. T. Hall, *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 848–856.
- [41] A. B. Velichenko, R. Amadelli, E. V. Gruzdeva, T. V. Luk'yanenko, F. I. Danilov, *J. Power Sources* **2009**, *191*, 103–110.
- [42] N. M. Martyak, R. Seefeldt, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4303–4311.
- [43] W. A. Proell, *J. Org. Chem.* **1955**, *16*, 178.
- [44] A. J. W. Brook, R. K. Robertso, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 1161–1163.
- [45] S. Gazeau-Bureau, D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, S. Magnet, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3782–3784.
- [46] Z. Rappoport, *The chemistry of functional groups: The chemistry of sulphonic acids, esters, and their derivatives* (Hrsg.: S. Patai), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, UK, NY, **1991**.
- [47] M. G. Zolotukhin, H. M. Colquhoun, L. G. Sestiaa, D. R. Rueda, D. Flot, *Macromolecules* **2003**, *36*, 4766–4771.
- [48] M. Hunt, Patent US3773813A, **1971**.
- [49] J. K. Weil, A. J. Stirton, F. D. Smith, R. G. Bistline, Patent US3228980A, **1966**.
- [50] A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1868**, *148*, 90.
- [51] R. Herke, K. Rasheed, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, *69*, 47–51.
- [52] S. Gagelmann, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, **2012**.
- [53] T. Trella, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [54] J. W. Chevalier, M. D. Gernon, P. K. Janney, Patent US6251249B1, **2001**.
- [55] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chemistry* **2015**, *21*, 1294–1301.
- [56] P. Hajós, G. Révész, *J. Chromatogr. A* **1997**, *771*, 23–33.
- [57] B. M. de Borba, C. M. Kinchin, D. Sherman, T. K. Cook, P. K. Dasgupta, K. Srinivasan, C. A. Pohl, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 96–100.
- [58] M. Wang, Z. Song, X. Wan, S. Zhao, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1698–1700.
- [59] X. Wang, C. Yang, P. Liu, *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 1448–1450.
- [60] T. Murakami, Patent US20070221506A1, **2007**.
- [61] K.-H. Linde, D. Kloetzer, Patent US4675128A, **1987**.
- [62] E. Hochberg, E. H. Abbott, *Inorg. Chem.* **1977**, *17*, 506–510.
- [63] R. Kisilevsky, L. J. Lemieux, P. E. Fraser, X. Kong, P. G. Hultin, W. A. Szarek, *Nat. Med.* **1995**, *1*, 143–148.
- [64] M. F.V. Moura, J. d. R. Matos, R. F. Farias, *Thermochim. Acta A* **2004**, *414*, 159–166.
- [65] F. Charbonnier, *Thermochim. Acta A* **1979**, *33*, 31–39.
- [66] F. Charbonnier, *Thermochim. Acta A* **1973**, *7*, 217–224.
- [67] M. Wang, Z. G. Song, H. Jiang, H. Gong, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *98*, 801–806.
- [68] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1675–1681.
- [69] T.-T. Su, H. Jiang, H. Gong, *Thermochim. Acta A* **2005**, *435*, 1–5.
- [70] T. Trella, W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2367.
- [71] M. Wang, H. Jiang, Z. C. Wang, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *85*, 751–754.
- [72] A. Ramírez, M. L. Gómez, A. Guerrero, A. Jerez, *Thermochim. Acta* **1988**, *124*, 9–16.
- [73] S. Wallus, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2009**.
- [74] U. Betke, K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Chemistry* **2011**, *17*, 12784–12801.
- [75] F. N. Baumgartner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1954**, *46*, 1349–1352.
- [76] J. J. Scheibel, *J. Surfactants Deterg.* **2004**, *7*, 319–328.

- [77] W. A. Sweeney, A. C. Olson, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1964**, *41*, 815–822.
- [78] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, D. G. Marangoni, *Annu. Rep. Prog. Chem.* **2003**, *99*, 3–48.
- [79] J. K. Weil, F. D. Smith, A. J. Stirton, R. G. Bistline, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, *40*, 538–541.
- [80] E. M. Aricó, L. B. Zinner, C. Apostolidis, E. Dornberger, B. Kanellakopoulos, J. Rebizant, *J. Alloys Compd.* **1997**, *249*, 111–115.
- [81] T. S. Cameron, W. J. Chute, G. Owen, J. Aherne, A. Linden, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 231–235.
- [82] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *J. Appl. Cryst.* **1975**, *8*, 400–401.
- [83] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *J. Appl. Cryst.* **1975**, *8*, 493–494.
- [84] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 2693–2694.
- [85] Y. Garaud, F. Charbonnier, R. Faure, *J. Appl. Cryst.* **1980**, *13*, 190.
- [86] F. E. Genceli Guner, M. Lutz, T. Sakurai, A. L. Spek, T. Hondoh, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4327–4333.
- [87] N. O. Johnson, J. T. Turk, W. E. Bull, H. G. Mayfield, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, 235–239.
- [88] C. Logemann, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1468–1472.
- [89] S. Wallus, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2008**, *C64*, 384–386.
- [90] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1848–1852.
- [91] M. S. Wickleder, I. Müller, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 33–36.
- [92] B. Fabry, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 214–222.
- [93] H. V. Tartar, K. A. Wright, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1939**, *61*, 539–544.
- [94] T. F. Tadros, *Applied surfactands. Principles and applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, G, **2005**.
- [95] A. Sorrenti, O. Illa, R. M. Ortuño, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8200–8219.
- [96] J. M. Quack, A. K. Reng, *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1976**, *78*, 200–206.
- [97] M. J. Buerger, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1942**, *28*, 529–535.
- [98] M. J. Buerger, L. B. Smith, A. de Bretteville, F. V. Ryer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1942**, *28*, 526–529.
- [99] M. J. Buerger, L. B. Smith, F. V. Ryer, J. E. Spike, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1945**, *31*, 226–233.
- [100] L. H. Jensen, E. C. Ligafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 1946–1947.
- [101] L. H. Jensen, E. C. Ligafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1729–1730.
- [102] M. J. Buerger, *Am. Mineral.* **1945**, *30*, 551–571.
- [103] S. Sharma, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2011**.
- [104] J. Schumann, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [105] W. Frank, A. Jablonka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2037.
- [106] A. Jablonka, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2008**.
- [107] S. Wallus, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2009**.
- [108] C. H. Wei, B. E. Hingerty, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 1992–1997.
- [109] R. J. Capwell, K. H. Rhee, K. S. Seshadri, *Spectrochim. Acta A* **1968**, *24*, 955–958.
- [110] K. Fujimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 850–852.
- [111] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 2824–2826.
- [112] A. S. Wilson, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 2302–2303.
- [113] P. Lindqvist-Reis, I. Persson, M. Sandström, *Dalton Trans.* **2006**, 3868–3878.
- [114] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511–525.
- [115] G. Kickelbick, *Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, G, **2006**.
- [116] G. L. Drisko, C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5097–5105.
- [117] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, *216*, 4780–4795.

- [118] C. R. Kagan, *Science* **1999**, *286*, 945–947.
- [119] L. Nicole, L. Rozes, C. Sanchez, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3208–3214.
- [120] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696–753.
- [121] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.
- [122] W. Frank, S. Wallus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2038.
- [123] W. Frank, S. Wallus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2155.
- [124] W. Frank, S. Wallus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2154.
- [125] K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143–168.
- [126] G. A. Jeffrey, *Hydrogen bonding in biological structures* (Hrsg.: W. Saenger), Springer, Berlin, G, **1991**.
- [127] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446–2492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382–2426.
- [128] T. Trella, W. Frank, *Poster DGK*, **2012**.
- [129] T. Trella, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, 1136–1137.
- [130] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1610–1648.
- [131] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Chichester, UK, **2009**.
- [132] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, G, **2011**.
- [133] P. W. Atkins, L. Jones, *Chemie-einfach alles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, G, **2006**.
- [134] W. M. Keesom, *Phys. Z.* **1921**, *22*, 129–141.
- [135] W. Heitler, F. London, *Z. Physik* **1927**, *44*, 455–472.
- [136] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Physik* **1930**, *60*, 491–527.
- [137] P. Debeye, *Polar molecules*, Dover, New York, **1929**.
- [138] H.-D. Jakubke, *Fachlexikon ABC Chemie. Ein alphabetisches Nachschlagewerk in zwei Bänden* (Hrsg.: H. Jeschkeit), Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, G, **1987**.
- [139] F. London, *Z. Physik* **1930**, *63*, 245–279.
- [140] F. London, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8–26.
- [141] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 52–60; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52–59.
- [142] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza et al., *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1619–1636.
- [143] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza et al., *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.
- [144] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [145] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 357–401.
- [146] J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 177–185.
- [147] M. D. Joesten, *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 362–366.
- [148] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond. In structural chemistry and biology*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1999**.
- [149] J. D. Dunitz, *NATO ASI Ser., Ser. B* **1999**, 175–184.
- [150] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 909–915.
- [151] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, NY, **1997**.
- [152] C. J. Tainter, Y. Ni, L. Shi, J. L. Skinner, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 12–17.
- [153] R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 839–851.
- [154] M. Gorman, *J. Chem. Educ.* **1957**, *34*, 304.
- [155] H. Susi, *Methods Enzymol.* **1972**, *26*, 381–391.
- [156] M. Rozenberg, A. Loewenschuss, Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2699–2702.

- [157] I. D. Brown, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6858–6919.
- [158] D. Altermatt, I. D. Brown, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 240–244.
- [159] I. D. Brown, *Acta Crystallogr.* **1992**, *B48*, 553–572.
- [160] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 171–179.
- [161] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 1957–1959.
- [162] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244–247.
- [163] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192–197.
- [164] I. D. Brown, *Chem. Soc. Rev.*, *1978*, 359–376.
- [165] I. D. Brown, *IUCrJ* **2017**, *4*, 514–515.
- [166] I. D. Brown, "Accumulated table of bond valence parameters", zu finden unter https://www.iucr.org/_data/assets/file/0007/126574/bvparm2016.cif, zugegriffen: 06.01.2020.
- [167] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* **1990**, *B46*, 256–262.
- [168] J. Bernstein, L. Shimoni, R. E. Davis, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- [169] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 1030–1043.
- [170] J. Bernstein, R. E. Davis, *NATO ASI Ser., Ser. E* **1999**, *360*, 275–290.
- [171] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, *Crystallogr. Rev.* **2002**, *8*, 1–56.
- [172] W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2000**, *B56*, 466–473.
- [173] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
- [174] W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 1044–1056.
- [175] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- [176] L.-C. Wang, Q.-Y. Zheng in *Lecture Notes in Chemistry* (Hrsg.: Z.-T. Li, L.-Z. Wu), Springer, Berlin, G, **2015**.
- [177] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112.
- [178] J.-M. Lehn, *Science* **1985**, *227*, 849–856.
- [179] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009–1020.
- [180] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564–2571.
- [181] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021–1027.
- [182] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie. Die Einführung*, BG Tauber, Stuttgart, G, **1992**.
- [183] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [184] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2005**, *118*, 44–74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *45*, 38–68.
- [185] J.-M. Lehn, *Eur. Rev.* **2009**, *17*, 263–280.
- [186] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 2229–2260.
- [187] J. Rebek in *Topics in Current Chemistry, Vol. 149* (Hrs.: M. J. S. Dewar, J. D. Dunitz, K. Hafner, E. Heilbronner, S. Itô, J.-M. Lehn, K. Niedenzu, K. N. Raymond, C. W. Rees, F. Vögle), Springer, Berlin, G, **1988**.
- [188] S. V. Kolotuchin, P. A. Thiessen, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2537–2547.
- [189] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151–160.
- [190] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400–2403.
- [191] Ö. F. Lindoy, I. M. Atkinson, *Self-assembly in Supramolecular Systems*, Cambridge, UK, **2000**.
- [192] J. C. Huie, *Smart Mater. Struct.* **2003**, *12*, 264–271.

- [193] J.-M. Lehn, *Rep. prog. Phys.* **2004**, *67*, 249–265.
- [194] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397–407.
- [195] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393–401.
- [196] G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, *412*, 397–400.
- [197] G. R. Desiraju, *Crystal engineering. The design of organic solids*, Elsevier, Amsterdam, NL, **1989**.
- [198] G. R. Desiraju, *IUCrJ* **2014**, *1*, 380–381.
- [199] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647–678.
- [200] C. B. Aakeröy, *Acta Crystallogr.* **1997**, *B53*, 569–586.
- [201] D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 601–608.
- [202] D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, 2751–2754.
- [203] D. Braga, L. Brammer, N. R. Champness, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 1–19.
- [204] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565–573.
- [205] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
- [206] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558.
- [207] D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1375–1406.
- [208] D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. d'Agostino, *IUCrJ* **2017**, *4*, 369–379.
- [209] D. Braga, *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials* (Hrsg.: F. Grepioni, A. G. Orpen), Springer, Dordrecht, NL, **1999**.
- [210] G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2005**, 2995–3001.
- [211] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441–449.
- [212] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290–296.
- [213] R. E. Meléndez, A. D. Hamilton in *Topics in Current Chemistry, Vol. 198* (Hrsg.: E. Weber), Springer, Berlin, G, **1998**.
- [215] A. M. Beatty, *CrystEngComm* **2001**, *3*, 243–255.
- [216] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601–4610.
- [217] K. Bouchmella, S. G. Dutremez, C. Guérin, J.-C. Longato, F. Dahan, *Chemistry* **2010**, *16*, 2528–2536.
- [218] V. A. Russell, M. C. Etter, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1941–1952.
- [219] R. Shankar, A. Jain, A. P. Singh, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3608–3616.
- [220] R. Shankar, A. P. Singh, M. F. Mahon, K. C. Molloy, G. Hundal, M. Biesemans, R. Willem, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 790–792.
- [221] R. Shankar, A. P. Singh, A. Jain, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 420–425.
- [222] R. Shankar, R. Singh, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A* **2014**, *84*, 157–163.
- [223] R. Shankar, R. Singh, S. Mendiratta, A. K. Jassal, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 2081–2087.
- [224] P. Y. Vuillaume, C. G. Bazuin, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6378–6388.
- [225] L. J. White, S. N. Tyuleva, B. Wilson, H. J. Shepherd, K. K. L. Ng, S. J. Holder, E. R. Clark, J. R. Hiscock, *Chemistry* **2018**, *24*, 7761–7773.
- [226] J. Graf, W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1894–1902.
- [227] M. Bujak, W. Frank, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1391–1400.
- [228] M. Bujak, W. Frank, *Polyhedron* **2014**, *68*, 199–204.
- [229] V. Verheyen, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2008**.
- [230] F. Thoelen, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [231] F. Thoelen, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2014**.

- [232] M. F. V. Moura, J. R. Matos, R. F. Farias, *J. Serb. Chem. Soc.* **2006**, *71*, 905–915.
- [233] W. K. Thompson, *Spectrochim. Acta A* **1972**, *28*, 1479–1484.
- [234] E. D. Risberg, L. Eriksson, J. Mink, L. G. M. Pettersson, M. Y. Skripkin, M. Sandström, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8332–8348.
- [235] H.G.M. Edwards, D. N. Smith, *J. Mol. Struct.* **1990**, *238*, 27–41.
- [236] K. Ohno, M. Fukuda, H. Yoshida, H. Tamaoki, H. Matsuura, *J. Mol. Struct.* **2000**, *553*, 49–59.
- [237] T. Ikeda, T. Yoshida, H. Okabayashi, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38a*, 1046–1047.
- [238] H. Bürger, K. Burczyk, A. Blaschette, *Monatsh. Chemie* **1970**, *101*, 102–119.
- [239] S. F. Parker, L. Zhong, *Royal Soc. Open Sci.* **2018**, *5*, 1–10.
- [240] K. Fujimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 621–623.
- [241] A. Simon, K. Kriegsmann, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1990–1994.
- [242] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684.
- [243] P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 71–95.
- [244] L. A. Bengtsson, H. Stegemann, B. Holmberg, H. Füllbier, *Mol. Phys.* **1991**, *73*, 283–296.
- [245] F. Thoelen, W. Frank, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2018**, *38*, 90.
- [246] F. Thoelen, W. Frank, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2019**, *39*, 94–95.
- [247] F. Thoelen, W. Frank, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2017**, *37*, 118.
- [248] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, G, **2007**.
- [249] M. Hargittai, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *91*, 35–88.
- [250] Bruker Analytical X-ray Systems, *XPREP*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, **1997**.
- [251] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [252] V. Petříček, M. Dušek, *JANA98 – Crystallographic Computing System*, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, Czech Republic, **1998**.
- [253] K.-F. Tebbe, T. Farida, H. Stegemann, H. Füllbier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 525–533.
- [254] A. C. Schaap, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2011**.
- [255] M. Gerisch, F. W. Heinemann, U. Markgraf, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1651–1656.
- [256] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, New York, NY, **1986**.
- [257] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1944–1950.
- [258] Y. M. Bosworth, R. J. H. Clark, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 170–177.
- [259] L. Zhang, Y. Zhang, H. Tao, X. Sun, Z. Guo, L. Zhu, *J. Mol. Struct.* **2002**, *617*, 87–97.
- [260] P. L. Goggin, J. Mink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1479–1483.
- [261] D. M. Adams, H. A. Gebbie, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 925–930.
- [262] E. S. Stoyanov, I. V. Stoyanova, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1484–1485.
- [263] E. S. Stoyanov, I. V. Stoyanova, C. A. Reed, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 462–472.
- [264] N. I. Hammer, E. G. Diken, J. R. Roscioli, M. A. Johnson, E. M. Myshakin, K. D. Jordan, A. B. McCoy, X. Huang, J. M. Bowman, S. Carter, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244–301.
- [265] C. Knight, G. A. Voth, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 101–109.
- [266] J. Xu, Y. Zhang, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 81–86.
- [267] J. M. Headrick, E. G. Diken, R. S. Walters, N. I. Hammer, R. A. Christie, J. Cui, E. M. Myshakin, M. A. Duncan, M. A. Johnson, K. D. Jordan, *Science* **2005**, *308*, 1765–1769.
- [268] R. Ortwein, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 10–16.
- [269] R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1640–1946.
- [270] J. Tian, H. Jiang, H. Gong, Z. Sun, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *77*, 825–831.
- [271] K. Neuschultz, *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, **2015**.
- [272] W. Frank, V. Verheyen, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2009**, *29*, 41.

- [273] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, G, **1981**.
- [274] J. M. Salas, E. Colacio, M. N. Moreno, J. Ruiz, T. Debaerdemaeker, J. Via, M. I. Arriortua, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1989**, *19*, 755–763.
- [275] Y. V. Shubin, S. V. Korenev, K. V. Yusenko, T. M. Korda, A. B. Venediktov, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 41–45.
- [276] Y. V. Shubin, A. V. Zadesenets, A. B. Venediktov, S. V. Korenev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51*, 202–209.
- [277] M. A. Siegler, J. H. Prewitt, S. P. Kelley, Parkin, J. P. Selegue, C. P. Brock, *Acta Crystallogr.* **2010**, *B66*, 213–221.
- [278] F. R. Fortea-Pérez, F. Neve, D. Armentano, G. de Munno, S.-E. Stiriba, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *443*, 267–273.
- [279] L. Schröder, H.-L. Keller, *J. Less Common Met.* **1989**, *153*, 35–41.
- [280] R. Zouari, J. M. Leger, T. Maris, N. B. Chanh, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 1253–1255.
- [281] D. S. Martin, J. L. Bonte, R. M. Rush, R. A. Jacobson, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 2538–2539.
- [282] R. A. Bell, G. G. Christoph, F. R. Fronczek, R. E. Marsh, *Science* **1975**, *190*, 151–152.
- [283] A. Peuronen, M. Lahtinen, J. Valkonen, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2344.
- [284] F. Thoelen, W. Frank, *Book of Abstracts der 19. Vortragstagung der AC*, **2018**.
- [285] A. Naghipour, A. Ghorbani-Choghamarani, F. Heidarizadi, B. Notash, *Polyhedron* **2016**, *105*, 18–26.
- [286] L. Tušek-Božić, I. Matijašić, G. Bocelli, P. Sgarabotto, A. Furlani, V. Scarcia, A. Papaioannou, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 229–237.
- [287] V. V. Sharutin, O. K. Sharutina, V. S. Senchurin, I. A. Il'chenko, *Russ. J. Coord. Chem.* **2015**, *41*, 462–468.
- [288] M. I. Moreno-Vida, E. Colacio-Rodriguez, M. N. Moreno-Carretero, J. M. Salas-Peregrin, M. Simard, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 201–207.
- [289] Y.-L. Zhu, L.-S. Wang, Q. Li, Y.-G. Wei, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2007**, *63*, 1004-1005.
- [290] F. Thoelen, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2019**, *E75*, 557–561.
- [291] J. M. Chitanda, J. W. Quail, S. R. Foley, *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, 1907-1908.
- [292] D. D. Makitova, V. V. Tkachev, L. O. Atovmyan, *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, *33*, 665–667.
- [293] W. Frank, S. Wallus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2155.
- [294] S. Schumacher, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [295] J. Fábry, M. Dusek, K. Fejfarová, R. Krupková, P. Vanek, I. Nemeč, *Acta Crystallogr.* **2004**, *C60*, 1426-1430.
- [296] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 357–364.
- [297] P.-G. Lassahn, V. Lozan, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 927–935.
- [298] Daniel C. Harris and Harry B. Gray, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2250–2255.
- [299] B. Mu, J. Li, Z. Han, Y. Wu, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *700*, 117–124.
- [300] C. Jimeno, U. Christmann, E. C. Escudero-Adán, R. Vilar, M. A. Pericàs, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16510–16516.
- [301] P. J. Hendra, *J. Chem. Soc., A* **1967**, 1298–1301.
- [302] D. Niedzielska, T. Pawlak, M. Bozejewicz, A. Wojtczak, L. Pazderski, E. Szlyk, *J. Mol. Struct.* **2013**, *1032*, 195–202.
- [303] A. Usher, D. C. McPhail, J. Brugger, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 3359–3380.
- [304] A. G. Kudrev, *Talanta* **2008**, *75*, 380–384.
- [305] P. G. Jones, R. Hohbein, E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 1164–1166.
- [306] R. Welter, H. Omrani, R. Vangelisti, *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, 18–19.

-
- [307] M. Deetlefs, H. G. Raubenheimer, M. W. Esterhuysen, *Catal. Today* **2002**, 72, 29–41.
- [308] N. Bridonneau, L. Hippolyte, D. Mercier, D. Portehault, M. Desage-El Murr, P. Marcus, L. Fensterbank, C. Chanéac, F. Ribot, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 6850–6859.
- [309] L. C. Porter, H. H. Wang, M. A. Beno, D. K. Carlson, C. M. Pipan, R. B. Proksch, J. M. Williams, *Solid State Commun.* **1987**, 64, 387–390.
- [310] B. Pitteri, M. Bortoluzzi, V. Bertolasi, *Transit. Met. Chem.* **2008**, 33, 649–654.
- [311] F. Zordan, S. L. Purver, H. Adams, L. Brammer, *CrystEngComm* **2005**, 7, 350–354.
- [312] Leica Microsystems, *LEICA application suite, Version 4.7.1*, Leica Microsystems, **2015**.
- [313] Elementar Analysensysteme GmbH, *vario MICRO Software*, Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, G, **2015**.
- [314] Perkin Elmer, *Perkin Elmer Spektrum 10*, Waltham, USA, **2011**.
- [315] Bruker Optik GmbH, *OPUS*, Ettlingen, G, **2006**.
- [316] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 453–457.
- [317] 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, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 466–470.
- [318] Stoe & Cie, *X-Area*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, G, **2009**.
- [319] Stoe & Cie, *IPDS Software*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, G, **2000**.
- [320] Stoe & Cie, *X-Red*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, G, **2001**.
- [321] Stoe & Cie, *X-Shape*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, G, **1996**.
- [322] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, A71, 3–8.
- [323] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, C71, 3–8.
- [324] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
- [325] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 1281–1284.
- [326] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, G, **2012**.
- [327] S. P. Westrip, *J. Appl. Cryst.* **2010**, 920–925.
- [328] H. Toyokawa, C. Broennimann, E. F. Eikenberry, B. Henrich, M. Kawase, M. Kobas, P. Kraft, M. Sato, B. Schmitt, M. Suzuki et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **2010**, A623, 204–206.
- [329] C. J. Schürmann, K. Pröpper, T. Wagner, B. Dittrich, *Acta Crystallogr.* **2012**, B68, 313–317.
- [330] W. Kabsch, *Acta Crystallogr.* **2010**, D66, 125–132.
- [331] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, 48, 3–10.

9 Anhang

9.1 Anhang Pentadecanatrium-chlorid-tetramethansulfonat-monohydrat,



Tabelle 62: Aus der EKSA von **1** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{ \text{a} }/U_{\text{eq}}^{ \text{b} }$
Cl1	0,76746(6)	0,4958(2)	0,53086(5)	0,0320(3)
S1	0,95005(5)	0,99522(18)	0,65228(4)	0,0175(2)
S2	0,68257(5)	1,03271(17)	0,67618(4)	0,0168(2)
S3	0,54655(5)	0,51017(18)	0,84814(4)	0,0185(2)
S4	0,82088(5)	0,47989(18)	0,83009(4)	0,0184(2)
Na1	0,81434(8)	0,5061(3)	0,65736(7)	0,0217(3)
Na2	0,64701(9)	0,5424(3)	0,74263(8)	0,0240(4)
Na3	0,500000	1,0368(4)	0,750000	0,0247(5)
Na4	0,68550(8)	1,0023(3)	0,84757(7)	0,0220(3)
Na5	0,85531(9)	0,9716(3)	0,76353(8)	0,0247(4)
Na6	1,000000	0,4711(4)	0,750000	0,0246(5)
O1	0,91174(17)	1,1900(5)	0,68176(14)	0,0271(7)
O2	0,93114(17)	0,7580(5)	0,67613(14)	0,0258(7)
O3	1,03342(16)	1,0349(6)	0,65941(16)	0,0332(7)
O4	0,71045(16)	1,2823(5)	0,68234(14)	0,0254(7)
O5	0,74675(17)	0,8584(5)	0,68152(14)	0,0277(7)
O6	0,63198(15)	0,9757(5)	0,72174(14)	0,0254(6)
O7	0,46270(16)	0,4705(6)	0,83427(16)	0,0346(7)
O8	0,56885(17)	0,7482(5)	0,82665(15)	0,0278(7)
O9	0,58851(19)	0,3154(5)	0,82211(15)	0,0306(7)
O10	0,79269(16)	0,2284(5)	0,82812(14)	0,0252(6)
O11	0,75669(17)	0,6548(5)	0,82529(14)	0,0269(7)
O12	0,86793(16)	0,5259(5)	0,78133(13)	0,0253(6)
O13	0,7124(2)	1,0042(7)	0,95670(16)	0,0436(8)
H1	0,729(3)	1,128(4)	0,9771(19)	0,039(15)
H2	0,735(2)	0,892(5)	0,9787(17)	0,026(12)
C1	0,9112(3)	1,0002(9)	0,5702(2)	0,0328(10)
H1A	0,918842	1,160608	0,553206	0,049
H1B	0,855635	0,963398	0,563186	0,049
H1C	0,937790	0,879405	0,548743	0,049
C2	0,6257(3)	0,9991(9)	0,5997(2)	0,0326(10)
H2A	0,656656	1,044340	0,568106	0,049
H2B	0,580002	1,103726	0,595344	0,049

H2C	0,609099	0,830742	0,593179	0,049
C3	0,5761(3)	0,5012(10)	0,9316(2)	0,0362(10)
H3A	0,555243	0,642106	0,950251	0,054
H3B	0,632880	0,503085	0,942612	0,054
H3C	0,556375	0,353547	0,947999	0,054
C4	0,8822(2)	0,5237(9)	0,9044(2)	0,0301(9)
H4A	0,852569	0,498173	0,937985	0,045
H4B	0,902756	0,688631	0,906949	0,045
H4C	0,925368	0,408620	0,909258	0,045

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 63: Aus der EKSA von **1** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl1	0,0371(6)	0,0288(5)	0,0272(5)	-0,0004(5)	-0,0010(4)	0,0004(5)
S1	0,0152(4)	0,0145(4)	0,0225(5)	-0,0005(4)	0,0027(3)	0,0011(4)
S2	0,0151(4)	0,0132(5)	0,0220(5)	0,0009(4)	0,0033(3)	0,0002(4)
S3	0,0165(5)	0,0164(4)	0,0222(5)	-0,0017(4)	0,0025(4)	0,0009(4)
S4	0,0163(5)	0,0169(5)	0,0219(5)	-0,0006(4)	0,0034(4)	-0,0015(4)
Na1	0,0193(7)	0,0176(7)	0,0284(8)	0,0006(7)	0,0044(6)	-0,0003(7)
Na2	0,0206(8)	0,0215(8)	0,0296(8)	0,0002(6)	0,0041(6)	0,0004(7)
Na3	0,0181(10)	0,0220(11)	0,0326(12)	0,000	0,0009(9)	0,000
Na4	0,0186(7)	0,0176(7)	0,0303(8)	-0,0011(7)	0,0059(6)	-0,0008(7)
Na5	0,0208(8)	0,0232(8)	0,0294(8)	-0,0020(7)	0,0032(6)	-0,0027(7)
Na6	0,0198(11)	0,0192(11)	0,0332(12)	0,000	0,0006(9)	0,000
O1	0,0270(17)	0,0229(15)	0,0318(16)	0,0042(12)	0,0067(13)	-0,0024(13)
O2	0,0223(16)	0,0199(14)	0,0342(17)	-0,0011(11)	0,0027(12)	0,0053(13)
O3	0,0172(14)	0,0367(17)	0,0447(18)	-0,0065(13)	0,0031(13)	0,0073(15)
O4	0,0226(15)	0,0205(14)	0,0341(17)	-0,0012(11)	0,0078(12)	-0,0007(12)
O5	0,0272(16)	0,0234(15)	0,0322(16)	0,0088(12)	0,0044(13)	-0,0029(13)
O6	0,0225(14)	0,0249(14)	0,0308(15)	-0,0003(12)	0,0098(12)	0,0009(13)
O7	0,0175(14)	0,0390(18)	0,0454(19)	-0,0049(14)	0,0008(13)	0,0114(16)
O8	0,0253(16)	0,0183(14)	0,0390(18)	-0,0036(12)	0,0039(13)	0,0059(13)
O9	0,0395(19)	0,0195(14)	0,0335(17)	0,0078(13)	0,0089(14)	-0,0021(13)
O10	0,0226(15)	0,0163(14)	0,0365(17)	-0,0022(11)	0,0055(12)	-0,0011(12)
O11	0,0246(16)	0,0236(15)	0,0315(16)	0,0102(12)	0,0025(12)	-0,0043(13)
O12	0,0250(14)	0,0265(15)	0,0259(14)	-0,0040(13)	0,0086(12)	0,0022(13)
O13	0,062(2)	0,0313(18)	0,0305(17)	0,0008(18)	-0,0081(16)	0,0002(16)
C1	0,039(2)	0,034(2)	0,023(2)	0,005(2)	0,0011(18)	0,003(2)
C2	0,029(2)	0,040(2)	0,026(2)	0,005(2)	-0,0023(17)	-0,005(2)

C3	0,038(2)	0,039(3)	0,028(2)	0,001(2)	-0,0008(19)	0,001(2)
C4	0,024(2)	0,039(2)	0,025(2)	-0,001(2)	-0,0018(16)	-0,003(2)

9.2 Anhang Pentadecanatrium-bromid-tetramethansulfonat-monohydrat, Na₅(H₂O)(CH₃SO₃)₄Br (**2**)

Tabelle 64: Aus der EKSA von **2** erhaltene Ortskoordinaten und
isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{[a]}}/U_{\text{eq}}^{\text{[b]}}$
Br1	0,76405(3)	0,49645(13)	0,53277(2)	0,03303(17)
S1	0,95172(6)	0,9962(3)	0,65554(5)	0,0181(2)
S2	0,68450(6)	1,0320(2)	0,67947(5)	0,0172(3)
S3	0,54381(6)	0,5108(3)	0,84498(5)	0,0187(2)
S4	0,81926(6)	0,4794(3)	0,82841(5)	0,0185(3)
Na1	0,81668(10)	0,5080(4)	0,66240(8)	0,0210(4)
Na2	0,64750(11)	0,5436(4)	0,74349(8)	0,0227(4)
Na3	0,500000	1,0354(5)	0,750000	0,0248(6)
Na4	0,68269(10)	1,0035(4)	0,84514(8)	0,0235(4)
Na5	0,85491(11)	0,9730(4)	0,76399(8)	0,0253(4)
Na6	1,000000	0,4725(6)	0,750000	0,0238(6)
O1	0,9134(2)	1,1919(7)	0,68423(18)	0,0278(9)
O2	0,9317(2)	0,7620(6)	0,67894(18)	0,0247(9)
O3	1,0354(2)	1,0329(8)	0,66184(16)	0,0311(9)
O4	0,7130(2)	1,2791(6)	0,68641(16)	0,0237(8)
O5	0,7483(2)	0,8556(6)	0,68515(16)	0,0268(8)
O6	0,63156(19)	0,9761(8)	0,72330(15)	0,0248(7)
O7	0,4603(2)	0,4711(8)	0,83169(17)	0,0346(9)
O8	0,5667(2)	0,7462(7)	0,82424(19)	0,0276(9)
O9	0,5862(2)	0,3156(7)	0,82041(19)	0,0295(9)
O10	0,7910(2)	0,2309(6)	0,82681(17)	0,0252(8)
O11	0,7556(2)	0,6550(6)	0,82429(16)	0,0260(8)
O12	0,86764(19)	0,5255(7)	0,78117(14)	0,0232(7)
O13	0,7066(3)	1,0024(10)	0,95164(18)	0,0498(11)
H1	0,737(3)	0,912(6)	0,9743(19)	0,021(15)*
H2	0,710(3)	1,132(5)	0,971(2)	0,04(2)*
C1	0,9130(3)	0,9989(14)	0,5762(2)	0,0345(12)
H1A	0,857196	0,964870	0,570326	0,052
H1B	0,938980	0,875970	0,555381	0,052
H1C	0,921380	1,157186	0,559179	0,052
C2	0,6301(3)	1,0011(13)	0,6049(2)	0,0319(11)

H2A	0,584235	1,104876	0,600603	0,048
H2B	0,613774	0,833555	0,598027	0,048
H2C	0,662339	1,047926	0,574772	0,048
C3	0,5715(4)	0,4989(15)	0,9256(2)	0,0394(13)
H3A	0,546276	0,630060	0,944183	0,059
H3B	0,627961	0,515518	0,936337	0,059
H3C	0,555489	0,344614	0,940663	0,059
C4	0,8797(3)	0,5234(13)	0,9001(2)	0,0296(12)
H4A	0,902929	0,683897	0,901429	0,044
H4B	0,920842	0,401912	0,905832	0,044
H4C	0,848645	0,508681	0,932753	0,044

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 65: Aus der EKSA von **2** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0,0400(3)	0,0303(3)	0,0264(3)	-0,0002(3)	-0,0009(2)	0,0000(3)
S1	0,0146(5)	0,0173(5)	0,0221(5)	0,0012(6)	0,0023(4)	0,0012(6)
S2	0,0151(5)	0,0147(6)	0,0219(5)	0,0005(5)	0,0032(4)	-0,0001(5)
S3	0,0164(5)	0,0181(6)	0,0213(5)	-0,0027(6)	0,0026(4)	0,0006(6)
S4	0,0161(5)	0,0179(6)	0,0218(5)	-0,0004(6)	0,0039(4)	-0,0012(5)
Na1	0,0185(9)	0,0173(9)	0,0272(9)	0,0002(10)	0,0041(7)	0,0003(9)
Na2	0,0182(9)	0,0214(11)	0,0283(9)	0,0007(8)	0,0034(7)	0,0002(8)
Na3	0,0163(13)	0,0242(16)	0,0320(14)	0,000	-0,0013(10)	0,000
Na4	0,0198(9)	0,0203(9)	0,0309(9)	-0,0011(11)	0,0055(7)	-0,0019(10)
Na5	0,0208(9)	0,0258(11)	0,0291(9)	-0,0026(9)	0,0040(7)	-0,0034(10)
Na6	0,0198(13)	0,0194(14)	0,0310(13)	0,000	0,0005(10)	0,000
O1	0,029(2)	0,0223(19)	0,032(2)	0,0039(17)	0,0056(16)	0,0000(16)
O2	0,019(2)	0,0195(18)	0,035(2)	-0,0023(15)	0,0043(16)	0,0060(16)
O3	0,0171(17)	0,035(2)	0,041(2)	-0,0030(18)	0,0043(14)	0,0081(19)
O4	0,021(2)	0,0197(18)	0,032(2)	-0,0018(15)	0,0079(15)	-0,0013(15)
O5	0,024(2)	0,0249(19)	0,030(2)	0,0071(16)	0,0023(15)	-0,0039(16)
O6	0,0212(17)	0,0270(19)	0,0287(17)	-0,0004(18)	0,0118(13)	-0,0002(17)
O7	0,0160(17)	0,041(2)	0,044(2)	-0,0074(19)	-0,0020(15)	0,014(2)
O8	0,025(2)	0,0206(18)	0,037(2)	-0,0015(16)	0,0021(16)	0,0027(16)
O9	0,035(2)	0,0198(19)	0,035(2)	0,0062(17)	0,0099(17)	0,0012(17)
O10	0,021(2)	0,0211(18)	0,035(2)	-0,0032(15)	0,0071(15)	-0,0009(15)
O11	0,023(2)	0,0248(19)	0,0301(19)	0,0064(16)	0,0032(15)	-0,0043(16)
O12	0,0215(16)	0,0257(19)	0,0241(16)	-0,0047(18)	0,0085(13)	-0,0002(17)
O13	0,080(3)	0,031(2)	0,034(2)	-0,002(3)	-0,002(2)	-0,001(2)

C1	0,042(3)	0,035(3)	0,025(2)	0,004(3)	-0,002(2)	0,005(3)
C2	0,029(3)	0,035(3)	0,030(3)	0,003(3)	0,000(2)	-0,009(3)
C3	0,050(3)	0,043(3)	0,022(2)	-0,002(4)	-0,002(2)	-0,005(3)
C4	0,027(3)	0,037(3)	0,023(2)	-0,004(3)	-0,0012(19)	0,001(3)

9.3 Anhang Pentadecanatrium-triiodid-tetramethansulfonat, Na₅(CH₃SO₃)₄I (**3**)

Tabelle 66: Aus der EKSA von **3** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{[a]}}/U_{\text{eq}}^{\text{[b]}}$
I1	-0,38465(11)	-0,3686(6)	-0,45623(7)	0,1003(10)
I2	-0,250000	-0,250000	-0,500000	0,0610(7)
S1	-0,2204(2)	-0,8279(8)	-0,31476(17)	0,0459(10)
S2	-0,5000(2)	-0,8311(7)	-0,33201(15)	0,0380(8)
Na1	-0,3607(4)	-0,3319(12)	-0,3277(3)	0,0462(15)
Na2	-0,3484(4)	-0,8318(17)	-0,2416(3)	0,0584(19)
Na3	0,000000	-0,835(2)	-0,250000	0,062(3)
O1	-0,2622(18)	-0,620(6)	-0,3107(7)	0,145(14)
O2	-0,2603(16)	-1,051(6)	-0,3128(8)	0,137(12)
O3	-0,1464(7)	-0,836(3)	-0,2748(6)	0,055(3)
O4	-0,4595(12)	-0,610(3)	-0,3135(7)	0,080(5)
O5	-0,4566(11)	-1,048(3)	-0,3119(6)	0,073(4)
O6	-0,5743(9)	-0,835(4)	-0,3189(7)	0,078(4)
C1	-0,2006(12)	-0,816(5)	-0,3786(8)	0,063(5)
H1A	-0,153974	-0,908244	-0,378904	0,094
H1B	-0,193021	-0,649663	-0,387866	0,094
H1C	-0,243764	-0,884755	-0,404005	0,094
C2	-0,5161(12)	-0,831(4)	-0,4024(7)	0,057(4)
H2A	-0,561871	-0,926073	-0,417098	0,085
H2B	-0,471545	-0,901261	-0,412963	0,085
H2C	-0,523524	-0,666765	-0,415376	0,085

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 67: Aus der EKSA von **3** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0,0618(10)	0,173(2)	0,0653(11)	-0,0109(11)	0,0133(7)	0,0178(11)
I2	0,0617(11)	0,0670(12)	0,0526(10)	-0,0053(9)	0,0089(7)	-0,0068(8)

S1	0,0339(18)	0,054(2)	0,048(2)	-0,0009(16)	0,0075(14)	0,0042(16)
S2	0,0320(16)	0,0331(17)	0,0481(19)	0,0010(13)	0,0073(13)	0,0008(13)
Na1	0,035(3)	0,037(3)	0,066(4)	0,000(2)	0,010(3)	0,004(3)
Na2	0,040(3)	0,079(5)	0,055(4)	0,004(3)	0,007(3)	-0,002(3)
Na3	0,041(5)	0,083(8)	0,066(6)	0,000	0,018(4)	0,000
O1	0,18(3)	0,19(3)	0,055(10)	0,15(2)	0,014(12)	0,002(12)
O2	0,129(19)	0,19(3)	0,072(11)	-0,12(2)	-0,017(11)	0,029(13)
O3	0,031(5)	0,064(8)	0,068(8)	-0,001(5)	0,005(5)	0,000(6)
O4	0,118(15)	0,046(8)	0,077(10)	-0,050(9)	0,027(9)	-0,010(7)
O5	0,087(11)	0,059(9)	0,072(9)	0,036(8)	0,020(8)	0,012(7)
O6	0,048(8)	0,098(12)	0,087(11)	0,000(8)	0,015(7)	0,005(9)
C1	0,049(10)	0,082(14)	0,059(11)	0,000(9)	0,014(8)	-0,015(9)
C2	0,054(10)	0,071(12)	0,043(9)	0,007(9)	0,006(7)	-0,001(8)

9.4 Anhang Pentadecanatrium-chlorid-tetraethansulfonat-monohydrat,
 $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Cl}$ (**4**)

Tabelle 68: Aus der EKSA von **4** erhaltene Ortskoordinaten und
isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{a}}/U_{\text{eq}}^{\text{b}}$
Cl1	0,63515(6)	0,24804(18)	0,28578(5)	0,0270(2)
S1	0,56011(5)	0,71799(15)	0,42439(4)	0,0149(2)
S2	0,31198(5)	0,25341(16)	0,41613(4)	0,01386(19)
S3	0,43040(5)	0,25205(16)	0,58673(4)	0,01356(19)
S4	0,68240(5)	0,29547(16)	0,57883(4)	0,01463(19)
Na1	0,68087(10)	0,2389(3)	0,41197(8)	0,0216(3)
Na2	0,51293(9)	0,2183(3)	0,48606(7)	0,0205(3)
Na3	0,3592(15)	-0,2827(14)	0,5093(12)	0,023(5)
Na3	0,3827(9)	-0,2782(9)	0,4922(6)	0,028(3)
Na4	0,23158(9)	0,2126(3)	0,51744(7)	0,0204(3)
Na5	0,56161(10)	0,7659(3)	0,59216(8)	0,0234(4)
O1	0,62566(16)	0,8777(6)	0,43873(13)	0,0248(6)
O2	0,57882(15)	0,4562(5)	0,43082(12)	0,0194(5)
O3	0,50599(19)	0,7852(5)	0,45849(16)	0,0271(7)
O4	0,39158(16)	0,2987(6)	0,42770(14)	0,0255(6)
O5	0,27447(17)	0,4535(5)	0,44043(12)	0,0222(6)
O6	0,29427(15)	0,0130(5)	0,43845(12)	0,0185(5)
O7	0,35024(16)	0,2894(6)	0,57621(15)	0,0257(6)
O8	0,44906(15)	0,0182(5)	0,56163(12)	0,0202(6)
O9	0,46702(16)	0,4599(5)	0,56452(12)	0,0214(6)

O10	0,61755(16)	0,1335(6)	0,57286(13)	0,0253(6)
O11	0,66023(15)	0,5545(5)	0,56886(13)	0,0216(6)
O12	0,73116(19)	0,2172(5)	0,54064(14)	0,0252(6)
O13	0,6031(2)	0,7524(6)	0,70015(17)	0,0360(8)
H1	0,612(4)	0,875(6)	0,723(2)	0,07(2)
H2	0,610(3)	0,634(6)	0,7238(18)	0,042(16)
C1	0,5187(3)	0,7706(8)	0,34709(19)	0,0256(9)
H1A	0,497678	0,935986	0,342272	0,031
H1B	0,557142	0,762584	0,324913	0,031
C2	0,4580(2)	0,5875(9)	0,32040(19)	0,0318(9)
H2A	0,436438	0,629093	0,279027	0,048
H2B	0,420038	0,592511	0,342475	0,048
H2C	0,478990	0,424297	0,322696	0,048
C3	0,2746(2)	0,2522(7)	0,33717(19)	0,0209(8)
H03A	0,221562	0,215223	0,328564	0,025
H3B	0,280227	0,415433	0,321281	0,025
C4	0,3126(2)	0,0653(8)	0,30614(19)	0,0313(9)
H4A	0,290411	0,069093	0,263588	0,047
H4B	0,306750	-0,096719	0,321501	0,047
H4C	0,364811	0,104223	0,313538	0,047
C5	0,4679(2)	0,2344(8)	0,66477(18)	0,0217(8)
H5A	0,452632	0,079584	0,679497	0,026
H5B	0,522055	0,234070	0,672885	0,026
C6	0,4434(2)	0,4465(8)	0,69879(18)	0,0299(8)
H6A	0,452595	0,600518	0,681045	0,045
H6B	0,471184	0,441890	0,740149	0,045
H6C	0,391017	0,431262	0,696719	0,045
C7	0,7341(2)	0,2831(7)	0,65462(19)	0,0240(8)
H7A	0,774163	0,403822	0,660534	0,029
H7B	0,701676	0,329585	0,680308	0,029
C8	0,7679(2)	0,0303(8)	0,67431(18)	0,0319(9)
H8A	0,802158	-0,013809	0,650576	0,048
H8B	0,728709	-0,090809	0,668689	0,048
H8C	0,793962	0,036231	0,716081	0,048

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 69: Aus der EKSA von 4 erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl1	0,0282(5)	0,0254(5)	0,0249(5)	-0,0007(3)	0,0018(4)	0,0001(3)
S1	0,0159(4)	0,0111(4)	0,0171(4)	-0,0003(3)	0,0028(3)	0,0007(3)
S2	0,0146(4)	0,0111(4)	0,0150(4)	-0,0016(3)	0,0019(3)	0,0008(3)
S3	0,0134(4)	0,0114(4)	0,0151(4)	-0,0009(3)	0,0020(3)	-0,0001(3)
S4	0,0153(4)	0,0113(4)	0,0164(4)	-0,0008(3)	0,0023(3)	-0,0001(3)
Na1	0,0185(8)	0,0147(7)	0,0322(9)	0,0002(6)	0,0071(7)	-0,0003(6)
Na2	0,0194(7)	0,0209(8)	0,0209(8)	-0,0013(6)	0,0044(6)	0,0013(6)
Na3	0,020(6)	0,011(3)	0,031(6)	-0,003(2)	-0,005(5)	0,001(2)
Na3	0,025(4)	0,0178(16)	0,032(3)	0,0000(15)	-0,008(3)	-0,0020(14)
Na4	0,0187(7)	0,0220(8)	0,0203(8)	-0,0008(6)	0,0041(6)	-0,0005(6)
Na5	0,0190(8)	0,0145(7)	0,0373(10)	-0,0007(6)	0,0080(7)	0,0006(6)
O1	0,0227(12)	0,0222(14)	0,0254(13)	-0,0070(11)	-0,0022(10)	0,0053(12)
O2	0,0232(13)	0,0111(12)	0,0242(12)	0,0016(10)	0,0064(10)	-0,0003(9)
O3	0,0288(16)	0,0215(14)	0,0356(17)	0,0038(11)	0,0170(13)	-0,0049(12)
O4	0,0172(13)	0,0314(17)	0,0243(14)	-0,0070(11)	-0,0018(11)	0,0055(11)
O5	0,0307(14)	0,0122(13)	0,0238(13)	0,0031(11)	0,0069(11)	-0,0029(10)
O6	0,0202(13)	0,0111(12)	0,0234(12)	0,0002(10)	0,0041(10)	0,0026(10)
O7	0,0128(13)	0,0332(18)	0,0293(16)	0,0003(11)	0,0019(11)	-0,0044(12)
O8	0,0243(14)	0,0134(13)	0,0222(13)	0,0016(11)	0,0044(11)	-0,0035(10)
O9	0,0279(14)	0,0138(13)	0,0226(13)	-0,0047(11)	0,0066(11)	0,0008(10)
O10	0,0243(14)	0,0192(14)	0,0294(14)	-0,0087(11)	0,0009(11)	0,0038(12)
O11	0,0223(13)	0,0147(12)	0,0277(13)	0,0008(10)	0,0061(11)	0,0031(10)
O12	0,0301(16)	0,0243(15)	0,0234(15)	0,0015(11)	0,0109(12)	-0,0014(11)
O13	0,048(2)	0,0288(16)	0,0288(18)	-0,0030(13)	0,0049(16)	-0,0004(12)
C1	0,0269(19)	0,027(2)	0,0184(18)	-0,0075(15)	-0,0037(15)	0,0078(14)
C2	0,0324(19)	0,032(2)	0,0256(17)	-0,0102(16)	-0,0038(15)	-0,0012(16)
C3	0,0238(19)	0,0213(17)	0,0148(17)	-0,0007(14)	-0,0005(15)	0,0026(13)
C4	0,035(2)	0,035(2)	0,0257(18)	-0,0044(17)	0,0121(16)	-0,0111(16)
C5	0,0260(19)	0,0229(18)	0,0135(17)	0,0015(15)	-0,0003(14)	0,0017(13)
C6	0,0305(18)	0,037(2)	0,0223(16)	0,0036(16)	0,0071(14)	-0,0089(15)
C7	0,0260(19)	0,0240(19)	0,0186(17)	0,0013(14)	-0,0010(15)	-0,0014(14)
C8	0,0334(19)	0,034(2)	0,0249(18)	0,0099(17)	0,0001(15)	0,0076(16)

9.5 Anhang Pentadecanatrium-bromid-tetraethansulfonat-monohydrat,
 $\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4\text{Br}$ (**5**)

Tabelle 70: Aus der EKSA von **5** erhaltene Ortskoordinaten und
 isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{ \text{a} }/U_{\text{eq}}^{ \text{b} }$
Br1	0,61444(4)	0,25234(15)	0,29402(4)	0,02904(16)
S1	0,54002(8)	0,7179(3)	0,43369(7)	0,0193(3)
S2	0,29280(8)	0,2530(4)	0,42498(6)	0,0182(3)
S3	0,40821(8)	0,2537(4)	0,59398(7)	0,0177(3)
S4	0,66052(8)	0,2971(3)	0,58569(7)	0,0170(3)
Na1	0,66264(14)	0,2412(6)	0,42618(13)	0,0245(5)
Na2	0,49163(14)	0,2184(5)	0,49433(12)	0,0245(6)
Na3	0,3644(13)	-0,279(3)	0,4981(12)	0,028(4)
Na3	0,345(4)	-0,280(4)	0,513(3)	0,043(13)
Na4	0,21146(15)	0,2122(5)	0,52553(12)	0,0236(6)
Na5	0,53902(15)	0,7673(6)	0,59672(14)	0,0263(6)
O1	0,6053(3)	0,8747(9)	0,4482(2)	0,0276(10)
O2	0,5580(3)	0,4574(8)	0,4400(2)	0,0219(9)
O3	0,4861(3)	0,7877(9)	0,4678(2)	0,0294(12)
O4	0,3719(3)	0,2967(10)	0,4364(2)	0,0316(13)
O5	0,2556(3)	0,4510(9)	0,4491(2)	0,0254(11)
O6	0,2746(3)	0,0127(9)	0,4469(2)	0,0242(11)
O7	0,3287(3)	0,2921(10)	0,5838(2)	0,0288(12)
O8	0,4276(3)	0,0214(9)	0,5688(2)	0,0211(10)
O10	0,5957(3)	0,1382(9)	0,5809(2)	0,0260(10)
O9	0,4451(3)	0,4610(9)	0,5717(2)	0,0253(11)
O11	0,6389(3)	0,5554(9)	0,5755(2)	0,0241(10)
O12	0,7079(3)	0,2162(10)	0,5469(2)	0,0285(11)
O13	0,5786(4)	0,7515(12)	0,7025(3)	0,0411(13)
H1	0,595(4)	0,866(8)	0,726(3)	0,03(2)
H2	0,591(5)	0,628(7)	0,723(3)	0,06(3)
C1	0,4992(4)	0,7738(15)	0,3571(3)	0,0286(15)
H1A	0,479439	0,939413	0,352600	0,034
H1B	0,537268	0,762512	0,334646	0,034
C2	0,4376(4)	0,5942(14)	0,3314(3)	0,0326(16)
H2A	0,402453	0,591636	0,355992	0,049
H2B	0,458174	0,433048	0,330173	0,049
H2C	0,413074	0,644202	0,291623	0,049
C3	0,2565(4)	0,2545(15)	0,3468(3)	0,0248(12)

H3A	0,203753	0,218647	0,338346	0,030
H3B	0,262405	0,417213	0,331466	0,030
C4	0,2942(5)	0,0687(16)	0,3148(4)	0,0382(18)
H4A	0,275577	0,085671	0,272450	0,057
H4B	0,284147	-0,094218	0,326798	0,057
H4C	0,346832	0,096912	0,325033	0,057
C5	0,4450(4)	0,2350(15)	0,6718(3)	0,0252(13)
H5A	0,429319	0,081651	0,686311	0,030
H5B	0,498782	0,233347	0,679706	0,030
C6	0,4208(4)	0,4468(15)	0,7058(3)	0,0327(16)
H6A	0,432040	0,599749	0,689122	0,049
H6B	0,446758	0,438136	0,747064	0,049
H6C	0,368320	0,436338	0,702610	0,049
C7	0,7134(4)	0,2871(13)	0,6603(3)	0,0266(15)
H7A	0,753619	0,404868	0,664874	0,032
H7B	0,682150	0,337121	0,686488	0,032
C8	0,7460(5)	0,0360(16)	0,6799(3)	0,0395(19)
H8A	0,778937	-0,011979	0,655460	0,059
H8B	0,706633	-0,082027	0,675750	0,059
H8C	0,773006	0,043421	0,720953	0,059

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors

Tabelle 71: Aus der EKSA von **5** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0,0304(3)	0,0291(3)	0,0258(3)	-0,0018(3)	0,0031(2)	0,0005(3)
S1	0,0196(7)	0,0189(8)	0,0192(7)	-0,0005(6)	0,0041(5)	0,0014(6)
S2	0,0192(7)	0,0169(6)	0,0182(6)	-0,0012(8)	0,0041(5)	0,0009(7)
S3	0,0178(6)	0,0174(7)	0,0176(7)	-0,0003(8)	0,0040(5)	0,0005(7)
S4	0,0181(7)	0,0147(8)	0,0179(6)	0,0001(6)	0,0033(5)	-0,0007(5)
Na1	0,0205(11)	0,0204(12)	0,0333(14)	-0,0007(13)	0,0080(10)	-0,0010(13)
Na2	0,0221(12)	0,0281(16)	0,0239(13)	-0,0013(11)	0,0067(10)	-0,0003(11)
Na3	0,027(5)	0,021(4)	0,034(5)	0,004(3)	0,002(5)	-0,002(3)
Na3	0,048(18)	0,021(5)	0,043(15)	0,008(6)	-0,024(14)	-0,005(6)
Na4	0,0208(12)	0,0261(16)	0,0237(13)	-0,0012(11)	0,0048(9)	-0,0017(11)
Na5	0,0228(12)	0,0196(12)	0,0371(15)	-0,0010(13)	0,0083(11)	-0,0002(13)
O1	0,025(2)	0,027(2)	0,027(2)	-0,009(2)	0,0006(19)	0,003(2)
O2	0,023(2)	0,018(2)	0,023(2)	0,0016(17)	0,0036(17)	0,0009(17)
O3	0,030(3)	0,027(3)	0,035(3)	0,001(2)	0,015(2)	-0,007(2)
O4	0,019(2)	0,044(4)	0,030(2)	-0,009(2)	0,0019(19)	0,004(2)

O5	0,032(3)	0,021(2)	0,026(2)	0,006(2)	0,011(2)	-0,001(2)
O6	0,027(3)	0,019(2)	0,027(2)	0,000(2)	0,0062(19)	0,0019(19)
O7	0,020(2)	0,037(3)	0,028(2)	0,001(2)	0,0027(19)	-0,004(2)
O8	0,021(2)	0,019(2)	0,023(2)	0,0004(18)	0,0055(18)	-0,0027(18)
O10	0,023(2)	0,024(2)	0,030(2)	-0,0078(19)	0,0029(19)	0,0014(19)
O9	0,025(3)	0,022(2)	0,029(2)	-0,005(2)	0,0062(19)	0,002(2)
O11	0,028(3)	0,020(2)	0,026(2)	0,0033(18)	0,0099(19)	0,0013(18)
O12	0,034(3)	0,029(3)	0,025(2)	0,007(2)	0,011(2)	0,001(2)
O13	0,059(4)	0,030(3)	0,032(3)	0,002(3)	0,007(3)	0,003(3)
C1	0,027(3)	0,029(4)	0,027(3)	-0,009(3)	0,001(2)	0,008(3)
C2	0,032(4)	0,037(4)	0,023(3)	-0,009(3)	-0,006(3)	0,002(3)
C3	0,026(3)	0,025(3)	0,022(3)	-0,003(3)	0,005(2)	0,006(3)
C4	0,040(4)	0,047(5)	0,033(4)	-0,005(4)	0,019(3)	-0,016(4)
C5	0,028(3)	0,027(3)	0,018(3)	-0,007(3)	0,001(2)	0,005(3)
C6	0,027(3)	0,046(4)	0,024(3)	0,006(3)	0,006(3)	-0,009(3)
C7	0,028(3)	0,028(4)	0,022(3)	0,000(3)	0,002(2)	-0,004(3)
C8	0,041(4)	0,049(5)	0,026(3)	0,017(4)	0,002(3)	0,011(3)

9.6 Anhang Pentadecanatrium-bromid-tetraethansulfonat-monohydrat,

Na₅(H₂O)(CH₃SO₃)₄I₃ (**6**)Tabelle 72: Aus der EKSA von **6** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{ \text{a} }/U_{\text{eq}}^{ \text{b} }$
I1	0,75589(2)	0,58027(5)	0,37707(2)	0,0393(2)
I2	0,750000	0,250000	0,500000	0,0337(2)
S1	0,56062(3)	0,28460(14)	0,55416(4)	0,0153(3)
S2	0,56811(3)	0,75112(12)	0,80053(5)	0,0153(3)
Na1	0,56428(6)	0,7600(2)	0,42891(8)	0,0214(4)
Na2	0,51405(6)	0,7856(3)	0,60933(8)	0,0208(4)
Na3	0,500000	1,2785(4)	0,750000	0,0585(11)
O1	0,64807(15)	0,7514(6)	0,4615(2)	0,0394(8)
H1	0,6667(9)	0,707(10)	0,4335(13)	0,08(2)
H2	0,6663(8)	0,783(9)	0,5006(10)	0,06(2)
O2	0,55605(11)	0,5414(4)	0,53586(14)	0,0217(6)
O3	0,54985(11)	0,1311(5)	0,48878(15)	0,0265(6)
O4	0,53174(12)	0,2189(5)	0,61069(16)	0,0250(6)
O5	0,56114(12)	0,7193(5)	0,72090(15)	0,0280(7)
O6	0,54948(11)	0,9842(4)	0,82180(14)	0,0201(5)
O7	0,54719(11)	0,5502(4)	0,83735(16)	0,0238(6)

C1	0,62166(15)	0,2303(7)	0,5907(2)	0,0243(8)
H1A	0,625080	0,063347	0,608890	0,029
H1B	0,640788	0,246767	0,550824	0,029
C2	0,64126(19)	0,3996(8)	0,6527(3)	0,0341(10)
H2A	0,641223	0,563731	0,633862	0,051
H2B	0,673807	0,352512	0,673037	0,051
H2C	0,621392	0,391512	0,691160	0,051
C3	0,63028(16)	0,7465(6)	0,8333(2)	0,0230(8)
H3A	0,635810	0,776388	0,886796	0,028
H3B	0,642858	0,585255	0,824949	0,028
C4	0,65743(18)	0,9340(8)	0,7958(3)	0,0340(10)
H4A	0,654479	0,896747	0,743462	0,051
H4B	0,691007	0,931777	0,818015	0,051
H4C	0,644152	1,093279	0,801909	0,051

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 73: Aus der EKSA von **6** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0,0268(3)	0,0316(3)	0,0595(3)	0,00457(10)	0,00694(18)	0,00222(11)
I2	0,0217(3)	0,0236(3)	0,0549(3)	0,00171(12)	0,0032(2)	-0,00877(14)
S1	0,0158(5)	0,0084(4)	0,0213(4)	0,0017(3)	0,0018(3)	0,0002(3)
S2	0,0155(5)	0,0093(5)	0,0205(4)	0,0014(2)	0,0008(3)	-0,0012(2)
Na1	0,0290(10)	0,0124(7)	0,0230(7)	-0,0004(5)	0,0049(6)	0,0005(4)
Na2	0,0218(8)	0,0166(7)	0,0237(7)	0,0017(5)	0,0026(6)	-0,0008(5)
Na3	0,071(2)	0,0106(10)	0,073(2)	0,000	-0,0502(19)	0,000
O1	0,0297(19)	0,049(2)	0,0385(16)	0,0039(13)	0,0035(15)	-0,0038(13)
O2	0,0286(16)	0,0084(11)	0,0283(12)	0,0032(10)	0,0053(11)	0,0045(9)
O3	0,0270(15)	0,0163(12)	0,0339(13)	0,0046(11)	-0,0018(11)	-0,0079(11)
O4	0,0282(16)	0,0166(12)	0,0323(13)	-0,0030(10)	0,0117(12)	0,0018(10)
O5	0,0277(16)	0,0311(14)	0,0235(13)	0,0087(11)	-0,0008(12)	-0,0077(10)
O6	0,0250(15)	0,0086(11)	0,0269(11)	0,0035(10)	0,0051(10)	-0,0009(9)
O7	0,0227(15)	0,0092(11)	0,0393(14)	-0,0020(10)	0,0047(12)	0,0013(10)
C1	0,0178(19)	0,0234(17)	0,0301(18)	0,0054(13)	-0,0010(15)	-0,0053(13)
C2	0,028(2)	0,032(2)	0,037(2)	0,0061(16)	-0,0068(18)	-0,0106(16)
C3	0,0170(19)	0,0178(17)	0,0329(19)	-0,0008(12)	0,0004(15)	0,0002(12)
C4	0,025(2)	0,032(2)	0,045(2)	-0,0098(16)	0,0074(19)	0,0050(17)

9.7 Anhang Aquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-
bis(tetrachloridopalladat(II)-hexahydrat, $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)

Tabelle 74: Aus der EKSA von 7 erhaltene Ortskoordinaten und
isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{a}}/U_{\text{eq}}^{\text{b}}$
Pd1	0,74999(2)	-0,00141(2)	0,75077(2)	0,03158(8)
Cl1	0,68881(4)	-0,07978(6)	0,65551(7)	0,0506(3)
Cl2	0,74803(4)	-0,09002(7)	0,85294(7)	0,0598(3)
Cl3	0,81127(4)	0,07657(6)	0,84625(6)	0,0501(2)
Cl4	0,75175(4)	0,08740(7)	0,64878(7)	0,0604(3)
S1	0,56349(3)	0,08924(4)	0,47912(4)	0,01841(15)
S2	0,58024(2)	0,25267(4)	0,26502(4)	0,01704(13)
S3	0,56401(3)	0,42675(4)	0,47993(4)	0,01773(14)
S4	0,57958(3)	0,58940(4)	0,26462(4)	0,01755(14)
S5	0,56520(2)	0,75749(4)	0,48740(4)	0,01789(13)
S6	0,57959(3)	0,91502(4)	0,26412(4)	0,01759(15)
Na1	0,57938(5)	-0,08018(6)	0,63034(7)	0,0267(3)
Na2	0,57776(5)	0,25057(7)	0,62222(7)	0,0293(3)
Na3	0,50963(5)	0,26252(7)	0,40159(7)	0,0269(3)
Na4	0,500000	0,42840(9)	0,250000	0,0253(4)
Na5	0,50836(5)	0,59509(7)	0,40491(7)	0,0265(3)
Na6	0,57960(5)	0,58211(6)	0,62990(7)	0,0271(3)
Na7	0,500000	0,76155(10)	0,250000	0,0309(4)
Na8	0,50967(5)	0,92464(7)	0,40710(7)	0,0274(3)
Na9	0,500000	1,09045(10)	0,250000	0,0260(4)
O1A	0,7358(2)	0,2020(4)	0,9473(4)	0,076(3)
O1B	0,7347(3)	0,2973(4)	0,9464(4)	0,080(3)
H3	0,732061	0,207374	0,883302	0,20(8)
H2	0,762434	0,161462	0,987928	0,09(3)
H1	0,721812	0,259967	0,970200	2(3)
H3	0,732918	0,284587	0,883872	0,31(14)
H2	0,761125	0,338932	0,984459	0,11(5)
H1	0,744364	0,248954	0,993862	0,11(6)
O2	0,66633(16)	0,2510(3)	0,6449(3)	0,0842(11)
H4	0,6868(18)	0,290(2)	0,658(5)	0,16(4)
H5	0,6852(19)	0,211(2)	0,661(4)	0,13(3)
O3	0,7514(3)	0,5477(3)	0,5004(3)	0,1209(19)
H6	0,752(4)	0,516(3)	0,463(3)	0,15(4)
H7	0,745(4)	0,517(3)	0,534(4)	0,20(5)

O4	0,74943(16)	0,7518(3)	0,3108(3)	0,0910(13)
H8	0,7706(19)	0,789(2)	0,314(5)	0,15(3)
H9	0,766(2)	0,7103(19)	0,308(5)	0,14(3)
O5	0,55894(8)	0,03046(13)	0,53944(13)	0,0314(5)
O6	0,52549(8)	0,07218(13)	0,39879(12)	0,0282(5)
O7	0,55887(9)	0,17228(12)	0,50510(12)	0,0303(5)
O8	0,57433(9)	0,24233(14)	0,34455(13)	0,0352(5)
O9	0,55678(8)	0,18589(12)	0,20959(13)	0,0310(5)
O10	0,56007(8)	0,33058(12)	0,22781(12)	0,0265(4)
O11	0,55940(9)	0,36563(13)	0,53820(14)	0,0330(5)
O12	0,52566(8)	0,41295(12)	0,39912(13)	0,0284(5)
O13	0,56031(9)	0,50892(12)	0,50918(13)	0,0294(5)
O14	0,55932(9)	0,52162(13)	0,20922(14)	0,0351(5)
O15	0,56989(10)	0,57941(15)	0,34134(14)	0,0404(6)
O16	0,55977(8)	0,66625(12)	0,22496(13)	0,0295(5)
O17	0,56057(9)	0,69874(13)	0,54742(14)	0,0334(5)
O18	0,52664(8)	0,74216(12)	0,40756(12)	0,0285(5)
O19	0,56236(9)	0,84088(12)	0,51380(13)	0,0305(5)
O20	0,55688(9)	0,85285(13)	0,20277(14)	0,0334(5)
O21	0,56850(10)	0,89977(15)	0,33892(14)	0,0390(6)
O22	0,56344(9)	0,99570(12)	0,23104(14)	0,0310(5)
C1	0,62538(13)	0,0778(2)	0,4702(2)	0,0378(8)
H1A	0,628818	0,023851	0,451049	0,057
H1B	0,651332	0,086234	0,522731	0,057
H1C	0,629963	0,117085	0,431842	0,057
C2	0,64644(12)	0,2516(2)	0,2777(2)	0,0422(8)
H2A	0,661452	0,201443	0,303326	0,063
H2B	0,663159	0,296628	0,311646	0,063
H2C	0,651228	0,256147	0,225130	0,063
C3	0,62566(13)	0,4167(2)	0,4698(2)	0,0360(8)
H3A	0,629148	0,363130	0,449681	0,054
H3B	0,651846	0,424554	0,522192	0,054
H3C	0,629837	0,456734	0,431839	0,054
C4	0,64688(13)	0,5910(2)	0,2857(3)	0,0450(9)
H4A	0,654494	0,595340	0,235288	0,067
H4B	0,661737	0,541672	0,313427	0,067
H4C	0,661411	0,636951	0,320008	0,067
C5	0,62679(12)	0,7445(2)	0,4774(2)	0,0399(8)
H5A	0,629721	0,690198	0,458650	0,060
H5B	0,653074	0,753025	0,529622	0,060
H5C	0,631332	0,783130	0,438508	0,060
C6	0,64672(13)	0,9087(2)	0,2862(3)	0,0452(9)

H6A	0,655172	0,917337	0,236990	0,068
H6B	0,658540	0,855655	0,307950	0,068
H6C	0,663445	0,949492	0,325936	0,068

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 75: Aus der EKSA von 7 erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0,01902(11)	0,03149(13)	0,04284(15)	0,00073(8)	0,00817(10)	-0,00491(10)
Cl1	0,0377(5)	0,0535(6)	0,0542(6)	-0,0124(4)	0,0064(4)	-0,0133(4)
Cl2	0,0544(6)	0,0579(7)	0,0579(7)	-0,0146(5)	0,0058(5)	0,0114(5)
Cl3	0,0370(5)	0,0537(6)	0,0530(6)	-0,0128(4)	0,0056(4)	-0,0114(4)
Cl4	0,0561(6)	0,0592(7)	0,0567(6)	-0,0146(5)	0,0058(5)	0,0113(5)
S1	0,0219(4)	0,0166(3)	0,0168(3)	0,0009(2)	0,0065(3)	0,0008(2)
S2	0,0190(3)	0,0146(3)	0,0181(3)	0,0009(2)	0,0067(2)	0,0013(3)
S3	0,0208(3)	0,0151(3)	0,0172(3)	0,0003(2)	0,0060(3)	0,0005(2)
S4	0,0194(3)	0,0159(3)	0,0179(3)	0,0019(2)	0,0068(3)	0,0012(2)
S5	0,0203(3)	0,0155(3)	0,0186(3)	-0,0002(2)	0,0074(2)	-0,0008(2)
S6	0,0192(3)	0,0158(3)	0,0182(3)	0,0001(2)	0,0068(3)	0,0021(2)
Na1	0,0414(7)	0,0180(6)	0,0219(6)	0,0004(5)	0,0117(5)	0,0000(4)
Na2	0,0460(7)	0,0193(6)	0,0225(6)	0,0008(5)	0,0111(5)	0,0010(5)
Na3	0,0285(6)	0,0277(7)	0,0243(6)	0,0022(5)	0,0082(5)	0,0002(5)
Na4	0,0338(9)	0,0202(8)	0,0258(9)	0,000	0,0148(7)	0,000
Na5	0,0293(6)	0,0260(6)	0,0245(6)	0,0024(5)	0,0091(5)	0,0001(5)
Na6	0,0420(7)	0,0180(6)	0,0225(6)	0,0008(5)	0,0121(5)	0,0005(4)
Na7	0,0353(9)	0,0231(9)	0,0419(10)	0,000	0,0231(8)	0,000
Na8	0,0298(7)	0,0276(6)	0,0248(6)	0,0017(5)	0,0090(5)	-0,0016(5)
Na9	0,0344(9)	0,0229(8)	0,0247(9)	0,000	0,0151(7)	0,000
O1A	0,056(4)	0,093(6)	0,076(5)	-0,007(4)	0,019(3)	-0,027(4)
O1B	0,062(4)	0,092(7)	0,090(6)	0,015(4)	0,030(4)	0,031(5)
O2	0,064(2)	0,085(3)	0,100(3)	0,000(2)	0,021(2)	-0,002(3)
O3	0,200(6)	0,098(3)	0,082(3)	-0,003(3)	0,070(4)	-0,006(3)
O4	0,062(2)	0,076(3)	0,134(4)	0,001(2)	0,031(2)	-0,004(3)
O5	0,0363(12)	0,0277(11)	0,0316(12)	0,0028(9)	0,0128(10)	0,0139(9)
O6	0,0302(12)	0,0306(12)	0,0205(11)	-0,0023(9)	0,0039(9)	-0,0036(8)
O7	0,0446(13)	0,0195(11)	0,0257(11)	0,0027(9)	0,0100(10)	-0,0049(8)
O8	0,0473(13)	0,0388(13)	0,0248(11)	0,0095(10)	0,0189(10)	0,0094(9)
O9	0,0352(12)	0,0205(11)	0,0352(12)	-0,0037(9)	0,0085(10)	-0,0074(9)
O10	0,0379(12)	0,0175(10)	0,0264(11)	0,0080(8)	0,0137(9)	0,0058(8)
O11	0,0381(12)	0,0274(12)	0,0366(13)	0,0040(9)	0,0165(10)	0,0154(9)

O12	0,0277(12)	0,0322(12)	0,0215(11)	-0,0032(8)	0,0027(9)	-0,0065(8)
O13	0,0387(12)	0,0213(11)	0,0259(11)	0,0023(9)	0,0074(9)	-0,0068(8)
O14	0,0426(13)	0,0219(11)	0,0390(13)	-0,0049(9)	0,0110(11)	-0,0105(9)
O15	0,0505(15)	0,0491(15)	0,0293(13)	0,0129(11)	0,0237(12)	0,0119(10)
O16	0,0385(12)	0,0190(11)	0,0329(12)	0,0077(9)	0,0141(10)	0,0073(9)
O17	0,0366(12)	0,0285(12)	0,0380(13)	0,0055(9)	0,0161(10)	0,0153(9)
O18	0,0276(10)	0,0291(11)	0,0247(10)	-0,0034(9)	0,0030(8)	-0,0042(9)
O19	0,0434(13)	0,0177(10)	0,0295(11)	-0,0002(9)	0,0108(10)	-0,0057(8)
O20	0,0357(12)	0,0229(11)	0,0367(13)	-0,0021(9)	0,0051(10)	-0,0094(9)
O21	0,0489(15)	0,0470(14)	0,0294(13)	0,0122(11)	0,0242(11)	0,0162(11)
O22	0,0450(13)	0,0184(11)	0,0334(12)	0,0063(9)	0,0181(10)	0,0074(9)
C1	0,0275(18)	0,047(2)	0,043(2)	0,0028(14)	0,0158(16)	0,0033(15)
C2	0,0213(15)	0,044(2)	0,062(2)	0,0002(15)	0,0153(15)	0,0009(18)
C3	0,0260(17)	0,045(2)	0,041(2)	0,0016(13)	0,0156(15)	-0,0006(15)
C4	0,0192(17)	0,054(2)	0,061(3)	0,0021(14)	0,0123(17)	0,0005(18)
C5	0,0256(15)	0,055(2)	0,0436(19)	0,0051(15)	0,0169(14)	0,0032(17)
C6	0,0209(17)	0,053(2)	0,061(3)	-0,0010(15)	0,0123(17)	-0,0034(18)

9.8 Anhang Aquahydrogen(1+)-pentadecanatrium-dodecamethansulfonat-
bis(tetrabromidopalladat(II)-hexahydrat, $(\text{H}_{13}\text{O}_6)\text{Na}_{15}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{12}[\text{PdBr}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**))

Tabelle 76: Aus der EKSA von **8** erhaltene Ortskoordinaten und
isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{a}}/U_{\text{eq}}^{\text{b}}$
Pd1	0,75002(3)	-0,00205(3)	0,75078(4)	0,02489(13)
Br1	0,68654(4)	-0,08229(4)	0,64899(7)	0,0357(2)
Br2	0,74593(5)	-0,09559(5)	0,85811(7)	0,0454(3)
Br3	0,81361(4)	0,07780(5)	0,85297(6)	0,0357(2)
Br4	0,75365(5)	0,09157(5)	0,64385(7)	0,0441(3)
S1	0,56163(7)	0,08983(8)	0,47794(11)	0,0134(3)
S2	0,57780(5)	0,25225(9)	0,26309(8)	0,0146(3)
S3	0,56212(7)	0,42748(8)	0,47908(11)	0,0162(4)
S4	0,57837(8)	0,58925(8)	0,26404(11)	0,0164(4)
S5	0,56374(5)	0,75832(8)	0,48574(8)	0,0144(3)
S6	0,57785(7)	0,91570(7)	0,26277(11)	0,0139(4)
Na1	0,57454(12)	-0,08061(13)	0,62788(19)	0,0166(6)
Na2	0,57358(10)	0,25038(16)	0,62107(14)	0,0218(5)
Na3	0,50980(10)	0,26388(14)	0,40145(16)	0,0207(5)
Na4	0,500000	0,4285(2)	0,250000	0,0201(9)

Na5	0,50878(13)	0,59619(15)	0,40380(19)	0,0217(6)
Na6	0,57375(16)	0,58243(13)	0,6269(2)	0,0263(8)
Na7	0,500000	0,7613(2)	0,250000	0,0255(8)
Na8	0,50962(13)	0,92522(14)	0,4057(2)	0,0212(6)
Na9	0,500000	1,09042(19)	0,250000	0,0196(9)
O1	0,7312(6)	0,7004(12)	0,4447(13)	0,058(6)
H1	0,728825	0,695820	0,482853	0,01(3)
H2	0,731454	0,726450	0,417546	0,02(7)
H3	0,741695	0,668934	0,420667	2(8)
O1	0,7314(6)	0,7973(8)	0,4435(11)	0,061(5)
H1	0,736766	0,753437	0,484872	2(3)
H2	0,746238	0,820264	0,475364	0,00(3)
H3	0,717248	0,766474	0,380583	0,02(4)
O2	0,6600(3)	0,2493(5)	0,6445(5)	0,0648(19)
H4	0,6396(18)	0,286(4)	0,624(9)	0,11(6)
H5	0,6879(11)	0,272(3)	0,656(4)	-0,001(15)
O3	0,7474(8)	-0,0561(6)	0,4988(9)	0,129(5)
H6	0,759(10)	-0,025(9)	0,539(5)	0,22(14)
H7	0,754(4)	-0,032(5)	0,461(4)	0,04(3)
O4	0,7436(3)	0,7545(5)	0,3005(6)	0,064(2)
H8	0,741(2)	0,734(3)	0,343(2)	0,001(16)
H9	0,763(3)	0,722(4)	0,288(5)	0,05(3)
O5	0,5572(2)	0,0318(3)	0,5399(3)	0,0244(10)
O6	0,5254(2)	0,0711(3)	0,3988(4)	0,0253(12)
O7	0,5567(2)	0,1726(2)	0,5030(3)	0,0231(10)
O8	0,57320(19)	0,2420(3)	0,3441(3)	0,0259(10)
O9	0,5531(2)	0,1856(3)	0,2078(3)	0,0198(10)
O10	0,5584(2)	0,3305(2)	0,2267(3)	0,0201(10)
O11	0,5236(2)	0,4129(2)	0,3981(3)	0,0187(11)
O12	0,5573(2)	0,3664(3)	0,5378(3)	0,0244(10)
O13	0,55876(19)	0,5096(2)	0,5081(3)	0,0201(9)
O14	0,5579(2)	0,5214(3)	0,2092(3)	0,0245(11)
O15	0,5709(3)	0,5794(3)	0,3438(4)	0,0285(14)
O16	0,5576(2)	0,6650(3)	0,2240(3)	0,0218(10)
O17	0,52599(18)	0,7418(3)	0,4061(3)	0,0234(9)
O18	0,5592(2)	0,7001(3)	0,5471(3)	0,0261(11)
O19	0,5609(2)	0,8412(2)	0,5117(3)	0,0236(10)
O20	0,5543(2)	0,8535(3)	0,2024(3)	0,0287(12)
O21	0,5691(3)	0,9010(3)	0,3397(4)	0,0295(13)
O22	0,5610(2)	0,9960(2)	0,2300(3)	0,0263(12)
C1	0,6246(4)	0,0797(5)	0,4703(7)	0,034(2)
H1A	0,630719	0,023606	0,459984	0,050

H1B	0,649358	0,097029	0,521148	0,050
H1C	0,627606	0,112953	0,425722	0,050
C2	0,6424(2)	0,2512(5)	0,2715(5)	0,0320(15)
H2A	0,645984	0,254894	0,217381	0,048
H2B	0,657673	0,201396	0,297461	0,048
H2C	0,659228	0,296895	0,304233	0,048
C3	0,6214(4)	0,4161(4)	0,4672(5)	0,0231(17)
H3A	0,623745	0,363141	0,444411	0,035
H3B	0,647477	0,421255	0,519927	0,035
H3C	0,626279	0,457458	0,430423	0,035
C4	0,6438(3)	0,5908(5)	0,2820(7)	0,031(2)
H4A	0,650700	0,597844	0,230627	0,047
H4B	0,658466	0,540185	0,307018	0,047
H4C	0,658714	0,635187	0,318485	0,047
C5	0,6244(3)	0,7444(5)	0,4754(4)	0,0266(13)
H5A	0,627061	0,689986	0,456158	0,040
H5B	0,650222	0,752388	0,528030	0,040
H5C	0,629425	0,783117	0,436368	0,040
C6	0,6438(4)	0,9097(5)	0,2776(7)	0,037(2)
H6A	0,650431	0,925191	0,227576	0,056
H6B	0,655371	0,854664	0,291811	0,056
H6C	0,661879	0,945794	0,321478	0,056

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 77: Aus der EKSA von **8** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0,0173(2)	0,0240(2)	0,0328(3)	-0,00095(16)	0,00699(19)	-0,00437(17)
Br1	0,0312(6)	0,0354(4)	0,0382(6)	-0,0099(3)	0,0076(4)	-0,0081(3)
Br2	0,0446(7)	0,0426(4)	0,0425(6)	-0,0157(4)	0,0046(5)	0,0061(4)
Br3	0,0270(5)	0,0388(4)	0,0367(5)	-0,0106(3)	0,0036(4)	-0,0057(3)
Br4	0,0432(7)	0,0397(4)	0,0419(6)	-0,0127(4)	0,0024(5)	0,0053(4)
S1	0,0161(9)	0,0108(6)	0,0129(8)	0,0004(5)	0,0042(7)	0,0008(5)
S2	0,0176(6)	0,0115(5)	0,0155(6)	0,0024(6)	0,0065(5)	0,0034(6)
S3	0,0210(9)	0,0124(6)	0,0158(8)	0,0005(5)	0,0065(7)	-0,0014(5)
S4	0,0240(11)	0,0124(6)	0,0160(9)	-0,0004(5)	0,0107(8)	-0,0006(5)
S5	0,0178(6)	0,0112(6)	0,0154(6)	0,0006(5)	0,0069(5)	0,0006(5)
S6	0,0123(9)	0,0121(6)	0,0160(9)	-0,0001(5)	0,0024(7)	0,0009(5)
Na1	0,0153(16)	0,0183(12)	0,0155(15)	-0,0010(8)	0,0039(13)	-0,0009(8)
Na2	0,0323(13)	0,0156(9)	0,0184(11)	0,0000(12)	0,0090(10)	0,0003(11)

Na3	0,0232(13)	0,0195(12)	0,0206(12)	0,0006(9)	0,0083(10)	-0,0009(9)
Na4	0,029(2)	0,0170(15)	0,017(2)	0,000	0,0119(18)	0,000
Na5	0,0266(17)	0,0192(11)	0,0202(15)	-0,0004(10)	0,0086(13)	0,0005(10)
Na6	0,050(3)	0,0110(12)	0,0215(17)	0,0005(10)	0,0164(17)	-0,0002(9)
Na7	0,033(2)	0,0189(17)	0,0291(19)	0,000	0,0168(16)	0,000
Na8	0,0228(17)	0,0190(11)	0,0236(16)	0,0021(10)	0,0097(13)	0,0003(9)
Na9	0,026(2)	0,0127(14)	0,023(2)	0,000	0,0113(18)	0,000
O1	0,044(11)	0,086(13)	0,054(12)	-0,020(8)	0,027(8)	-0,029(11)
O1	0,048(9)	0,061(9)	0,075(11)	-0,004(7)	0,021(8)	0,016(8)
O2	0,036(4)	0,080(5)	0,074(5)	0,015(4)	0,010(4)	0,005(5)
O3	0,272(17)	0,068(5)	0,098(8)	-0,006(9)	0,131(10)	-0,006(7)
O4	0,044(4)	0,053(4)	0,099(7)	0,004(4)	0,027(4)	0,000(5)
O5	0,033(3)	0,022(2)	0,024(2)	0,0033(19)	0,016(2)	0,0082(18)
O6	0,030(3)	0,021(2)	0,024(3)	0,004(2)	0,007(2)	-0,0004(18)
O7	0,033(3)	0,0154(18)	0,019(2)	0,0003(18)	0,006(2)	-0,0009(17)
O8	0,036(3)	0,028(2)	0,018(2)	0,007(2)	0,0136(19)	0,008(2)
O9	0,018(3)	0,019(2)	0,020(2)	-0,0048(17)	0,003(2)	-0,0047(17)
O10	0,030(3)	0,0137(18)	0,015(2)	0,0005(18)	0,005(2)	0,0027(16)
O11	0,017(3)	0,025(2)	0,011(2)	-0,0019(16)	0,000(2)	-0,0025(15)
O12	0,030(3)	0,020(2)	0,025(3)	0,0021(18)	0,010(2)	0,0093(18)
O13	0,027(3)	0,0134(18)	0,018(2)	0,0029(16)	0,0057(19)	-0,0042(16)
O14	0,028(3)	0,0157(19)	0,031(3)	-0,0061(19)	0,011(2)	-0,0114(19)
O15	0,040(4)	0,032(3)	0,020(3)	0,011(2)	0,019(3)	0,0092(18)
O16	0,025(3)	0,0171(19)	0,025(3)	0,0035(18)	0,011(2)	0,0039(18)
O17	0,029(2)	0,020(2)	0,019(2)	-0,003(2)	0,0050(18)	-0,0066(18)
O18	0,029(3)	0,023(2)	0,028(3)	0,0031(18)	0,012(2)	0,0123(19)
O19	0,035(3)	0,0156(19)	0,019(2)	0,0007(18)	0,008(2)	-0,0053(17)
O20	0,035(3)	0,020(2)	0,029(3)	-0,002(2)	0,007(2)	-0,0080(19)
O21	0,040(4)	0,032(2)	0,021(3)	0,004(2)	0,017(3)	0,006(2)
O22	0,042(3)	0,013(2)	0,031(3)	0,0080(18)	0,022(3)	0,0053(18)
C1	0,012(5)	0,043(4)	0,045(6)	0,004(3)	0,008(4)	0,007(3)
C2	0,015(3)	0,033(3)	0,051(4)	-0,006(3)	0,015(3)	-0,005(4)
C3	0,019(5)	0,034(4)	0,017(4)	0,002(2)	0,006(3)	0,003(2)
C4	0,002(4)	0,041(4)	0,051(6)	0,003(3)	0,008(4)	-0,003(3)
C5	0,021(3)	0,032(3)	0,032(3)	0,003(3)	0,016(3)	-0,002(3)
C6	0,043(6)	0,031(4)	0,039(6)	0,002(3)	0,015(5)	-0,003(3)

9.9 Decanatrium-octaethansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-nonahydrat,
 $\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_8[\text{Pd}_2\text{Cl}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**9**)

Tabelle 78: Aus der EKSA von **9** erhaltene Ortskoordinaten und
 isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0,02025(9)	0,02254(10)	0,01241(8)	-0,00664(7)	0,00676(6)	-0,00223(6)
Pd2	0,01988(9)	0,02358(10)	0,01432(8)	-0,00818(7)	0,00602(6)	-0,00047(6)
Cl1	0,0348(3)	0,0225(3)	0,0222(3)	-0,0073(2)	0,0113(2)	-0,0019(2)
Cl2	0,0210(3)	0,0291(3)	0,0181(2)	-0,0039(2)	0,0084(2)	-0,0026(2)
Cl3	0,0296(3)	0,0275(3)	0,0317(3)	-0,0125(2)	0,0195(3)	-0,0071(2)
Cl4	0,0263(3)	0,0270(3)	0,0369(3)	-0,0051(2)	0,0084(3)	0,0089(3)
Cl5	0,0187(3)	0,0261(3)	0,0193(2)	-0,0056(2)	0,0027(2)	0,0018(2)
Cl6	0,0354(4)	0,0244(3)	0,0446(4)	-0,0113(3)	0,0288(3)	-0,0064(3)
S1	0,0089(2)	0,0047(2)	0,00951(19)	-0,00013(15)	0,00389(15)	-0,00006(15)
S2	0,0098(2)	0,0043(2)	0,00921(19)	-0,00044(15)	0,00373(15)	0,00022(15)
S3	0,0091(2)	0,0034(2)	0,00890(19)	-0,00003(15)	0,00361(15)	0,00030(14)
S4	0,0091(2)	0,0033(2)	0,00883(19)	0,00021(15)	0,00368(15)	-0,00027(14)
S5	0,0097(2)	0,0041(2)	0,00952(19)	0,00022(15)	0,00403(16)	0,00044(15)
S6	0,0111(2)	0,0041(2)	0,00906(19)	0,00001(15)	0,00428(16)	0,00028(15)
S7	0,0094(2)	0,0046(2)	0,00868(19)	0,00123(15)	0,00395(15)	0,00095(15)
S8	0,0096(2)	0,0043(2)	0,00906(19)	0,00096(15)	0,00420(15)	0,00114(15)
Na1	0,0113(4)	0,0071(4)	0,0184(4)	-0,0001(3)	0,0054(3)	-0,0001(3)
Na2	0,0108(4)	0,0063(4)	0,0146(4)	0,0000(3)	0,0047(3)	0,0004(3)
Na3	0,0114(4)	0,0091(4)	0,0123(3)	0,0003(3)	0,0043(3)	-0,0006(3)
Na4	0,0108(4)	0,0094(4)	0,0127(3)	-0,0005(3)	0,0044(3)	-0,0014(3)
Na5	0,0272(12)	0,0070(5)	0,0199(9)	-0,0020(7)	0,0159(8)	-0,0017(5)
Na5A	0,0272(12)	0,0070(5)	0,0199(9)	-0,0020(7)	0,0159(8)	-0,0017(5)
Na6	0,0109(4)	0,0049(4)	0,0152(4)	0,0004(3)	0,0045(3)	-0,0002(3)
Na7	0,0118(4)	0,0051(4)	0,0169(4)	0,0006(3)	0,0049(3)	-0,0001(3)
Na8	0,0114(4)	0,0105(4)	0,0123(4)	0,0001(3)	0,0045(3)	-0,0002(3)
Na9	0,0115(4)	0,0087(4)	0,0124(3)	-0,0002(3)	0,0036(3)	0,0001(3)
Na10	0,0175(11)	0,0063(4)	0,0177(8)	0,0005(6)	0,0109(7)	0,0003(5)
Na11	0,0175(11)	0,0063(4)	0,0177(8)	0,0005(6)	0,0109(7)	0,0003(5)
O1	0,0284(9)	0,0223(9)	0,0180(8)	0,0022(7)	0,0069(7)	-0,0011(6)
O2	0,0251(9)	0,0216(9)	0,0155(7)	-0,0039(7)	0,0068(6)	0,0005(6)
O3	0,0359(11)	0,0285(11)	0,0263(9)	-0,0028(9)	0,0011(8)	0,0057(8)
O4	0,0381(11)	0,0377(12)	0,0193(8)	-0,0189(9)	0,0054(8)	0,0010(8)
O5	0,079(2)	0,0261(12)	0,0365(12)	0,0088(12)	0,0021(12)	0,0005(9)
O6	0,0254(9)	0,0193(8)	0,0150(7)	-0,0031(7)	0,0051(6)	-0,0008(6)

O7	0,0463(12)	0,0212(9)	0,0173(8)	-0,0059(8)	0,0066(8)	-0,0007(7)
O8	0,0366(11)	0,0302(11)	0,0279(10)	-0,0083(9)	0,0070(8)	0,0035(8)
O9	0,0250(10)	0,0341(11)	0,0282(9)	-0,0008(8)	0,0076(8)	0,0064(8)
O10	0,0144(7)	0,0084(7)	0,0169(7)	-0,0058(5)	0,0078(5)	-0,0019(5)
O11	0,0105(7)	0,0095(7)	0,0139(6)	0,0023(5)	0,0012(5)	0,0003(5)
O12	0,0134(7)	0,0045(6)	0,0165(7)	0,0010(5)	0,0049(5)	-0,0011(5)
O13	0,0173(7)	0,0087(7)	0,0202(7)	-0,0067(6)	0,0097(6)	-0,0026(5)
O14	0,0145(7)	0,0098(7)	0,0119(6)	0,0033(5)	-0,0004(5)	0,0001(5)
O15	0,0133(7)	0,0043(6)	0,0169(7)	0,0004(5)	0,0053(5)	-0,0007(5)
O16	0,0101(7)	0,0144(7)	0,0159(7)	-0,0024(5)	0,0069(5)	-0,0016(5)
O17	0,0148(7)	0,0052(6)	0,0131(6)	0,0029(5)	0,0031(5)	0,0008(5)
O18	0,0139(7)	0,0040(6)	0,0149(6)	-0,0016(5)	0,0050(5)	-0,0025(5)
O19	0,0152(7)	0,0049(6)	0,0125(6)	0,0029(5)	0,0032(5)	0,0011(5)
O20	0,0143(7)	0,0045(6)	0,0147(6)	-0,0015(5)	0,0050(5)	-0,0027(5)
O21	0,0098(7)	0,0147(7)	0,0164(7)	-0,0017(5)	0,0070(5)	-0,0028(5)
O23	0,0178(7)	0,0088(7)	0,0171(7)	0,0067(5)	0,0096(5)	0,0024(5)
O24	0,0138(7)	0,0053(6)	0,0150(6)	-0,0006(5)	0,0053(5)	0,0009(5)
O25	0,0128(7)	0,0118(7)	0,0153(7)	-0,0033(5)	0,0015(5)	-0,0009(5)
O26	0,0228(8)	0,0099(7)	0,0184(7)	0,0087(6)	0,0125(6)	0,0037(5)
O27	0,0140(7)	0,0048(6)	0,0168(6)	-0,0005(5)	0,0056(5)	0,0001(5)
O28	0,0166(7)	0,0121(7)	0,0116(6)	-0,0049(6)	0,0012(5)	-0,0015(5)
O29	0,0115(7)	0,0215(8)	0,0166(7)	0,0054(6)	0,0086(5)	0,0056(6)
O30	0,0126(6)	0,0046(6)	0,0131(6)	0,0007(5)	0,0038(5)	0,0020(5)
O31	0,0189(7)	0,0048(6)	0,0141(6)	-0,0011(5)	0,0051(5)	-0,0013(5)
O32	0,0112(7)	0,0204(8)	0,0185(7)	0,0055(6)	0,0083(5)	0,0063(6)
O33	0,0135(7)	0,0048(6)	0,0134(6)	0,0014(5)	0,0049(5)	0,0025(5)
O34	0,0189(7)	0,0053(6)	0,0134(6)	-0,0017(5)	0,0056(5)	-0,0011(5)
C1	0,0176(10)	0,0145(10)	0,0120(9)	0,0027(8)	0,0072(7)	0,0013(7)
C2	0,0246(11)	0,0203(11)	0,0159(9)	0,0073(9)	0,0070(8)	-0,0040(8)
C3	0,0179(10)	0,0159(10)	0,0107(8)	0,0027(8)	0,0060(7)	0,0020(7)
C4	0,0264(12)	0,0221(12)	0,0161(10)	0,0109(9)	0,0076(8)	-0,0021(8)
C5	0,0179(10)	0,0104(9)	0,0109(8)	0,0001(7)	0,0055(7)	0,0009(7)
C6	0,0295(12)	0,0216(12)	0,0143(9)	-0,0096(9)	0,0045(8)	-0,0050(8)
C7	0,0171(10)	0,0111(9)	0,0101(8)	0,0001(7)	0,0059(7)	0,0001(7)
C8	0,0196(10)	0,0200(11)	0,0142(9)	-0,0045(8)	0,0047(8)	-0,0056(8)
C9	0,0184(10)	0,0128(10)	0,0132(9)	0,0029(8)	0,0067(7)	0,0043(7)
C10	0,0279(12)	0,0263(12)	0,0182(10)	0,0103(10)	0,0137(9)	0,0047(9)
C11	0,0161(9)	0,0133(10)	0,0107(8)	0,0017(7)	0,0047(7)	0,0029(7)
C12	0,0281(12)	0,0246(12)	0,0195(10)	0,0110(10)	0,0142(9)	0,0055(9)
C13	0,0154(9)	0,0146(10)	0,0103(8)	0,0012(7)	0,0054(7)	0,0011(7)
C14	0,0170(10)	0,0273(12)	0,0156(10)	-0,0005(9)	0,0012(8)	-0,0059(8)

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 79: Aus der EKSA von **9** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{[a]}/U_{\text{eq}}^{[b]}$
Pd1	0,19707(2)	0,52364(2)	0,51198(2)	0,01793(5)
Pd2	0,28454(2)	0,26486(2)	0,48871(2)	0,01896(5)
Cl1	0,22710(4)	0,72640(6)	0,51728(2)	0,02573(13)
Cl2	0,09341(3)	0,55734(6)	0,53978(2)	0,02209(12)
Cl3	0,17184(4)	0,31319(6)	0,50764(2)	0,02744(13)
Cl4	0,26224(4)	0,05947(6)	0,49280(2)	0,03001(14)
Cl5	0,39350(3)	0,22744(6)	0,46602(2)	0,02177(12)
Cl6	0,30202(4)	0,47718(6)	0,48455(3)	0,03139(15)
S1	0,73344(3)	0,92709(4)	0,30783(2)	0,00743(9)
S2	0,73466(3)	0,42950(4)	0,30717(2)	0,00752(9)
S3	0,49406(3)	0,70814(4)	0,31493(2)	0,00689(9)
S4	0,49769(3)	0,20674(4)	0,31821(2)	0,00683(9)
S5	0,23344(3)	0,71426(4)	0,30797(2)	0,00749(9)
S6	0,23550(3)	0,21571(4)	0,30821(2)	0,00780(9)
S7	-0,00433(3)	0,45102(4)	0,31524(2)	0,00725(9)
S8	-0,00395(3)	-0,04865(4)	0,31696(2)	0,00734(9)
Na1	0,86437(5)	1,19332(8)	0,31511(3)	0,01198(16)
Na2	0,86376(4)	0,69580(7)	0,31224(3)	0,01030(15)
Na3	0,64551(5)	0,68119(8)	0,26003(3)	0,01070(15)
Na4	0,64943(5)	0,18358(8)	0,26301(3)	0,01072(15)
Na5	0,48545(14)	0,43845(14)	0,24320(7)	0,0162(4)
Na5A	0,5138(3)	0,4394(5)	0,25470(19)	0,0162(4)
Na6	0,36324(4)	0,45827(7)	0,31271(3)	0,01011(15)
Na7	0,36194(5)	-0,04276(7)	0,31514(3)	0,01105(16)
Na8	0,15054(5)	0,46266(8)	0,26119(3)	0,01112(15)
Na9	0,14938(5)	-0,03359(7)	0,26165(3)	0,01074(15)
Na10	0,01698(13)	0,71036(13)	0,25698(6)	0,0127(4)
Na11	-0,0108(3)	0,7121(4)	0,24611(18)	0,0127(4)
O1	0,88873(11)	1,19365(17)	0,39626(6)	0,0227(3)
H1	0,8894(18)	1,138(2)	0,4152(9)	0,027
H2	0,8904(19)	1,2549(19)	0,4131(9)	0,027
O2	0,89453(10)	0,70306(17)	0,39373(6)	0,0205(3)
H3	0,8893(18)	0,645(2)	0,4106(9)	0,025
H4	0,9148(17)	0,752(2)	0,4143(8)	0,025
O3	-0,00165(12)	0,1904(2)	0,52187(7)	0,0315(4)
H5	-0,009(2)	0,2582(18)	0,5086(12)	0,038
H6	-0,0439(11)	0,158(3)	0,5104(12)	0,038

O4	0,47961(12)	0,5967(2)	0,47004(6)	0,0320(5)
H7	0,483(2)	0,546(2)	0,4905(9)	0,038
H8	0,517(2)	0,643(4)	0,4795(17)	0,038
H8A	0,443(2)	0,643(4)	0,4702(19)	0,038
O5	0,44437(18)	0,9570(2)	0,52073(8)	0,0496(7)
H9	0,4075(16)	1,005(3)	0,5164(15)	0,059
H10	0,426(3)	0,895(3)	0,506(2)	0,059
H10A	0,470(3)	0,989(5)	0,504(2)	0,059
O6	0,39047(10)	0,46480(16)	0,39250(5)	0,0199(3)
H11	0,3766(16)	0,4095(19)	0,4074(8)	0,024
H12	0,4149(15)	0,511(2)	0,4129(7)	0,024
O7	0,37969(13)	-0,04466(18)	0,39630(6)	0,0285(4)
H13	0,3676(19)	-0,099(2)	0,4126(9)	0,034
H14	0,3950(19)	0,0122(19)	0,4149(8)	0,034
O8	0,36806(13)	0,7706(2)	0,46680(7)	0,0318(4)
H15	0,3328(14)	0,748(3)	0,4785(11)	0,038
H16	0,345(2)	0,827(4)	0,4497(16)	0,038
H16A	0,394(2)	0,812(4)	0,4886(11)	0,038
O9	0,10844(11)	-0,0077(2)	0,53198(7)	0,0289(4)
H17	0,1496(11)	0,005(3)	0,5254(12)	0,035
H18	0,0892(16)	0,0620(15)	0,5307(12)	0,035
O10	0,79519(8)	1,00754(14)	0,30341(5)	0,0126(3)
O11	0,66005(8)	0,96876(13)	0,27894(5)	0,0116(3)
O12	0,74827(8)	0,79880(13)	0,29834(5)	0,0113(3)
O13	0,79756(9)	0,50994(14)	0,30496(5)	0,0145(3)
O14	0,66317(8)	0,46882(14)	0,27560(5)	0,0128(3)
O15	0,75173(8)	0,30079(13)	0,29970(5)	0,0112(3)
O16	0,56800(8)	0,73369(14)	0,30699(5)	0,0128(3)
O17	0,44049(8)	0,80702(13)	0,29639(5)	0,0111(3)
O18	0,46329(8)	0,58872(13)	0,29668(5)	0,0107(3)
O19	0,44612(8)	0,30713(13)	0,29826(5)	0,0109(3)
O20	0,46500(8)	0,08789(13)	0,30017(5)	0,0109(3)
O21	0,57283(8)	0,22645(14)	0,31139(5)	0,0130(3)
O23	0,29245(9)	0,63875(14)	0,29683(5)	0,0136(3)
O24	0,24876(8)	0,84535(13)	0,30620(5)	0,0111(3)
O25	0,15830(8)	0,68271(14)	0,27871(5)	0,0136(3)
O26	0,29776(9)	0,14186(14)	0,30025(5)	0,0157(3)
O27	0,25120(8)	0,34729(13)	0,30796(5)	0,0116(3)
O28	0,16310(9)	0,18483(14)	0,27573(5)	0,0139(3)
O29	0,07138(8)	0,43973(15)	0,30863(5)	0,0156(3)
O30	-0,03962(8)	0,56861(13)	0,29820(5)	0,0100(3)
O31	-0,05380(9)	0,34870(13)	0,29442(5)	0,0125(3)

O32	0,07243(8)	-0,06079(15)	0,31152(5)	0,0159(3)
O33	-0,03879(8)	0,06901(13)	0,29977(5)	0,0103(3)
O34	-0,05253(9)	-0,15116(13)	0,29557(5)	0,0123(3)
C1	0,72910(12)	0,9304(2)	0,36621(7)	0,0140(4)
H1AA	0,691990	0,867985	0,370617	0,017
H1AB	0,779411	0,907187	0,386218	0,017
C2	0,70673(14)	1,0539(2)	0,38175(8)	0,0199(4)
H2AA	0,744557	1,115588	0,379037	0,030
H2AB	0,704223	1,048502	0,414110	0,030
H2AC	0,656909	1,077688	0,362185	0,030
C3	0,72238(12)	0,4350(2)	0,36374(7)	0,0144(4)
H3AA	0,682605	0,375315	0,366217	0,017
H3AB	0,770319	0,409690	0,385890	0,017
C4	0,70022(14)	0,5609(2)	0,37729(8)	0,0211(5)
H4AA	0,741692	0,618969	0,378107	0,032
H4AB	0,690251	0,556682	0,408011	0,032
H4AC	0,654350	0,588777	0,354545	0,032
C5	0,50388(12)	0,70380(19)	0,37516(7)	0,0127(4)
H5AA	0,452801	0,700827	0,381005	0,015
H5AB	0,531131	0,627739	0,387957	0,015
C6	0,54670(15)	0,8140(2)	0,40024(8)	0,0220(5)
H6AA	0,600445	0,807699	0,400421	0,033
H6AB	0,541931	0,815867	0,432213	0,033
H6AC	0,525356	0,889668	0,384274	0,033
C7	0,50503(12)	0,20485(19)	0,37835(7)	0,0123(4)
H7AA	0,453430	0,209643	0,383348	0,015
H7AB	0,527789	0,125803	0,391380	0,015
C8	0,55276(13)	0,3098(2)	0,40431(7)	0,0179(4)
H8AA	0,606523	0,294058	0,406455	0,027
H8AB	0,545077	0,315912	0,435565	0,027
H8AC	0,537421	0,387029	0,387640	0,027
C9	0,23507(12)	0,6778(2)	0,36591(7)	0,0143(4)
H9AA	0,215865	0,592990	0,367035	0,017
H9AB	0,288256	0,679917	0,384939	0,017
C10	0,18800(15)	0,7644(2)	0,38671(8)	0,0227(5)
H10D	0,209626	0,847258	0,388461	0,034
H10E	0,188060	0,736305	0,417926	0,034
H10F	0,135760	0,765790	0,367236	0,034
C11	0,22819(12)	0,1766(2)	0,36411(7)	0,0131(4)
H11A	0,213209	0,089187	0,364406	0,016
H11B	0,278470	0,186393	0,386372	0,016
C12	0,17082(15)	0,2554(2)	0,37943(8)	0,0226(5)

H12A	0,187668	0,341216	0,381714	0,034
H12B	0,166115	0,227234	0,409774	0,034
H12C	0,121453	0,248782	0,356756	0,034
C13	0,00191(12)	0,4441(2)	0,37501(7)	0,0130(4)
H13A	-0,049243	0,457252	0,379926	0,016
H13B	0,019053	0,360962	0,386567	0,016
C14	0,05605(13)	0,5386(2)	0,40296(8)	0,0205(5)
H14A	0,107530	0,522817	0,399928	0,031
H14B	0,055545	0,532803	0,435652	0,031
H14C	0,040019	0,621148	0,391336	0,031
C15	-0,00004(12)	-0,0571(2)	0,37657(7)	0,0135(4)
H15C	-0,051901	-0,046182	0,380648	0,016

9.10 Undecanatrium-nona-*n*-propansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-hydrat,



Tabelle 80: Aus der EKSA von **10** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{[a]}}/U_{\text{eq}}^{\text{[b]}}$
Pd1	0,41955(2)	0,64942(6)	0,33526(2)	0,04576(16)
Pd2	0,35484(2)	0,44131(6)	0,24148(2)	0,04734(16)
Br1	0,44200(2)	0,68922(8)	0,41673(3)	0,0545(2)
Br2	0,46086(2)	0,79232(9)	0,34235(3)	0,0596(2)
Br3	0,39704(2)	0,59722(12)	0,25451(3)	0,0843(3)
Br4	0,37463(2)	0,50809(11)	0,32059(3)	0,0728(3)
Br5	0,34043(2)	0,37470(10)	0,16569(3)	0,0611(2)
Br6	0,31368(2)	0,29354(9)	0,23257(3)	0,0672(2)
S1	0,24192(3)	1,63739(14)	0,44085(5)	0,0257(3)
S2	0,26358(3)	1,11286(14)	0,42604(5)	0,0276(3)
S3	0,36577(4)	1,95414(17)	0,42324(5)	0,0377(4)
S4	0,33255(4)	1,46977(17)	0,42680(6)	0,0389(4)
S5	0,46667(4)	1,16016(15)	0,44205(5)	0,0313(3)
S6	0,56925(3)	0,95713(14)	0,43785(5)	0,0277(3)
S7	0,54296(4)	0,48697(15)	0,45517(5)	0,0321(3)
S8	0,66503(3)	0,77574(14)	0,43406(5)	0,0268(3)
S9	0,64253(3)	0,30420(15)	0,44960(5)	0,0282(3)
Na1	0,20605(5)	1,5973(2)	0,48969(8)	0,0340(5)
Na2	0,29517(5)	1,5493(2)	0,56180(8)	0,0335(5)
Na3	0,250000	1,250000	0,500000	0,0556(11)

Na4	0,30486(6)	1,7909(2)	0,43367(9)	0,0400(6)
Na5	0,34746(6)	1,0933(3)	0,48702(11)	0,0622(9)
Na6	0,41735(9)	1,2413(4)	0,47687(13)	0,0754(9)
Na7	0,500000	1,500000	0,500000	0,0495(10)
Na8	0,50396(6)	0,8259(3)	0,44474(9)	0,0417(6)
Na9	0,54736(6)	0,1193(2)	0,50172(9)	0,0383(6)
Na10	0,60590(6)	0,2871(2)	0,50191(9)	0,0400(6)
Na11	0,61120(5)	0,6211(2)	0,45994(9)	0,0367(5)
Na12	0,69514(5)	0,5655(2)	0,51744(8)	0,0349(5)
O1	0,21853(9)	1,7103(4)	0,44419(13)	0,0318(9)
H1	0,391(4)	1,42(5)	0,437(7)	2(2)
H2	0,401(8)	1,496(15)	0,418(11)	2(2)
O2	0,25666(10)	1,5173(4)	0,47349(13)	0,0361(9)
O3	0,26635(10)	1,7344(5)	0,44781(15)	0,0417(10)
O4	0,25086(10)	1,0740(5)	0,45179(14)	0,0380(10)
O5	0,29206(9)	1,0265(4)	0,44244(14)	0,0322(9)
O6	0,27027(11)	1,2629(4)	0,42878(16)	0,0466(11)
O7	0,34599(12)	1,9065(6)	0,43689(19)	0,0612(14)
O8	0,36906(16)	2,1055(6)	0,4264(2)	0,0854(19)
O9	0,39648(10)	1,8816(5)	0,44967(15)	0,0429(11)
O10	0,30800(12)	1,5512(5)	0,42567(17)	0,0504(12)
O11	0,34500(12)	1,3557(5)	0,46096(17)	0,0547(12)
O12	0,35763(13)	1,5602(6)	0,43384(18)	0,0622(14)
O13	0,4021(2)	1,4134(10)	0,4273(3)	0,133(3)
O14	0,47629(16)	1,3064(5)	0,4494(2)	0,0774(18)
O15	0,45533(11)	1,1181(5)	0,46910(17)	0,0481(11)
O16	0,49081(10)	1,0649(5)	0,44829(15)	0,0442(11)
O17	0,55010(10)	0,9296(5)	0,45418(15)	0,0422(10)
O18	0,59587(11)	0,8570(5)	0,45728(17)	0,0496(12)
O19	0,58025(12)	1,1020(4)	0,44500(16)	0,0496(12)
C19	0,5135(3)	0,4591(12)	0,3934(3)	0,094(3)
H19A	0,499562	0,381568	0,389182	0,113
H19B	0,500023	0,543744	0,380435	0,113
O20	0,52735(11)	0,5799(5)	0,46816(17)	0,0489(12)
C20	0,5229(4)	0,430(3)	0,3672(5)	0,238(12)
H20A	0,534812	0,341147	0,377788	0,286
H20B	0,537761	0,504271	0,372073	0,286
O21	0,55102(12)	0,3490(5)	0,47661(18)	0,0549(13)
C21	0,4952(5)	0,419(3)	0,3147(4)	0,256(13)
H21A	0,503940	0,398076	0,298100	0,385
H21B	0,480680	0,344319	0,309349	0,385
H21C	0,483633	0,507660	0,303626	0,385

O22	0,57076(14)	0,5567(6)	0,4637(2)	0,0742(17)
C22	0,63580(16)	0,7346(8)	0,3741(2)	0,0481(17)
H22A	0,644251	0,760561	0,357217	0,058
H22B	0,631990	0,632739	0,370816	0,058
O23	0,65147(11)	0,7330(5)	0,45810(16)	0,0428(10)
C23	0,6040(2)	0,8106(14)	0,3525(4)	0,117(5)
H23A	0,596975	0,788494	0,371543	0,140
H23B	0,608468	0,911938	0,355763	0,140
O24	0,67079(11)	0,9269(4)	0,43780(15)	0,0431(11)
C24	0,5781(4)	0,787(3)	0,3067(5)	0,279(16)
H24A	0,559966	0,843293	0,298779	0,418
H24B	0,583816	0,811882	0,286593	0,418
H24C	0,572250	0,687652	0,302474	0,418
O25	0,69393(9)	0,6924(4)	0,45083(14)	0,0345(9)
C25	0,61634(16)	0,2276(7)	0,3933(2)	0,0403(15)
H25A	0,629303	0,176608	0,386426	0,048
H25B	0,602507	0,158718	0,393581	0,048
O26	0,62220(10)	0,3849(4)	0,45739(15)	0,0380(10)
C26	0,5954(2)	0,3323(10)	0,3550(3)	0,069(2)
H26A	0,609074	0,401651	0,354453	0,082
H26B	0,582104	0,382707	0,361317	0,082
O27	0,65872(10)	0,1863(4)	0,48245(14)	0,0401(10)
C27	0,5735(3)	0,2608(15)	0,3071(3)	0,126(5)
H27A	0,560439	0,331613	0,283421	0,189
H27B	0,586565	0,212388	0,300362	0,189
H27C	0,559609	0,193454	0,307223	0,189
O28	0,66533(10)	0,3953(5)	0,45018(15)	0,0433(11)
C1	0,22125(14)	1,5715(6)	0,3832(2)	0,0329(13)
H1A	0,212490	1,651163	0,361548	0,039
H1B	0,236665	1,522613	0,380770	0,039
C2	0,19362(17)	1,4695(8)	0,3686(2)	0,0479(17)
H2A	0,178573	1,515692	0,372346	0,057
H2B	0,202302	1,385893	0,388572	0,057
C3	0,1758(2)	1,4250(10)	0,3174(2)	0,072(3)
H3A	0,158458	1,360956	0,308510	0,109
H3B	0,166992	1,507861	0,297691	0,109
H3C	0,190669	1,378348	0,313881	0,109
C4	0,23252(15)	1,0723(7)	0,3666(2)	0,0417(15)
H4A	0,229741	0,969758	0,363487	0,050
H4B	0,212371	1,113139	0,357971	0,050
C5	0,2382(2)	1,1242(10)	0,3322(3)	0,067(2)
H5A	0,217835	1,118711	0,300776	0,080

H5B	0,244475	1,223656	0,338719	0,080
C6	0,2631(3)	1,0453(13)	0,3330(3)	0,097(3)
H6A	0,265070	1,085154	0,310179	0,146
H6B	0,283499	1,052277	0,363645	0,146
H6C	0,256809	0,947135	0,325631	0,146
C7	0,3448(3)	1,9002(13)	0,3647(3)	0,092(3)
H7A	0,344741	1,796928	0,364920	0,111
H7B	0,322382	1,929675	0,348516	0,111
C8	0,3528(5)	1,938(2)	0,3386(5)	0,200(9)
H8A	0,374562	1,903445	0,352621	0,240
H8B	0,353355	2,040984	0,337971	0,240
C9	0,3295(5)	1,8817(19)	0,2871(4)	0,205(9)
H9A	0,336970	1,913886	0,269714	0,308
H9B	0,329191	1,779533	0,287265	0,308
H9C	0,307959	1,917232	0,272597	0,308
C10	0,31320(19)	1,3879(8)	0,3720(2)	0,0569(19)
H10A	0,328730	1,326190	0,373289	0,068
H10B	0,295883	1,328197	0,366399	0,068
C11	0,2990(3)	1,4880(12)	0,3308(3)	0,099(3)
H11A	0,314160	1,566331	0,341310	0,119
H11B	0,298806	1,437371	0,307027	0,119
C12	0,2697(4)	1,545(3)	0,3094(7)	0,272(15)
H12A	0,264864	1,605108	0,284262	0,409
H12B	0,253783	1,470427	0,297030	0,409
H12C	0,269244	1,600289	0,331553	0,409
C13	0,43219(19)	1,1374(10)	0,3823(3)	0,065(2)
H13A	0,426237	1,037518	0,377152	0,078
H13B	0,414176	1,190204	0,377100	0,078
C14	0,4365(3)	1,1834(12)	0,3468(3)	0,087(3)
H14A	0,456737	1,144422	0,355057	0,105
H14B	0,438265	1,286373	0,347586	0,105
C15	0,4092(3)	1,1376(15)	0,2974(3)	0,135(6)
H15A	0,413364	1,170447	0,276167	0,202
H15B	0,407597	1,035677	0,296056	0,202
H15C	0,389113	1,177721	0,288581	0,202
C16	0,54343(17)	0,9312(8)	0,3763(2)	0,0494(17)
H16A	0,556376	0,933799	0,365068	0,059
H16B	0,533677	0,837397	0,369511	0,059
C17A	0,5174(3)	1,0384(14)	0,3506(3)	0,083(4)
H17A	0,526985	1,132426	0,357112	0,100
H17B	0,504230	1,035769	0,361511	0,100
C17B	0,5376(11)	0,781(5)	0,3564(15)	0,069(12)

H17C	0,528419	0,721941	0,367898	0,083
H17D	0,558046	0,738986	0,366595	0,083
C18A	0,4958(4)	1,011(2)	0,2974(4)	0,141(8)
H18A	0,479084	1,082048	0,281625	0,212
H18B	0,508734	1,014953	0,286558	0,212
H18C	0,486006	0,918410	0,290951	0,212
C18B	0,5137(11)	0,787(7)	0,3013(16)	0,096(19)
H18D	0,510085	0,691849	0,288952	0,144
H18E	0,493383	0,827045	0,291327	0,144
H18F	0,522940	0,844049	0,290027	0,144

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 81: Aus der EKSA von **10** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0,0401(3)	0,0457(3)	0,0449(3)	-0,0051(2)	0,0224(3)	-0,0061(2)
Pd2	0,0375(3)	0,0503(3)	0,0423(3)	-0,0031(2)	0,0180(2)	-0,0030(2)
Br1	0,0531(5)	0,0595(5)	0,0541(4)	-0,0071(4)	0,0341(4)	-0,0148(3)
Br2	0,0512(5)	0,0605(5)	0,0555(4)	-0,0137(4)	0,0263(4)	-0,0010(4)
Br3	0,0800(6)	0,1184(8)	0,0495(5)	-0,0501(6)	0,0368(5)	-0,0188(5)
Br4	0,0678(6)	0,0952(7)	0,0636(5)	-0,0349(5)	0,0441(5)	-0,0278(5)
Br5	0,0482(5)	0,0790(6)	0,0414(4)	-0,0032(4)	0,0194(3)	-0,0053(4)
Br6	0,0588(5)	0,0671(5)	0,0735(5)	-0,0161(4)	0,0391(5)	-0,0105(4)
S1	0,0222(7)	0,0263(7)	0,0273(7)	-0,0002(6)	0,0144(6)	-0,0034(6)
S2	0,0237(7)	0,0244(7)	0,0337(7)	0,0018(6)	0,0170(6)	-0,0015(6)
S3	0,0348(9)	0,0401(9)	0,0372(8)	0,0049(7)	0,0213(7)	-0,0017(7)
S4	0,0434(9)	0,0360(8)	0,0416(9)	-0,0081(7)	0,0281(8)	-0,0106(7)
S5	0,0310(8)	0,0259(7)	0,0391(8)	-0,0026(6)	0,0224(7)	-0,0048(6)
S6	0,0251(7)	0,0250(7)	0,0354(7)	0,0007(6)	0,0196(6)	-0,0008(6)
S7	0,0316(8)	0,0268(7)	0,0457(9)	0,0006(6)	0,0275(7)	-0,0015(6)
S8	0,0233(7)	0,0250(7)	0,0328(7)	0,0020(6)	0,0174(6)	-0,0004(6)
S9	0,0228(7)	0,0284(7)	0,0331(7)	-0,0012(6)	0,0168(6)	-0,0071(6)
Na1	0,0335(13)	0,0314(12)	0,0378(12)	-0,0020(10)	0,0219(11)	-0,0024(10)
Na2	0,0306(12)	0,0280(11)	0,0442(13)	0,0018(10)	0,0238(11)	-0,0014(10)
Na3	0,0277(19)	0,067(3)	0,069(3)	-0,0108(18)	0,0277(19)	-0,036(2)
Na4	0,0394(14)	0,0329(13)	0,0520(15)	-0,0008(11)	0,0299(12)	-0,0032(11)
Na5	0,0325(15)	0,0675(19)	0,084(2)	-0,0134(13)	0,0341(15)	-0,0426(17)
Na6	0,074(2)	0,066(2)	0,093(2)	-0,0030(17)	0,054(2)	-0,0070(18)
Na7	0,070(3)	0,0305(18)	0,073(3)	-0,0134(18)	0,056(2)	-0,0106(17)
Na8	0,0371(14)	0,0389(13)	0,0521(15)	-0,0030(11)	0,0287(12)	-0,0063(11)

Na9	0,0316(13)	0,0298(12)	0,0559(15)	-0,0014(10)	0,0278(12)	-0,0008(11)
Na10	0,0378(14)	0,0343(13)	0,0530(15)	-0,0059(10)	0,0302(12)	-0,0013(11)
Na11	0,0326(13)	0,0288(12)	0,0560(15)	0,0005(10)	0,0307(12)	0,0002(11)
Na12	0,0314(13)	0,0334(12)	0,0404(13)	-0,0010(10)	0,0220(11)	-0,0020(10)
O1	0,030(2)	0,032(2)	0,038(2)	0,0051(17)	0,0228(19)	-0,0022(17)
O2	0,032(2)	0,037(2)	0,032(2)	0,0097(18)	0,0150(19)	0,0026(18)
O3	0,036(2)	0,048(3)	0,046(2)	-0,016(2)	0,028(2)	-0,012(2)
O4	0,032(2)	0,046(2)	0,045(2)	0,0025(19)	0,028(2)	-0,004(2)
O5	0,027(2)	0,029(2)	0,043(2)	0,0035(17)	0,0228(19)	0,0000(18)
O6	0,044(3)	0,024(2)	0,057(3)	-0,0022(19)	0,023(2)	-0,005(2)
O7	0,044(3)	0,079(4)	0,080(4)	-0,005(3)	0,047(3)	-0,012(3)
O8	0,093(5)	0,040(3)	0,106(5)	0,011(3)	0,052(4)	0,003(3)
O9	0,028(2)	0,052(3)	0,050(3)	0,005(2)	0,024(2)	0,003(2)
O10	0,065(3)	0,036(2)	0,066(3)	0,003(2)	0,048(3)	-0,002(2)
O11	0,059(3)	0,044(3)	0,049(3)	0,004(2)	0,027(2)	-0,001(2)
O12	0,059(3)	0,073(4)	0,062(3)	-0,030(3)	0,040(3)	-0,021(3)
O13	0,132(7)	0,131(7)	0,117(6)	0,009(6)	0,066(6)	0,015(5)
O14	0,108(5)	0,043(3)	0,124(5)	-0,029(3)	0,092(4)	-0,032(3)
O15	0,050(3)	0,047(3)	0,067(3)	0,004(2)	0,045(3)	0,008(2)
O16	0,037(3)	0,050(3)	0,047(3)	0,012(2)	0,026(2)	0,004(2)
O17	0,032(2)	0,054(3)	0,049(3)	-0,001(2)	0,029(2)	0,001(2)
O18	0,036(3)	0,045(3)	0,067(3)	0,012(2)	0,030(2)	0,004(2)
O19	0,063(3)	0,029(2)	0,057(3)	-0,014(2)	0,036(3)	-0,006(2)
C19	0,106(8)	0,094(7)	0,051(5)	0,030(6)	0,031(5)	0,004(5)
O20	0,049(3)	0,038(2)	0,073(3)	0,011(2)	0,044(3)	-0,002(2)
C20	0,175(16)	0,43(3)	0,066(7)	0,066(19)	0,050(8)	-0,055(14)
O21	0,055(3)	0,031(2)	0,071(3)	0,007(2)	0,034(3)	0,010(2)
C21	0,23(2)	0,40(3)	0,055(7)	0,09(2)	0,041(9)	-0,040(13)
O22	0,060(3)	0,076(4)	0,118(5)	-0,012(3)	0,070(4)	0,001(3)
C22	0,036(4)	0,053(4)	0,039(3)	-0,003(3)	0,014(3)	-0,004(3)
O23	0,041(3)	0,046(3)	0,057(3)	0,003(2)	0,038(2)	0,003(2)
C23	0,050(6)	0,140(10)	0,082(6)	0,037(6)	-0,001(5)	-0,018(7)
O24	0,046(3)	0,027(2)	0,049(3)	-0,0030(19)	0,025(2)	-0,0063(19)
C24	0,119(12)	0,47(4)	0,090(9)	0,157(18)	-0,018(7)	-0,092(15)
O25	0,023(2)	0,036(2)	0,044(2)	0,0060(17)	0,0206(19)	0,0041(18)
C25	0,042(4)	0,042(4)	0,034(3)	-0,007(3)	0,021(3)	-0,012(3)
O26	0,043(3)	0,028(2)	0,057(3)	0,0001(18)	0,038(2)	-0,0071(19)
C26	0,051(5)	0,088(6)	0,042(4)	-0,004(4)	0,015(4)	0,009(4)
O27	0,035(2)	0,039(2)	0,036(2)	0,0075(19)	0,016(2)	0,0003(19)
C27	0,109(9)	0,171(12)	0,039(5)	-0,035(9)	0,015(5)	-0,001(6)
O28	0,031(2)	0,057(3)	0,047(2)	-0,015(2)	0,026(2)	-0,012(2)
C1	0,036(3)	0,031(3)	0,032(3)	-0,002(2)	0,021(3)	-0,005(2)

C2	0,046(4)	0,051(4)	0,037(3)	-0,019(3)	0,021(3)	-0,011(3)
C3	0,082(6)	0,075(6)	0,040(4)	-0,035(5)	0,027(4)	-0,018(4)
C4	0,033(3)	0,048(4)	0,037(3)	-0,008(3)	0,017(3)	-0,002(3)
C5	0,061(5)	0,093(6)	0,037(4)	-0,004(4)	0,025(4)	0,002(4)
C6	0,085(7)	0,138(10)	0,075(6)	-0,006(6)	0,052(6)	-0,011(6)
C7	0,093(7)	0,125(9)	0,047(5)	0,021(6)	0,037(5)	0,005(5)
C8	0,29(2)	0,24(2)	0,099(9)	-0,026(17)	0,137(13)	-0,007(11)
C9	0,33(2)	0,213(18)	0,073(7)	0,061(17)	0,125(12)	0,009(9)
C10	0,057(5)	0,056(4)	0,046(4)	0,000(4)	0,025(4)	-0,017(3)
C11	0,110(8)	0,109(8)	0,040(5)	-0,006(6)	0,025(5)	-0,004(5)
C12	0,143(15)	0,41(4)	0,21(2)	0,104(18)	0,081(15)	0,21(2)
C13	0,054(5)	0,074(5)	0,056(4)	0,022(4)	0,027(4)	0,007(4)
C14	0,095(7)	0,100(7)	0,058(5)	0,033(6)	0,042(5)	0,017(5)
C15	0,147(11)	0,149(12)	0,048(5)	0,071(9)	0,028(6)	0,011(6)
C16	0,043(4)	0,058(4)	0,042(4)	-0,010(3)	0,023(3)	-0,009(3)
C17A	0,062(7)	0,098(9)	0,050(5)	0,002(6)	0,013(5)	0,021(6)
C17B	0,05(2)	0,074(16)	0,069(19)	-0,007(19)	0,030(18)	-0,029(17)
C18A	0,098(11)	0,22(2)	0,034(5)	-0,035(12)	0,005(6)	0,027(8)
C18B	0,04(2)	0,17(5)	0,065(19)	-0,04(3)	0,029(17)	-0,06(2)

9.11 Decanatrium-octa-*n*-butansulfonat-hexachloridodipalladat(II)-tetrahydrat,Na₁₀(C₄H₉SO₃)₈[Pd₂Cl₆] · 4H₂O (**11**)Tabelle 82: Aus der EKSA von **11** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{a }}/U_{\text{eq}}^{\text{b }}$
Pd1	0,10273(2)	0,51478(3)	0,52464(2)	0,02520(10)
H1	0,364(3)	0,584(5)	0,6232(5)	0,045(16)*
O1	0,36897(19)	0,5794(3)	0,58559(14)	0,0286(7)
C1	0,2645(2)	0,0363(4)	0,4851(2)	0,0267(9)
H1A	0,2476	-0,0064	0,5214	0,032
H1B	0,2425	0,1288	0,4842	0,032
S1	0,37578(6)	0,04333(9)	0,48829(4)	0,0165(2)
Na1	0,38888(10)	0,35562(15)	0,55924(7)	0,0217(3)
Cl1	0,18813(7)	0,69236(12)	0,55158(7)	0,0452(3)
S2	0,40808(6)	0,51621(9)	0,41686(4)	0,01581(19)
H2	0,3191(15)	0,608(5)	0,5739(17)	0,048(16)
O2	0,40326(17)	0,1194(3)	0,54117(12)	0,0243(6)
C2	0,2242(3)	-0,0400(5)	0,4325(2)	0,0324(10)

H2A	0,2377	0,0056	0,3960	0,039
H2B	0,2478	-0,1313	0,4320	0,039
Na2	0,46690(11)	-0,26863(16)	0,54411(8)	0,0284(4)
Cl2	0,20911(7)	0,36263(11)	0,54284(6)	0,0363(3)
Na3	0,38983(10)	0,20012(17)	0,34304(7)	0,0277(4)
H3	0,558(3)	0,113(2)	0,342(2)	0,052(17)
Cl3	0,01037(7)	0,34131(11)	0,49626(7)	0,0468(3)
S3	0,37879(6)	0,32627(9)	0,19445(4)	0,0173(2)
O3	0,40485(18)	-0,0957(3)	0,49016(14)	0,0296(7)
C3	0,1294(3)	-0,0492(5)	0,4339(2)	0,0403(12)
H3A	0,1158	-0,0890	0,4716	0,048
H3B	0,1054	0,0419	0,4315	0,048
Na4	0,48855(10)	0,56794(15)	0,28552(7)	0,0233(3)
H4	0,554(3)	0,239(4)	0,3250(18)	0,055(18)
S4	0,35923(6)	0,87008(9)	0,26544(4)	0,0176(2)
O4	0,4003(2)	0,1095(3)	0,43513(13)	0,0336(7)
C4	0,0895(4)	-0,1334(8)	0,3836(3)	0,0683(19)
H4A	0,1026	-0,0942	0,3462	0,102
H4B	0,0289	-0,1354	0,3859	0,102
H4C	0,1116	-0,2247	0,3866	0,102
Na5	0,46637(10)	0,86686(16)	0,39297(7)	0,0244(3)
O5	0,41514(17)	0,4212(3)	0,46577(12)	0,0247(6)
C5	0,2997(2)	0,5535(4)	0,40162(19)	0,0224(8)
H5A	0,2768	0,5882	0,4376	0,027
H5B	0,2937	0,6243	0,3714	0,027
C9	0,2807(2)	0,3677(5)	0,15773(18)	0,0256(9)
H9A	0,2906	0,4133	0,1205	0,031
H9B	0,2499	0,2840	0,1478	0,031
O9	0,3628(2)	0,2671(3)	0,25054(13)	0,0350(8)
C8	0,1074(3)	0,3335(7)	0,3479(3)	0,0624(18)
H8A	0,0491	0,3568	0,3370	0,094
H8B	0,1100	0,2702	0,3806	0,094
H8C	0,1320	0,2924	0,3143	0,094
O8	0,5354(2)	0,1884(3)	0,35196(15)	0,0334(7)
C7	0,1564(3)	0,4603(5)	0,3662(2)	0,0377(11)
H7A	0,1500	0,5269	0,3343	0,045
H7B	0,1331	0,4993	0,4012	0,045
O7	0,45096(17)	0,6439(3)	0,43106(13)	0,0235(6)
C6	0,2493(3)	0,4299(4)	0,3801(2)	0,0282(9)
H6A	0,2728	0,3947	0,3444	0,034
H6B	0,2552	0,3595	0,4105	0,034
O6	0,43676(17)	0,4533(3)	0,36367(12)	0,0249(6)

C11	0,1471(3)	0,5017(6)	0,1572(3)	0,0476(13)
H11A	0,1195	0,4220	0,1389	0,057
H11B	0,1631	0,5609	0,1253	0,057
O11	0,41985(18)	0,2309(3)	0,15668(13)	0,0268(6)
C10	0,2260(3)	0,4573(5)	0,1931(2)	0,0376(11)
H10A	0,2103	0,4081	0,2281	0,045
H10B	0,2584	0,5371	0,2066	0,045
O10	0,42724(18)	0,4506(3)	0,20056(15)	0,0319(7)
C12	0,0846(3)	0,5754(7)	0,1929(4)	0,070(2)
H12A	0,0402	0,6136	0,1663	0,105
H12B	0,1133	0,6472	0,2154	0,105
H12C	0,0603	0,5126	0,2197	0,105
O12	0,38440(18)	0,7351(3)	0,28422(15)	0,0320(7)
C13	0,2500(2)	0,8634(4)	0,2452(2)	0,0266(9)
H13A	0,2400	0,7973	0,2132	0,032
H13B	0,2211	0,8310	0,2791	0,032
O13	0,37296(18)	0,9671(3)	0,31318(12)	0,0278(7)
C14	0,2111(3)	0,9972(4)	0,2248(2)	0,0313(10)
H14A	0,2417	1,0329	0,1923	0,038
H14B	0,2170	1,0621	0,2575	0,038
O14	0,39912(17)	0,9112(3)	0,21239(12)	0,0231(6)
C15	0,1180(3)	0,9831(5)	0,2042(2)	0,0387(11)
H15A	0,1125	0,9201	0,1708	0,046
H15B	0,0880	0,9441	0,2363	0,046
C16	0,0767(3)	1,1154(6)	0,1856(2)	0,0433(12)
H16A	0,1067	1,1557	0,1543	0,065
H16B	0,0783	1,1762	0,2192	0,065
H16C	0,0185	1,0992	0,1713	0,065

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 83: Aus der EKSA von **11** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0,01876(16)	0,02390(17)	0,03278(19)	0,00389(13)	0,00082(12)	0,00326(14)
O1	0,0272(16)	0,0317(17)	0,0261(17)	0,0032(13)	-0,0034(13)	-0,0040(14)
C1	0,018(2)	0,031(2)	0,032(2)	0,0023(17)	0,0005(17)	-0,0088(19)
S1	0,0192(5)	0,0149(4)	0,0154(5)	-0,0005(4)	0,0015(3)	-0,0015(4)
Na1	0,0261(8)	0,0197(8)	0,0191(8)	-0,0003(6)	0,0007(6)	0,0023(6)
Cl1	0,0312(6)	0,0270(6)	0,0751(10)	0,0027(5)	-0,0117(6)	-0,0020(6)
S2	0,0178(4)	0,0145(4)	0,0151(4)	0,0007(4)	0,0007(3)	0,0007(4)

O2	0,0266(15)	0,0262(15)	0,0196(15)	0,0007(12)	-0,0008(12)	-0,0071(12)
C2	0,031(2)	0,033(2)	0,032(3)	-0,0025(19)	-0,0020(19)	-0,006(2)
Na2	0,0315(9)	0,0241(8)	0,0296(9)	0,0043(7)	0,0029(7)	0,0020(7)
Cl2	0,0234(5)	0,0287(6)	0,0555(8)	0,0068(4)	-0,0054(5)	0,0016(5)
Na3	0,0348(9)	0,0288(9)	0,0196(8)	0,0058(7)	0,0023(7)	0,0039(7)
Cl3	0,0229(6)	0,0258(6)	0,0900(11)	0,0046(4)	-0,0079(6)	0,0019(6)
S3	0,0228(5)	0,0161(4)	0,0127(4)	-0,0003(4)	0,0000(4)	0,0011(4)
O3	0,0272(16)	0,0181(14)	0,0427(19)	0,0048(12)	-0,0027(13)	-0,0032(13)
C3	0,024(2)	0,043(3)	0,052(3)	-0,003(2)	-0,005(2)	0,005(2)
Na4	0,0251(8)	0,0198(8)	0,0249(8)	0,0038(6)	0,0014(6)	-0,0006(7)
S4	0,0170(5)	0,0177(5)	0,0180(5)	0,0018(4)	0,0014(4)	0,0018(4)
O4	0,0379(17)	0,0450(19)	0,0177(15)	-0,0121(15)	0,0009(13)	0,0074(14)
C4	0,041(3)	0,092(5)	0,069(4)	-0,019(3)	-0,017(3)	-0,008(4)
Na5	0,0278(8)	0,0232(8)	0,0220(8)	0,0033(7)	-0,0007(7)	0,0016(7)
O5	0,0229(14)	0,0266(15)	0,0241(15)	0,0018(12)	-0,0013(12)	0,0085(12)
C5	0,021(2)	0,0204(19)	0,026(2)	0,0058(16)	0,0011(16)	0,0018(17)
C9	0,021(2)	0,035(2)	0,020(2)	0,0015(18)	-0,0019(16)	-0,0043(19)
O9	0,050(2)	0,0397(18)	0,0152(15)	-0,0017(15)	0,0032(14)	0,0063(14)
C8	0,032(3)	0,067(4)	0,086(5)	-0,014(3)	-0,013(3)	-0,004(4)
O8	0,0386(18)	0,0231(16)	0,040(2)	-0,0025(14)	0,0138(15)	0,0000(15)
C7	0,023(2)	0,044(3)	0,045(3)	-0,001(2)	-0,002(2)	-0,005(2)
O7	0,0248(14)	0,0178(13)	0,0273(16)	-0,0024(11)	-0,0025(12)	0,0008(12)
C6	0,026(2)	0,026(2)	0,033(2)	-0,0011(17)	-0,0029(18)	0,0014(19)
O6	0,0251(15)	0,0284(15)	0,0218(15)	0,0037(12)	0,0050(12)	-0,0024(13)
C11	0,035(3)	0,046(3)	0,062(4)	0,014(2)	0,007(2)	0,010(3)
O11	0,0320(16)	0,0279(15)	0,0200(15)	0,0120(13)	-0,0017(12)	-0,0058(13)
C10	0,026(2)	0,037(3)	0,050(3)	0,003(2)	0,004(2)	-0,012(2)
O10	0,0274(16)	0,0199(14)	0,047(2)	-0,0050(12)	-0,0044(14)	0,0017(14)
C12	0,031(3)	0,058(4)	0,122(6)	0,014(3)	0,004(3)	-0,020(4)
O12	0,0282(16)	0,0242(15)	0,044(2)	0,0055(13)	0,0053(14)	0,0129(14)
C13	0,016(2)	0,029(2)	0,034(2)	-0,0008(17)	0,0017(17)	0,0039(19)
O13	0,0278(15)	0,0345(17)	0,0206(15)	0,0039(13)	-0,0014(12)	-0,0070(13)
C14	0,024(2)	0,028(2)	0,041(3)	0,0020(18)	-0,0020(19)	0,004(2)
O14	0,0221(14)	0,0287(15)	0,0187(14)	-0,0036(12)	0,0028(11)	0,0011(12)
C15	0,025(2)	0,044(3)	0,047(3)	0,001(2)	-0,002(2)	0,006(2)
C16	0,026(2)	0,052(3)	0,051(3)	0,009(2)	-0,004(2)	0,008(3)

9.12 Bis(diaquahydrogen(1+))-tetradeca *n*-butansulfonat-hexabromidodipalladat(II)-tetrahydrat, (H₅O₂)₂Na₁₄(C₄H₉SO₃)₁₄[Pd₂Br₆] · 3,28H₂O (**12**)

Tabelle 84: Aus der EKSA von **12** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{\text{a}}/U_{\text{eq}}^{\text{b}}$
Pd1	0,55467(2)	0,35027(3)	0,75662(3)	0,04106(15)
Br1	0,60226(2)	0,34833(5)	0,67138(4)	0,0550(2)
Br2	0,60897(2)	0,34953(4)	0,85379(4)	0,0523(2)
Br3	0,50334(2)	0,35153(6)	0,83679(4)	0,0705(3)
S1	0,70093(5)	0,83148(7)	0,75792(9)	0,0347(3)
S2	0,70941(5)	0,56854(7)	0,84234(8)	0,0331(3)
S3	0,68953(5)	0,24243(9)	1,01527(8)	0,0381(4)
S4	0,67049(5)	-0,00293(8)	0,91616(8)	0,0374(4)
S5	0,69404(4)	-0,16517(7)	1,24986(7)	0,0283(3)
S6	0,68707(4)	-0,25416(7)	1,00419(7)	0,0281(3)
S7	0,69710(5)	-0,50029(8)	1,09745(8)	0,0359(4)
Na1	0,7082(4)	0,6660(3)	0,6814(3)	0,041(3)
Na1	0,6808(5)	0,6572(4)	0,6861(4)	0,073(3)
Na2	0,76735(7)	0,50186(12)	0,71983(12)	0,0345(5)
Na3	0,69450(7)	0,33470(11)	0,67495(11)	0,0314(5)
Na4	0,73898(8)	0,29422(17)	0,86927(14)	0,0540(7)
Na5	0,73432(8)	-0,13058(13)	1,43651(13)	0,0439(6)
Na6	0,75414(7)	-0,21301(12)	1,12706(11)	0,0330(5)
Na7	0,74884(8)	-0,38875(12)	1,02747(14)	0,0450(6)
O1	0,66939(17)	1,0561(3)	0,5924(3)	0,0583(14)
H1	0,6820(18)	1,065(4)	0,5591(19)	0,07(3)
H2	0,6853(16)	1,069(4)	0,6266(18)	0,05(2)
H3A	0,677(3)	0,995(6)	0,601(6)	0,02(3)
H3B	0,705(5)	0,935(8)	0,589(8)	0,08(5)
O2	0,6673(2)	0,9336(3)	0,6042(3)	0,0664(16)
H4	0,680(2)	0,924(4)	0,6429(18)	0,05(2)
H5	0,671(4)	0,909(5)	0,571(4)	0,13(5)
O3	0,7287(3)	0,4131(5)	0,9500(4)	0,132(3)
H6	0,74(3)	0,43(2)	0,988(9)	2,0(19)
H7	0,73(3)	0,443(18)	0,922(12)	2(2)
O4	0,69853(14)	0,3688(2)	0,7935(2)	0,0374(10)
H8	0,6745(7)	0,371(3)	0,803(3)	0,031(17)
H9	0,7076(17)	0,4075(17)	0,804(4)	0,08(3)
O5	0,70169(16)	0,9010(2)	0,7322(3)	0,0580(14)
O6	0,70378(14)	0,7839(2)	0,7011(2)	0,0464(11)
O7	0,73182(13)	0,8205(2)	0,8175(2)	0,0404(10)
O8	0,70425(14)	0,6324(2)	0,8023(2)	0,0441(11)
O9	0,71810(14)	0,5119(2)	0,7989(2)	0,0430(11)
O10	0,74009(14)	0,5785(2)	0,9029(2)	0,0447(11)

O11	0,69648(14)	0,2505(3)	0,9438(2)	0,0519(12)
O12	0,70736(15)	0,2966(2)	1,0611(2)	0,0466(11)
O13	0,70430(16)	0,1757(2)	1,0417(2)	0,0514(12)
O14	0,6786(3)	0,0560(4)	0,9534(5)	0,118(3)
O15	0,6825(3)	0,0009(5)	0,8509(4)	0,146(4)
O16	0,68254(19)	-0,0647(3)	0,9510(4)	0,0774(18)
O17	0,69951(13)	-0,0966(2)	1,2235(2)	0,0375(10)
O18	0,69715(12)	-0,2159(2)	1,1958(2)	0,0331(9)
O19	0,72183(13)	-0,1785(2)	1,3139(2)	0,0392(10)
O20	0,71128(14)	-0,1929(2)	1,0216(2)	0,0421(11)
O21	0,68905(13)	-0,2778(2)	0,9339(2)	0,0411(10)
O22	0,69837(13)	-0,3071(2)	1,0563(2)	0,0356(9)
O23	0,7033(2)	-0,4865(3)	1,0275(3)	0,0779(19)
O24	0,71160(15)	-0,4439(2)	1,1430(3)	0,0512(12)
O25	0,71595(14)	-0,5633(2)	1,1252(2)	0,0435(11)
C1	0,6527(2)	0,8166(5)	0,7868(4)	0,060(2)
H1A	0,653448	0,771471	0,808293	0,072
H1B	0,649182	0,849834	0,823198	0,072
C2	0,6177(3)	0,8199(8)	0,7355(5)	0,115(4)
H2A	0,622812	0,791712	0,695775	0,138
H2B	0,614391	0,866879	0,718893	0,138
C3	0,5776(3)	0,7971(11)	0,7595(9)	0,172(8)
H3A	0,581316	0,798100	0,810602	0,206
H3B	0,556338	0,830629	0,743290	0,206
C4	0,5632(10)	0,7355(13)	0,7390(19)	0,42(3)
H4D	0,537632	0,726954	0,757616	0,626
H4E	0,558309	0,733886	0,688455	0,626
H4F	0,583386	0,701229	0,756031	0,626
C5	0,66138(18)	0,5531(3)	0,8720(3)	0,0401(14)
H5A	0,663440	0,510586	0,898510	0,048
H5B	0,656271	0,589634	0,904176	0,048
C6	0,6262(2)	0,5485(4)	0,8185(4)	0,0536(18)
H6A	0,629657	0,508924	0,789158	0,064
H6B	0,625495	0,589018	0,788882	0,064
C7	0,5849(2)	0,5424(5)	0,8473(5)	0,071(2)
H7A	0,585311	0,500307	0,874412	0,085
H7B	0,582844	0,580211	0,879636	0,085
C8	0,5489(3)	0,5423(7)	0,7974(6)	0,108(4)
H8A	0,524694	0,538257	0,821181	0,162
H8B	0,547434	0,584399	0,771130	0,162
H8C	0,549908	0,504248	0,765889	0,162
C9	0,6353(2)	0,2439(4)	1,0163(4)	0,0497(17)

H9A	0,629956	0,236640	1,064414	0,060
H9B	0,625119	0,289252	1,002189	0,060
C10	0,6120(2)	0,1945(4)	0,9722(4)	0,060(2)
H10A	0,621816	0,149062	0,987148	0,072
H10B	0,617969	0,201000	0,924368	0,072
C11	0,5656(3)	0,1967(6)	0,9718(7)	0,104(4)
H11A	0,556431	0,244004	0,966125	0,125
H11B	0,552531	0,171337	0,931092	0,125
C12	0,5519(5)	0,1708(11)	1,0300(9)	0,219(11)
H12A	0,522103	0,174199	1,025387	0,329
H12B	0,560050	0,123524	1,035509	0,329
H12C	0,563957	0,196331	1,070610	0,329
C13	0,6181(4)	-0,0032(8)	0,9037(12)	0,173(8)
H13A	0,612191	0,022038	0,944841	0,208
H13B	0,612527	0,029301	0,865219	0,208
C14	0,5855(5)	-0,0420(10)	0,8922(15)	0,247(13)
H14A	0,592671	-0,083944	0,918407	0,296
H14B	0,582959	-0,054419	0,842804	0,296
C15	0,5420(5)	-0,0241(12)	0,9060(17)	0,314(18)
H15A	0,536501	-0,039688	0,952020	0,376
H15B	0,536507	0,024731	0,901432	0,376
C16	0,5203(9)	-0,0600(19)	0,8538(19)	0,47(3)
H16A	0,491006	-0,053849	0,855305	0,699
H16B	0,527188	-0,044100	0,809358	0,699
H16C	0,527183	-0,107791	0,859375	0,699
C17	0,64298(18)	-0,1691(3)	1,2712(3)	0,0385(14)
H17A	0,638078	-0,214846	1,288202	0,046
H17B	0,640643	-0,137250	1,309448	0,046
C18	0,6113(2)	-0,1534(4)	1,2144(4)	0,0558(19)
H18A	0,613134	-0,186277	1,176855	0,067
H18B	0,616920	-0,108381	1,196290	0,067
C19	0,5672(2)	-0,1540(5)	1,2319(5)	0,075(3)
H19A	0,561934	-0,198444	1,251682	0,090
H19B	0,565095	-0,119895	1,268188	0,090
C20	0,5359(3)	-0,1410(9)	1,1758(6)	0,146(6)
H20A	0,509210	-0,142507	1,192368	0,219
H20B	0,540107	-0,096479	1,156580	0,219
H20C	0,536937	-0,175243	1,140029	0,219
C21	0,63493(18)	-0,2330(3)	1,0089(3)	0,0356(13)
H21A	0,632083	-0,222064	1,057432	0,043
H21B	0,628107	-0,191903	0,981131	0,043
C22	0,60515(19)	-0,2853(4)	0,9849(4)	0,0468(16)

H22A	0,612183	-0,326485	1,012372	0,056
H22B	0,607874	-0,295893	0,936254	0,056
C23	0,5599(2)	-0,2676(4)	0,9894(5)	0,066(2)
H23A	0,557263	-0,256741	1,038049	0,079
H23B	0,552902	-0,226454	0,961855	0,079
C24	0,5302(3)	-0,3185(6)	0,9663(7)	0,104(4)
H24A	0,502819	-0,302078	0,971427	0,156
H24B	0,531632	-0,328837	0,917687	0,156
H24C	0,536006	-0,359219	0,994120	0,156
C25	0,6428(2)	-0,5089(4)	1,0972(5)	0,068(2)
H25A	0,637580	-0,519472	1,144785	0,082
H25B	0,629735	-0,465144	1,084329	0,082
C26	0,6235(3)	-0,5597(5)	1,0515(5)	0,077(3)
H26A	0,639316	-0,601877	1,059820	0,092
H26B	0,625394	-0,545583	1,003444	0,092
C27	0,5791(4)	-0,5751(8)	1,0572(10)	0,166(8)
H27A	0,568392	-0,601291	1,015676	0,200
H27B	0,578978	-0,605639	1,097188	0,200
C28	0,5514(4)	-0,5267(9)	1,0641(14)	0,238(13)
H28A	0,524718	-0,547355	1,066939	0,357
H28B	0,559953	-0,500937	1,106324	0,357
H28C	0,549281	-0,496554	1,024152	0,357

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U^{\ddot{i}}$ -Tensors

Tabelle 85: Aus der EKSA von **12** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0,0297(3)	0,0495(3)	0,0453(3)	0,0012(2)	0,0096(2)	0,0035(2)
Br1	0,0358(4)	0,0797(6)	0,0521(4)	0,0032(4)	0,0153(3)	0,0090(4)
Br2	0,0371(4)	0,0716(5)	0,0483(4)	0,0026(3)	0,0059(3)	0,0099(4)
Br3	0,0344(4)	0,1322(9)	0,0462(4)	0,0017(4)	0,0102(3)	0,0014(5)
S1	0,0331(8)	0,0227(8)	0,0487(9)	-0,0002(6)	0,0070(7)	-0,0008(7)
S2	0,0382(8)	0,0259(8)	0,0369(8)	-0,0038(6)	0,0113(6)	-0,0038(6)
S3	0,0426(9)	0,0417(9)	0,0297(8)	-0,0024(7)	0,0042(6)	-0,0045(7)
S4	0,0467(9)	0,0294(8)	0,0386(8)	-0,0002(7)	0,0152(7)	-0,0008(7)
S5	0,0338(7)	0,0207(7)	0,0312(7)	-0,0005(6)	0,0074(6)	0,0002(6)
S6	0,0304(7)	0,0266(7)	0,0277(7)	-0,0012(6)	0,0056(6)	0,0029(6)
S7	0,0483(9)	0,0263(8)	0,0314(8)	-0,0059(7)	-0,0009(7)	0,0047(6)
Na1	0,050(7)	0,032(3)	0,042(3)	-0,006(3)	0,007(3)	0,000(2)
Na1	0,079(9)	0,065(4)	0,075(4)	-0,003(4)	0,009(4)	0,007(3)

Na2	0,0413(13)	0,0281(12)	0,0341(12)	-0,0012(10)	0,0044(10)	-0,0008(10)
Na3	0,0357(12)	0,0254(12)	0,0339(12)	0,0017(9)	0,0075(10)	-0,0004(9)
Na4	0,0428(15)	0,076(2)	0,0421(15)	-0,0005(14)	0,0034(12)	0,0206(14)
Na5	0,0517(16)	0,0384(15)	0,0428(14)	0,0022(12)	0,0111(12)	0,0041(11)
Na6	0,0391(13)	0,0301(13)	0,0311(12)	-0,0036(10)	0,0091(10)	0,0009(10)
Na7	0,0500(15)	0,0263(13)	0,0624(17)	0,0005(11)	0,0215(13)	0,0056(12)
O1	0,059(3)	0,067(4)	0,049(3)	-0,003(3)	0,007(3)	0,003(3)
O2	0,082(4)	0,062(4)	0,048(3)	0,009(3)	-0,015(3)	-0,014(3)
O3	0,185(9)	0,110(6)	0,098(6)	0,052(6)	0,001(6)	-0,009(5)
O4	0,038(3)	0,028(2)	0,047(3)	-0,0003(19)	0,010(2)	-0,004(2)
O5	0,074(4)	0,024(2)	0,067(3)	-0,006(2)	-0,025(3)	0,010(2)
O6	0,054(3)	0,034(2)	0,055(3)	-0,004(2)	0,022(2)	-0,007(2)
O7	0,037(2)	0,032(2)	0,053(3)	0,0015(19)	0,006(2)	0,010(2)
O8	0,051(3)	0,027(2)	0,056(3)	-0,0034(19)	0,014(2)	0,003(2)
O9	0,054(3)	0,031(2)	0,049(3)	-0,007(2)	0,023(2)	-0,0076(19)
O10	0,044(3)	0,053(3)	0,038(2)	-0,002(2)	0,008(2)	-0,007(2)
O11	0,047(3)	0,075(4)	0,035(2)	-0,005(2)	0,009(2)	-0,005(2)
O12	0,059(3)	0,040(3)	0,039(2)	-0,008(2)	0,004(2)	-0,009(2)
O13	0,064(3)	0,038(3)	0,050(3)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,005(2)
O14	0,133(7)	0,056(4)	0,160(7)	0,001(4)	-0,001(6)	-0,052(5)
O15	0,168(8)	0,194(10)	0,092(5)	0,067(7)	0,083(6)	0,052(5)
O16	0,083(4)	0,046(3)	0,107(5)	0,019(3)	0,026(4)	0,026(3)
O17	0,045(3)	0,024(2)	0,044(2)	-0,0062(18)	0,006(2)	0,0006(18)
O18	0,039(2)	0,024(2)	0,038(2)	0,0008(17)	0,0100(18)	-0,0062(17)
O19	0,042(2)	0,040(3)	0,035(2)	0,001(2)	0,0044(19)	0,0031(19)
O20	0,047(3)	0,032(2)	0,046(2)	-0,010(2)	0,000(2)	0,005(2)
O21	0,039(2)	0,052(3)	0,033(2)	-0,004(2)	0,0094(18)	-0,002(2)
O22	0,043(2)	0,032(2)	0,033(2)	0,0056(18)	0,0112(18)	0,0062(18)
O23	0,111(5)	0,087(4)	0,034(3)	-0,042(4)	0,000(3)	0,011(3)
O24	0,060(3)	0,024(2)	0,064(3)	0,003(2)	-0,014(2)	-0,006(2)
O25	0,056(3)	0,024(2)	0,050(3)	0,002(2)	0,006(2)	-0,0012(19)
C1	0,038(4)	0,074(6)	0,069(5)	-0,004(4)	0,014(3)	-0,028(4)
C2	0,045(5)	0,195(14)	0,102(8)	0,005(6)	0,001(4)	-0,032(8)
C3	0,043(6)	0,30(2)	0,176(14)	-0,041(9)	0,022(7)	-0,084(15)
C4	0,43(5)	0,38(4)	0,51(6)	-0,26(4)	0,31(5)	-0,21(4)
C5	0,043(3)	0,037(4)	0,044(3)	-0,003(3)	0,018(3)	-0,003(3)
C6	0,046(4)	0,056(5)	0,060(4)	-0,003(3)	0,008(3)	0,003(4)
C7	0,046(4)	0,072(6)	0,098(6)	-0,010(4)	0,016(4)	-0,014(5)
C8	0,052(5)	0,125(10)	0,141(10)	-0,006(6)	-0,005(5)	-0,004(8)
C9	0,051(4)	0,056(5)	0,046(4)	0,001(3)	0,018(3)	-0,002(3)
C10	0,045(4)	0,053(5)	0,080(6)	-0,004(3)	0,000(4)	0,000(4)
C11	0,054(5)	0,101(9)	0,156(11)	-0,008(5)	0,008(6)	0,029(8)

C12	0,117(13)	0,25(2)	0,31(2)	0,011(14)	0,108(15)	0,12(2)
C13	0,076(7)	0,109(11)	0,33(2)	0,003(6)	0,017(9)	0,037(13)
C14	0,129(12)	0,147(17)	0,44(4)	-0,017(10)	-0,032(17)	0,04(2)
C15	0,064(8)	0,18(2)	0,66(5)	-0,030(11)	-0,087(16)	0,05(3)
C16	0,15(2)	0,38(5)	0,82(8)	0,08(3)	-0,10(3)	-0,20(5)
C17	0,041(3)	0,031(3)	0,047(4)	-0,003(3)	0,018(3)	-0,005(3)
C18	0,038(3)	0,072(5)	0,059(4)	0,006(4)	0,012(3)	0,001(4)
C19	0,035(4)	0,087(7)	0,106(7)	0,007(4)	0,016(4)	-0,009(6)
C20	0,047(6)	0,242(19)	0,145(11)	0,039(9)	0,002(6)	0,009(12)
C21	0,039(3)	0,031(3)	0,037(3)	0,004(2)	0,008(3)	-0,002(3)
C22	0,037(3)	0,054(4)	0,049(4)	-0,004(3)	0,008(3)	-0,008(3)
C23	0,033(4)	0,081(6)	0,085(6)	0,003(3)	0,011(4)	-0,013(5)
C24	0,042(5)	0,125(9)	0,146(10)	-0,014(5)	0,014(6)	-0,047(8)
C25	0,050(4)	0,054(5)	0,099(7)	0,004(3)	0,002(4)	-0,015(4)
C26	0,062(5)	0,063(6)	0,100(7)	-0,014(4)	-0,008(5)	-0,020(5)
C27	0,064(6)	0,149(13)	0,28(2)	-0,022(7)	0,008(9)	-0,099(14)
C28	0,078(9)	0,182(17)	0,45(4)	-0,020(9)	0,028(15)	-0,15(2)

9.13 Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrachloridoaurat(III), Na₅(C₂H₅SO₃)₄[AuCl₄]

(13)

Tabelle 86: Aus der EKSA von **13** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{ \text{a} }/U_{\text{eq}}^{ \text{b} }$
Au1	0,500000	0,500000	0,000000	0,02364(10)
Cl1	0,2860(3)	0,44871(18)	0,14856(11)	0,0405(3)
Cl2	0,6469(3)	0,25730(16)	-0,01505(10)	0,0371(3)
S1	-0,23787(17)	0,59925(11)	0,37217(8)	0,0154(2)
S2	-0,01325(17)	1,09340(11)	0,35169(8)	0,0151(2)
Na1	0,3664(3)	0,35051(19)	0,36938(15)	0,0203(4)
Na2	0,1728(3)	0,7208(2)	0,47001(15)	0,0219(4)
Na3	0,4873(13)	1,0226(7)	0,5161(5)	0,0278(13)
O1	-0,3245(6)	0,4676(4)	0,3926(3)	0,0256(7)
O2	-0,3681(6)	0,7079(4)	0,4397(3)	0,0239(7)
O3	0,0389(5)	0,5655(4)	0,3780(3)	0,0199(6)
O4	0,0892(7)	0,9359(4)	0,3645(3)	0,0270(7)
O5	0,1564(6)	1,1649(4)	0,3924(3)	0,0233(7)
O6	-0,2701(5)	1,1403(4)	0,3975(3)	0,0202(6)
C1	-0,3198(8)	0,6747(5)	0,2451(3)	0,0218(8)

H1A	-0,250138	0,599653	0,199843	0,026
H1B	-0,505618	0,703768	0,240700	0,026
C2	-0,2224(11)	0,8059(6)	0,2077(4)	0,0332(11)
H2A	-0,280312	0,845467	0,139049	0,050
H2B	-0,037694	0,776477	0,206950	0,050
H2C	-0,286788	0,879775	0,253160	0,050
C3	-0,0434(8)	1,1546(5)	0,2188(3)	0,0220(9)
H3A	-0,186398	1,127856	0,194289	0,026
H3B	-0,082799	1,261357	0,208089	0,026
C4	0,1948(11)	1,0913(7)	0,1565(4)	0,0367(12)
H4A	0,173161	1,134681	0,085561	0,055
H4B	0,224443	0,986468	0,160719	0,055
H4C	0,339245	1,112026	0,183146	0,055

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Tabelle 87: Aus der EKSA von **13** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Au1	0,02369(14)	0,02904(15)	0,01808(14)	-0,00652(9)	-0,00053(8)	-0,00437(9)
Cl1	0,0462(7)	0,0448(8)	0,0287(6)	-0,0128(6)	0,0107(5)	-0,0041(6)
Cl2	0,0476(7)	0,0311(7)	0,0293(6)	-0,0046(6)	-0,0020(5)	-0,0057(5)
S1	0,0124(4)	0,0149(5)	0,0189(5)	-0,0037(3)	-0,0020(3)	-0,0017(4)
S2	0,0122(4)	0,0131(5)	0,0202(5)	-0,0033(3)	-0,0011(3)	-0,0026(4)
Na1	0,0149(7)	0,0175(9)	0,0291(9)	-0,0045(6)	-0,0016(6)	-0,0048(7)
Na2	0,0243(8)	0,0176(9)	0,0246(9)	-0,0061(7)	-0,0033(7)	-0,0038(7)
Na3	0,0182(19)	0,031(4)	0,031(4)	-0,007(3)	0,001(2)	0,008(2)
O1	0,0264(16)	0,0231(17)	0,0315(18)	-0,0152(14)	-0,0064(13)	0,0018(14)
O2	0,0223(15)	0,0254(17)	0,0218(16)	-0,0025(13)	0,0019(12)	-0,0059(13)
O3	0,0109(12)	0,0214(16)	0,0272(16)	-0,0027(11)	-0,0027(11)	-0,0052(13)
O4	0,0319(17)	0,0135(15)	0,0318(18)	-0,0005(13)	-0,0034(14)	-0,0007(13)
O5	0,0181(14)	0,0263(17)	0,0296(17)	-0,0109(12)	-0,0033(12)	-0,0060(14)
O6	0,0142(13)	0,0240(16)	0,0233(15)	-0,0071(12)	0,0030(11)	-0,0043(13)
C1	0,0221(19)	0,024(2)	0,019(2)	-0,0082(17)	-0,0053(15)	0,0013(17)
C2	0,038(3)	0,029(3)	0,032(3)	-0,014(2)	-0,008(2)	0,007(2)
C3	0,022(2)	0,023(2)	0,019(2)	-0,0054(17)	-0,0029(16)	0,0035(17)
C4	0,036(3)	0,044(3)	0,027(3)	-0,007(2)	0,008(2)	-0,006(2)

9.14 Pentanatrium-tetraethansulfonat-bromidotrichloridoaurat(III),
 $\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuCl}_4]$ (**14**)

Tabelle 88: Aus der EKSA von **14** erhaltene Ortskoordinaten und
 isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{[a]}/U_{\text{eq}}^{[b]}$
Au1	0,500000	0,500000	0,000000	0,03545(10)
Cl2	0,641(3)	0,2633(8)	-0,0169(10)	0,0418(9)
Br2	0,661(4)	0,2353(13)	-0,0109(14)	0,0418(9)
Cl1	0,288(6)	0,445(3)	0,146(2)	0,0669(15)
Br1	0,276(8)	0,454(5)	0,151(3)	0,0669(15)
S1	-0,23798(14)	0,59900(9)	0,37307(6)	0,01935(18)
S2	-0,01611(14)	1,09449(9)	0,35432(6)	0,01920(18)
Na1	0,3647(2)	0,35139(14)	0,37054(12)	0,0278(3)
Na2	0,1721(3)	0,72046(15)	0,46999(11)	0,0280(3)
Na3	0,4869(13)	1,0245(6)	0,5169(5)	0,0363(13)
O1	0,0375(4)	0,5654(3)	0,3790(2)	0,0262(5)
O2	-0,3648(5)	0,7061(3)	0,4392(2)	0,0317(6)
O3	-0,3262(5)	0,4692(3)	0,3939(2)	0,0344(6)
O4	0,0833(5)	0,9393(3)	0,3693(2)	0,0354(6)
O5	-0,2733(4)	1,1424(3)	0,3988(2)	0,0271(6)
O6	0,1539(4)	1,1649(3)	0,3937(2)	0,0304(6)
C1	-0,3218(7)	0,6754(4)	0,2483(3)	0,0298(8)
H1A	-0,258036	0,601647	0,204164	0,036
H1AB	-0,505778	0,706021	0,244748	0,036
C2	-0,2194(9)	0,8040(5)	0,2102(4)	0,0454(11)
H2A	-0,036828	0,773745	0,210350	0,068
H2B	-0,281703	0,877779	0,253371	0,068
H2C	-0,274636	0,842053	0,142640	0,068
C3	-0,0431(7)	1,1531(4)	0,2234(3)	0,0311(8)
H3A	-0,185158	1,126999	0,199521	0,037
H3AB	-0,080450	1,257926	0,211893	0,037
C4	0,1924(9)	1,0897(6)	0,1627(4)	0,0512(12)
H4A	0,223970	0,986354	0,169708	0,077
H4B	0,334923	1,113193	0,186759	0,077
H4C	0,168431	1,129233	0,092824	0,077

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^i -Tensors

Tabelle 89: Aus der EKSA von **14** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Au1	0,03983(15)	0,04562(16)	0,02129(13)	-0,01186(10)	-0,00089(9)	-0,00540(9)
Cl2	0,064(2)	0,027(3)	0,0273(14)	-0,002(2)	-0,0052(12)	-0,001(2)
Br2	0,064(2)	0,027(3)	0,0273(14)	-0,002(2)	-0,0052(12)	-0,001(2)
Cl1	0,086(2)	0,073(3)	0,040(3)	-0,024(2)	0,0228(18)	-0,007(2)
Br1	0,086(2)	0,073(3)	0,040(3)	-0,024(2)	0,0228(18)	-0,007(2)
S1	0,0173(4)	0,0204(4)	0,0204(4)	-0,0058(3)	-0,0027(3)	-0,0009(3)
S2	0,0177(4)	0,0191(4)	0,0211(4)	-0,0059(3)	-0,0016(3)	-0,0015(3)
Na1	0,0221(7)	0,0237(7)	0,0378(9)	-0,0063(6)	-0,0027(6)	-0,0044(6)
Na2	0,0338(8)	0,0228(7)	0,0279(8)	-0,0078(6)	-0,0053(6)	-0,0025(6)
Na3	0,0267(18)	0,036(4)	0,044(4)	-0,014(3)	-0,004(2)	0,012(2)
O1	0,0173(11)	0,0298(13)	0,0307(14)	-0,0047(10)	-0,0038(10)	-0,0038(11)
O2	0,0292(13)	0,0321(14)	0,0288(15)	0,0005(11)	0,0021(11)	-0,0073(12)
O3	0,0379(14)	0,0317(14)	0,0385(17)	-0,0207(12)	-0,0089(12)	0,0049(12)
O4	0,0469(16)	0,0202(13)	0,0353(16)	-0,0033(11)	-0,0053(13)	-0,0010(12)
O5	0,0188(11)	0,0335(14)	0,0294(14)	-0,0093(10)	0,0038(10)	-0,0035(11)
O6	0,0235(12)	0,0360(15)	0,0364(16)	-0,0146(11)	-0,0034(11)	-0,0064(12)
C1	0,0347(19)	0,031(2)	0,0241(19)	-0,0110(16)	-0,0086(16)	0,0023(16)
C2	0,055(3)	0,046(3)	0,037(3)	-0,024(2)	-0,012(2)	0,011(2)
C3	0,0303(19)	0,034(2)	0,025(2)	-0,0064(16)	-0,0024(15)	0,0044(16)
C4	0,054(3)	0,061(3)	0,034(3)	-0,011(2)	0,016(2)	-0,008(2)

9.15 Pentanatrium-tetraethansulfonat-tetrabromidoaurat(III), $\text{Na}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_4[\text{AuBr}_4]$ (15)

Tabelle 90: Aus der EKSA von **15** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope/äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}^{ \text{a} }/U_{\text{eq}}^{ \text{b} }$
Au1	0,500000	0,500000	0,000000	0,02555(9)
Br1	0,25894(10)	0,45403(6)	0,14770(3)	0,04248(13)
Br2	0,64229(10)	0,24225(5)	-0,01238(3)	0,03871(13)
S1	-0,24605(14)	0,59994(8)	0,37632(6)	0,01559(16)
S2	-0,02271(14)	1,09418(8)	0,35797(6)	0,01501(16)
Na1	0,3587(3)	0,35072(14)	0,37442(11)	0,0209(3)
Na2	0,1714(3)	0,71964(15)	0,47175(11)	0,0222(3)
Na3	0,500000	1,000000	0,500000	0,0787(16)
O1	-0,3349(5)	0,4702(3)	0,3954(2)	0,0265(6)
O2	-0,3694(5)	0,7066(3)	0,4417(2)	0,0248(5)
O3	0,0321(4)	0,5651(3)	0,38197(19)	0,0207(5)
O4	0,0801(6)	0,9374(3)	0,3735(2)	0,0279(6)

O5	0,1472(5)	1,1669(3)	0,3968(2)	0,0241(5)
O6	-0,2803(4)	1,1426(3)	0,39980(19)	0,0205(5)
C1	-0,3357(7)	0,6789(4)	0,2540(3)	0,0218(7)
H1A	-0,277218	0,605186	0,210228	0,026
H1AB	-0,520112	0,712414	0,250569	0,026
C2	-0,2282(9)	0,8052(5)	0,2185(3)	0,0324(8)
H2A	-0,290752	0,847623	0,153594	0,049
H2B	-0,045553	0,771215	0,216498	0,049
H2C	-0,279939	0,877007	0,262978	0,049
C3	-0,0524(7)	1,1515(4)	0,2296(3)	0,0226(7)
H3A	-0,194646	1,125213	0,205453	0,027
H3AB	-0,089784	1,256621	0,217861	0,027
C4	0,1864(9)	1,0851(5)	0,1721(3)	0,0360(9)
H4A	0,164176	1,124275	0,103584	0,054
H4B	0,216458	0,981544	0,178916	0,054
H4C	0,329315	1,107512	0,197402	0,054

^[a] Für alle Wasserstoffatome

^[b] Definition des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

Tabelle 91: Aus der EKSA von **15** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Au1	0,02973(13)	0,03060(13)	0,01695(12)	-0,00926(8)	0,00115(8)	-0,00402(8)
Br1	0,0512(3)	0,0457(3)	0,0296(2)	-0,0150(2)	0,01570(19)	-0,00417(19)
Br2	0,0546(3)	0,0321(2)	0,0271(2)	-0,00794(19)	-0,00060(18)	-0,00497(17)
S1	0,0137(3)	0,0162(3)	0,0168(4)	-0,0049(3)	-0,0014(3)	-0,0002(3)
S2	0,0138(3)	0,0142(3)	0,0172(4)	-0,0045(3)	-0,0006(3)	-0,0010(3)
Na1	0,0170(6)	0,0178(6)	0,0287(7)	-0,0056(5)	-0,0007(5)	-0,0037(5)
Na2	0,0260(7)	0,0176(6)	0,0230(7)	-0,0059(5)	-0,0028(5)	-0,0024(5)
Na3	0,0240(13)	0,094(3)	0,100(3)	-0,0265(15)	-0,0200(15)	0,077(3)
O1	0,0282(13)	0,0244(12)	0,0308(14)	-0,0168(10)	-0,0065(10)	0,0046(11)
O2	0,0235(12)	0,0262(12)	0,0219(13)	-0,0020(10)	0,0018(10)	-0,0049(10)
O3	0,0131(11)	0,0229(11)	0,0259(12)	-0,0046(9)	-0,0024(9)	-0,0028(10)
O4	0,0358(14)	0,0157(11)	0,0282(14)	-0,0020(10)	-0,0026(11)	0,0006(10)
O5	0,0199(12)	0,0286(12)	0,0281(13)	-0,0125(10)	-0,0028(10)	-0,0058(10)
O6	0,0147(10)	0,0248(12)	0,0227(12)	-0,0069(9)	0,0042(9)	-0,0042(10)
C1	0,0234(16)	0,0247(16)	0,0173(15)	-0,0080(13)	-0,0051(12)	0,0020(13)
C2	0,038(2)	0,0312(19)	0,030(2)	-0,0172(16)	-0,0068(16)	0,0074(16)
C3	0,0224(16)	0,0251(16)	0,0185(16)	-0,0055(13)	-0,0005(12)	0,0011(13)
C4	0,037(2)	0,039(2)	0,029(2)	-0,0090(18)	0,0093(17)	-0,0033(17)

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig, unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt wurde. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht, einen erfolglosen Promotionsversuch habe ich bisher nicht unternommen.

Düsseldorf, den 28.01.2020

Felix Thoelen

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Frank sei für die stetige Hilfsbereitschaft, der Motivation auch in kniffligen Fällen sowie dem gewährten Freiraum bei Erstellen dieser Arbeit gedankt. Auch für die Aufnahme in den Arbeitskreis der ACII sowie für die Möglichkeit zur Teilnahme an Fachtagungen möchte ich mich herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter möchte ich für die Übernahme des Korreferats und den interessanten Vorlesungen im Bachelor/Masterstudiengang Chemie an der HHU bedanken.

Besonderer Dank gebührt Herrn Peter Roloff. Ihre Diskussionsbereitschaft, den durch Sie ermöglichten Freiraum bei der Durchführung von Analysen und Ihren chemisch-fachlichen Rat werde ich vermissen. Sei es die gemeinsame Durchführung von EA / RFA oder der kritischen Diskussion von Analyseergebnissen, auf Sie konnte man dabei zählen. Danke, dass Sie mit Ihrer eignen humorvollen Art meine Zeit in der AC II als Dokortand und als „Ihre“ studentische Hilfskraft bereichert haben.

Frau E. Hammes sei gedankt für Ihre Geduld und Erfahrung bei der Messung Kristallstrukturen am IPDS II; Frau K. Skierkowska für die Durchführung der Thermoanalytik und der Zusammenarbeit im Praktikum.

Dank gebührt auch Herrn Dr. B. Dittrich, der aufgrund seiner Erfahrung bei Tagungen und Veröffentlichungen sowie bei Themen rund um die SC-XRD Ratgeber war.

M. Lichte, F. Freese, C. Romas und D. Momers danke ich für die lehrreiche Zeit in der Nasschemie. Mir hat die Arbeit mit euch viel Freude bereitet. Hervorzuheben ist hierbei der Kollege M. Lichte. Sei es im Büro oder Labor, es war mir ein Vergnügen. Danke für deine Freundschaft.

C. Bianga und J. Merkelbach danke ich für die vielen interessanten und teils kontroversen Diskussionen, der Bereitschaft zum Korrekturlesen dieser Arbeit sowie für die Hilfe bei EDV-technischen Problemen jeder Art.

Auch den anderen Kollegen im Arbeitskreis bin ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den vielen kleinen Hilfestellungen zu Dank verpflichtet.