

**Komplexe Chloride  
mit  
zweiwertigen Kationen**

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Abdeljalil Assoud  
aus Mohammedia, Marokko

Köln 2000

Tag der Prüfung	14.12.2000
Referent	Prof. Dr. G. Meyer
Korreferent	Prof. Dr. W. Jung

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 1998 bis Dezember 2000 an dem Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Prof. Dr. G. Meyer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer danke ich herzlich für sein stetes Interesse sowie die großzügige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit.

A mes parents, mes frères et mes sœurs

## Abstract

Untersuchungen in den Systemen  $\text{BeCl}_2/\text{MCl}_2$ , wobei M für  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  bzw. für die zweiwertigen Selten-Erd-Ionen  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Sm}^{2+}$  steht, zeigen in allen Fällen die Bildung von Chloriden der Zusammensetzung  $\text{MBeCl}_4$ . In allen Kristallstrukturen treten  $[\text{BeCl}_4]$ -Tetraeder auf, die  $\text{M}^{2+}$ -Koordination ist jedoch unterschiedlich. Für  $\text{BaBeCl}_4$  konnten zwei Modifikationen gefunden werden,  $\alpha$ - $\text{BaBeCl}_4$  und  $\beta$ - $\text{BaBeCl}_4$ . In beiden Fällen sind die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen neunfach koordiniert; die Verknüpfung der  $[\text{BaCl}_4]$ -Polyeder ist jedoch verschieden. Trotz der großen Ähnlichkeit der Kristallstrukturen konnte bisher keine Phasenumwandlung zwischen den Modifikationen detektiert werden. Die Chloride  $\text{MBeCl}_4$  mit  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Sm}$  sind isotyp und enthalten die  $\text{M}^{2+}$ -Ionen in quadratisch-antiprismatischer Koordination. Die Reaktion von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  führte zu Einkristallen von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$ . Charakteristisches Strukturelement der monoklinen Verbindung sind  $[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]$ -Oktaederdoppel und einsame Cl-Ionen gemäß der Formulierung  $\text{Ba}_4\text{Cl}_2[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]$ . Das UV-Vis-Absorptionsspektrum des blauen  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  zeigt große Ähnlichkeit mit jenem von  $\text{CoCl}_2$  und läßt auf einen high-spin-Grundzustand für  $\text{Co}^{2+}$  schließen. Versuche,  $\text{Co}^{2+}$  gegen  $\text{Pd}^{2+}$  auszutauschen, führten zu Einkristallen von  $\text{BaPdCl}_4$ . Die Kristallstruktur enthält quadratisch-planare  $[\text{PdCl}_4]$ -Einheiten, die von achtfach koordinierten  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen verknüpft werden. Aufgrund einer Sauerstoffverunreinigung wurden bei der Umsetzung von  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  Einkristalle der quarternären Verbindung  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  erhalten. Gemäß  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$  enthält die Struktur ein komplexes Anion, das aus vier verknüpften Tetraedern aufgebaut ist. Die  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen sind siebenfach koordiniert, wobei die Polyeder über eine gemeinsame Kante zu Dimeren verbrückt sind. Große Einkristalle konnten in den Systemen  $\text{CsCl}/\text{CaCl}_2$  und  $\text{CsCl}/\text{SrCl}_2$  gezüchtet werden. Sie haben die Zusammensetzung  $\text{CsMCl}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) und gehören strukturell zur Familie der Perowskite. Bei Reaktionen in Tantalampullen konnten zusätzlich Einkristalle von  $\text{TaCl}_5$  und  $\text{TaBr}_5$  als Nebenprodukt erhalten werden. Die Pentahalogenide sind aus  $[\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}]$ -Molekülen aufgebaut, die durch Kantenverknüpfung zweier Oktaeder entstehen. Bei dem Versuch,  $\text{SmZnCl}_4$  als Analogon zu  $\text{SmBeCl}_4$  zu synthetisieren, wurde anstelle des gewünschten Produktes das gemischtvalente Samariumchlorid  $\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$  erhalten. Es kristallisiert mit einer dreidimensionalen Flußpat-Überstruktur und enthält  $[\text{Sm}_6\text{Cl}_{36}]$ -Polyedercluster.

## Abstract

Investigations in the systems  $\text{BeCl}_2/\text{MCl}_2$ , where M stands for  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  as well as for the divalent lanthanide ions  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Sm}^{2+}$ , shows in all cases the formation of  $\text{MBeCl}_4$  type compounds. All of them contain  $[\text{BeCl}_4]$  tetrahedra but the coordination of  $\text{M}^{2+}$  is different. The  $\text{BaBeCl}_4$  chloride adopts two different structures,  $\alpha$ - $\text{BaBeCl}_4$  and  $\beta$ - $\text{BaBeCl}_4$ . The  $\text{Ba}^{2+}$  ions are ninefold coordinate in both modifications. However, the linkage of the  $[\text{BaCl}_6]$  polyhedra is different. Although the crystal structures are quite similar, no phase transition could be observed so far. The chlorides  $\text{MBeCl}_4$  with  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Sm}$  are isotopic and show the  $\text{M}^{2+}$  ions in square antiprismatic coordination. The reaction of  $\text{BaCl}_2$  and  $\text{CoCl}_2$  yielded single crystals of  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$ . The monoclinic structure contains  $[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]$  double octahedra and lonesome Cl ions according to  $\text{Ba}_4\text{Cl}_2[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]$ . The UV-Vis absorption spectrum of blue  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  is very similar to that of  $\text{CoCl}_2$  and shows a high-spin ground state for  $\text{Co}^{2+}$ . Attempts to replace  $\text{Co}^{2+}$  for  $\text{Pd}^{2+}$  led to single crystals of  $\text{BaPdCl}_4$ . In the crystal structure square planar  $[\text{PdCl}_4]$  units are present which are linked by  $\text{Ba}^{2+}$  ions in eightfold coordination. Due to oxygen contamination, the reaction of  $\text{SnCl}_2$  and  $\text{AlCl}_3$  yielded the quaternary compound  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$ . According to  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$  its characteristic building unit is a complex anion built up from four connected tetrahedra. The  $\text{Sn}^{2+}$  ions are sevenfold coordinate with polyhedra forming dimers via edge sharing. Large single crystals could be obtained in the systems  $\text{CsCl}/\text{CaCl}_2$  and  $\text{CsCl}/\text{SrCl}_2$ , respectively. With the composition  $\text{CsMCl}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) they adopt the perovskite type of structure. Additionally, the tantalum halides  $\text{TaCl}_5$  and  $\text{TaBr}_5$  were obtained in single crystalline form as a side product during reactions carried out in tantalum capsules. The pentahalides consist of  $[\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}]$  molecules built of edge sharing octahedra. Attempts to synthesize  $\text{SmZnCl}_4$  as an analogue to  $\text{SmBeCl}_4$  failed. Instead, the mixed valent chloride  $\text{Sm}_4\text{Cl}_{33}$  was obtained which crystallizes with a three dimensional fluorite type superstructure and contains a  $[\text{Sm}_6\text{Cl}_{36}]$  polyhedral cluster.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Allgemeiner Teil</b>	2
<b>2.1 Apparative Grundlagen</b>	2
2.1.1 Argon-Handschuhbox	2
2.1.2 Vakuum- und Schutzgasapparatur	2
2.1.3 Sublimationsapparatur	2
2.1.4 Lichtbogenschweißer	2
2.1.5 Bridgman-Verfahren	4
<b>2.2 Physikalische Methoden</b>	5
2.2.1 Weissenberg-Verfahren	5
2.2.2 Röntgendiffraktometrie am Pulver	5
2.2.3 Röntgendiffraktometrie an Einkristallen	6
2.2.4 Kristallstrukturanalyse	6
2.2.5 Absorptionsspektroskopie	12
2.2.6 DTA-Messungen	12
2.2.7 MAPLE	12
<b>2.3 Präparative Methoden</b>	15
2.3.1 Trichloride der Selten-Erd-Elemente	15
2.3.2 Dihalogenide der Selten-Erd-Elemente	15
2.3.3 Dichloride vom Typ $ACl_2$ (A = Ba, Sr, Co, Sn)	16
2.3.4 Palladiumdichlorid	16
2.3.5 Käufliche Chemikalien	16
<b>2.4 Verwendete Geräte</b>	17
<b>2.5 Verwendete Computerprogramme</b>	18
<b>3. Spezieller Teil</b>	19
<b>3.1 Ternäre Chloride in den Systemen <math>ACl_2/BeCl_2</math> (A = Ba, Sr, Eu, Sm)</b>	
3.1.1 Kristallstruktur von $\alpha$ -BaBeCl <sub>4</sub>	22
3.1.2 Kristallstruktur von $\beta$ -BaBeCl <sub>4</sub>	28
3.1.3 Kristallstruktur der Chloride ABeCl <sub>4</sub> (A = Sr, Eu und Sm)	35

<b>3.2 Ternäre Chloride in den Systemen BaCl<sub>2</sub>/MCl<sub>2</sub> (Co, Pd)</b>	47
3.2.1 Kristallstruktur von Ba <sub>2</sub> CoCl <sub>6</sub>	47
3.2.2 Absorptionsspektrum von Ba <sub>2</sub> CoCl <sub>6</sub>	63
3.2.3 Kristallstruktur von BaPdCl <sub>4</sub>	65
<b>3.3 Ein quaternäres Chlorid im System SnCl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>/O</b>	73
3.3.1 Kristallstruktur von SnAl <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	73
<b>3.4 Ternäre Chloride in den Systemen CsCl/BCl<sub>2</sub> (B = Ca, Sr)</b>	83
3.4.1 Kristallstruktur von CsCaCl <sub>3</sub>	83
3.4.2 Synthese und Kristallstruktur von CsSrCl <sub>3</sub>	94
<b>3.5 Kristallstruktur der Halogenide TaX<sub>5</sub> (X = Cl, Br)</b>	98
<b>3.6 Kristallstruktur von Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub></b>	105
<b>4. Zusammenfassung</b>	113
<b>5. Literaturverzeichnis</b>	120

## 1. Einleitung

Die Materie, die unsere Welt bildet, besteht letztlich aus submikroskopischen kleinen Teilchen. Der Ordnungszustand der Teilchen ist sehr vielfältig: von kompletter Unordnung der Atome oder Moleküle in Form eines Gases bis zur quasi perfekten Anordnung der Atome bei Einkristallen. Durch Bestimmung der genauen räumlichen Anordnung aller Atome einer Verbindung läßt sich die Kristallstruktur aufklären. Nur durch Kenntnis der Struktur lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften deuten und erklären. Der Vergleich der Eigenschaften von Graphit und Diamant illustriert, wie groß der Einfluß der Struktur auf die Eigenschaften eines Stoffes sein kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der weitaus größte Teil der Kristalle aus der Schmelze gezüchtet. Eine Schmelze verbietet sich eigentlich nur, wenn sich die betreffenden Stoffe schon vor dem Erreichen der Schmelztemperatur zersetzen oder verdampfen. Züchtungsverfahren aus der Schmelze eignen sich für Stoffe, die bei höheren Temperaturen unter normalem Druck schmelzen. Der wichtigste phänomenologische Vorgang für das Kristallwachstum ist der Wärmetransport. Die Anordnung bei der Kristallzüchtung ist durchweg so, daß die Wärmeabfuhr durch den Kristall erfolgt und die Temperatur zur Schmelze hin ansteigt. Zur Synthese wurden die Komponenten in einem Gefäß (Tiegel, Ampulle ...) aufgeschmolzen und durch anschließendes Abkühlen wieder zum Erstarren gebracht. Der einzige Reaktionsmechanismus bei Festkörpers-Reaktionen ist der Diffusions-Prozeß.

Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen stellten die kürzlich charakterisierten Chloride  $\text{BaZnCl}_4$  und  $\text{SrZnCl}_4$  dar. Trotz der einfachen Zusammensetzung der Verbindungen waren ihre Kristallstrukturen bis 1998 unbekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten folgende Fragestellungen untersucht werden:

- Kann in  $\text{BaZnCl}_4$  bzw.  $\text{SrZnCl}_4$   $\text{Be}^{2+}$  anstelle von  $\text{Zn}^{2+}$  eingebaut werden?
- Lassen sich  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  gegen zweiwertige Selten-Erd-Ionen substituieren?
- Können ternäre Chloride von Barium bzw. Strontium auch mit anderen Übergangsmetallen dargestellt werden?

Über die bei der Bearbeitung dieser Problematik erzielten Ergebnisse informieren die Kapitel 3.1. und 3.2. In Kapitel 3.3. werden erste Ergebnisse weiterführender Untersuchungen vorgestellt, bei denen Systeme mit zwei- und dreiwertigen Chloride behandelt werden. Darüber hinaus wurden einige Umsetzungen in Systemen mit ein- und zweiwertigen Metallhalogeniden durchgeführt, bei denen Einkristalle der in Kapitel 3.4. vorgestellten Perowskite erhalten wurden. Abschließend werden als Nebenprodukt erstmals einkristallin dargestellten Tantalpentahalogenide (Kap. 3.5.) sowie das ebenfalls als Nebenprodukt erhaltene Chlorid  $\text{Sm}_4\text{Cl}_3$  vorgestellt.

Weiterführende Untersuchungen müssen nun zeigen, ob die erhaltenen Verbindungen ein Potential für bestimmte Anwendungen, z.B. als Wirtsgitter für optische interessante Ionen, besitzen. Darüber hinaus gibt die vorliegende Arbeit Anlaß zur Hoffnung, daß in den halogenidischen System mit Übergangsmetallen noch eine große Zahl von Verbindungen dargestellt werden kann.

## **2. Allgemeiner Teil**

### **2.1 Apparative Grundlagen**

#### **2.1.1 Argon-Handschuhbox**

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten und synthetisierten Substanzen sind meist sehr feuchtigkeitsempfindlich und werden daher unter trockenem Argon in Handschuhboxen (M. Braun, Garching) gehandhabt. Durch die kontinuierliche Umwälzung des Inertgases über einen Kupferkatalysator und ein Molekularsieb wird dieses von O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Spuren befreit. Die gemessenen O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen lagen stets unter 0,2 bzw. 0,3 ppm.

#### **2.1.2 Vakuum- und Schutzgasapparatur**

Das Abschmelzen der Kieselglas- und Glasampullen, die das Reaktionsgut enthalten, erfolgt mit Hilfe einer Vakuum- und Schutzgasapparatur. Die abzuschmelzenden Ampullen werden hierzu mittels eines sog. "Quickfit" angeschlossen und können entweder evakuiert oder mit Argon gefluten werden. Dazu wird das Gas durch Trockentürme geleitet, die mit Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb, Phosphorpentoxid und einem heißen Titanschwamm gefüllt sind.

#### **2.1.3 Sublimationsapparatur**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die eingesetzten Edukte häufig zur Reinigung sublimiert. Hierzu wurde eine Vakuumapparatur mit N<sub>2</sub>(l)-Kühlfalle an einen Pumpstand (Drehschieber- und Öldiffusionspumpe in Reihe geschaltet, Typ HP150B, Leybold) angeschlossen und mit einem beheizbaren Sublimationsrohr aus Kieselglas versehen. In das Sublimationsrohr läßt sich ein dreiteiliges Tantalrohr einbringen, in dem das Rohprodukt und später das Sublimat vorliegen.

#### **2.1.4 Lichtbogenschweißer**

Zur Darstellung reduzierter Selten-Erd-Halogenide und neuer Beryllium-Verbindungen haben sich geschlossene Tantal-Container bewährt, da sie unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht mit den verwendeten Trihalogeniden, Metallpulver oder Berylliumhalogeniden reagieren. Die Ampullen werden aus Tantalrohr mit einem Durchmesser von 0,6 cm auf eine Länge von ca. 4 cm zugeschnitten. Die Rohrstücke werden zunächst in einem Gemisch aus 50 Vol-% konz. Schwefelsäure, 25 Vol-%

konz. Salpetersäure und 25 Vol-% konz. Flußsäure von oberflächlich anhaftenden Oxidverunreinigungen befreit. Anschließend werden die Ampullen in einem Lichtbogenschweißer unter Heliumatmosphäre bei 750 mbar einseitig verschweißt, in der Argon-Glove-Box mit den Edukten befüllt und schließlich durch Verschweißen der zweiten Öffnung im Lichtbogenschweißer gasdicht verschlossen.

Der Lichtbogenschweißer besteht aus einem evakuierbaren Metallgehäuse, in dem sich zwei Elektrodenstangen senkrecht zueinander bewegen lassen (Abb. 1). An der horizontal beweglichen Kathode lassen sich mehrere Ampullen mittels einer Klemmvorrichtung befestigen. Die Wolfram-Anode ist in vertikaler Richtung beweglich, so daß man den geeigneten Abstand zwischen Kathode und Anode zur Entstehung des Lichtbogens einstellen kann. Die Stromstärke beträgt je nach Dicke und Art des Metalls 10-20 A, wodurch eine Temperatur von ca. 3000°C erzeugt wird. Oberhalb 500°C reagiert Tantal merklich mit Sauerstoff, so daß die mit den Reaktanden gefüllten Ampullen zusätzlich in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen werden müssen.

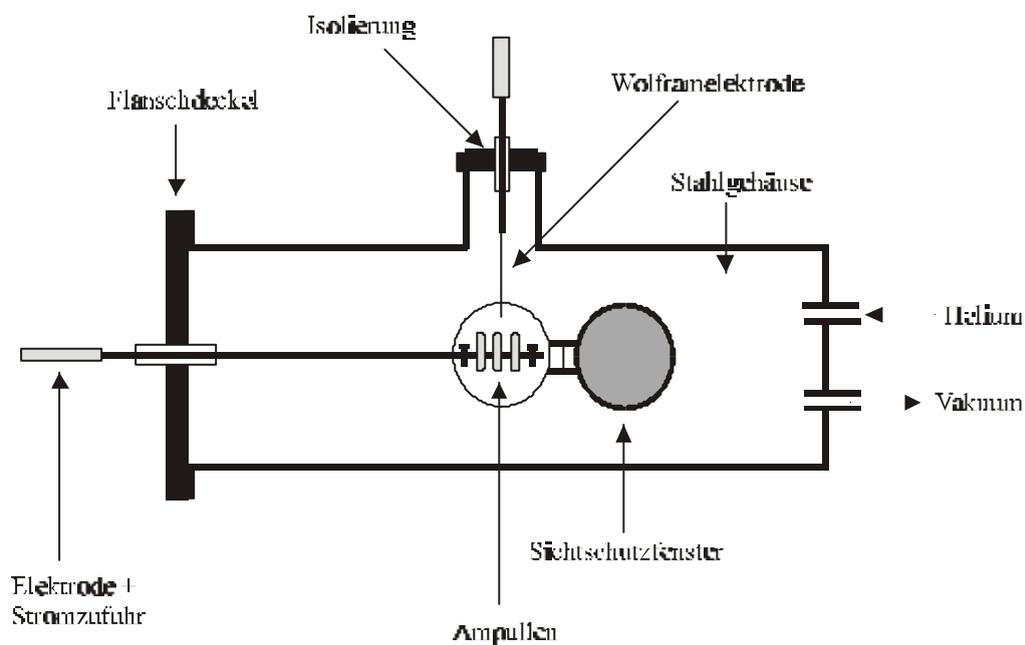


Abb.1 Schematischer Aufbau des Lichtbogenschweißers

### 2.1.5 Bridgman-Verfahren

Das Kristallzuchtungsverfahren nach Bridgman-Stockbarger ist eine einfach anwendbare und schnelle Methode zur Züchtung von für röntgenographische und physikalische Messungen geeignete Einkristallen aus einer Schmelze. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht darauf, daß ein Ansatz (reiner Stoff, Eduktgemisch bestimmter Zusammensetzung, etc.) in einem geeigneten zylindrischen Behälter (Glasampulle, Kieselglasampulle, Tiegel o.ä.) in einem vertikal angeordneten Röhrenofen durch einen Temperaturgradienten nach unten bewegt wird. Die Substanz schmilzt dabei zunächst auf und erstarrt mit zunehmender Absenkung des Behälters, an dessen zum Boden gerichteter Spitze beginnend von unten nach oben. Die Kristallisationsgeschwindigkeit kann leicht durch die Absenkgeschwindigkeit des Behälters (regelbarer Motor) kontrolliert werden.

In dieser Arbeit wurde jedoch ein modifiziertes Verfahren benutzt, indem die Ampulle nicht durch den Temperaturgradienten bewegt wird. Dafür wurde das Programm des Reglers auf eine sehr langsame (typischerweise  $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) Abkühlgeschwindigkeit eingestellt, so daß die Schmelze beim Erreichen des Schmelzpunktes langsam von unten her zu kristallisieren begann.

Das Bridgman-Verfahren eignet sich sowohl zur Kristallzuchtung von kongruent, als auch von inkongruent schmelzenden Verbindungen, wobei im ersten Fall allerdings bessere Ergebnisse (Einphasigkeit der Produkte) erzielt werden. Die Methode ist über einen weiten Temperaturbereich anwendbar, sofern entsprechend temperaturbeständige Ofen- und Tiegelmateriale zur Verfügung stehen.

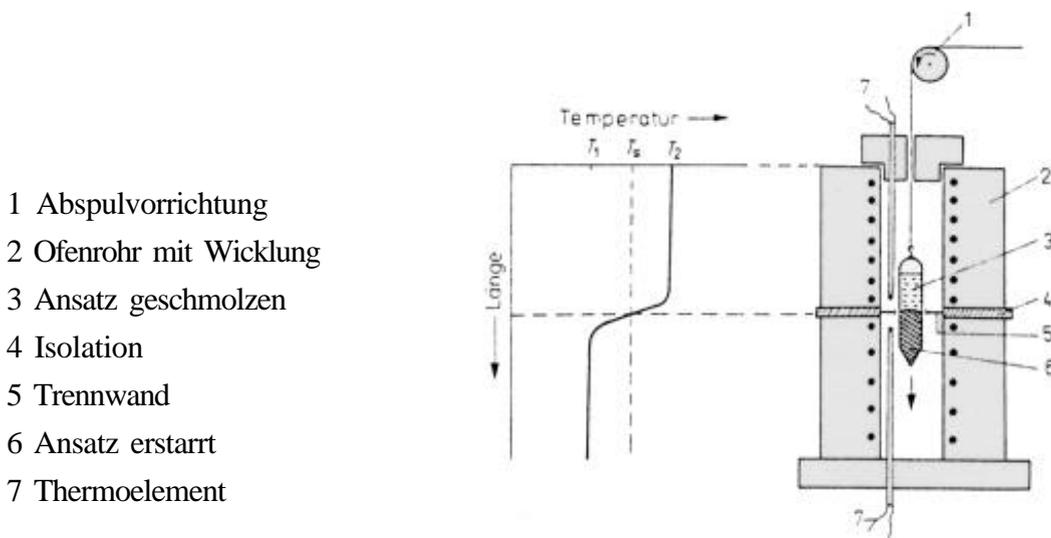


Abb.2: Aufbau eines Bridgman-Ofens mit zwei verschiedenen Heizzonen (rechts), Temperaturgradienten (links), Grafik aus [116]

## **2.2 Physikalische Methoden**

Im Rahmen dieser Arbeit kamen verschiedene röntgenographische Verfahren zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte und Untersuchung ihrer Eigenschaften zur Anwendung. Das Weissenberg-Verfahren diente zur Bestimmung der Qualität eines Einkristalles. Die genaue Charakterisierung der pulverförmigen Produkte erfolgte mittels der Methode der Pulverdiffraktometrie und die Untersuchung von Einkristallen mit dem Imaging Plate Diffraction System (IPDS).

### **2.2.1 Weissenberg-Verfahren**

Bei diesem Verfahren wird eine ähnliche Anordnung verwendet wie bei dem Drehkristall-Verfahren. Ein kleiner Einkristall wird in der Mitte einer zylinderförmigen Kamera auf einer drehbaren Achse montiert, die senkrecht zum Röntgenstrahl angeordnet ist. Im Gegensatz zum Drehkristallverfahren ist der Kristall von einem Metallzylinder umgeben, der durch einen dünnen Spalt nur der Beugungskugel einer einzigen reziproken Gitterebene den Durchtritt zum Film ermöglicht. Auf diese Weise wird eine einzige Schichtlinie der Drehkristall-Aufnahme ausgeblendet. Der Filmzylinder wird beweglich angeordnet und während der Aufnahme synchron mit der Kristalldrehung parallel zur Drehachse langsam hin und her bewegt. Da die Drehung des Kristalls innerhalb eines bestimmten Winkelbereiches abwechselnd in beide Richtungen erfolgt, gelangt beim Durchtritt eines reziproken Gitterpunktes durch die Ewaldkugel der Reflex auf eine genau definierte Stelle des Filmes. Eine Überlagerung der Reflexe ist unmöglich, und jeder Reflex entspricht einer einzigen Netzebene. Dadurch wird der Indizierungsvorgang erleichtert und eine eindeutige Intensitätsbestimmung für jeden Reflex möglich.

### **2.2.2 Röntgendiffraktometrie am Pulver**

Pulveraufnahmen wurden nach dem Guinier-Verfahren mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung mit evakuierbaren Kameras vom Typ FR 552 bzw. 590 (Fa. Enraf-Nonius) angefertigt, um die Reinheit der Substanzen zu überprüfen. Die zu untersuchenden Edukte und Produkte sowie eine Standardsubstanz (SiO<sub>2</sub>) wurden auf einen mit Klebfilm versehenen Flächenträger verteilt und ein Röntgenfilm für etwa vier Stunden belichtet. Die so erhaltenen Filmaufnahmen konnten bei bekannter Struktur mit simulierten Diagrammen (Programm Lazy-Pulverix) verglichen werden.

Ein Transmissions-Diffraktometer-System STADIP (Stoe Automated Diffractometer for Powders, Fa. Stoe) mit Debye-Scherrer-Geometrie stand ebenfalls zur Verfügung. Das Gerät ist mit einem Germanium-Monochromator für Cu-K $\alpha$ -Strahlung sowie mit einem ortsempfindlichen Proportionalzähler (PSD) ausgestattet. Dadurch werden eine gute Winkelauflösung, zuverlässige Intensitäten und ein niedriger Streustrahlhintergrund erzielt. Die Proben werden entweder in Glas-

kapillaren gefüllt oder auf Flächenträger aufgetragen. Mit Hilfe des Programmpaketes Stoe-WinX-Pow (Fa.Stoe) wurden die so erhaltenen Pulverdiffraktogramme aufbereitet, um eine Indizierung und Gitterkonstantenverfeinerung durchzuführen.

### **2.2.3 Röntgendiffraktometrie an Einkristallen**

Die Strukturbestimmung einer unbekanntes Verbindung erfolgt durch eine röntgendiffraktometrische Untersuchung an Einkristallen. Hierzu wurden die Kristalle in einer Argon-Handschuhbox unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt, durch einen Glasfaden in Markröhrchen ( $\varnothing = 0,1 - 0,2$  mm) eingebracht und danach abgeschmolzen. Die Güte eines Kristalls wurde durch Weissenberg-Aufnahmen (Fa. Huber, Fa. Enraf-Nonius; Mo-K $\alpha$ -Strahlung) geprüft. Die Vermessung der Reflex-Intensitäten eines Einkristalles erfolgte mit Hilfe eines IPDS (Imaging Plate Diffraction System, Fa. Stoe) innerhalb eines Tages. Dieses Gerät besitzt eine Bildplatte, deren röntgensensitive Komponente eine Schicht Bariumbromidfluorid, dotiert mit zweiwertigem Europium, ( $\text{BaBrF}:\text{Eu}^{2+}$ ) ist. Die am Kristall gebeugten Röntgenstrahlen treffen auf diese Schicht, werden in Form von Farbzentren gespeichert und anschließend von einem Helium/Neon-Laser ausgelesen. Der Kristall wird lediglich um die  $\Phi$ -Achse gedreht. Die Daten werden im allgemeinen einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen (Programm X-Red, Stoe), welcher eine „Kristallgestalt-Optimierung“ vorausgesehen kann (X-Shape, Stoe). Zur Strukturbestimmung und -verfeinerung aus den Intensitätsdatensätzen werden Computerprogramme herangezogen, die mit Hilfe von Direkten Methoden oder Patterson-Synthesen die Intensitäten in Elektronendichten umrechnen und das so gewonnene Strukturbild über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinern (ShelXS und ShelXL, aus dem Programm ShelXL-97). Die Richtigkeit und Genauigkeit der so bestimmten Strukturen wird schließlich durch Gütefaktoren (R-Werte und GooF) belegt.

### **2.2.4 Kristallstrukturanalyse**

Neben der Metrik und den Gitterkonstante der Elementarzelle erhält man aus der Einkristallmessung auch die Intensität jedes Beugungsreflexes. Da die Intensität gebeugter Röntgenstrahlung von der Art (Abhängigkeit des Beugungsvermögens von der Elektronenzahl) und Anordnung der Atome im Kristall abhängt, werden diese Informationen zur Bestimmung der Kristallstruktur verwendet. Die Beziehung zwischen der Anordnung der Atome des Kristalls und der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung wird durch den Strukturfaktor  $F_{hkl}$  ausgedrückt.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{\mathbf{S}} \mathbf{f}_j \exp[-2\pi i (\mathbf{h} x_j + \mathbf{k} y_j + \mathbf{l} z_j)] = |F_{hkl}| \exp(i \mathbf{f}) \quad (1)$$

$f_j$  = Atomfaktor des j-ten Atoms

$hkl$  = Millersche Indizes

$x_j, y_j, z_j$  = Koordinaten des j-ten Atoms

$\phi$  = Phasenwinkel

Da die Intensitäten der Beugungsreflexe dem Quadrat des Strukturfaktors proportional sind, gilt:

$$\mathbf{I}_{(hkl)} = |\mathbf{F}_{hkl}|^2 \cdot \exp(\mathbf{i}\phi) \quad (2)$$

Da die Elektronen die Röntgenstrahlung beugen, läßt sich der Strukturfaktor über eine Elektronendichtefunktion beschreiben:

$$\mathbf{F}_{hkl} = \int_V \mathbf{r}(x,y,z) \exp[2\pi\mathbf{i}(hx + ky + lz)] d\tau \quad (3)$$

$V$  = Elementarzellvolumen

$\rho(x,y,z)$  = Elektronendichte

$d\tau$  = Volumenelement

Durch Fouriertransformation kann man Gleichung (3) nach der Elektronendichteverteilung, deren Maxima den gesuchten Atomlagen entsprechen, auflösen:

$$\mathbf{r}(x,y,z) = 1/V \sum_h \sum_k \sum_l \mathbf{F}_{hkl} \exp[-2\pi\mathbf{i}(hx + ky + lz)] \quad (4)$$

Man erkennt, daß aus Röntgenbeugungsdaten nicht direkt die Strukturfaktoren, sondern nur Intensitäten und Strukturamplituden erhalten werden können. Die in der komplexen Exponential-Funktion enthaltene Phaseninformation geht durch das Quadrieren bei der Intensitätsmessung verloren. Folglich können die Atomkoordinaten nicht unmittelbar durch Intensitätsmessungen von Beugungsreflexen erhalten werden („Phasenproblem“ der Kristallstrukturanalyse).

Zur Bestimmung einer Kristallstruktur ist die Lösung des „Phasenproblems“ notwendig. Hierzu gibt es verschiedene Verfahren.

### a) Pattersonsynthese

Die Patterson-Synthese ist eine Fourier-Synthese, die statt der  $F_{hkl}$ -Werte die Quadrate der Strukturamplituden als Fourier-Koeffizienten benutzt, wodurch das Phasenproblem umgangen wird. Die Ergebnisse der Patterson-Synthese sind nicht die Atomlagen, sondern Intensitätsmaxima an Endpunkten von Vektoren zwischen Atomschwerpunkten. Sie arbeitet nur dann zuverlässig, wenn nur wenige Schweratome in der Elementarzelle vorhanden sind. Darüber hinaus müssen die Schwer-

Atome gegenüber den übrigen Atomen ein erheblich größeres Streuvermögen für Röntgenstrahlung aufweisen (Unterscheidbarkeit der Atome). Für die Patterson-Funktion  $P(u, v, w)$  mit den Koordinaten  $u, v, w$  gilt:

$$\mathbf{P(u, v, w)} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \mathbf{F}_{hkl}^2 (\cos[2\pi(\mathbf{h}u + \mathbf{k}v + \mathbf{l}w)] + i \sin[2\pi(\mathbf{h}u + \mathbf{k}v + \mathbf{l}w)]) \quad (5)$$

### **b) Direkte Methoden**

Bei den „direkten Methoden“ werden mit Hilfe statistischer Methoden aus einer großen Zahl von Reflexintensitäten und indizierten Netzebenen Zusammenhänge berechnet und Phasenbeziehungen abgeleitet. Dadurch werden die für die Fouriersynthese (Bestimmung der Atomlagen) benötigten Strukturfaktoren  $F_{hkl}$  zugänglich und weitere Strukturfaktoren können berechnet werden.

Die Qualität eines durch die Berechnung erhaltenen Strukturmodells kann durch den sog. R-Wert (Residualwert) charakterisiert werden. Es gilt:

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (6)$$

Je kleiner der R-Wert, desto besser stimmt im allgemeinen das berechnete Strukturmodell mit den gemessenen Intensitäten überein. Die Bestimmung der Atomlagen der leichteren Atome erfolgt mit der Differenz-Fourier-Synthese, welche auf dem Vergleich von berechneten und beobachteten Strukturfaktoren beruht. Eine Verfeinerung des Strukturmodells ist z.B. durch wiederholte Ausführung der Berechnungen mit Verbesserung des R-Wertes, Absorptionskorrektur und Berücksichtigung der Atomschwingungen (anisotrope Temperaturfaktoren) möglich.

### **c) Datenreduktion und -korrekturen**

#### **a) Polarisationsfaktor:**

Bei der Reflexion von elektromagnetischer Strahlung wird der Strahlungsanteil mit Polarisationsrichtung des elektrischen Feldvektors parallel zur Reflexionsebene unabhängig vom Einfallswinkel reflektiert, der Anteil mit senkrecht dazu stehendem Vektor erfährt eine winkelabhängige Schwächung bei der Reflexion. Darüber hinaus führt die Polarisation zu einem Intensitätsverlust der Röntgenstrahlung. Die Abschwächung ist abhängig vom Beugungswinkel  $\Theta$  und wird als Polarisationsfaktor bezeichnet:

$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (7)$$

Wird mit einem Graphitmonochromator gearbeitet, so ist die einfallende Strahlung durch eben diesen Effekt geringfügig vorpolarisiert.

### **β) Lorentzfaktor**

Bei einer Diffraktometermessung wird bei einem  $\omega$ -Scan mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ein kurzer Streuvektor kürzer in der Reflexionsstellung verweilen als ein langer, der nahezu tangential in die Ewaldkugel eintaucht. Diese Winkelabhängigkeit wird durch den Lorentzfaktor L korrigiert:

$$L = 1 / \sin^2 \theta \quad (8)$$

Meist werden beide Korrekturen gemeinsam als „LP-Korrektur“ ausgeführt:

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \sin^2 \theta \quad (9)$$

### **g) Absorptionskorrektur**

Röntgenstrahlen besitzen die Fähigkeit, Materie zu durchdringen, werden dabei aber mehr oder weniger stark geschwächt. Die Schwächung setzt sich zusammen aus Absorption und Streuung. Es gilt:

$$I = I_0 \exp(-\mu d) \quad (10)$$

$\mu$  = linearer Schwächungskoeffizient (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Stoffspezifisch.

$d$  = Röntgenstrahlungsweg ( $\text{cm}^{-1}$ )

$$\mu_m = \mu / r(\text{Material}) \quad (11)$$

$\mu_m$  = Massenschwächungskoeffizient (in  $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$$\mu = a + s \quad (12)$$

$s$  = Streukoeffizient

$a$  = linearer Absorptionskoeffizient

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \exp(-\mathbf{a}d) \quad (13)$$

$$\mathbf{a}_m = \mathbf{a} / \mathbf{r}(\mathbf{Material}) \quad (14)$$

$a_m$  ist unabhängig vom Aggregatzustand. In Gemischen und Verbindungen errechnet er sich additiv aus den Einzelwerten der Komponenten. Der Absorptionskoeffizient  $a$  setzt sich aus dem photoelektrischen- ( $t$ ), Compton- ( $c$ ) und Paarbildungsabsorptionskoeffizienten ( $k$ ) zusammen:

$$\mathbf{a} = \mathbf{t} + \mathbf{c} + \mathbf{k} \quad (15)$$

zu t: Der Photoeffekt, d.h. das Herausschlagen eines inneren Elektrons und anschließender Emission der charakteristischen Strahlung, und eventuell noch der Auger-Effekt (Emission eines weiteren Elektrons aus dem angeregten Atom) macht die photoelektrische Absorption aus; es gilt :

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \exp(-\mathbf{t} d) \text{ und } \mathbf{t} \sim \mathbf{I}^3 \mathbf{Z}^3 \quad (16)$$

Mit wachsender Energie der eingestrahnten Röntgenquanten fällt  $t$  zunächst stetig, doch sobald die Energie der Photonen gerade ausreicht, um Elektronen der nächst niedrigeren Schale herauszulösen, beobachtet man einen sprunghaften Anstieg von  $t$ , die sog. Absorptionskante. Jede Elektronenschale bzw. Serie (und innerhalb einer Serie jede Feinstruktur) besitzt solch eine Absorptionskante.

zu c: Ursache ist der Compton-Effekt (inelastische Röntgenstreuung). Das Röntgenquant wird unter einem bestimmten Winkel gestreut und verliert dabei einen Teil seiner Energie.

zu k: Absorption von ultraharten Röntgenstrahlen führt zum Paarbildungseffekt, d.h. ein Photon bestimmter Energie wandelt sich in ein Elektron-Positron-Paar mit jeweils maximal der halben Energie um, eine eventuelle Restenergie wird den Teilchen als kinetische Energie mitgegeben. Die Lage der Absorptionskante ist charakteristisch für jedes Atom, weil sie von den Energieverhältnissen im Atom abhängt, die Größe des Absorptionssprunges ist proportional zu den Mengenanteilen des durchstrahlten Stoffes.

$$\mathbf{F}_c(\text{korrigiert}) = \mathbf{F}_c / (1 + \epsilon \mathbf{F}_c \mathbf{I}^3 / \sin 2\Theta)^{1/4} \quad (17)$$

$\epsilon$  = Korrekturfaktor

$\lambda$  = Wellenlänge

$\Theta$  = Beugungswinkel

## **d) Temperaturfaktor**

Der Atomformfaktor beschreibt das Streuvermögen ruhender Atome oder Ionen. In Wirklichkeit führen die Atome infolge der Wärmebewegung Schwingungen um ihre Ruhelagen aus. Durch die thermische Schwingung der Atome wird die Phasendifferenz zwischen der gestreuten Welle erhöht und die Intensität der Streustrahlung vermindert. Eine Korrektur der experimentell bestimmten Intensitätswerte für Temperatureinflüsse kann man mit Hilfe eines Temperaturfaktors vornehmen. Nach der von Debye und Waller abgeleiteten Theorie wird der Atomformfaktor  $f_0$  mit einem temperaturunabhängigen Faktor B korrigiert:

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_0 \exp(-\mathbf{B} \sin^2 \Theta / \lambda^2) \quad (18)$$

Der Temperaturfaktor B läßt sich mit der mittleren Auslenkung  $u$  des Atomes senkrecht zur reflektierenden Netzebene wie folgt in Beziehung setzen:

$$\mathbf{B} = 8 \mathbf{p}^2 \mathbf{u}^2 \quad (19)$$

Multipliziert man B nach Gleichung (17) mit  $\sin^2 \Theta / \lambda^2$ , so erhält man für ein Atom j den Temperaturfaktor  $M_j$ :

$$\mathbf{M}_j = \mathbf{B} \sin^2 \Theta / \lambda^2 \quad (20)$$

Häufig wird anstelle von B der Temperaturfaktor U definiert:

$$\mathbf{U} = \mathbf{u}^2 = \mathbf{B} / 8 \mathbf{p}^2 \quad (21)$$

Im fortgeschrittenen Stadium der Verfeinerung kann man die Temperaturkoeffizienten U in sechs richtungsabhängige Tensorkomponenten  $U_{ij}$  aufgliedern, die als anisotrope Temperaturkoeffizienten bezeichnet werden.

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{\text{aniso}} = \exp -2\mathbf{p}^2 (\mathbf{U}_{11} \mathbf{h}^2 \mathbf{a}^{*2} + \mathbf{U}_{22} \mathbf{k}^2 \mathbf{b}^{*2} + \mathbf{U}_{33} \mathbf{l}^2 \mathbf{c}^{*2} + 2 \mathbf{U}_{23} \mathbf{k} \mathbf{l} \mathbf{b}^* \mathbf{c}^* \\ + 2 \mathbf{U}_{13} \mathbf{h} \mathbf{l} \mathbf{a}^* \mathbf{c}^* + 2 \mathbf{U}_{12} \mathbf{h} \mathbf{k} \mathbf{a}^* \mathbf{b}^*) \end{aligned} \quad (22)$$

Neben den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern  $U_{ij}$  werden häufig äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  verwendet.

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{\text{eq}} = 1/3 [\mathbf{U}_{11} (\mathbf{a} \mathbf{a}^*)^2 + \mathbf{U}_{22} (\mathbf{b} \mathbf{b}^*)^2 + \mathbf{U}_{33} (\mathbf{c} \mathbf{c}^*)^2 + 2 \mathbf{U}_{23} \mathbf{b} \mathbf{c} \mathbf{b}^* \mathbf{c}^* \cos \alpha \\ + 2 \mathbf{U}_{13} \mathbf{a} \mathbf{c} \mathbf{a}^* \mathbf{c}^* \cos \beta + 2 \mathbf{U}_{12} \mathbf{a} \mathbf{b} \mathbf{a}^* \mathbf{b}^* \cos \gamma] \end{aligned} \quad (23)$$

### **2.2.5 Absorptionsspektroskopie**

Verbindungen der Übergangsmetalle zeigen Übergänge innerhalb der d-Orbitale im nahen IR-, sichtbaren und UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Durch Absorptionsmessungen können Lage, Form sowie Intensität dieser Übergänge bestimmt werden, welche wiederum Informationen über Symmetrie und Stärke des Kristallfeldes geben. In Fällen ungewöhnlicher Kristallfeldsymmetrie können die Messungen durch Angular-Overlap-Modelle (AOM) simuliert werden. Liegt eine häufig zu beobachtende Kristallfeldsymmetrie vor, genügt der Vergleich mit Messungen an Verbindungen gleicher Symmetrie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für Absorptionsmessungen ein Absorptionsspektrometer der Firma Varian (Cary 5E) verwendet. Dieses ist in einem Wellenlängenbereich von 180 - 3000 nm mit einer Auflösung von 0,2 nm mit einstellbarer Mittlungszeit durchstimmbar. Zur Probenpräparation wurden geeignete Kristalle in einer Handschuhbox mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und deren Reinheit durch pulverdiffraktometrische Messungen geprüft. Die Proben wurden unter Luftausschluß mit reinem, trockenem KBr zu einer Pille gepreßt und für die Messung in einer mit Argon gefüllten Zelle, die mit  $\text{CaF}_2$ -Fenster ausgestattet war, befestigt.

### **2.2.6 DTA-Messungen**

Durch eine thermoanalytische Untersuchung kann man chemische und physikalische Eigenschaften einer Verbindung oder eines Gemenges aus unterschiedlichen Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgen. Hierzu wurden ca. 10 mg einer Probe mit z.B.  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in verschließbaren Silbertiegeln von Raumtemperatur auf  $600^\circ\text{C}$  aufgeheizt und danach mit dem gleichen Temperaturgradienten abgekühlt, um die Reaktionsführung analog den Synthesebedingungen ablaufen zu lassen. Hierbei wird kontinuierlich die Temperatur zwischen Probe und Referenz verglichen. Exotherme Effekte treten auf, wenn die Proben temperatur höher als die Temperatur der Referenz ist. Umgekehrt verhält es sich für endotherme Prozesse. Diese Untersuchungen können Hinweise z.B. auf Phasenumwandlungen oder Reaktionen geben.

### **2.2.7 MAPLE**

Das idealisierte Modell eines Festkörpers geht von „starrten Kugeln“ aus, die in einem Kristall in regelmäßiger Anordnung in einem definierten Verhältnis auf das kleinst-mögliche Volumen zusammengebracht werden. Die Energie, die frei wird, wenn man ein mol Substanz auf diese Art aus der Gasphase zu einem Festkörper vereintigt, heißt Gitterenergie  $E_G$ :

$$\mathbf{E}_{\text{Gitter}} = \mathbf{E}_{\text{M}} + \mathbf{E}_{\text{B}} + \mathbf{E}_{\text{P}} + \mathbf{E}_{\text{C}} + \mathbf{E}_{\text{o}} + \mathbf{E}_{\text{corr}} \quad (24)$$

$E_{\text{M}}$  = Madelunganteil der Gitterenergie

$E_{\text{B}}$  = Bornsche Abstoßungsenergie

$E_{\text{P}}$  = Polarisationsenergie

$E_{\text{C}}$  = Kovalenter Energieanteil

$E_{\text{o}}$  = Nullpunktsenergie

$E_{\text{corr}}$  = Korrekturglied zur Anpassung der berechneten an die experimentell bestimmte Gitterenergie

Der Beitrag von MAPLE (Madlung Part of the Lattice Energy) zur Gitterenergie ist nach Hoppe [101] bei Ionenkristallen sehr groß, so daß man die anderen Terme vernachlässigen kann.

$$\text{MAPLE} = -\mathbf{E}_{\text{M}} = [\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{Q} / \mathbf{d}_{(\text{K-A})}] \cdot \text{MF} \quad (25)$$

$q_i$  = Ladung des i. Ions

$Q = e^2 \cdot N_{\text{L}} / (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)$

$e$  = Elektronische Elementarladung

$\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums

$N_{\text{L}}$  = Loschmidtsche Zahl

MF = Madelungfaktor

$d_{(\text{K-A})}$  = kürzester Abstand Kation-Anion

Das Madelungfaktor MF ist die Summe einer unendlichen Reihe partieller Madelungfaktoren und ist charakteristisch für eine bestimmte Anordnung in einem Gittertyp.

Mit Hilfe der MAPLE-Werte kann die Güte einer Kristallstrukturbestimmung überprüft werden. Die MAPLE-Werte verschiedener Formen polymorpher Verbindungen sollten fast identisch sein [102-103]. Bei polynären Verbindungen bietet sich außerdem auch die Möglichkeit, die MAPLE-Werte mit der Summe der binären Komponenten zu vergleichen. Die Differenz sollte sehr gering sein, wenn die Verbindungen ähnliche Koordinationsverhältnisse der Kationen und Anionen aufweisen.

### **2.2.8 Effektive und mittlere effektive Ionen-Radien, FIR und MEFIR**

Der effektive Ionenradius FIR kann durch die Gleichung (26) beschrieben werden [105]:

$$\text{FIR}(\text{A-B})_j = \mathbf{d}_{(\text{A-B})j} [\mathbf{R}(\text{A}) / \mathbf{R}(\text{A}) + \mathbf{R}(\text{B})] \quad (26)$$

J = Laufzahl zur Unterscheidung verschiedener Abstände des Zentralteilchens zu kristallographisch gleichen Liganden.

R(A) bzw. R(B) = Radius des A- bzw. B-Atoms nach Shannon [106].

d(A-B) = Abstand zwischen A und B.

$$\text{MEFIR} = \frac{\sum_{\mathbf{B}, \mathbf{J}=1}^{\infty} \text{FIR}(\mathbf{A}-\mathbf{B})_{\mathbf{J}} \cdot n(\mathbf{A}-\mathbf{B})_{\mathbf{J}} \cdot \exp\left[1 - \left\{\frac{\text{FIR}(\mathbf{A}-\mathbf{B})_{\mathbf{J}}}{\text{FIR}(\mathbf{A}-\mathbf{B})_1}\right\}^4\right]}{\sum_{\mathbf{B}, \mathbf{J}=1}^{\infty} n(\mathbf{A}-\mathbf{B})_{\mathbf{J}} \cdot \exp\left[1 - \left\{\frac{\text{FIR}(\mathbf{A}-\mathbf{B})_{\mathbf{J}}}{\text{FIR}(\mathbf{A}-\mathbf{B})_1}\right\}^4\right]} \quad (27)$$

MEFIR = Mittlerer effektiver Ionenradius

FIR(A-B) = Kürzester Abstand zwischen A und B.

$n(\mathbf{A}-\mathbf{B})_{\mathbf{J}}$  = Multiplizität eines Abstandes

### 2.2.9 Effektive Koordinationszahl ECoN

Die Effektive Koordinationszahl ECoN kann man nach Gleichung (28) definieren [105]:

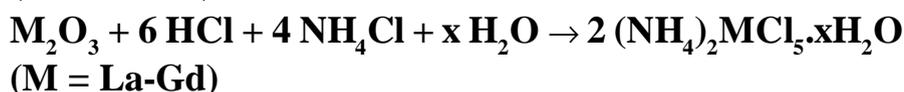
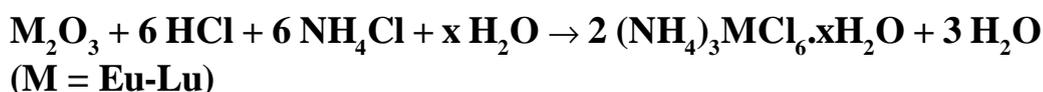
$$\text{ECoN} = \sum_{\mathbf{B}, \mathbf{J}=1}^{\infty} n(\mathbf{A}-\mathbf{B})_{\mathbf{J}} \cdot \exp\left[1 - \left\{\frac{\text{FIR}(\mathbf{A}-\mathbf{B})_{\mathbf{J}}}{\text{MEFIR}(\mathbf{A}-\mathbf{B})_1}\right\}^4\right] \quad (28)$$

Nach Hoppe [103] hat das vorgeschlagene Modell den Vorteil, daß alle Teilchen der Verbindung bei der Berechnung der ECoN eines Zentralteilchens berücksichtigt werden.

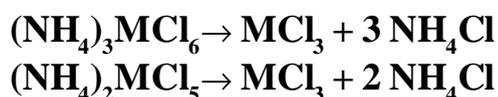
## 2.3 Präparative Methoden

### 2.3.1 Trichloride der Selten-Erd-Elemente

Die Synthese der Trichloride der Lanthanide wurde mit Hilfe der Ammoniumhalogenid-Methode durchgeführt [107]. Hierzu wurde im ersten Schritt das entsprechende Oxid mit einem Überschuß an Ammoniumchlorid in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand besteht aus kristallwasserhaltigen Ammonium-Selten-Erd-Chloriden der Zusammensetzungen  $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{NH}_4)_3\text{MCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



Im zweiten Schritt wurden die jeweiligen Verbindungen bei 200°C unter Argon getrocknet, ohne daß dabei Hydrolyse zum Oxidchlorid eintritt. Die nachfolgende Zersetzung erfolgte durch langsames Aufheizen auf 400°C im Vakuum.



### 2.3.2 Dihalogenide der Selten-Erd-Elemente

Chloride der Zweiwertigen Selten-Erd-Elemente lassen sich durch Synproportionierung gewinnen. Sie wurden durch Erhitzen der entsprechenden Trichloride  $\text{MCl}_3$  und der Metalle M im molaren Verhältnis 2:1 unter Argon bei 770°C in einer verschweißten Tantal-Ampulle dargestellt.



Im Fall von Europium ist die Darstellung des Bromides  $\text{EuBr}_3$  schwierig, weil man dabei in der Regel gemischtvalente Verbindungen erhält. Das Dibromid des Europiums ist dagegen in reiner Form leicht zugänglich, indem man das Tribromid bzw. das gemischtvalente (+2/+3)Bromid bei 450°C unter Argon zersetzt.



### **2.3.3 Dichloride vom Typ $ACl_2$ (A = Ba, Sr, Co, Sn)**

Die Chloride vom Typ  $ACl_2$  lassen sich durch Entwässern der käuflichen Hydrate gewinnen.

Halogenide	Trocknung bzw. Reinigung
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ; $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	Mehrständiges Trocknen bei 400°C unter Argon
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Zweistündiges Trocknen bei 120°C unter Vakuum
$SnCl_2 \cdot 6H_2O$	Mehrständiges Trocknen bei 200°C unter Vakuum
$BeCl_2$	Sublimiert bei 350°C unter Vakuum
$BeBr_2$	Sublimiert bei 480°C unter Vakuum
$AlCl_3$	Sublimiert bei 140°C unter Vakuum

### **2.3.4 Palladiumdichlorid**

Wasserfreies  $PdCl_2$  wurde durch Chlorierung von Pd-Metall im  $Cl_2$ -Strom bei 600°C in einem Kieselglasrohr gewonnen.

### **2.3.5 Käufliche Chemikalien**

Eine Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten käuflichen Chemikalien enthält Tabelle 2.1.

**Tab. 2.1 Verwendete Chemikalien**

Substanz	Reinheit [%]	Firma
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99	Fa. Fluka Chemie AG, CH
Sm, Dy, Nd	99,99	ABCR, D-76189 Karlsruhe
Yb	99,9	ABCR, D-76189 Karlsruhe
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	> 99	Fa. Merck, Darmstadt
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	> 98	Fa. Merck, Darmstadt
CaBr <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	p.a.	Fa. Merck, Darmstadt
MgBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, SrBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	p.a.	Fluka Chemie AG, CH
BeCl <sub>2</sub>	99,99	Fluka Chemie AG, CH
BeBr <sub>2</sub>	> 99	Fa. Merck, Darmstadt
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	> 99	Fa. Merck, Darmstadt
AlCl <sub>3</sub>	> 98	Fa. Merck, Darmstadt
CsCl	99,5	Fa. Merck, Darmstadt
NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> Br	99,8	Fa. Merck, Darmstadt
Pd	99,99	Degussa AG, Hanau
Ta-Rohr	> 99	Fa. Plansee, Österreich
konz.HCl, konz.HBr	p.a.	Fa. Merck, Darmstadt
Cl <sub>2</sub>	p.a.	Fa. Linde AG
Argon	99,99	Fa. Linde AG

**3.6 Verwendete Geräte**

Gerät	Hersteller	Modell
Argon-Handschuhbox	Fa. Braun, Garching, D	MB 200 B, Labmaster 130
Guinier-Kamera	Fa. Enraf Nonius, Delft, NL	FR 552
	Fa. Enraf Nonius, Delft, NL	FR 590
Weissenberg-Kamera	Fa. Huber, Rimstieg, D	102-183
	Fa. Seifert, Ahrensburg, D	102032
Pulverdiffraktometer	Fa. Stoe, Darmstadt, D	STADIP
	Fa. Stoe, Darmstadt, D	Θ-Θ-Diffraktometer
IPDS	Fa. Stoe, Darmstadt, D	S/N 48029
UV-Vis-Spektrometer	Fa. Varian, Austria	Cary 5E

### **3.7 Verwendete Computerprogramme**

<b>LAZY PULVERIX</b> [108]	Simulation von Pulveraufnahmen aus Kristallstrukturdaten.
<b>STOEVISUAL X-POW</b> [109]	Steuerprogramm für Pulverdiffraktometer, graphische Erstellung, Bearbeitung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.
<b>SHELXS-86 / -97</b> [110]	Programm zur Berechnung eines Strukturmodells aus Einkristalldaten mit Patterson- oder direkten Methoden.
<b>SHELXL-93 / -97</b> [111]	Programm zur Verfeinerung einer berechneten Struktur, Differenz-Fourier-Synthese, etc.
<b>STOEX-SHAPE, STOEX-RED</b> [112-113]	Programme zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen und nachfolgender Absorptionskorrektur.
<b>DIAMOND</b> [114]	Programm für die graphische Darstellung von Kristallstrukturen.
<b>MAPLE 4.0</b> [115]	Berechnung von interatomaren Abständen, Winkeln, ECoN, MEFIR und MAPLE-Werten aus Strukturparametern.

### 3. Spezieller Teil

#### 3.1 Ternäre Chloride in den Systemen $\text{ACl}_2/\text{BeCl}_2$ (A = Ba, Sr, Sm, Eu)

##### Einleitung

$\text{Be}^{2+}$  ist das kleinste zweiwertige Kation und bildet zahlreiche Verbindungen mit unterschiedlichsten Kristallstrukturen. Aufgrund seines kleinen Ionenradius besitzt das  $\text{Be}^{2+}$ -Ion in den meisten Halogenverbindungen die Koordinationszahl vier mit tetraedrischer Anordnung der Liganden. Ternäre Halogenverbindungen des Berylliums sind hauptsächlich in Form von Fluoriden mit Alkalimetallionen, wie  $\text{ABeF}_3$  (A = Rb, Cs) [1-2] oder  $\text{A}_2\text{BeF}_4$  (A = Li, Na, K, Rb, Cs) [3-9], bekannt. Die einzige strukturell charakterisierte Verbindung mit Erdalkalimetallion stellt  $\text{SrBeF}_4$  mit isolierten  $[\text{BeF}_4]$ -Tetraedern dar [10].

Die einzige in der Literatur beschriebene Struktur eines ternären Berylliumchlorids ist die von  $\text{Cs}_2\text{BeCl}_4$  [11]. Sie kristallisiert im  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ, wobei isolierte  $[\text{BeCl}_4]$ -Tetraeder auftreten. Strukturen von ternären Berylliumchloriden mit Erdalkalitionen sind nicht bekannt. Die Existenz von  $\text{BaBeCl}_4$  ist jedoch schon im Phasendiagramm der binären Chloride  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{BeCl}_2$  beschrieben worden [13] (Abb. IV.1). Die Verbindung schmilzt inkongruent bei ca.  $520^\circ\text{C}$ .

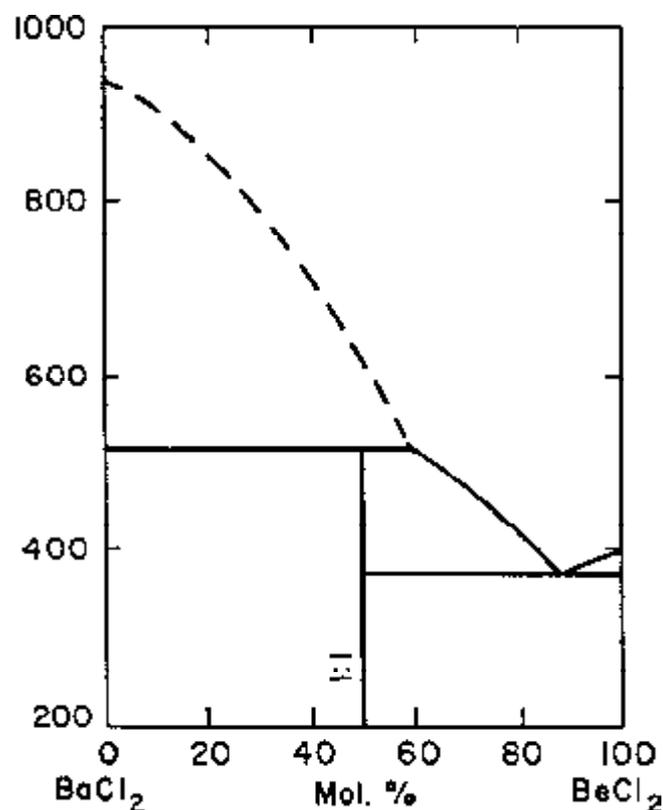


Abb. I.1 Phasendiagramm des Systems  $\text{BaCl}_2/\text{BeCl}_2$  [13]

## Darstellung

Die Darstellung von  $\text{BaBeCl}_4$  erfolgte direkt aus den binären Chloriden. Aufgrund des inkongruenten Schmelzens wurde ein molares Verhältnis  $\text{BaCl}_2:\text{BeCl}_2$  von 0,35:0,65 eingesetzt. Die Edukte wurden in einer Tantalampulle nach langsamem Aufheizen ( $2^\circ\text{C}/\text{h}$ ) bei  $480^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen und mit  $2^\circ\text{C}/\text{h}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch enthielt neben weißem Pulver auch farblose Kristalle.

Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops wurden einige Kristalle ausgewählt, in Markröhrchen eingeschmolzen und durch Schwenk-Aufnahmen auf ihre Qualität hin überprüft.

Mit Hilfe eines Imaging-Plate-Diffraktometers wurden vollständige Intensitätsdatensätze von zwei Modifikationen,  $\alpha$ -  $\text{BaBeCl}_4$  und  $\beta$ -  $\text{BaBeCl}_4$ , erhalten.

## Kristallstruktur

Mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers wurde ein Pulverdiffraktogramm des Reaktionsgemischs erstellt. Darin konnten neben den Edukten  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{BeCl}_2$  auch die beiden Modifikationen von  $\text{BaBeCl}_4$ ,  $\alpha$ -  $\text{BaBeCl}_4$  und  $\beta$ -  $\text{BaBeCl}_4$ , indiziert werden. In den Tabellen IV.1 sind die Pulverdaten und ihre Verfeinerung zusammengestellt.

### Tab. I.1 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{BaBeCl}_4$

$\alpha$ - $\text{BaBeCl}_4$ :  $a = 684,2(4)$  pm,  $b = 1023,8(10)$  pm,  $c = 881,2(7)$  pm,  $\beta = 90,94(5)^\circ$  und  $V = 617,2(11) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$\beta$ - $\text{BaBeCl}_4$ :  $a = 809,9(3)$  pm,  $b = 906,9(5)$  pm,  $c = 875,5(4)$  pm,  $\beta = 102,47(2)^\circ$ , und  $V = 627,9(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	14,848	1 0 1	14,851	-0,0030	16,5	5,9661	5,9602*
2	16,263	-1 0 1	16,261	0,0027	12	5,4458	5,4467•
3	16,696	-1 1 1	16,678	0,0183	30	5,3056	5,3114*
4	19,542	0 2 0	19,561	-0,0191	22	4,5390	4,5346*
5	20,885	nicht	indiziert		34,6	4,2499	
6	22,191	0 2 1	22,173	0,0179	46,6	4,0027	4,0059*
7	23,870	-1 2 1	23,835	0,0356	18,1	3,7248	3,7302•
8	24,541	2 1 0	24,542	-0,0011	34,7	3,6245	3,6244*
9	27,249	nicht	indiziert		16,5	3,2702	

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{\text{(beob-ber)}}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
10	31,653	0 1 3	31,668	-0,0143	69,9	2,8442	2,8232•
11	32,534	-1 1 3	32,5222	-0,0117	100	2,7499	2,7509*
12	33,314	-3 0 1	33,312	0,0027	61,5	2,6873	2,6875*
13	34,211	nicht	indiziert		15,9	2,6189	
14	34,657	nicht	indiziert		24,1	2,5862	
15	35,605	-1 3 2	35,620	-0,155	57,2	2,5195	2,5184•
16	35,953	-2 1 3	36,003	-0,0499	21,3	2,4959	2,4925*
17	35,792	nicht	indiziert		35	2,4409	
18	37,508	-1 2 3	37,466	0,0423	64,9	2,3959	2,3985•
		1 4 0	37,486	0,0228			2,3973•
19	39,566	2 2 2	39,547	0,0193	24,9	2,1892	2,1915*
		1 3 2	39,551	0,0148			2,2767*
20	40,173	nicht	indiziert		35,3	2,2429	
21	41,203	0 4 1	41,157	0,0462	21,2	2,1892	2,1915*
		-3 2 2	41,236	-0,0327			2,1875*
22	43,795	- 1 1 4	43,837	-0,0417	14,7	2,0654	2,0636•
23	46,219	1 5 0	46,242	-0,0229	16,5	2,9626	1,9617•
24	48,036	-3 2 2	47,955	0,042	16	1,8925	1,8941•
25	51,8105-	nicht	indiziert		17,6	1,7632	
26	3,174	2 5 1	53,204	-0,0295	45	1,7211	1,7202•
27	53,790	3 4 0	53,798	-0,0077	31,7	1,7029	1,7026•
28	54,540	-4 3 1	54,509	0,0307	19,2	1,6815	1,6821*
		0 1 5	54,577	-0,0377			1,6801*
		-2 1 5	54,586	-0,0464			1,6799*
29	57,298	1 5 2	57,302	-0,0042	19,3	1,6067	1,6065*
30	57,947	0 6 2	57,906	0,0402	32,7	1,5902	1,5912•
		4 2 1	57,919	0,0280			1,5909•
31	59,354	0 4 4	59,381	-0,0155	19,3	1,5555	1,5552*
32	61,329	-4 3 1	61,337	-0,0079	19,4	1,5104	1,5102•
33	62,229	nicht	indiziert		18	1,4907	
34	62,765	5 1 1	62,807	-0,0422	27	1,4792	1,4783*
35	65,557	-1 4 5	65,508	0,0493	18,9	1,4228	1,4238•
		4 4 0	65,598	-0,0417			1,4220•
36	70,024	-24 5	70,019	0,0054	23,4	1,3426	1,3427•
37	71,637	-4 2 4	71,658	-0,0212	16,6	1,3163	1,3159•
38	73,315	5 1 2	73,313	0,018	18,9	1,2902	1,2903•
39	89,409	0 1 8	89,405	0,0040	17,6	1,0950	1,0951•

• $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub>; \* $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>

### 3.1.1 Kristallstruktur von $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub>

$\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub> kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Die kristallographischen Daten und ihre Bestimmung sowie die interatomaren Abstände und Winkel sind in den Tabellen I.2-6 zusammengestellt

Be<sup>2+</sup> ist von vier Cl-Ionen in Form eines verzerrten Tetraeders umgeben (Abb. I.3). Die Winkel innerhalb des [BeCl<sub>4</sub>]-Polyeders liegen zwischen 105 und 115° (Tab. I.6), die Be<sup>2+</sup>-Cl-Abstände zwischen 200-205 pm (Tab. I.5). Diese Abstände sind recht kurz verglichen mit jenen in BeCl<sub>2</sub> (210,7 pm) [12]. Die Ba<sup>2+</sup>-Ionen sind jeweils neunfach von Cl-Ionen koordiniert (Abb. I.2), mit Abständen zwischen 314 und 348 pm (Tab. I.5). Jedes [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder ist mit fünf benachbarten [BaCl<sub>9</sub>]-Polyedern über gemeinsame Kanten verknüpft (Abb. I.4), und die Schichten sind miteinander über Ecken (Abb. I.5) verbunden. Die Lücken in diesem Netzwerk werden von [BeCl<sub>4</sub>]-Tetraedern aufgefüllt, so daß jedes [BeCl<sub>4</sub>]-Tetraeder über Ecken an fünf [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder bzw. über eine Kante an ein [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder gebunden ist. So sind Cl1, Cl3 und Cl4 an zwei Ba<sup>2+</sup>-Ionen und ein Be<sup>2+</sup>-Ion, Cl2 an drei Ba<sup>2+</sup>-Ionen und ein Be<sup>2+</sup>-Ion gebunden.

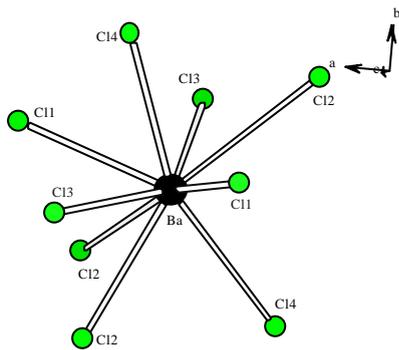


Abb. I.2 [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder in  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub>

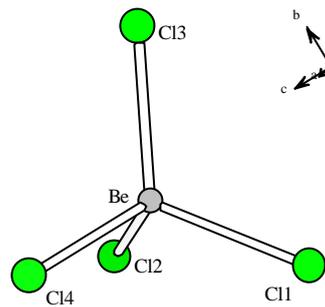


Abb. I.3 [BeCl<sub>4</sub>]-Tetraeder in  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub>

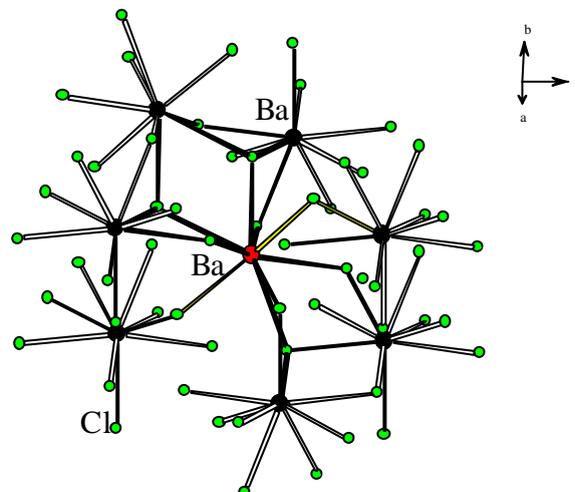


Abb. I.4 Darstellung verknüpfter [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder in der Kristallstruktur von  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub>  
(schwarze Bindungen: Kantenverknüpfung, gelbe Bindungen: Eckenverknüpfung)

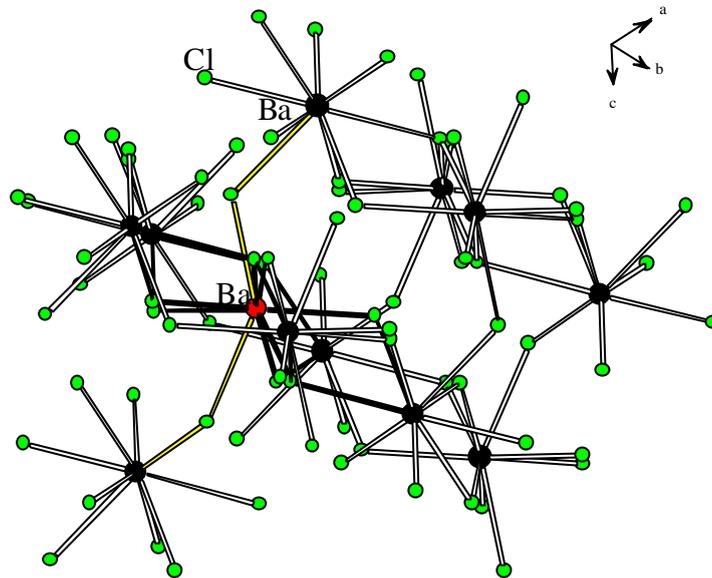


Abb. I.5 Verknüpfung der [BaCl<sub>4</sub>]-Polyeder untereinander in der Kristallstruktur von  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub> (schwarze Bindungen: Kantenverknüpfung, gelbe Bindungen: Eckenverknüpfung)

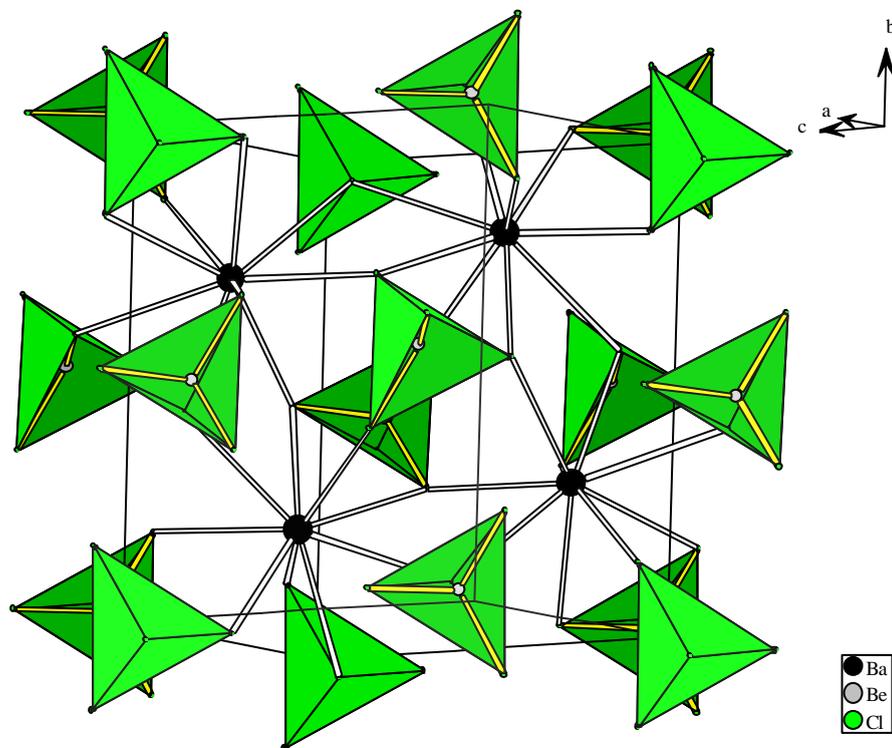


Abb. I.6 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub>

**Tab. I.2 Kristallographische Daten von a-BaBeCl<sub>4</sub> und ihre Bestimmung**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 683,7(1) pm b = 1023,0(2) pm c = 880,5(2) pm β = 90,98°(2)
Volumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	615,76
Molares Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	95,90
Zahl der Formeleinheiten	4
Meßgerät	IPDS
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	293 K
Meßbereich	3° < 2θ < 48°
Drehwinkel, φ-Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	6
Detektorabstand [mm]	60
Indexbereich	-7 < h < 7, -11 < k < 11, -10 < l < 10
μ [cm <sup>-1</sup> ]	197
Gemessene Reflexe	5862
Symmetrieunabhängige Reflexe	2048
Beobachtete Reflexe (I <sub>0</sub> > 2σ(I))	736
F(000)	128
R <sub>int</sub>	0,0638
Goodness of fit	0,680
Strukturbestimmung und – verfeinerung	Shelxs-86, Shelxl-97
Streufaktoren	International Tables, Vol. C
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (I <sub>0</sub> > 2σ(I))	0,0223; 0,0476
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0377; 0,0510

**Tab.I.3 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] in **a-BaBeCl<sub>4</sub>****

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Ba	4e	0,18130(6)	0,30537(4)	0,18380(4)	20,5(1)
Be	4e	0,7517(12)	0,0466(7)	0,1827(9)	20(1)
Cl1	4e	0,7848(2)	0,1984(1)	0,0386(1)	29,3(3)
Cl2	4e	0,0291(3)	0,4128(1)	0,8268(1)	23,1(1)
Cl3	4e	0,8140(2)	0,3758(1)	0,4161(1)	26,3(3)
Cl4	4e	0,0079(2)	0,0366(1)	0,3056(1)	27,2(3)

$$U_{eq} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

**Tab. I.4 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-1} \text{pm}^2$ ] für **a-BaBeCl<sub>4</sub>****

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba	22,6(2)	17,6(1)	21,2(1)	-2,7(1)	-1,3(1)	-1,6(2)
Be	21(4)	18(4)	22(4)	-4(3)	-3(3)	1(3)
Cl1	29,2(8)	35,4(8)	23,0(7)	13,4(7)	-7,9(6)	-13,6(8)
Cl2	22,7(8)	23,3(7)	23,6(8)	3,9(6)	7,6(6)	2,8(6)
Cl3	26,5(8)	24,4(8)	28,0(8)	10,3(6)	2,6(6)	2,6(7)
Cl4	21,8(8)	25,7(8)	33,7(9)	5,3(6)	-8,6(6)	0,9(6)

**Tab. I.5 Internukleare Abstände [pm] in **a-BaBeCl<sub>4</sub>****

Ba-Cl-Abstand [pm]		Be-Cl-Abstand [pm]	
Ba - Cl3	314,5(1)	Be - Cl3	199,9(8)
Ba - Cl1	317,2(1)	Be - Cl1	202,1(8)
Ba - Cl4	318,0(1)	Be - Cl4	204,6(8)
Ba - Cl4	318,7(1)	Be - Cl2	204,1(8)
Ba - Cl1	319,2(1)		
Ba - Cl2	322,2(1)		
Ba - Cl3	334,5(1)		
Ba - Cl2	347,3(1)		
Ba - Cl2	348,1(1)		

**Tab. I.6 Winkel [°] in  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub>**

Cl1-Ba-Cl3	75,53(5)	Cl4-Ba-Cl3	105,03(4)	Cl4-Ba-Cl1	146,55(4)
Cl4-Ba-Cl3	81,81(5)	Cl4-Ba-Cl1	61,18(4)	Cl4-Ba-Cl4	152,13(2)
Cl1-Ba-Cl3	131,65(4)	Cl1-Ba-Cl1	124,33(5)	Cl1-Ba-Cl4	80,99(5)
Cl1-Ba-Cl4	74,79(5)	Cl2-Ba-Cl3	129,79(4)	Cl2-Ba-Cl1	85,34(5)
Cl2-Ba-Cl4	68,47(4)	Cl2-Ba-Cl4	127,81(4)	Cl2-Ba-Cl1	97,51(4)
Cl3-Ba-Cl3	144,56(5)	Cl3-Ba-Cl1	71,05(4)	Cl3-Ba-Cl4	109,27(4)
Cl3-Ba-Cl4	72,10(4)	Cl3-Ba-Cl1	63,92(4)	Cl3-Ba-Cl2	59,03(4)
Cl2-Ba-Cl3	66,04(4)	Cl2-Ba-Cl1	60,24(4)	Cl2-Ba-Cl4	88,90(4)
Cl2-Ba-Cl4	118,05(4)	Cl2-Ba-Cl1	161,41(4)	Cl2-Ba-Cl2	64,14(4)
Cl2-Ba-Cl3	105,59(4)	Cl2-Ba-Cl3	71,89(4)	Cl2-Ba-Cl1	119,89(4)
Cl2-Ba-Cl4	90,83(4)	Cl2-Ba-Cl4	65,22(4)	Cl2-Ba-Cl1	59,97(4)
Cl2-Ba-Cl2	152,36(3)	Cl2-Ba-Cl3	115,62(4)		
Cl1-Be-Cl3	115,2(3)	Cl4-Be-Cl3	111,7(3)	Cl2-Be-Cl1	109,1(3)
Cl4-Be-Cl1	105,4(3)	Cl2-Be-Cl3	106,5(3)	Cl2-Be-Cl4	108,8(3)

**MAPLE-Betrachtung**

Der Madelunganteil der Gitterenergie von  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub> wurde mit Hilfe des MAPLE-Programms berechnet und mit den binären Komponenten BaCl<sub>2</sub> und BeCl<sub>2</sub> verglichen (Tab. I.7).

Die Beiträge der Cl-Ionen zum Madelunganteil der Gitterenergie liegen im Bereich zwischen 109 und 117 kcal/mol und weisen eine Differenz zu dem Mittel der binären Komponenten von -17,8 kcal/mol auf. Das Be<sup>2+</sup>-Ion hat den höchsten MAPLE-Wert mit 457,8 kcal/mol mit einer Differenz von 72,4 kcal/mol zu BeCl<sub>2</sub>. Ähnliches findet man für Cs<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub> [11], in dem das Be<sup>2+</sup>-Ion den höchsten Energie-Beitrag von 449,4 kcal/mol hat und eine Differenz zu dem von BeCl<sub>2</sub> von +64 kcal/mol aufweist. Die MAPLE-Werte von Ba<sup>2+</sup> in BaBeCl<sub>4</sub> zeigen einen Energieverlust von -15,3 kcal/mol gegenüber BaCl<sub>2</sub>. Dieses wird durch den Gewinn an Gitterenergie von Be<sup>2+</sup> kompensiert. Die Differenz der MAPLE-Werte zwischen  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub> und den binären Chloriden liegt bei 3,2% und ist gering im Vergleich zu dem von Cs<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub> [11] (9,2%). Bei einem Vergleich der Differenzen der Verbindungen im A<sub>2</sub>BCl<sub>4</sub>-Typ (A = Cs und K, B = Be, Mg, Yb und Zn) [11] wurde festgestellt, daß Cs<sub>2</sub>BeCl<sub>4</sub> den größten Zuwachs im Vergleich zu den binären Komponenten hat und die Unterschiede um so größer sind, je größer die effektive Ladung des zweiwertigen Kations ist. Dies wurde auch im vorliegenden Fall beobachtet, wenn man die MAPLE-Werte der Verbindungen ABCl<sub>4</sub> (mit A = Ba und Sr, und B = Zn und Be) (Tab. I.9) vergleicht.

**Tab. I.7 Vergleich der MAPLE-Werte von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{BeCl}_2$  mit jenen von  $\alpha\text{-BaBeCl}_4$  (alle Werte in kcal/mol)**

Atom	Ternär	Binär	$\Delta$
$\text{Ba}^{2+}$	329,61	344,9	-15,3
$\text{Be}^{2+}$	457,8	385,4	+72,39
$\text{Cl}^-$		181,7 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{BaCl}_2)$ ] 286,8 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{BeCl}_2)$ ]	
$\Sigma\text{MAPLE} (\text{Cl}^-)$	450,7	468,5	-17,8
$\Sigma\text{MAPLE} (\alpha\text{-BaBeCl}_4)$	1238,1	1198,8	+39,3 3,2%

**Tab. I.8 Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände [pm], Koordinationszahlen (C.N. und ECoN) und MEFIR [pm] von  $\alpha\text{-BaBeCl}_4$**

	Cl1	Cl2	Cl3	Cl4	C.N.	ECoN	MEFIR
Ba	2/2 317,2 319,2	3/3 322,3 347,3 348,1	2/2 314,4 334,4	2/2 318,0 318,7	9	8,6	179,7
Be	1/1 202,1	1/1 204,1	1/1 200	1/1 204,6	4	3,99	60,7
C.N.	3	4	3	3			
ECoN	3,0	3,8	2,9	3,0			
MEFIR	141,6	147,6	142,2	142,3			

**Tab. I.9 Vergleich der MAPLE-Werte von binären und ternären Chloriden zweiwertiger Kationen (in kcal/mol)**

	Ternär	Binär	$\Delta$	%
$\text{BaZnCl}_4$ [27]	1154,8	1141,2	+13,6	1,2
$\text{SrZnCl}_4$ [28]	1203,2	1167,7	+35,5	3,0
$\alpha\text{-BaBeCl}_4$	1238,1	1198,8	+39,3	3,2

### 3.1.2 Kristallstruktur von $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>

$\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> kristallisiert wie  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub> monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14). Die kristallographischen Daten und ihre Bestimmung sowie die interatomaren Abstände und Winkel sind in den Tabellen II.1-5 dargestellt.

In  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> sind die Be<sup>2+</sup>-Ionen ebenfalls tetraedrisch von Cl-Ionen umgeben (Abb. II.1). Die [BeCl<sub>4</sub>]-Tetraeder sind leicht verzerrt, die Winkel liegen zwischen 106 und 114° (Tab. II.5). Die Be<sup>2+</sup>-Cl-Abstände liegen zwischen 198 und 207 pm (Tab. II.4).

Die Ba<sup>2+</sup>-Ionen sind wie in der Struktur von  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub> jeweils neunfach von Cl-Ionen koordiniert (Abb. II.2). Die Abstände betragen 314 bis 348 pm (Tab. II.4). Die [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder sind ebenfalls über gemeinsame Kanten verknüpft (Abb. II.3). Die Stränge sind jedoch untereinander über Kanten verknüpft und bilden auf diese Weise ein dreidimensionales Netzwerk (Abb. II.4), in dem die Be<sup>2+</sup>-Ionen in Form isolierter Tetraeder eingelagert sind (Abb. II.5). Jedes [BeCl<sub>4</sub>]-Tetraeder ist mit zwei bzw. fünf [BaCl<sub>9</sub>]-Polyedern über eine Kante bzw. Ecke verbunden, so daß Cl1, Cl3 und Cl4 an zwei Ba<sup>2+</sup>-Ionen und ein Be<sup>2+</sup>-Ion, Cl2 an drei Ba<sup>2+</sup>-Ionen und ein Be<sup>2+</sup>-Ion gebunden ist. Der Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> liegt darin, daß die [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder in  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> nur über gemeinsame Kanten, in  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub> aber über Kanten und Ecken verknüpft sind.

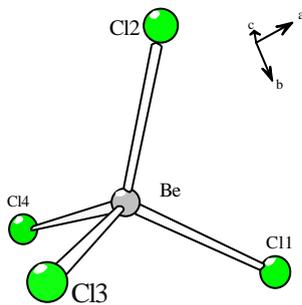


Abb. II.1 [BeCl<sub>4</sub>]-Tetraeder in  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>

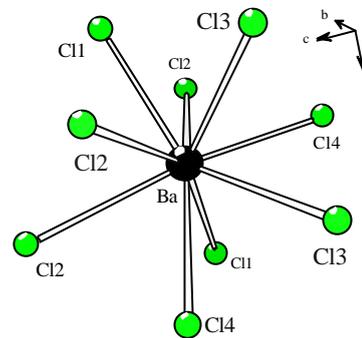


Abb. II.2 [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder in  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>

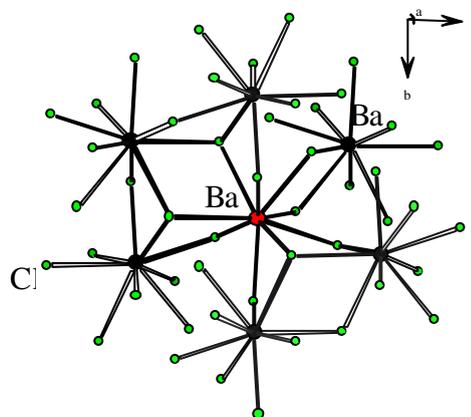


Abb. II.3 Darstellung verknüpfter [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder in der Kristallstruktur von  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> (schwarze Bindungen: Kantenverknüpfung)

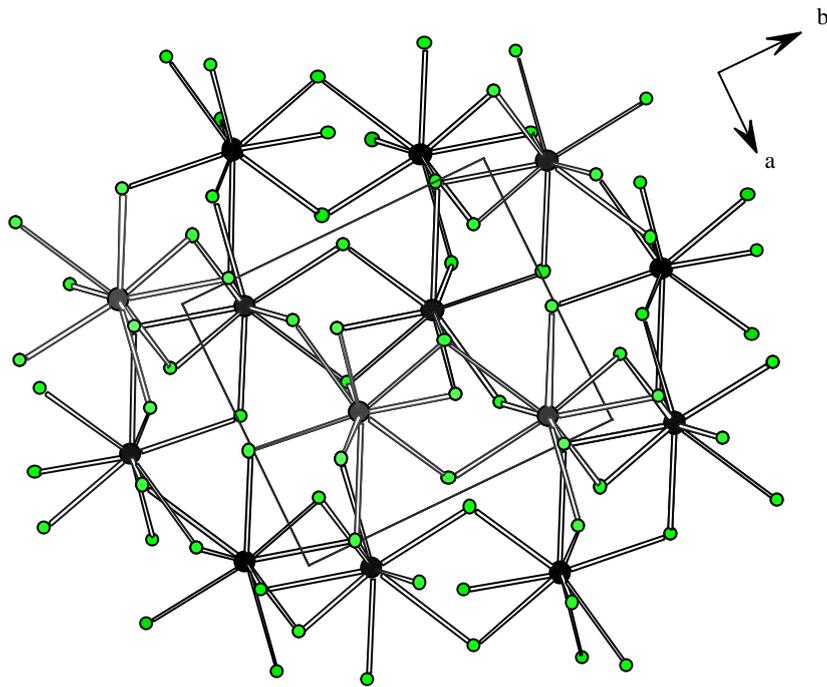


Abb. II.4 Verknüpfung der [BaCl<sub>4</sub>]-Polyeder untereinander in der Kristallstruktur von  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>

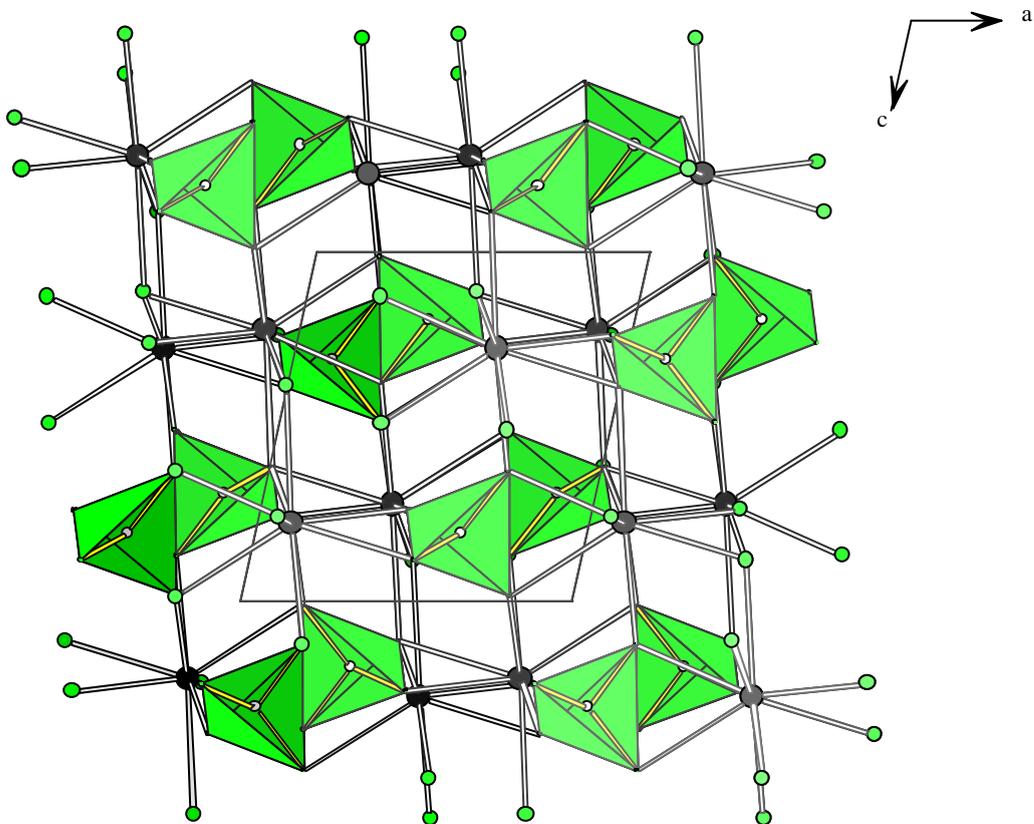


Abb. II.5 Projektion der Kristallstruktur von  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> entlang (010)

**Tab. II.1 Kristallographische Daten von  $\mathbf{b}$ -BaBeCl<sub>4</sub> und ihre Bestimmung**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 809,8(4) pm b = 906,7(3) pm c = 875,2(7) pm β = 102,48°(7)
Volumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	627,39
Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	97,72
Zahl der Formeleinheiten	4
Meßgerät	IPDS
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	293 K
Meßbereich [°]	3 < 2θ < 48
Drehwinkel, φ-Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Anzahl der Bilder	60
Belichtungszeit [min]	6
Detektorabstand [mm]	60
Indexbereich	-8 < h < 8, -9 < k < 10, -1 < l < 8
Gemessene Reflexe	1055
Symmetrieunabhängige Reflexe	542
Beobachtete Reflexe (I <sub>0</sub> > 2σ(I))	351
F(000)	128
R <sub>int</sub>	0,0771
Goodness of fit	0,886
μ [cm <sup>-1</sup> ]	197
Strukturbestimmung und – verfeinerung	Shelxs-86, Shelxl-97
Streufaktoren	International Tables, Vol. C
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (I <sub>0</sub> > 2σ(I))	0,0515; 0,1201
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0806; 0,1273

**Tab. II.2 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>**

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Ba	4e	0,1043(2)	0,1651(2)	0,7766(2)	18,8(7)
Be	4e	0,119(4)	0,326(3)	0,307(5)	14,5(84)
Cl1	4e	0,0598(7)	0,5102(6)	0,7614(10)	32,0(3)
Cl2	4e	0,0056(7)	0,8414(5)	0,6160(8)	22,6(17)
Cl3	4e	0,1914(8)	0,8860(6)	0,0114(11)	32,3(24)
Cl4	4e	0,2204(8)	0,2771(6)	0,1274(13)	34,0(24)

$$U_{eq} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

**Tab. II.3 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba	21,9(9)	13,3(8)	18,2(13)	-2,3(6)	-2,2(6)	34(6)
Cl1	23(4)	19(3)	56(9)	12(3)	10(4)	1(2)
Cl2	32(4)	21(3)	15(6)	-2(2)	7(3)	-4(2)
Cl3	25(4)	36(3)	30(9)	14(3)	-8(4)	0
Cl4	21(4)	45(3)	34(9)	-7(3)	2(4)	-8(3)

**Tab. II.4 Internukleare Abstände [pm] in  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>**

Ba-Cl-Abstand [pm]		Be-Cl-Abstand [pm]	
Ba - Cl1	314,2(6)	Be - Cl4	197,7(23)
Ba - Cl4	314,5(7)	Be - Cl2	201,6(25)
Ba - Cl1	314,9(5)	Be - Cl3	202,9(33)
Ba - Cl4	317,7(10)	Be - Cl1	207,2(27)
Ba - Cl3	324,0(7)		
Ba - Cl2	327,8(5)		
Ba - Cl2	335,9(8)		
Ba - Cl3	336,4(9)		
Ba - Cl2	348,3(6)		

**Tab. II.5 Winkel [°] in  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>**

Cl4-Ba-Cl1	146,2(3)	Cl1-Ba-Cl1	122,3(1)	Cl1Ba-Cl4	73,9(2)
Cl4-Ba-Cl1	99,4(2)	Cl4-Ba-Cl4	114,1(3)	Cl4-Ba-Cl1	74,4(2)
Cl3-Ba-Cl1	169,1(2)	Cl3-Ba-Cl4	117,0(2)	Cl3-Ba-Cl1	144,1(3)
Cl3-Ba-Cl4	70,0(2)	Cl2-Ba-Cl1	72,0(2)	Cl2-Ba-Cl4	81,0(2)
Cl2-Ba-Cl1	148,9(2)	Cl2-Ba-Cl4	134,0(2)	Cl2-Ba-Cl3	64,7(2)
Cl2-Ba-Cl1	185,9(2)	Cl2-Ba-Cl4	63,8(3)	Cl2-Ba-Cl1	88,4(2)
Cl2-Ba-Cl4	162,2(2)	Cl2-Ba-Cl3	127,5(2)	Cl2-Ba-Cl2	63,9(2)
Cl3-Ba-Cl1	137,1(2)	Cl3-Ba-Cl4	59,6(3)	Cl3-Ba-Cl1	94,1(2)
Cl3-Ba-Cl4	67,0(2)	Cl3-Ba-Cl3	68,0(2)	Cl3-Ba-Cl2	88,7(2)
Cl3-Ba-Cl2	119,9(2)	Cl1-Ba-Cl1	58,6(2)	Cl1-Ba-Cl4	142,5(2)
Cl1-Ba-Cl1	69,2(2)	Cl1-Ba-Cl4	62,0(2)	Cl1-Ba-Cl3	97,3(3)
Cl1-Ba-Cl2	130,5(1)	Cl1-Ba-Cl2	108,0(8)		
Cl2-Be-Cl4	114(1)	Cl3-Be-Cl4	108(2)	Cl3-Be-Cl2	107(2)
Cl1-Be-Cl4	108(2)	Cl1-Be-Cl2	106(2)	Cl1-Be-Cl3	113(1)

**MAPLE-Betrachtung**

Der Madelunganteil der Gitterenergie von  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> wurde mit Hilfe des MAPLE-Programms berechnet und mit den binären Komponenten BaCl<sub>2</sub> und BeCl<sub>2</sub> verglichen (Tab. II.6).

Die Beiträge der Cl-Ionen zum Madelunganteil der Gitterenergie liegen im Bereich zwischen 111 und 115 kcal/mol und weisen eine Differenz zu den binären Komponenten von -14,3 kcal/mol auf. Das Be<sup>2+</sup>-Ion hat wiederum den höchsten MAPLE-Wert mit 461,3 kcal/mol mit einer Differenz von +75,9 kcal/mol zu BeCl<sub>2</sub>. Die Differenz der MAPLE-Werte zwischen den binären Komponenten und  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> liegt bei 3,7% und ist etwas größer als die von  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub> (3,2%).

In der Tabelle II.7 sind die Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände, Koordinationszahlen (C.N. und ECoN) und MEFIR von  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> aufgelistet. Hierbei stimmen die Koordinationszahlen aller Elemente mit der ECoN überein.

**Tab. II.6 Vergleich der MAPLE-Werte von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{BeCl}_2$  mit jenen von  $\beta\text{-BaBeCl}_4$  (alle Werte in kcal/mol)**

Atom	Ternär	Binär	$\Delta$
$\text{Ba}^{2+}$	330	344,9	-14,9
$\text{Be}^{2+}$	461,3	385,4	+75,9
$\text{Cl}^-$		181,7 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{BaCl}_2)$ ] 286,8 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{BeCl}_2)$ ]	
$\Sigma\text{MAPLE} (\text{Cl}^-)$	454,2	468,5	-14,3
$\Sigma\text{MAPLE} (\text{BaBeCl}_4)$	1245,5	1198,8	+46,6
			3,7%

**Tab. II.7 Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände [pm], Koordinationszahlen (C.N. und ECoN) und MEFIR [pm] von  $\beta\text{-BaBeCl}_4$**

	Cl1	Cl2	Cl3	Cl4	C.N.	ECoN	MEFIR
Ba	2/2 312,8 318,2	3/3 324,8 335,3 349,9	2/2 321,5 335,9	2/2 315,1 318,8	9	8,9	178,7
Be	1/1 207	1/1 201,7	1/1 203,1	1/1 197,5	4	3,96	58,8
C.N.	3	4	3	3			
ECoN	2,96	3,84	3,34	2,99			
MEFIR	142,7	147,7	147,3	141,2			

## Thermoanalytische Untersuchungen an BaBeCl<sub>4</sub>

Um die Phasenbeziehung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> zu untersuchen, wurden Pulveraufnahmen der Reaktionsmischung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Abbildungen II.7 und II.8 zeigen die Ergebnisse.

Anhand der Pulvermessungen an BaBeCl<sub>4</sub> konnte keine Phasenumwandlung von  $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub> nach  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>, bzw. umgekehrt nachgewiesen werden. Beide Modifikationen lagen im gesamten Temperaturbereich nebeneinander vor. Eine Phasenumwandlung wäre allerdings mit einer weitreichenden strukturellen Neuordnung verbunden, so daß diese nicht nur bedingt zu erwarten ist. Ein entsprechender Fall liegt bei BaZnCl<sub>4</sub>-I und BaZnCl<sub>4</sub>-II vor, in dem zwischen 4-730 K ebenfalls keine Phasenumwandlung detektiert werden konnte [14].

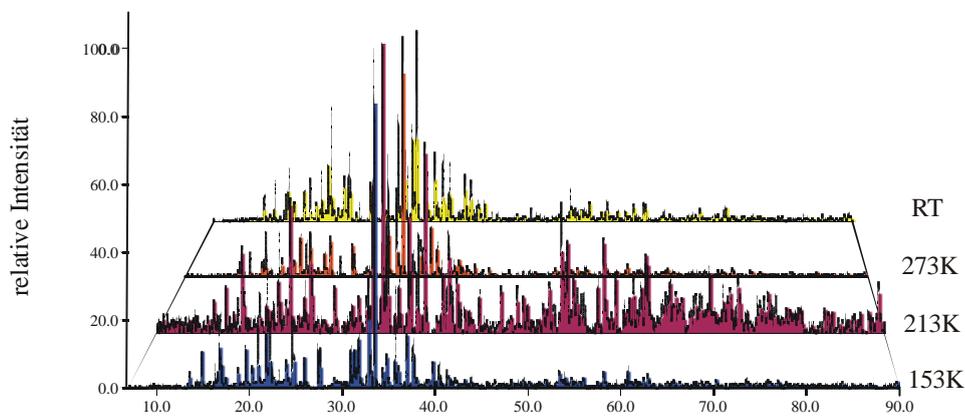


Abb. II.7 Pulverdiffraktogramme von BaBeCl<sub>4</sub> bei tiefen Temperaturen

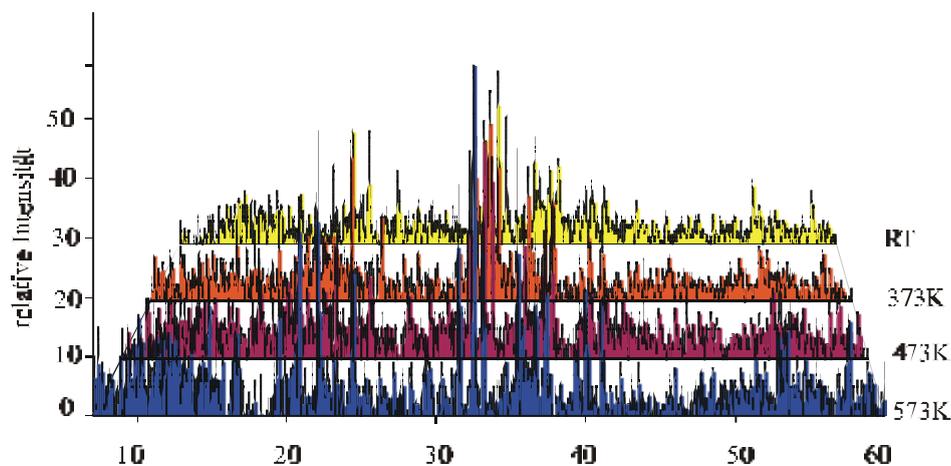


Abb. II.8 Pulverdiffraktogramme von BaBeCl<sub>4</sub> bei hohen Temperaturen

### **3.1.3 Kristallstruktur der Chloride $A\text{BeCl}_4$ ( $A = \text{Sr, Sm, Eu}$ )**

#### **Einleitung**

Bisher sind zahlreiche ternäre Fluoride und Oxid der Zusammensetzung  $\text{AMX}_4$  bekannt. Dagegen liegen nur wenige Informationen über wasserfreie ternäre Chloride dieses Typs vor. Hier wurden beispielsweise die Systeme  $\text{ACl}/\text{MCl}_3$  ( $A = \text{Alkalimetall, Cu}^+$  und  $\text{Tl}^+$ ;  $M = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Au}^{3+}$ , Selten-Erd-Elemente) [15-21] untersucht. Zum Beispiel kristallisieren die Chloride  $\text{CsMCl}_4$  ( $M = \text{Al, Fe}$ ) im Baryt-Typ [22], in dem isolierte  $[\text{MCl}_4]$ -Tetraeder vorliegen und die  $\text{Cs}^+$ -Ionen zwölfmal koordiniert sind.  $\text{GaCl}_2 = \text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  kristallisiert im eigenen Strukturtyp, in dem neben isolierten  $[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ -Tetraedern achtfach koordinierte  $\text{Ga}^+$ -Ionen auftreten [23]. Das erste Selten-Erd-Chlorid dieser Reihe wurde bei der Reduktion von  $\text{GdCl}_3$  mit Li erhalten.  $\text{LiGdCl}_4$  kristallisiert im Anti-Scheelit-Typ [24]; die Struktur von  $\text{LiGdCl}_4$  kann aus dem  $\text{CaF}_2$ -Typ durch Substitution der Kationen und Verdopplung der c-Achse abgeleitet werden. Später wurden die Verbindungen  $\text{NaMCl}_4$  ( $M = \text{Eu - Lu, Y}$  und  $\text{Sc}$ ) dargestellt und ihre Strukturen aufgeklärt [25].  $\text{NaErCl}_4$  kristallisiert im  $\text{NiWO}_4$ -Typ [26]. Hier bilden die Cl-Ionen eine hexagonal-dichteste Kugelpackung und die  $\text{Na}^+$ - bzw.  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen besetzen abwechselnd die Oktaederlücken. Die Oktaeder sind alle über gemeinsame Kanten gemäß  $[\text{MCl}_{4/2}\text{Cl}_{2/1}]$  verknüpft.

Mit zweiwertigen Selten-Erd-Elementen wurde als einzige Verbindung bisher  $\text{SmBeF}_4$  dargestellt, dessen Struktur mit dem Baryt-Typ verwandt ist [10]. Die Unterschiede zum Baryt-Typ bestehen darin, daß die  $[\text{BeF}_4]$ -Tetraeder gegeneinander verdreht und gegenüber dem Sm-Teilgerüst verschoben sind.  $\text{SrBeF}_4$  ist wegen des vergleichbaren Ionen-Radius von  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Sm}^{2+}$  isotyp [10].

Bei den Chloriden wurden in der letzten Zeit Verbindungen in den Systemen  $\text{ACl}_2/\text{ZnCl}_2$  ( $A = \text{Ba}$  und  $\text{Sr}$ ) charakterisiert. So kristallisieren z.B.  $\text{BaZnCl}_4$ -I [27-28],  $\text{BaZnCl}_4$ -II [14] bzw.  $\text{SrZnCl}_4$  [28] im  $\text{GaCl}_2$ -,  $\text{UCrO}_4$ - bzw. Scheelit-Typ.

Diese Zusammenstellung deutet die strukturelle Vielfalt von Verbindungen des  $\text{ABX}_4$ -Typs an, die sich aus den Koordinationsbedürfnissen der unterschiedlich großen A-Ionen ergibt. Die kristallchemische Ähnlichkeit von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Be}^{2+}$  führte zu der Annahme, daß auch in den entsprechenden Systemen mit  $\text{BeCl}_2$  Verbindungen vom Typ  $\text{AMCl}_4$  dargestellt werden können.

#### **Darstellung**

Die Synthese der Chloride  $\text{ABeCl}_4$  ( $A = \text{Sr, Eu}$  und  $\text{Sm}$ ) erfolgt aus den wasserfreien binären Chloriden  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$  und  $\text{SmCl}_2$ , deren Darstellung im Allgemeinen Teil beschrieben worden ist. Alternativ zu  $\text{SmCl}_2$  können auch  $\text{SmCl}_3$  und Sm-Metall eingesetzt werden. In der Argon-Handschuhbox wurden die entsprechenden Mengen an  $\text{BeCl}_2$  und  $\text{ACl}_2$  ( $A = \text{Sr, Eu}$  und  $\text{Sm}$ ) bzw.  $\text{SmCl}_3$  und Sm-Metall im molaren Verhältnis 1:1 bzw. 2:1:3 in Tantalampullen eingewogen. Die verschweißten Tantalampullen wurden zum Schutz vor Oxidation anschließend in Kieselglasampullen

unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ansätze wurden auf 700°C ( $\text{ACl}_2/\text{BeCl}_2$ ) bzw. 770°C ( $\text{SmCl}_3/\text{Sm}/\text{BeCl}_2$ ) erhitzt und zwei Wochen bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde mit 1°C/h bis 200°C und anschließend mit 5°C/h bis Raumtemperatur abgekühlt.

Farblose Einkristalle von  $\text{SrBeCl}_4$  und  $\text{EuBeCl}_4$  sowie rote Einkristalle von  $\text{SmBeCl}_4$  wurden mit Hilfe des Polarisationsmikroskops ausgewählt, in Glaskapillaren ( $\varnothing = 0,1 \text{ mm}$ ) luftdicht eingeschmolzen und ihre Güte mittels Schwenk-Aufnahmen untersucht. Von dem jeweils besten Kristall wurde mit Hilfe eines Imaging-Plate-Diffraktometers schließlich ein Intensitätsdatensatz erstellt.

Die Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen gelang in der Raumgruppe  $Cmca$  und lieferte die in den Tabellen III.1, III.2 aufgelisteten Ergebnisse.

## **Kristallstruktur**

Die Verbindungen  $\text{ABeCl}_4$  ( $A = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Sr}$ ) kristallisieren im gleichen Strukturtyp und sind nicht isotyp zu einer der beiden Modifikationen von  $\text{BaBeCl}_4$  oder einer der bekannten  $\text{ABX}_4$ -Strukturtypen. In der Kristallstruktur von  $\text{ABeCl}_4$  ( $A = \text{Eu}, \text{Sm}$  und  $\text{Sr}$ ) sind die  $A^{2+}$ -Ionen achtfach von  $\text{Cl}^-$ -Ionen in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert (Abb. III.2). Die Abstände  $A^{2+}-\text{Cl}$  liegen zwischen 295 und 307 pm mit einem mittleren Abstand von 301,7 pm ( $\text{EuBeCl}_4$ ), 302,8 pm ( $\text{SmBeCl}_4$ ) und 302,9 pm ( $\text{SrBeCl}_4$ ). Die  $[\text{ACl}_8]$ -Polyeder sind miteinander über vier gemeinsame Kanten entlang  $[001]$  zu einer Schicht verknüpft (Abb. III.5). Die Schichten sind miteinander über  $[\text{BeCl}_4]$ -Tetraeder verknüpft, so daß jeder  $[\text{BeCl}_4]$ -Tetraeder mit sechs  $[\text{ACl}_8]$ -Polyedern verknüpft ist. Der  $[\text{BeCl}_4]$ -Tetraeder ist mit vier  $[\text{ACl}_8]$ -Polyedern einer Schicht sowohl über Kante als auch über Ecke und mit zwei  $[\text{ACl}_8]$ -Polyedern der benachbarten Schicht nur über Ecke verknüpft (Abb. I.6). Der Unterschied zum Scheelit-Typ besteht darin, daß die über vier gemeinsame Kanten verknüpfte  $[\text{AX}_8]$ -Polyeder mit isolierten  $[\text{BX}_4]$ -Tetraedern nur über Ecken verknüpft sind [28].

Die  $\text{Be}^{2+}$ -Ionen sind tetraedrisch von  $\text{Cl}^-$ -Ionen umgeben. Die Winkel innerhalb des Tetraeders liegen im Bereich von 105 bis 113° (Tab. III.9-11). Die Verzerrungen sind vergleichsweise groß und entsprechen jenen, die für  $\text{SmBeF}_4$  gefunden wurden (F-Be-F-Winkel liegen zwischen 105° und 115°) [10]. Die Abstände  $\text{Be}^{2+}-\text{Cl}$  liegen zwischen 200 und 207 pm, mit einem mittleren Abstand von 203 pm. Die  $[\text{BeCl}_4]$ -Tetraeder liegen isoliert vor. Jedes  $\text{Cl}^-$ -Ion ist von einem  $\text{Be}^{2+}$ -Ionen sowie zwei  $A^{2+}$ -Ionen ( $A = \text{Sr}, \text{Eu}$  und  $\text{Sm}$ ) koordiniert.

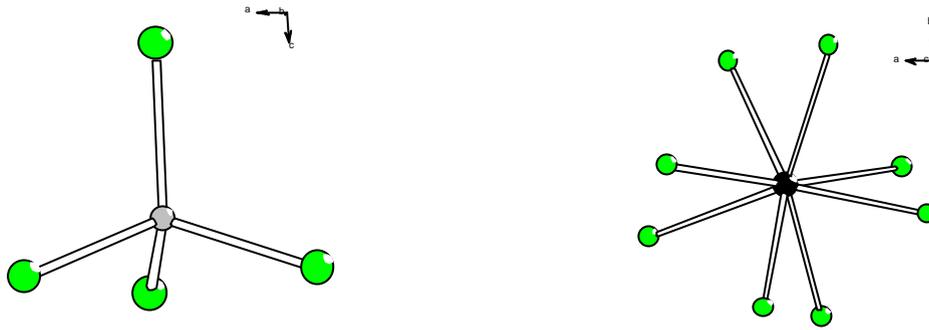


Abb. III.1 Koordinationspolyeder um  $\text{Be}^{2+}$  und  $\text{A}^{2+}$  in der Kristallstruktur der Chloride  $\text{ABeCl}_4$  (A = Eu, Sm, Sr)

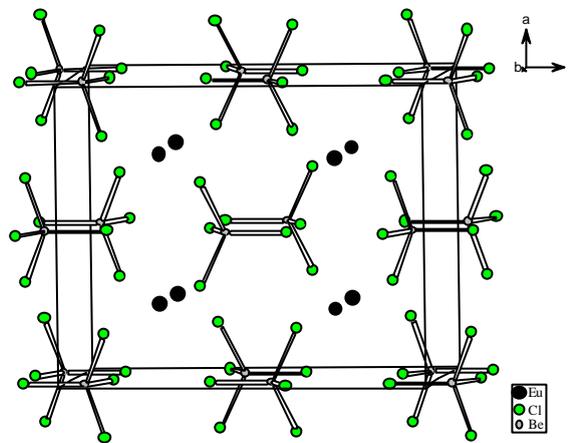


Abb.III.2 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{ABeCl}_4$  (A = Eu, Sm und Sr) entlang [010]

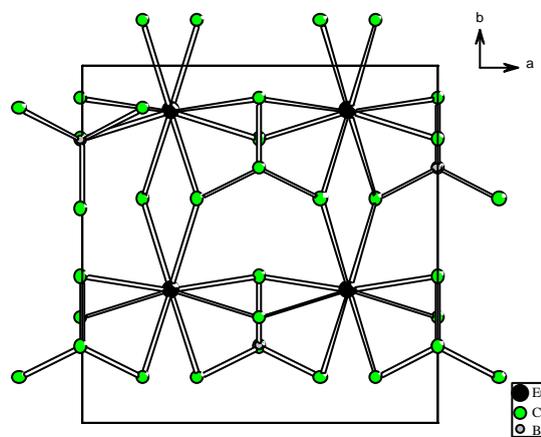


Abb. III.3 Projektion der Kristallstruktur von  $\text{ABeCl}_4$  (A = Eu, Sm, Sr) auf (001)

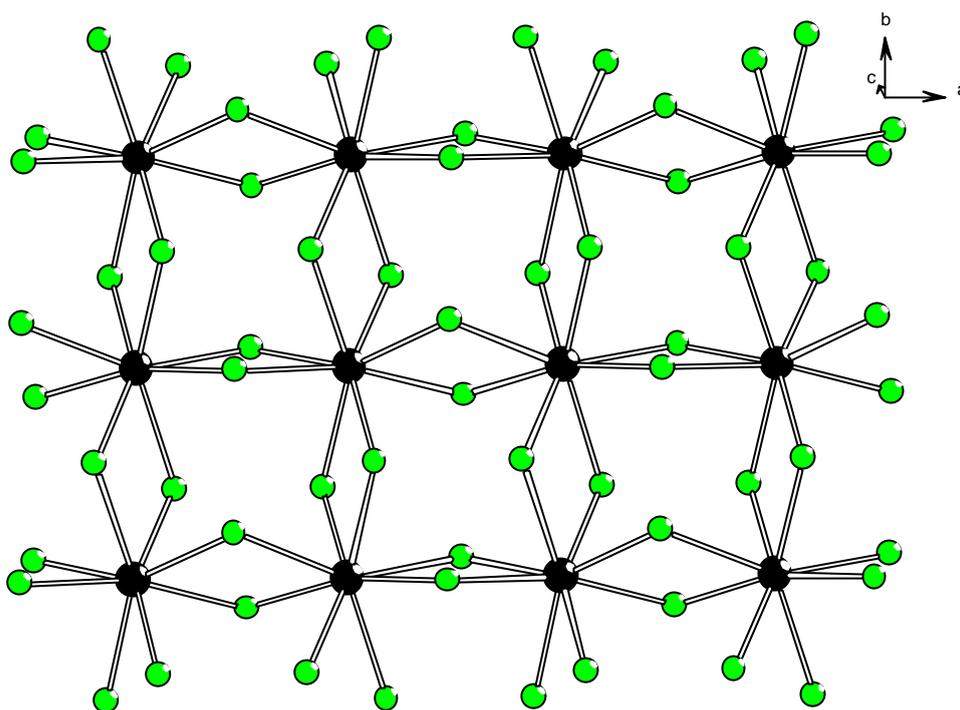


Abb. III.4 Verknüpfung der  $[\text{EuCl}_{8/2}]$ -Polyeder in der Kristallstruktur von  $\text{ABeCl}_4$  ( $A = \text{Eu, Sm, Sr}$ )

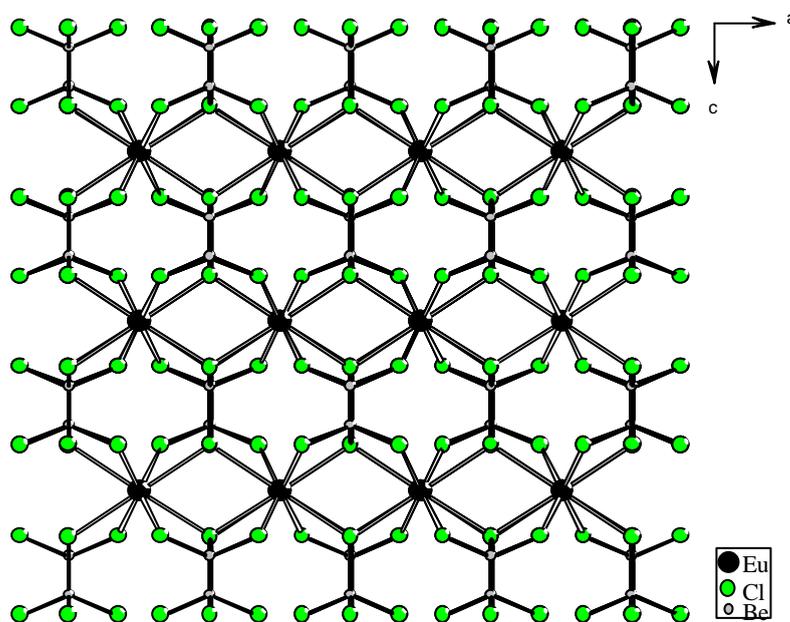


Abb. III.5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{ABeCl}_4$  ( $A = \text{Eu, Sm, Sr}$ ); Projektion entlang  $[010]$

**Tab. III.1 Kristallographische Daten für die Chloride  $A\text{BeCl}_4$  ( $A = \text{Eu, Sm}$  und  $\text{Sr}$ ) und ihre Bestimmung**

	$\text{EuBeCl}_4$	$\text{SmBeCl}_4$	$\text{SrBeCl}_4$
Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe		$Cmca$ (Nr. 64)	
Gitterkonstanten [pm]	a = 982,4(2) b = 986,3(2) c = 1190,5(2)	a = 985,2(2) b = 990,3(2) c = 1193,3(3)	a = 983,7(2) b = 990,2(2) c = 1196,7(3)
Volumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1153,49	1164,15	1165,64
Volumen [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	89,83	90,66	90,77
Zahl der Formeleinheiten		8	
Meßgerät		IPDS	
Strahlung		$\text{Mo-K}\alpha$ ( $\lambda = 71,07\text{pm}$ )	
Meßtemperatur		293 K	
Meßbereich		$3^\circ < 2\theta < 48^\circ$	
Drehwinkel, $\phi$ -Inkrement		$0^\circ < \phi < 200^\circ$	
Indexbereich	-11 < h < 11 -10 < k < 10 -13 < l < 13	-13 < h < 13 -15 < k < 15 -13 < l < 13	-12 < h < 12 -13 < k < 13 -15 < l < 15
Anzahl der Bilder		100	
Detektorabstand [mm]		60	
Belichtungszeit [min]		6	
Absorptionskoeffizient [ $\text{cm}^{-1}$ ]	125,6	117,62	109,2
F(000)	1080	1072	880
Gemessene Reflexe	5207	5299	5724
Symmetrieunabhängige			
Reflexe	1732	701	1991
davon mit ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	397	408	477
$R_{\text{int}}$	0,0327	0,0880	0,1930
Strukturbestimmung und – Verfeinerung		Shelxs-86, Shelxl-97	
Streu faktoren		International Tables, Vol. C	
Goodness of fit	1,078	0,882	1,44
$R_1$ ; $wR_2$ ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,0182; 0,0429	0,0406; 0,0900	0,0847; 0,1540
$R_1$ ; $wR_2$ (alle Daten)	0,0206; 0,0438	0,0700; 0,0994	0,1100; 0,1544

**Tab. III.2 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] von  $\text{EuBeCl}_4$** 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Eu	8f	1/4	0,13065(2)	1/4	13,6(2)
Be	8f	1/2	0,2108(6)	0,5570(4)	14(12)
Cl1	16g	0,17257(8)	0,37679(7)	0,38331(7)	18,9(3)
Cl2	8f	0	0,0937(1)	0,38528(9)	13,9(3)
Cl3	8f	1/2	0,2094(2)	0,38698(8)	16,7(3)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

**Tab. III.3 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] von  $\text{SmBeCl}_4$** 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Sm	8e	1/4	0,13035(6)	1/4	17,8(3)
Be	8f	0	0,210(2)	0,445(2)	18(3)
Cl1	16g	0,3277(3)	0,3764(2)	0,6163(2)	23,6(5)
Cl2	8f	1/2	0,0936(3)	0,6141(3)	17,3(7)
Cl3	8f	0	0,2097(3)	0,6132(3)	20,6(7)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

**Tab. III.4 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] von  $\text{SrBeCl}_4$** 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Sr	8e	1/4	0,1301(2)	1/4	20,8(5)
Be	8f	0	0,208(2)	0,443(2)	24(5)
Cl1	16g	0,3280(3)	0,3767(2)	0,6165(3)	26,8(7)
Cl2	8f	1/2	0,0948(3)	0,6145(10)	21,9(8)
Cl3	8f	0	0,2088(4)	0,6125(4)	25,3(9)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

**Tab. III.5 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  für  $\text{EuBeCl}_4$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ]**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Eu	13,2(3)	12,2(3)	15,3(3)	0	1,63(7)	0
Be	17(2)	17(2)	12(3)	-2(2)	0	0
Cl1	20,6(4)	14,5(5)	21,6(5)	-0,9(3)	8,7(4)	-3,0(3)
Cl2	17,7(5)	12,2(7)	11,7(6)	1,8(4)	0	0
Cl3	16,3(5)	22,6(8)	7,8(5)	-2,9(4)	0	0

**Tab. III.6 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  für  $\text{SmBeCl}_4$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ]**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sm	14,3(4)	14,6(3)	24,4(4)	0	1,9(3)	0
Be	8(10)	16(7)	31(10)	-1(6)	0	0
Cl1	22,3(14)	16,0(9)	32,5(11)	21(9)	7,7(10)	2,0(8)
Cl2	16,3(18)	14,0(13)	21,8(14)	-0,5(11)	0	0
Cl3	19(2)	27,8(16)	15,0(14)	0,6(12)	0	0

**Tab. III.7 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  für  $\text{SrBeCl}_4$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ]**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sr	19,9(7)	13,4(6)	29,1(7)	0	1,8(6)	0
Be	45(14)	0	30(10)	0	0	0
Cl1	27(2)	14,7(9)	39(15)	0	8,9(11)	3,4(8)
Cl2	22,1(19)	16,5(14)	27(17)	-3(13)	0	0
Cl3	25,0(21)	27,6(17)	23,5(19)	2(14)	0	0

**Tab. III.8 Ausgewählte Abstände [pm] in  $\text{EuBeCl}_4$ ,  $\text{SmBeCl}_4$  und  $\text{SrBeCl}_4$** 

A-Cl -Abstand [pm]		Be-Cl-Abstand [pm]	
Eu - Cl2	295,94(7) (•2)	Be - Cl3	202,5(5)
Eu - Cl1	299,85(8) (•2)	Be - Cl1	203,1(3) (•2)
Eu - Cl3	304,87(7) (•2)	Be - Cl2	204,7(6)
Eu - Cl1	306,05(8) (•2)		
Sm - Cl2	297,1(2) (•2)	Be - Cl3	200(2)
Sm - Cl1	301,1(2) (•2)	Be - Cl2	203,9(9) (•2)
Sm - Cl3	305,7(2) (•2)	Be - Cl1	207(2)
Sm - Cl1	307,4(2) (•2)		
Sr-Cl2	296,6(3) (•2)	Be-Cl1	202(1) (•2)
Sr-Cl1	301,7(3) (•2)	Be-Cl2	202(2)
Sr-Cl3	306,0(3) (•2)	Be-Cl3	207(2)
Sr-Cl1	307,3(3) (•2)		

**Tab. III.9 Ausgewählte Winkel [°] in  $\text{EuBeCl}_4$** 

Cl-M-Cl-Winkel° (M = Eu, Be)		Cl-M-Cl-Winkel° (M = Eu, Be)	
Cl2 - Eu - Cl2	165,86(4)	Cl3 - Eu - Cl3	150,47(4)
Cl1 - Eu - Cl2	66,49(2) (•2)	Cl2 - Eu - Cl1	88,58(3) (•2)
Cl1 - Eu - Cl2	126,74(2) (•2)	Cl2 - Eu - Cl1	79,82(2) (•2)
Cl1 - Eu - Cl1	71,88(3)	Cl2 - Eu - Cl2	150,90(3) (•2)
Cl3 - Eu - Cl2	114,13(3) (•2)	Cl2 - Eu - Cl2	116,81(3) (•2)
Cl3 - Eu - Cl2	69,76(3) (•2)	Cl2 - Eu - Cl3	133,32(3) (•2)
Cl3 - Eu - Cl1	73,43(2) (•2)	Cl2 - Eu - Cl3	74,39(3) (•2)
Cl3 - Eu - Cl1	82,67(3) (•2)	Cl2 - Eu - Cl2	70,21(3)
Cl1 - Be - Cl3	110,3(2)	Cl2 - Be - Cl2	113,2(3)
Cl2 - Be - Cl3	110,0(3)	Cl1 - Be - Cl2	106,5(2)

**Tab. III.10 Ausgewählte Winkel [°] in SmBeCl<sub>4</sub>**

Cl-M-Cl-Winkel° (M = Sm, Be)	Cl-M-Cl-Winkel° (M = Sm, Be)
Cl2 - Sm - Cl2 169,0(1)	Cl3 - Sm - Cl3 150,2(1)
Cl2 - Sm - Cl1 126,49(7) (•2)	Cl2 - Sm - Cl1 88,65(7) (•2)
Cl2 - Sm - Cl1 66,37(7) (•2)	Cl2 - Sm - Cl1 79,83(7) (•2)
Cl1 - Sm - Cl1 71,96(9)	Cl1 - Sm - Cl1 116,77(8) (•2)
Cl2 - Sm - Cl3 114,08(7) (•2)	Cl1 - Sm - Cl1 150,83(9) (•2)
Cl2 - Sm - Cl3 69,81(7) (•2)	Cl3 - Sm - Cl1 133,46(3) (•2)
Cl1 - Sm - Cl3 82,52(8) (•2)	Cl3 - Sm - Cl1 74,50(7) (•2)
Cl1 - Sm - Cl3 73,39(7) (•2)	Cl1 - Sm - Cl1 70,26(8)
Cl3 - Be - Cl1 111,2(6) (•2)	Cl1 - Be - Cl1 112,7(8)
Cl3 - Be - Cl2 110,2(7)	Cl1 - Be - Cl2 105,7(6) (•2)

**Tab. III.11 Ausgewählte Winkel [°] in SrBeCl<sub>4</sub>**

Cl-M-Cl-Winkel° (M = Sr, Be)	Cl-M-Cl-Winkel° (M = Sr, Be)
Cl2-Sr-Cl2 166,5(1)	Cl3-Sr-Cl3 150,4(1)
Cl1-Sr-Cl2 66,13(9) (•2)	Cl1-Sr-Cl2 89,0(1) (•2)
Cl1-Sr-Cl2 126,53(9) (•2)	Cl1-Sr-Cl2 79,96(9) (•2)
Cl1-Sr-Cl3 71,9(1)	Cl1-Sr-Cl1 150,9(1) (•2)
Cl3-Sr-Cl2 113,8(1) (•2)	Cl1-Sr-Cl1 116,7(1) (•2)
Cl3-Sr-Cl2 69,97(9) (•2)	Cl1-Sr-Cl3 133,45(9) (•2)
Cl3-Sr-Cl1 73,34(9) (•2)	Cl1-Sr-Cl3 74,30(9) (•2)
Cl3-Sr-Cl3 82,7(1) (•2)	Cl1-Sr-Cl1 70,4(1)
Cl1-Be-Cl3 111,3(6) (•2)	Cl1-Be-Cl1 113,2(9)
Cl2-Be-Cl3 109,8(9)	Cl2-Be-Cl1 105,4(6) (•2)

### MAPLE-Betrachtung

Die Ergebnisse der MAPLE-Berechnungen sind in den Tabellen III.12, 13, 14 und 15 zusammengefaßt. Die ECoN-Werte der verschiedenen  $A^{2+}$ -Ionen haben jeweils den gleichen Wert von 7,95 und stimmen gut mit der Koordinationszahl 8 überein. Hier trägt jedes Cl-Ion mit einem ECoN-Wert von ca. eins zur Koordination von  $A^{2+}$ -Ionen bei.

Die MAPLE-Werte der Cl-Ionen liegen im Bereich von 112 bis 118 kcal/mol ( $\text{EuBeCl}_4$ ), 110 bis 118 kcal/mol ( $\text{SmBeCl}_4$ ) und 110 bis 119 kcal/mol ( $\text{SrBeCl}_4$ ); das Cl-Ion, das die 16g-Lage besetzt, hat den höchsten Beitrag.

Das zweiwertige Kation  $M^{2+}$  ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$ ) bzw.  $\text{Be}^{2+}$  nimmt mit 7,95 bzw. 3,98 einen Wert an, der im Bereich nur schwach verzerrter quadratischer Antiprismen bzw. Tetraeder liegt. Die drei verschiedenen Cl-Ionen weisen vergleichbare Koordinationszahlen bzw. einen ECoN-Wert von 3 bzw. 2,98 auf.

Der Vergleich der MAPLE-Werte zwischen den ternären und binären Komponenten weist eine Abweichung von 2 bis 3% auf. Ein solches Ergebnis ist im Fall von Berylliumverbindungen oft anzutreffen. Der Grund hierfür ist, daß das  $\text{Be}^{2+}$ -Ion mit +65 kcal/mol den höchsten Beitrag zur Erhöhung der MAPLE-Werte liefert, da sich die  $\text{Be}^{2+}$ -Cl-Abstände in  $\text{ABeCl}_4$  gegenüber jenen in  $\text{BeCl}_2$  (211 pm [12]) stark verringern. Dieser Energiegewinn ist größer als der Energieverlust der MAPLE-Werte von  $A^{2+}$  und Cl (Tab. III.12-14) und wurde auch im Fall von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{BaBeCl}_4$  beobachtet. Die Werte von MAPLE ( $M^{2+}$ ) bzw. MAPLE ( $\text{Be}^{2+}$ ) sind nahezu gleich für alle drei Verbindungen.

**Tab. III.12 Vergleich der MAPLE-Werte von  $\text{EuCl}_2$  und  $\text{BeCl}_2$  mit jenen von  $\text{EuBeCl}_4$  (alle Werte in kcal/mol)**

Atom	Ternär	Binär	$\Delta$
$\text{Eu}^{2+}$	339	361,2	-21,88
$\text{Be}^{2+}$	450,7	385,4	+65,26
$\text{Cl}^-$		190,1 [ $\Sigma \text{Cl}^- (\text{EuCl}_2)$ ] 286,8 [ $\Sigma \text{Cl}^- (\text{BeCl}_2)$ ]	
$\Sigma \text{MAPLE} (\text{Cl}^-)$	463,3	476,9	+13,6
$\Sigma \text{MAPLE} (\text{EuBeCl}_4)$	1253,3	1223,5	+29,8 2,3%

**Tab. III.13 Vergleich der MAPLE-Werte von  $\text{SmCl}_2$  und  $\text{BeCl}_2$  mit jenen von  $\text{SmBeCl}_4$  (alle Werte in kcal/mol)**

Atom	Ternär	Binär	$\Delta$
$\text{Sm}^{2+}$	338	360,2	-21,7
$\text{Be}^{2+}$	450,1	385,4	+65,3
$\text{Cl}^-$		189,1 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{SmCl}_2)$ ] 286,8 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{BeCl}_2)$ ]	
$\Sigma\text{MAPLE} (\text{Cl}^-)$	462,3	476,3	+14
$\Sigma\text{MAPLE} (\text{EuBeCl}_4)$	1250,9	1221,2	+29 2,3%

**Tab. III.14 Vergleich der MAPLE-Werte von  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{BeCl}_2$  mit jenen von  $\text{SrBeCl}_4$  (alle Werte in kcal/mol)**

Atom	Ternär	Binär	$\Delta$
$\text{Sr}^{2+}$	338,1	338,1	-21,7
$\text{Be}^{2+}$	450,8	385,4	+65,4
$\text{Cl}^-$		193,6 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{SrCl}_2)$ ] 286,8 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{BeCl}_2)$ ]	
$\Sigma\text{MAPLE} (\text{Cl}^-)$	461,7	480,4	18,7
$\Sigma\text{MAPLE} (\text{SrBeCl}_4)$	1250,6	1225,6	+25 2%

**Tab. III.15 Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände [pm], Koordinationszahlen (C.N. und ECoN) und MEFIR [pm] von  $\text{EuBeCl}_4$  (1),  $\text{SmBeCl}_4$  (2) und  $\text{SrBeCl}_4$  (3))**

	Cl1	Cl2	Cl3	C.N.	ECoN	MEFIR
Eu(1)	2/2 295	4/2 299; 306	2/2 304	8	7,95	158,79
Sm(2)	4/2 301; 307	2/2 297	2/2 305	8	7,95	160
Sr(3)	4/2 301; 307	2/2 296	2/2 305	8	7,94	159,76
Be(1)	2/1 204	1/1 203	1/1 202	4	3,99	62,69
(2)	2/1 203	1/1 207	1/1 200	4	3,98	61,24
(3)	2/1 202	1/1 207	1/1 202	4	3,98	62,40
CN.	3	3	3			
ECoN	2,99	2,98	2,98			
MEFIR (1)	140,50	142,24	142,65			
(2)	143,04	141,37	142,55			
(3)	142,29	141,05	142,85			

### **Schlußbemerkung**

Bei der Umsetzung von  $\text{BaCl}_2$  /  $\text{BeCl}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 in einem Silbertiegel konnten mit Hilfe der DTA-Methode keine vernünftigen Ergebnisse erzielt werden. Der Grund hierfür ist, daß  $\text{BeCl}_2$  einen hohen Dampfdruck besitzt und daher aus dem Reaktionsansatz heraussublimiert bzw. bei Anwesenheit von Spuren von Wasser der Silbertiegel angegriffen wird. Die vom Reaktionsprodukt angefertigten Pulverdifraktogramme bei hohen Temperaturen (von Rautemperatur bis  $600^\circ\text{C}$ ) waren stark verrauscht und konnten nicht eindeutig indiziert werden.

## **3.2. Ternäre Chloride in den Systemen $\text{BaCl}_2/\text{MCl}_2$ ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Pd}$ )**

### **3.2.1 Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$**

#### **Einleitung**

Im System  $\text{BaX}_2/\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Übergangsmetall}$ ,  $\text{X} = \text{Halogenid}$ ) sind bisher hauptsächlich Fluoride, zum Beispiel  $\text{BaMF}_4$  oder  $\text{Ba}_2\text{MF}_6$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$ ) [29-36], untersucht worden. Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{BaMF}_4$  kristallisieren in einem eigenen Strukturtyp [32], in dem  $\text{Ba}^{2+}$  elffach und  $\text{M}^+$  sechsfach von Cl umgeben ist. Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Ba}_2\text{MF}_6$  kristallisieren dagegen in mehr oder weniger stark verzerrten Varianten des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typs. Ein Vergleich der Verbindungen ist interessant. Einerseits bietet die gleiche Ladung der Kationen  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{M}^+$  die Möglichkeit, strukturelle Unterschiede der beiden Teilchen allein auf deren Größenunterschiede zurückzuführen, womit sich Beziehungen zu anderen  $\text{A}_2\text{BX}_6$ -Strukturen beliebiger Ladungsverteilungen ergeben sollten. Andererseits geben die untersuchten Verbindungen die Möglichkeit, die speziellen stereochemischen Eigenheiten der zweiwertigen Metallionen  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  eingehend zu studieren.

Bei den analogen Chloriden konnten kürzlich  $\text{BaZnCl}_4$  [27-28] strukturell charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisiert in zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen ( $\text{BaZnCl}_4$ -I und  $\text{BaZnCl}_4$ -II) [14]. Sie zeichnen sich durch isolierte  $[\text{ZnCl}_4]$ -Tetraeder und durch  $[\text{BaCl}_8]$ -Polyeder unterschiedlicher Verknüpfung aus und stellen somit äußerst interessante Wirtsgitter für zweiwertige Lanthanid-Ionen (z.B.  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$ ) dar, welche die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen partiell ersetzen können [37].  $\text{BaZnCl}_4$ -I bzw.  $\text{BaZnCl}_4$ -II ist zu  $\text{GaCl}_2$ -I bzw. zu  $\text{UCrO}_4$  isotyp. Bei dem Versuch, die analoge Kobaltverbindung darzustellen, wurden nun Einkristalle von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  erhalten, welches nicht in einer vom  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ abgeleiteten Struktur kristallisiert.

#### **Thermoanalytische Untersuchungen**

Eine DSC-Messung wurde in einem verschließbaren Silber-Tiegel durchgeführt. Hierzu wurde ein Gemenge von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 eingefüllt. Der Temperaturbereich der Messung betrug 20 bis  $600^\circ\text{C}$ , die Heiz- und Abkühlrate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Eine Kalibrierung des Meßgerätes wurde vorgenommen, um die Gerätekonstante zur quantitativen Ermittlung der auftretenden Wärmetönung zu bestimmen.

Wie in Abb. I.1 gezeigt, weist die Meßkurve bei  $510^\circ\text{C}$  einen exothermen Effekt auf, der auf eine Reaktion zwischen  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  hindeutet.

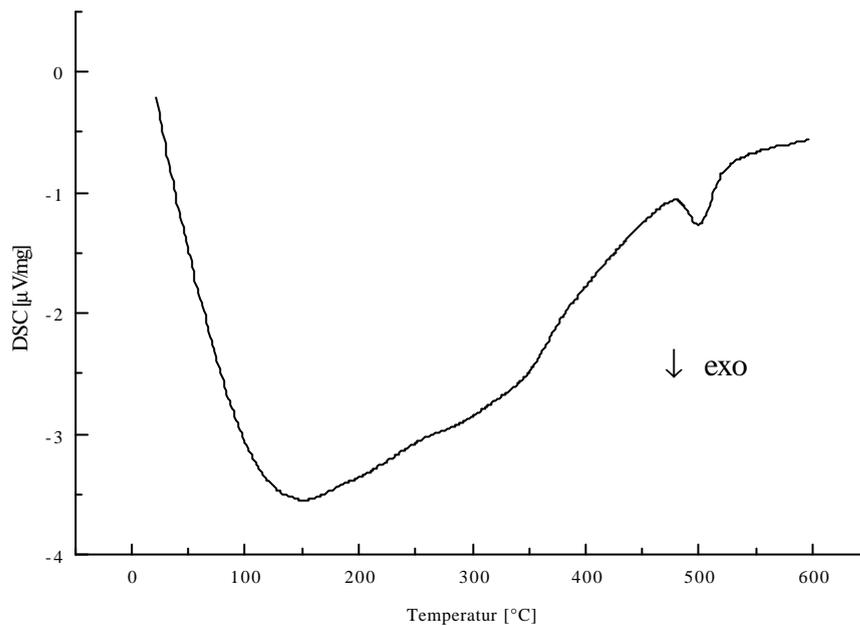


Abb. IV.1 Thermischer Effekt bei der Umsetzung von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$

### Darstellung von $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$

$\text{BaCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  wurden bei  $400^\circ\text{C}$  bzw.  $120^\circ\text{C}$  unter Vakuum einige Stunden getrocknet. Die Synthese von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  erfolgte mit Hilfe der Bridgman-Technik. Dazu wurden die binären Chloride im molaren Verhältnis von sowohl 1:1 als auch 2:1 in Quarzglasampullen bei  $700^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen und langsam ( $1^\circ\text{C}/\text{h}$ ) abgekühlt. In beiden Fällen bildeten sich Einkristalle von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$ , jedoch konnte die Verbindung nicht phasenrein erhalten werden. Das kornblumenblaue Produkt ist stark hygroskopisch und muß unter Schutzgas gehandhabt werden.

Zur Kristallstrukturbestimmung wurden einige Einkristalle mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops in einer Argonbox ausgewählt und in Glaskapillaren ( $\phi = 0,1 \text{ mm}$ ) eingeschmolzen. Von dem besten Exemplar wurde ein Intensitätsdatensatz mit einem Image-Plate-Diffraktometer (IPDS, STOE & Cie) erstellt. Die Strukturlösung und -verfeinerung gelang mit Hilfe der Programme SHELXS 86-97 und SHELXL 93-97 und lieferte die in den Tabellen IV.1 bis IV.5 zusammengestellten Ergebnisse.

## Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$

$\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  in einem bisher unbekanntem Strukturtyp. Charakteristisches Merkmal der Kristallstruktur sind  $[\text{CoCl}_6]$ -Oktaeder, welche über eine gemeinsame Kante zu Oktaeder-Doppeln  $[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]^{6-}$  verknüpft sind (Abb. IV.2), so daß man die Verbindung gemäß  $\text{Ba}_4\text{Cl}_2[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]$  formulieren muß. Die  $\text{Co}^{2+}$ -Cl-Abstände liegen zwischen 235 und 258 pm (Tab. IV.4). Dabei wird längste Abstand nicht zu einem verbrückenden Chloridion Cl1 gefunden, sondern zu einem der terminalen Liganden Cl4. Hierin mag man eine Tendenz des  $\text{Co}^{2+}$ -Ions zu tetraedrischer Koordination erkennen, wie man sie zum Beispiel in  $\text{K}_2\text{CoCl}_4$  findet (Chrysoberyll-Typ; Abstände  $\text{Co}^{2+}$ -Cl: 220, 223, 242 ( $\cdot 2$ ) pm) [38].

In  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  sind die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen innerhalb der Oktaederdoppel 379 pm voneinander entfernt. Der Winkel Cl1-Co-Cl1 zwischen verbrückenden Cl-Liganden ist mit  $81^\circ$  besonders klein, die übrigen Winkel liegen zwischen  $88$  und  $102^\circ$  (Tab. IV.5). Die Oktaederdoppel enthalten ein Symmetriezentrum, das mit jenem im Zentrum und auf den Ecken der Elementarzelle übereinstimmt (Abb. IV.6). Sie werden durch zwei kristallographisch unterschiedliche  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen zusammengehalten, die beide neunfach in Form eines verzerrten dreifach bekappten trigonalen Prismas von Cl umgeben sind (Abb. IV. 3 und 4). Gemäß der Formulierung  $\text{Ba}_4\text{Cl}_2[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]$  liegen pro dieser Formeleinheit zwei einsame Cl-Ionen (Cl2) vor, welche ausschließlich an  $\text{Ba}^{2+}$  gebunden sind. Die Abstände  $\text{Ba}^{2+}$ -Cl überstreichen ein weites „Spektrum“, liegen aber im erwarteten Bereich zwischen 311 und 357 pm; die Mittelwerte von 323,9 (Ba1) bzw. 323,1 (Ba2) sind jenen in  $\text{BaZnCl}_4$  durchaus vergleichbar: 315,9 (BaZnCl<sub>4</sub>-I) [27] bzw. 317,4 pm (BaZnCl<sub>4</sub>-II) [14].

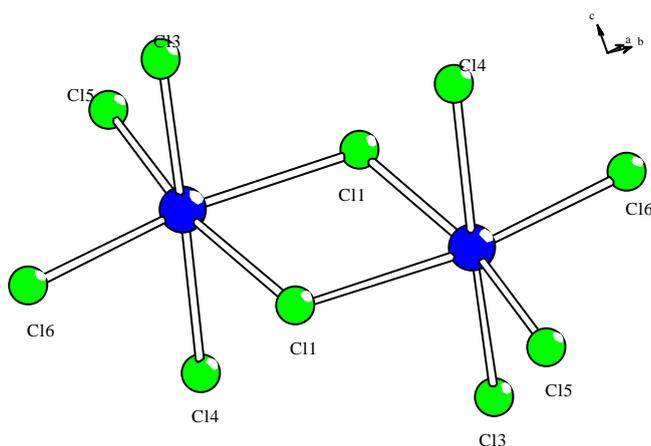


Abb. IV.1  $[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]$ -Dimer in der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$

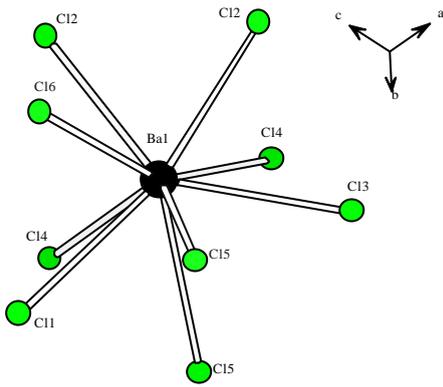


Abb. IV.3 [Ba(1)Cl<sub>6</sub>]-Polyeder  
in der Kristallstruktur von Ba<sub>2</sub>CoCl<sub>6</sub>

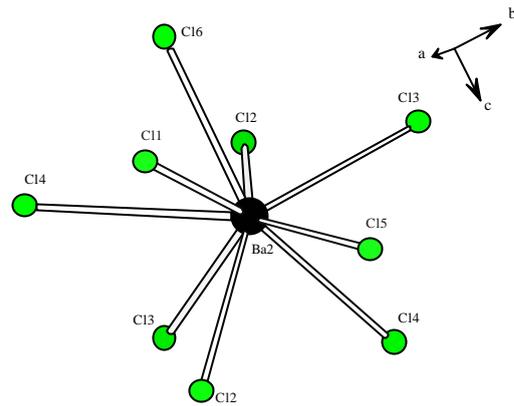


Abb. IV.4 [Ba(2)Cl<sub>6</sub>]-Polyeder in  
der Kristallstruktur von Ba<sub>2</sub>CoCl<sub>6</sub>

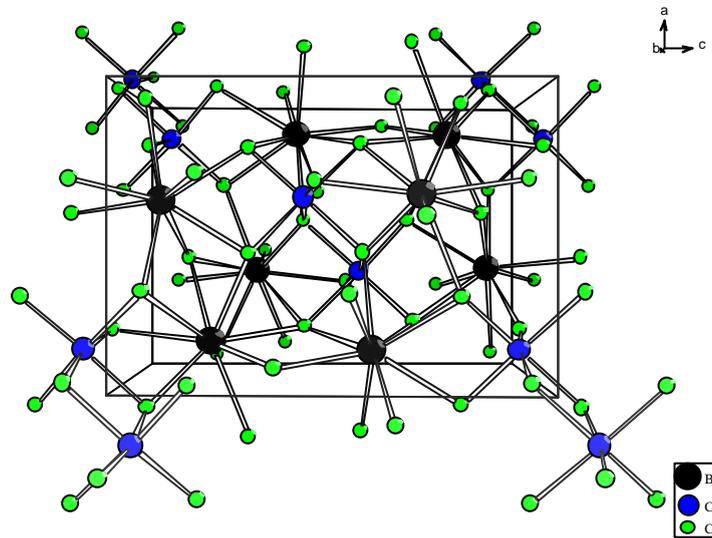


Abb. IV.5 Perspektivische Darstellung eines Ausschnittes aus der Kristallstruktur von  
Ba<sub>2</sub>CoCl<sub>6</sub>

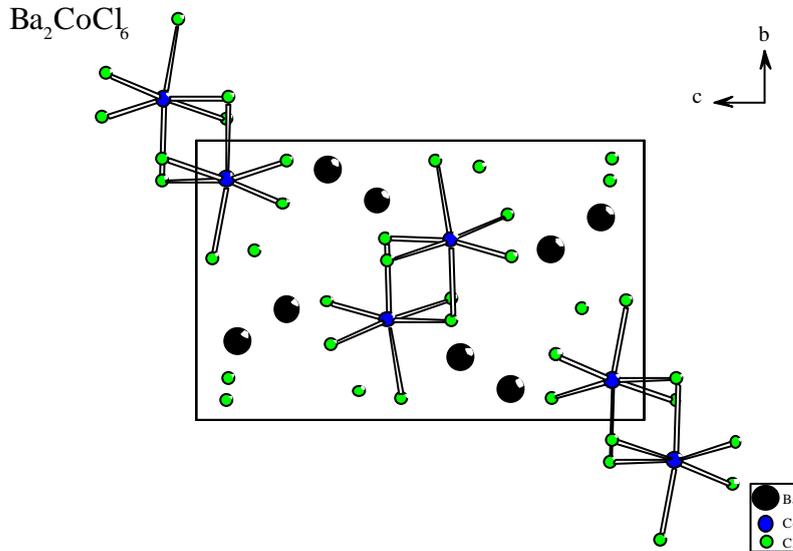


Abb. IV.6 Projektion eines Ausschnittes der Kristallstruktur von Ba<sub>2</sub>CoCl<sub>6</sub> auf (100)

**Tab. IV.1 Kristallographische Daten von Ba<sub>2</sub>CoCl<sub>6</sub> und ihre Bestimmung**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n (Nr.14)
Gitterkonstanten (pm)	a = 914,1(1) b = 811,4(1) c = 1279,7(2) β = 90,22(2)°
Volumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	949,21
Molares Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	142,93
Zahl der Formeleinheiten	4
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-Kα (λ = 71,07 pm)
Meßtemperatur	293 K
Meßbereich [°]	2,5 < 2θ < 48
Drehwinkel [°], φ-Inkrement	2 < φ < 200, 2°
Index-Bereich	-8 < h < 10 , -9 < k < 9 , -14 < l < 14
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
F(000)	241
Symmetrieunabhängige Reflexe	1476
davon mit (I <sub>0</sub> > 2σ(I))	970
R <sub>int</sub>	0,0639
Goodness of fit	0,767
Kristallgestalt-Optimierung	Stoe X-Shape
μ [cm <sup>-1</sup> ]	28,84
Strukturbestimmung und – verfeinerung	Shelxs-86 Shelxl-97
Streufaktoren	International Tables, Vol. C
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (I <sub>0</sub> > 2σ(I))	0,0280; 0,0416
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0613; 0,0453

**Tab.IV.2 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$**

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Ba1	4e	0,8800(1)	0,2201(1)	0,4060(1)	13,7(2)
Ba2	4e	0,3641(1)	0,1072(1)	0,2951(1)	12,8(2)
Co	4e	0,6306(1)	0,6435(1)	0,4301(1)	11,5(3)
Cl1	4e	0,5565(3)	0,3519(2)	0,4261(2)	13,7(6)
Cl2	4e	0,9222(3)	0,1018(3)	0,6355(2)	17,3(6)
Cl3	4e	0,0600(3)	0,2306(3)	0,1969(2)	15,4(5)
Cl4	4e	0,8222(3)	0,5695(3)	0,5707(2)	21,4(6)
Cl5	4e	0,6941(3)	0,0786(3)	0,2049(2)	16,1(6)
Cl6	4e	0,6764(3)	0,9243(3)	0,4615(2)	22,0(7)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + U_{13} \cos\beta)]$$

**Tab. IV.3 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba1	11,95(4)	13,92(4)	14,67(5)	1,92(3)	2,24(3)	-0,64(3)
Ba2	12,64(4)	13,05(4)	12,16(5)	-1,12(3)	1,51(3)	-1,99(3)
Co	12,26(9)	11,39(7)	11,17(9)	-1,46(6)	1,25(7)	-1,37(6)
Cl1	14,3(2)	10,8(2)	16,2(2)	-1,4(2)	2,6(2)	-1,8(2)
Cl2	17,6(2)	18,0(2)	16,5(2)	-0,9(2)	0,2(2)	-1,7(2)
Cl3	13,8(2)	18,1(2)	14,5(2)	-1,2(2)	-1,3(2)	-3,8(2)
Cl4	16,0(2)	28,8(2)	19,1(2)	4,3(2)	-3,3(2)	-7,2(2)
Cl5	16,0(2)	20,7(2)	11,1(2)	-0,02(2)	3,8(2)	-1,6(2)
Cl6	30,1(2)	15,4(2)	17,6(2)	-1,8(2)	4,9(2)	-11,8(2)

**Tab. IV.4 Internukleare Abstände [pm] in  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$** 

Ba1-Cl-Abstand [pm]	Ba2-Cl-Abstand [pm]	Co-Cl-Abstand [pm]
Ba1- Cl2 311,2(3)	Ba2- Cl1 313,4(3)	Co- Cl6 235,1(3)
Ba1- Cl6 312,1(3)	Ba2- Cl3 313,5(2)	Co- Cl5 241,8(3)
Ba1- Cl3 314,8(3)	Ba2- Cl6 314,8(3)	Co- Cl1 246,2(3)
Ba1- Cl1 315,6(3)	Ba2- Cl2 316,9(3)	Co- Cl3 248,1(2)
Ba1- Cl2 322,2(3)	Ba2- Cl3 320,7(3)	Co- Cl1 251,8(3)
Ba1- Cl4 322,6(3)	Ba2- Cl4 323,1(3)	Co- Cl4 257,7(2)
Ba1- Cl5 328,7(3)	Ba2- Cl5 324,3(3)	
Ba1- Cl5 330,6(3)	Ba2- Cl2 324,5(3)	
Ba1- Cl4 357,3(3)	Ba2- Cl4 357,1(3)	

**Tab. IV.5 Winkel [°] in  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$** 

Cl6-Co-Cl5 102,4(1)	Cl1-Co-Cl1 80,9(1)
Cl6-Co-Cl1 169,7(1)	Cl3-Co-Cl1 89,9(1)
Cl5-Co-Cl1 87,7(1)	Cl6-Co-Cl4 89,2(1)
Cl6-Co-Cl3 87,7(1)	Cl5-Co-Cl4 89,9(1)
Cl5-Co-Cl3 93,4(1)	Cl1-Co-Cl4 88,7(1)
Cl1-Co-Cl3 93,9(1)	Cl1-Co-Cl4 87,4(1)
Cl6-Co-Cl1 88,9(1)	Cl3-Co-Cl4 175,9(1)
Cl5-Co-Cl1 168,3(1)	

## MAPLE-Betrachtungen

Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationspolyeder der Kationen in  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  und in den binären Chloriden erschien es sinnvoll, den Madlunganteil der Gitterenergie, MAPLE, zu berechnen und mit demjenigen zu vergleichen, der sich aus der Summe der binären Komponenten ergibt. Eine Übersicht über die MAPLE-Werte gibt Tabelle IV.6. Aus den Berechnungen läßt sich erkennen, daß die Bildung der Verbindung aus den binären Komponenten nach MAPLE trotz der starken Verzerrungen der Barium-Polyder „exotherm“ erfolgt, mit einer Differenz der MAPLE-Werte von +54,2 kcal/mol zugunsten von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$ . Desweiteren ist ersichtlich, daß das  $\text{Co}^{2+}$ -Ion mit +68,7 kcal/mol den einzigen Beitrag zur Erhöhung der MAPLE-Werte und damit der Gitterenergie bei der Bildung der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  aus  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  liefert. Das verbrückende Chloratom Cl1 und die terminalen Chloratome Cl3, Cl4, Cl5 und Cl6 liefern ungefähr den gleichen Madlunganteil der Gitterenergie, der jeweils zwischen 96 und 111 kcal/mol liegt. Cl2, welches nicht zum Koordinationspolyeder  $[\text{CoCl}_6]$  gehört, hat den kleinsten Madlunganteil der Gitterenergie (88,5 kcal/mol) bei.

Die effektive Koordinationszahl,  $E_{\text{CoN}}$ , liegt für Cl4 bei 4,55 während sie bei den übrigen Liganden zwischen 3,8 und 4 liegt.

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang der unmittelbare Vergleich der MAPLE-Werte von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  mit denen anderer Chloriden der Zusammensetzung  $\text{A}_2\text{MX}_6$  (Tab. IV.8).

**Tab. IV.6 Vergleich der Maple-Werte von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  mit jenen von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  (alle Werte in kcal/mol)**

Ion	Ternär	Binär	$\Delta$
$\Sigma[\text{MAPLE Ba}^{2+}]$	676,1	687,8	-11,7
$\text{Co}^{2+}$	419,2	350,5	+68,7
$\text{Cl}^-$		$\Sigma[\text{MAPLE Cl}(\text{BaCl}_2)]$ 181,7 $\Sigma[\text{MAPLE Cl}(\text{CoCl}_2)]$ 231,2	
$\Sigma[\text{MAPLE Cl}^-]$	595,6	598,2	-2,8
$\Sigma[\text{MAPLE Ba}_2\text{CoCl}_6]$	1690,6	1636,7	+54,2 3,2%

**Tab. IV.7 Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände [pm], Koordinationszahlen (C.N. und ECoN) und MEFIR von Ba<sub>2</sub>CoCl<sub>6</sub>**

	Cl1	Cl2	Cl3	Cl4	Cl5	Cl6	C.N.	ECoN	MEFIR
Ba1	1/1 315,8	2/2 311,5 322,0	1/1 314,7	2/2 357,3 322,2	2/2 328,7 330,6	1/1 312,1	9	8,5	176,52
Ba2	1/1 318,3	2/2 311,5 324,5	2/2 313,4 320,6	2/2 323,2 357,3	1/1 324,4	1/1 315,0	9	8,8	177,78
Co	2/2 251,9 246,0	0/0	1/1 248,3	1/1 257,8	1/1 241,8	1/1 235,2	6	5,8	99,41
C.N.	4	4	4	4	4	4			
ECoN	3,89	3,97	3,94	4,55	3,97	3,22			
MEFIR	143,9	142,6	142,8	150,6	146,1	141,4			

**Tab. IV.8 Vergleich der MAPLE-Werte und Madelungfaktoren „MF“ von Ba<sub>2</sub>CoCl<sub>6</sub> für verschiedene A<sub>2</sub>MX<sub>6</sub>-Typen**

Verbindung	MAPLE [kcal/mol]	MF
Pb <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub> [39]	1706,6	11,88
Ba <sub>2</sub> CoCl <sub>6</sub>	1690,6	11,99
K <sub>2</sub> MnCl <sub>6</sub> [40]	2330,8	15,99
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> [41]	2281,9	15,97

## Röntgenbeugung an Pulvern bei verschiedenen Temperaturen

Um zu untersuchen, ob  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  beim Abkühlen eine Phasenumwandlung durchläuft, wurde an einer Pulverprobe eine temperaturabhängige Pulverdiffraktometer-Messung durchgeführt. Die Pulverdiffraktogramme wurden auf einem  $\theta/\theta$ -Diffraktometer, G 645, Firma Huber, aufgenommen. Als Messstrahlung diente  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung. Gemessen wurde üblicherweise ein Winkelbereich im Bereich  $2\theta = 3,5 - 45^\circ$  bei einer Schrittweite von  $0,02 - 0,03^\circ$  und einer Zählzeit von 2 - 4 Sekunden pro Schritt. Die Proben wurden auf einem Flächenträger präpariert und unter Vakuum gemessen. Pulverdiffraktometer-Untersuchungen bei Temperaturen bis 113 K zeigen, daß die Verbindung in diesem Bereich keine Phasenumwandlung durchläuft (Abb. IV.7). Die Verfeinerung der Gitterkonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Tab. IV.9 wiedergegeben.

**Tab. IV.9 Gitterkonstanten von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  in Abhängigkeit von der Temperatur**

Temperatur [K]	a [pm]	b [pm]	c [pm]	$\beta$ [°]	V [ $10^6 \text{ pm}^6$ ]
298	913,9(7)	812,3(3)	1280,2(5)	90,16(3)	950,1(5)
273	914,2(5)	811,4(2)	1279,4(4)	90,17(4)	950,1(5)
233	913,9(8)	811,3(11)	1279,2(10)	90,23(6)	948,5(11)
193	913,6(5)	810,3(6)	1280,7(7)	90,29(5)	948,1(6)
153	913,4(7)	810,1(6)	1279,4(8)	90,20(6)	946,7(8)
113	913,1(5)	807,6(8)	1281,5(5)	90,22(4)	945,0(8)

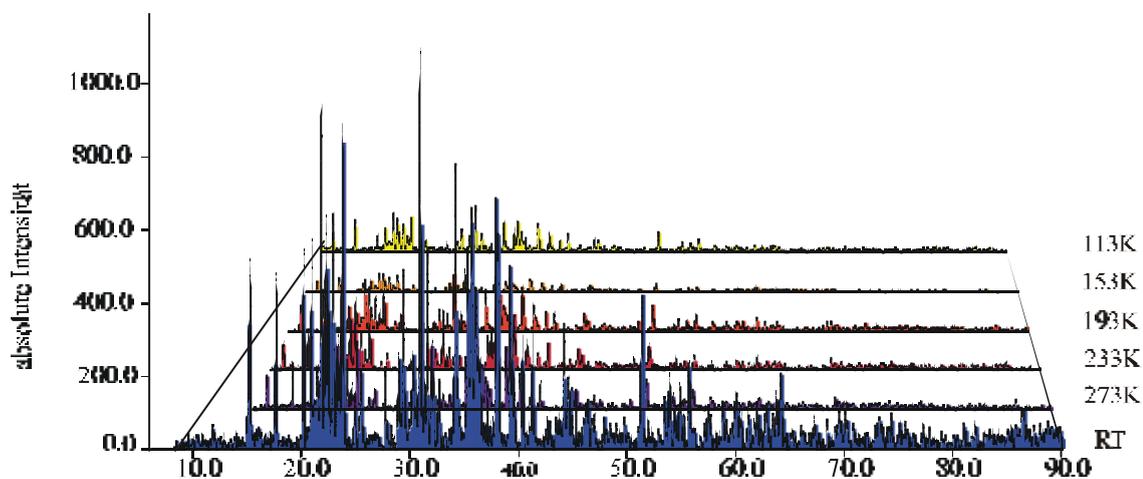


Abb. IV.7 Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  bei tiefen Temperaturen

**Tab. IV.10 Pulverdiffraktometrische Untersuchung bei unterschiedlichen Temperaturen an  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$   
Reflexlisten der aufgenommenen Diffraktogramme**

$T = 293 \text{ K}$

$a = 913,9(5) \text{ pm}$ ;  $b = 812,1(2) \text{ pm}$ ;  $c = 1280,2(5) \text{ pm}$ ;  $\beta = 90,16(3)^\circ$  und  $V = 950,1(5) 10^6 \text{ pm}^3$

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	17,614	0 1 2	17,628	-0,0146	44,1	5,0312	5,0271
2	20,161	1 1 2	20,162	-0,0009	51,1	4,4008	4,4006
3	22,293	2 1 0	22,306	-0,0126	59,4	3,9846	3,9824
4	22,953	0 2 1	22,958	-0,0057	60,2	3,8716	3,8706
		-1 0 3	22,959	-0,0058			3,8706
5	23,378	-2 1 1	23,358	0,0290	30,5	3,8006	3,8052
		2 1 1	23,391	-0,0036			3,8000
6	25,475	-1 1 3	25,472	0,0032	18,1	3,4936	3,4941
7	27,749	-1 2 2	27,752	-0,0031	16,9	3,2123	3,2119
8	29,408	2 2 0	29,402	0,0053	43,0	3,0348	3,0353
9	30,228	-2 2 1	30,224	0,0039	22,6	2,9543	2,9547
		2 2 1	30,249	-0,0218			2,9522
10	31,623	1 1 4	31,602	0,0209	48,1	2,8271	2,8289
11	31,936	-1 2 3	31,917	0,0193	16,1	2,8001	2,8017
		1 2 3	31,953	-0,0175			2,7986
12	32,643	2 2 2	32,648	-0,0137	16,8	2,7417	2,7406
13	34,128	-2 0 4	34,131	-0,0031	72,1	2,6250	2,6248
14	35,264	-1 3 1	35,247	0,0171	51,0	2,5431	2,5443
		1 3 1	35,258	0,0059			2,5435
15	37,030	-1 2 4	37,043	-0,0128	15,3	2,4257	2,4249
16	37,886	-3 1 3	37,865	0,0210	64,7	2,3729	2,3742
17	38,032	nicht	indiziert		54,7	2,3641	
18	39,169	nicht	indiziert		46,8	2,2981	
19	44,225	-2 3 3	44,242	-0,0176	31,3	2,0464	2,0456
20	44,612	0 4 0	44,592	0,0194	18,5	2,0295	2,0303
21	53,857	2 4 3	53,859	-0,0021	18,6	1,7009	1,7008

$T = 273 \text{ K}$

$a = 914,2(5) \text{ pm}$ ;  $b = 811,4(2) \text{ pm}$ ;  $c = 1279,4(4) \text{ pm}$ ;  $\beta = 90,17(2)^\circ$  und  $V = 949,0(9) 10^6 \text{ pm}^3$

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{\text{(beob-ber)}}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	17,621	0 1 2	17,641	-0,0202	74,7	5,0292	5,0235
2	20,173	1 1 2	20,173	0,0001	48,3	4,3984	4,3984
3	22,298	2 1 0	22,305	-0,0066	74,8	3,9837	3,9825
4	22,957	-1 0 3	22,966	-0,0096	64,3	3,8709	3,8693
		0 2 1	22,980	-0,235			3,8670
5	23,388	2 1 1	23,392	-0,0043	44,3	3,8005	3,7998
6	25,495	-1 1 3	25,484	0,0116	35,5	3,4909	3,4925
7	27,769	-1 2 2	27,772	-0,0027	32,4	3,2101	3,2098
8	29,428	2 2 0	29,414	0,0142	54,5	3,03227	3,0342
9	30,246	-2 2 1	30,235	0,0104	46,7	2,9526	2,9536
		2 2 1	30,262	-0,0167			2,9510
10	31,637	1 1 4	31,620	0,0171	50,7	2,8258	2,8273
11	32,663	2 2 2	32,663	0,0004	34,3	2,7394	2,7394
12	34,148	-2 0 4	34,138	0,0098	73,4	2,6236	2,6243
13	35,293	-1 3 1	35,278	0,0157	61,7	2,5410	2,5421
		1 3 1	35,289	0,0038			2,5413
14	37,059	-1 2 4	37,066	-0,0075	29,8	2,4239	2,4234
15	37,959	3 1 3	37,963	-0,0040	69,5	2,3685	2,3682
16	39,213	nicht	indiziert		55	2,2955	
17	40,360	nicht	indiziert		38,3	2,2330	
18	44,262	-2 3 3	44,269	-0,0071	42,8	2,0447	2,0444
19	44,647	0 4 0	44,638	0,0093	35,7	2,0280	2,0284
20	53,885	2 4 3	53,902	-0,0177	33,9	1,7001	1,6996
21	55,733	-1 3 6	55,741	-0,0085	37	1,6480	1,6478
		-5 1 3	55,760	-0,0273			1,6473
22	57,431	2 4 4	57,432	-0,0017	29,3	1,6033	1,6032
		3 2 6	57,449	-0,0184			1,6028

$T = 233 \text{ K}$

$a = 913,9(8) \text{ pm}$ ;  $b = 811,3(11) \text{ pm}$ ;  $c = 1279,2(10) \text{ pm}$ ;  $\beta = 90,23(6)^\circ$  und  $V = 948,5(11) 10^6 \text{ pm}^3$

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	17,629	0 1 2	17,643	-0,0147	70,5	5,0270	5,0228
2	20,165	-1 1 2	20,130	0,0346	46,2	4,4001	4,4076
		1 1 2	20,183	-0,0188			4,3961
3	22,310	2 1 0	22,311	-0,0008	84,8	3,9816	3,9814
4	22,967	-1 0 3	22,962	0,0052	69,8	3,8692	3,8701
		0 2 1	22,983	-0,0157			3,8666
5	23,411	2 1 1	23,404	0,0067	41,1	3,7968	3,7979
6	23,826	-2 0 2	23,868	-0,0415	78,8	3,7315	3,7252
7	25,504	-1 1 3	25,480	0,0241	39,0	3,4897	3,4930
		1 3 3	25,544	-0,0399			3,4844
8	27,787	-1 2 2	27,771	0,0160	34,0	3,2081	3,2099
		1 2 2	27,810	-0,0235			3,2054
9	29,436	2 2 0	29,420	0,0161	48,7	3,0319	3,0336
10	30,249	-2 2 1	30,237	0,0117	37,9	2,9523	2,9534
		2 2 1	30,273	-0,0247			2,9500
11	31,648	1 1 4	31,634	0,0135	49,7	2,8249	2,8261
12	31,965	-1 2 3	31,936	0,0290	33,4	2,7976	2,8001
		1 2 3	31,988	-0,0231			2,7956
13	32,689	2 2 2	32,678	0,0112	36,9	2,7372	2,7381
14	34,163	-2 0 4	34,129	0,0348	71,7	2,6224	2,6250
15	35,315	-1 3 1	35,280	0,00347	53,2	2,5395	2,5420
		-1 3 1	35,296	0,0188			2,5408
16	35,695	0 2 4	35,723	-0,0278	68,0	2,5133	2,5114
17	37,091	-1 2 4	37,064	0,0270	32,8	2,4219	2,4236
		1 2 4	37,125	-0,0339			2,4197
18	37,982	3 1 3	37,991	-0,0092	67,7	2,3671	2,3666
19	44,303	-2 3 3	44,266	0,0362	40,0	2,0429	2,0445
		2 3 3	44,345	-0,0428			2,0411

T = 193 K

a = 913,6(5) pm; b = 810,3(6) pm; c = 1280,7(7) pm;  $\beta = 90,29(5)^\circ$  und  $V = 948,1(6) 10^6 \text{ pm}^3$

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{\text{(beob-ber)}}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	17,660	0 1 2	17,652	0,0079	72,6	5,0181	5,0204
2	20,211	-1 1 2	20,190	0,0204	61	4,3902	4,3946
3	22,310	2 1 0	22,329	0,0270	81,4	3,9736	3,9783
4	22,967	-1 0 3	22,967	0,0358	72,4	3,8633	3,8693
		0 2 1	23,013	-0,0112			3,8615
		1 0 3	23,028	-0,0253			3,8591
5	23,425	2 1 1	23,378	0,0469	46,9	3,7946	3,8021
		2 1 1	23,418	0,0069			3,7957
6	23,864	-2 0 2	23,882	-0,0181	98,7	3,7257	3,7230
7	25,548	1 1 3	25,547	0,0014	41,8	3,4838	3,4840
8	27,841	-1 2 2	27,800	0,0405	32,7	3,2019	3,2065
		1 2 2	27,835	0,0065			3,2026
		0 0 4	27,872	-0,0305			3,1985
9	30,299	-2 2 1	30,270	0,0287	47,4	2,9475	2,9502
		2 2 1	30,302	-0,0028			2,9472
10	31,662	1 1 4	31,634	0,0274	48,7	2,8237	2,8261
11	32,013	1 2 3	32,0073	0,0052	36,6	2,7935	2,7940
12	32,715	2 2 2	32,702	0,0123	37,5	2,7352	2,7362
13	34,224	2 0 4	34,254	-0,0307	83,3	2,6179	2,6157
14	35,380	1 3 1	35,344	0,0365	65,9	2,5350	2,5375
15	35,741	0 2 4	35,741	-0,0004	74,5	2,5102	2,5102
16	38,042	3 1 3	37,899	0,0428	93,5	2,3635	2,3661
17	44,357	-2 3 3	44,315	0,0423	45,8	2,0406	2,0424
		2 3 3	44,383	-0,0260			2,0394

$T = 153 \text{ K}$

$a = 913,4(7) \text{ pm}$ ;  $b = 810,1(6) \text{ pm}$ ;  $c = 1279,4(8) \text{ pm}$ ;  $\beta = 90,20(6)^\circ$  und  $V = 946,7(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{\text{(beob-ber)}}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	17,641	0 1 2	17,640	0,0018	80,9	5,0234	5,0239
2	20,187	1 1 2	20,189	-0,0025	57,2	4,3953	4,3948
3	22,335	2 1 0	22,323	0,0115	79,1	3,9773	3,9793
4	22,986	0 2 1	23,006	-0,0204	68,5	3,8661	3,8627
		1 0 3	23,023	-0,0370			3,8599
5	23,423	2 1 1	23,420	0,0026	48,1	3,7949	3,7953
6	23,840	-2 0 2	23,851	-0,0106	89,8	3,7294	3,7278
7	25,527	1 1 3	25,541	-0,0140	43	3,4866	3,4847
8	27,800	-1 2 2	27,780	0,0202	31,2	3,2065	3,2088
		1 2 2	27,831	-0,0307			3,2031
9	29,459	2 2 0	29,445	0,0144	50,3	3,0296	3,0311
10	30,273	-2 2 1	30,254	0,0190	45,8	2,9500	2,95181
		2 2 1	30,301	-0,0281			2,9473
11	31,660	1 1 4	31,623	0,0372	46,9	2,8239	2,8271
12	31,986	1 2 3	32,000	-0,0142	32,8	2,7958	2,7946
13	32,707	2 2 2	32,704	0,0030	38,9	2,7358	2,7360
14	34,195	nicht	indiziert		78,2	2,6200	
15	35,344	-1 3 1	35,316	0,0273	65,3	2,5375	2,5394
		1 3 1	35,337	0,0068			2,5380
16	35,712	0 2 4	35,716	-0,0038	68,9	2,5122	2,5119
17	37,118	1 2 4	37,128	-0,0092	33,5	2,4202	2,4196
18	37,997	3 1 3	38,009	-0,0116	84	2,3662	2,3655

$T = 113 \text{ K}$

$a = 913,1(5) \text{ pm}$ ;  $b = 807,6(8) \text{ pm}$ ;  $c = 1281,5(5) \text{ pm}$ ;  $\beta = 90,22(4)^\circ$  und  $V = 945,0(8)10^6 \text{ pm}^3$

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	17,671	0 1 2	17,655	0,0162	72,5	5,0150	5,0196
2	20,212	1 1 2	20,198	0,0146	61,3	4,3899	4,3930
3	22,354	2 1 0	22,352	0,0020	81,1	3,9739	3,9742
4	23,011	1 0 3	23,001	0,0096	78,4	3,8619	3,8635
5	23,428	-2 1 1	23,394	0,0343	48,2	3,7940	3,7995
		2 1 1	23,439	-0,0112			3,7923
6	23,876	-2 0 2	23,869	0,0069	90	3,7239	3,7250
7	31,6807	nicht	indiziert		49,3	2,8221	
8	32,0290	-1 2 3	31,985	0,0433	36	2,7992	2,7959
		1 2 3	32,037	-0,0079			2,7915
9	32,734	2 2 2	32,748	-0,0137	35,5	2,7336	2,7325
10	34,228	2 0 4	34,227	0,0014	78,3	2,6176	2,6177
11	35,382	1 3 1	35,527	-0,0454	64	2,5349	2,5317
12	37,175	1 2 4	37,151	0,0239	33,5	2,4166	2,4118
13	38,056	-1 1 5	38,064	-0,0081	92,8	2,3626	2,3622

### 3.2.2 Absorptionsspektrum von $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$

Zur Aufnahme eines Absorptionsspektrums von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  wurden einige Kristalle unter dem Mikroskop ausgewählt und zu Pulver zerrieben. Die so präparierte Probe war nach pulverdiffraktometrischen Messungen phasenrein. Das Präparat wurde mit trockenem KBr zu einer Tablette verpreßt und diese in einer mit Argon gefüllten Zelle mit Quarzfenstern befestigt. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Absorptionsspektrometers CARY 5E (VARIAN). Komplexe mit oktaedrisch koordinierten  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen, wie  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , sind vorwiegend rosafarben, solche mit tetraedrisch koordinierten  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen, wie  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , dagegen blau. Andere Farben bei Verbindungen mit oktaedrischer  $\text{Co}^{2+}$ -Koordination sind eher selten, so ist beispielsweise  $\text{CoBr}_2$  grün und  $\text{CoCl}_2$ , ebenso wie  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$ , blau.

Im Fall von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  liegt ein stark verzerrtes  $[\text{CoCl}_6]$ -Oktaeder vor, die Punktsymmetrie der  $\text{Co}^{2+}$ -Lage ist  $C_1$ . Demnach wird in diesem Fall die bei  $O_h$ -Symmetrie vorliegende Entartung der Zustände vollständig aufgehoben. Dennoch können die beobachteten Übergänge gut in Analogie zu jenen im unverzerrten Oktaeder beschrieben werden, da die in niedriger Symmetrie nahe beieinander liegenden Banden in den meisten Fällen nicht aufgelöst werden können.

Das Absorptionsspektrum (Abb. IV.9, Tab. IV.11) von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  wird von einer Bande mit einem Maximum bei  $14030\text{ cm}^{-1}$  dominiert. Sie kann dem spinerlaubten Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  ( Termsymbol für „ideal“-oktaedrische Umgebung) zugeordnet werden, woraus man auf einen high-spin-Grundzustand des  $d$ -Systems  $\text{Co}^{2+}$  schließen kann. Die Schulter bei etwa  $14300\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der Aufhebung der Entartung der  ${}^4T_{1g}$ -Zustände in  $C_1$ -Symmetrie. Die ebenfalls spinerlaubten Übergänge  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  und  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  bei  $6000$  bzw.  $11300\text{ cm}^{-1}$  sind erheblich schwächer, wie man es auch von anderen Verbindungen mit oktaedrisch koordinierten  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen her kennt. Die spinverbotenen Übergänge sind in Abb. I.8 gekennzeichnet und sind von vergleichbarer Intensität. Ebenso wie  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CoBr}_2$  [42] zeigt auch  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  aufgrund der kleinen Kristallfeldstärke Übergänge bei niedrigerer Energie als viele andere Verbindungen mit oktaedrischer Koordinationssphäre um  $\text{Co}^{2+}$ . Für  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  findet man jedoch die stärkste bislang bekannte Rotverschiebung (Tab. IV.11), auch wenn eine genaue Bestimmung der Lage der angeregten Zustände bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Da die Abstände  $\text{Co}^{2+}$ -Cl in  $\text{CoCl}_2$  [43] mit jenen in  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  vergleichbar sind, muß der Grund für die unterschiedlichen Spektren in dem Grad der Verzerrung der Oktaeder, also in den unterschiedlichen Cl-Co-Cl-Winkeln, zu suchen sein.

**Tab.IV.11 Energetische Lage der Übergänge relativ zum Grundzustand  $^4T_{1g}$  in  $Ba_2CoCl_6$  und  $CoCl_2$  [42]**

	$Ba_2CoCl_6$	$CoCl_2$
$^4T_{2g}$	8600 $cm^{-1}$	8700 $cm^{-1}$
$^4A_{2g}$	14000 $cm^{-1}$	-
$^4T_{1g}$	16750 $cm^{-1}$	16700 $cm^{-1}$
	17000 $cm^{-1}$	17200 $cm^{-1}$
$^2T_{1g}, 2A_{1g}$	18250 $cm^{-1}$	18300 $cm^{-1}$

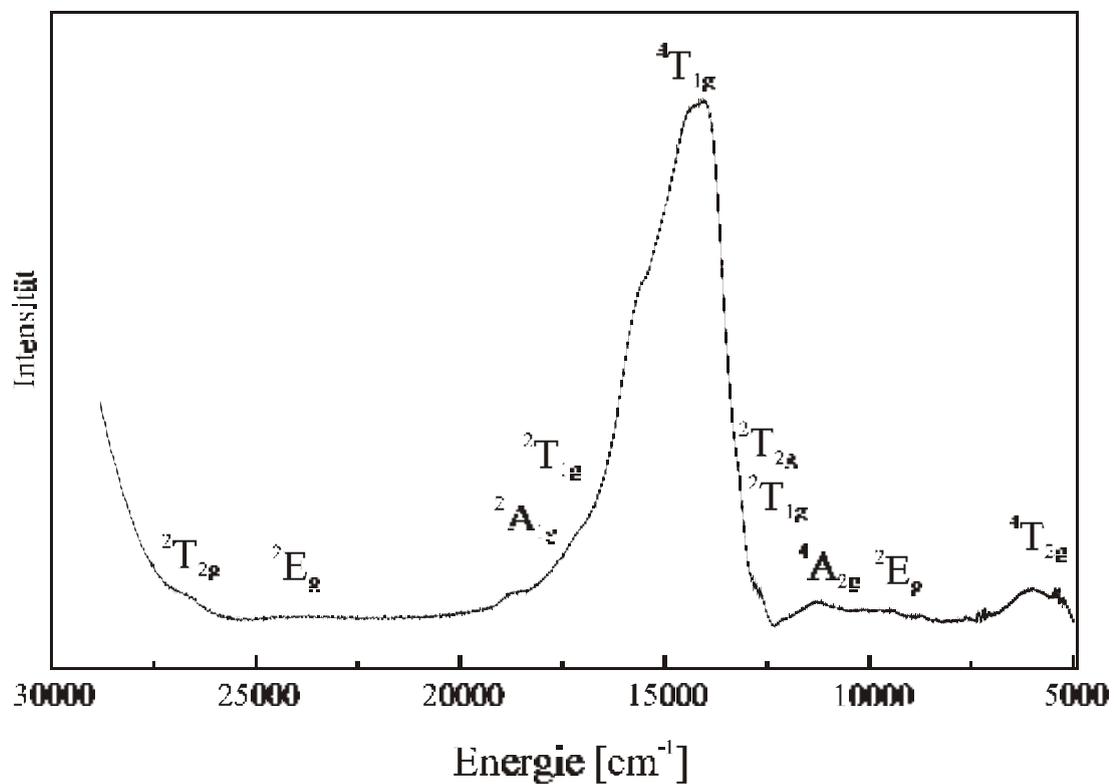


Abb. IV.8 Absorptionsspektrum von  $Ba_2CoCl_6$  bei Raumtemperatur. Die Termsymbole bezeichnen jeweils die angeregten Zustände bei idealisierter, oktaedrischer Symmetrie, der Grundzustand ist  $^4T_{1g}$

### **3.2.3 Kristallstruktur von BaPdCl<sub>4</sub>**

#### **Einleitung**

Zahlreiche Palladium(II)-Halogenide sind in der Literatur beschrieben, in denen die Pd<sup>2+</sup>-Ionen (Elektronenkonfiguration d<sup>8</sup>) quadratisch-planar von X (X = Halogen) umgeben sind. Das binäre PdCl<sub>2</sub> kristallisiert in zwei unterschiedlichen Modifikationen: α-PdCl<sub>2</sub> und β-PdCl<sub>2</sub>. Im α-PdCl<sub>2</sub> sind die quadratisch-planaren [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft [44-45]. Charakteristisch für β-PdCl<sub>2</sub> sind hexamere [Pd<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>] Moleküle, in denen die quadratisch-planaren [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten über gemeinsame Ecken verknüpft sind [45-46]. Mit Alkallimetalchloriden existieren eine Reihe von ternären Verbindungen der Zusammensetzung A<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (Na, K und Rb) [47-50] oder APdCl<sub>3</sub> (A = Cs) [51]. In A<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> liegen isolierte quadratisch-planare [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten vor. In der Struktur von CsPdCl<sub>3</sub> findet man eine Kantenverknüpfung zu dimeren Baugruppen [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Ternäre Verbindungen mit Erdalkalimetallen waren bisher nur in Form von Fluoriden bekannt. In der Struktur von CaPdF<sub>4</sub> [52] haben die Pd<sup>2+</sup>-Ionen wiederum eine quadratisch-planare Umgebung, während die Ca<sup>2+</sup>-Ionen von acht F<sup>-</sup>-Ionen im Form eines quadratischen Antiprismas umgeben sind. Diese [CaF<sub>8</sub>]-Polyeder sind über gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft. Die Stränge sind wiederum durch quadratisch-planare [PdF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten verbunden.

#### **Darstellung**

Orange Einkristalle von BaPdCl<sub>4</sub> konnten durch Aufschmelzen von BaCl<sub>2</sub> und PdCl<sub>2</sub> im molaren Verhältnis 2:1 in einer Kieselglas-Ampulle mit Hilfe der Bridgmantechnik erhalten werden. Hierzu wurden die Edukte in einer evakuierten Kieselglasampulle bei 770°C aufgeschmolzen und sechs Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde langsam mit 1°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Auskunft von Pulveruntersuchungen enthielt das Reaktionsgemisch neben dem Produkt auch die Edukte BaCl<sub>2</sub> und PdCl<sub>2</sub>.

Ein geeigneter Einkristall wurde mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und in eine Glaskapillare (Ø = 0,1 mm) eingeschmolzen. Die Qualität des Einkristalls wurde durch Filmmethoden (Drehkristall-Aufnahme) überprüft und danach mit Hilfe eines Imaging-Plate-Diffraktometers ein Intensitätsdatensatz erstellt.

## Kristallstruktur

Nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse kristallisiert  $\text{BaPdCl}_4$  in einem eigenen Strukturtyp (Abb. V.4) in der Raumgruppe  $\text{Pbcn}$ . In den Tabellen V.1, V.2 und V.3 sind die kristallographischen Daten und ihre Bestimmung zusammengestellt.

In  $\text{BaPdCl}_4$  sind die  $\text{Pd}^{2+}$ -Ionen quadratisch-planar von Cl-Ionen umgeben (Abb. V.1), wobei die  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baugruppen isoliert angeordnet sind (Abb. V.4). Die interatomaren  $\text{Pd}^{2+}$ -Cl-Abstände sind mit 231 pm (Tab. V. 4) jenen in  $\text{PdCl}_2$  (231 pm) [44] und  $\text{Ag}_2\text{PdCl}_4$  (223 bis 230 pm) [53] vergleichbar. Die Winkel innerhalb der  $[\text{PdCl}_4]$ -Baugruppe sind nahezu ideal für eine quadratisch-planare Anordnung (Symmetrie  $D_{4h}$ ) und betragen  $180^\circ$ ,  $89,62(7)^\circ$  und  $90,38(7)^\circ$  (Tab. V.5, Abb. V.1). Die  $\text{Pd}^{2+}$ - $\text{Pd}^{2+}$ -Abstände innerhalb einer Schicht liegen bei 375 pm und sind länger als die in  $\alpha$ - $\text{PdCl}_2$  (334 pm) [43] und  $\beta$ - $\text{PdCl}_2$  (328 pm) [46].

Quadratisch-planare Anordnung findet man häufig bei Elementen mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration. Ein anderer Fall liegt in den Strukturen von  $\text{Pb}_2\text{PdCl}_6$  [39] und  $\text{Cs}_2\text{HgPdCl}_6$  [54] vor, in denen  $\text{Pd}^{2+}$  gestreckt oktaedrisch von Cl umgeben ist. Im Unterschied zu  $\text{BaPdCl}_4$  gehören noch zwei weitere Cl-Ionen zur Koordinationssphäre mit einem  $\text{Pd}^{2+}$ -Cl-Abstand von 316 pm bzw. 313 pm für  $\text{Pb}_2\text{PdCl}_6$  [39] bzw.  $\text{Cs}_2\text{HgPdCl}_6$  [54].

Die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen sind in  $\text{BaPdCl}_4$  von acht Cl-Ionen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas umgeben (Abb. V.2, V.3). Die  $\text{Ba}^{2+}$ -Cl-Abstände liegen zwischen 316 und 322 pm (Tab. V.4). Die  $[\text{BaCl}_8]$ -Polyeder sind miteinander über zwei gemeinsame Kanten zu Zick-Zack-Ketten entlang [001] verknüpft. Die Zick-Zack-Ketten sind untereinander über gemeinsame Ecken verbunden, so daß die anderen Cl-Ionen die Verknüpfungen zu zwei verschiedenen, benachbarten Ketten bilden (Abb. V.5). In dieses dreidimensionale Netzwerk sind die isolierten  $[\text{PdCl}_4]$ -Tetraeder derart eingebettet, daß jedes Cl-Ion an zwei  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen sowie an ein  $\text{Pd}^{2+}$ -Ion koordiniert ist (Abb. V.4).

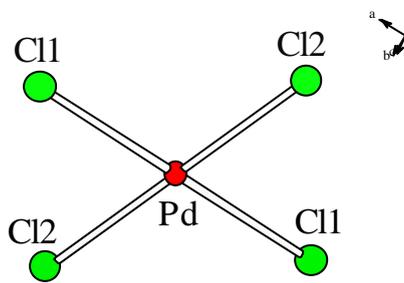


Abb. V.1  $[\text{PdCl}_4]$ -Polyeder in der Struktur von  $\text{BaPdCl}_4$

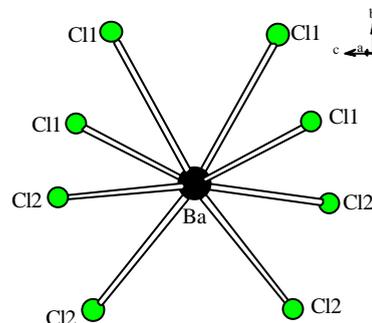


Abb. V.2  $[\text{BaCl}_8]$ -Polyeder in der Struktur von  $\text{BaPdCl}_4$

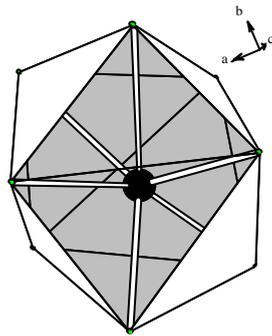


Abb. V.3 Koordinationspolyeder um  $Ba^{2+}$

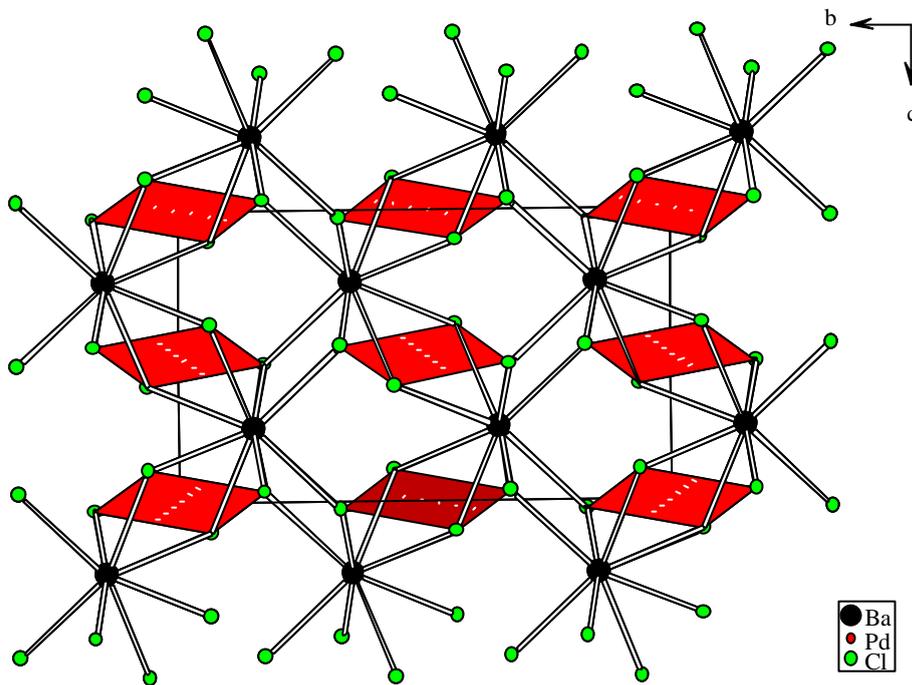


Abb. V.4 Projektion der Kristallstruktur von  $BaPdCl_4$  auf (100)

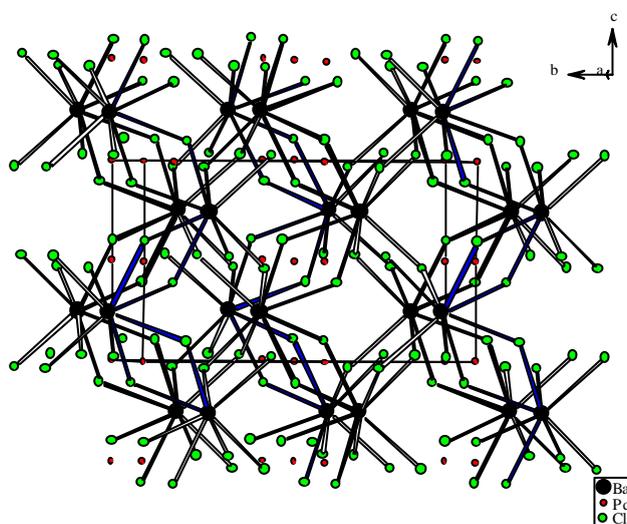


Abb. V.5 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $BaPdCl_4$

**Tab. V.1 Kristallographische Daten von BaPdCl<sub>4</sub> und ihre Bestimmung**

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn (Nr. 60)
Gitterkonstanten [pm]	a = 750,2(2) b = 686,7(1) c = 1258,8(2)
Volumen [10 <sup>6</sup> cm <sup>3</sup> ]	648,5(2)
Molares Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	97,64
Zahl der Formeleinheiten	4
Meßgerät	IPDS (Stoe)
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur [K]	293
Meßbereich [°]	3 < 2 $\theta$ < 48
Indexbereich	-7 < h < 7, -14 < k < 14, -8 < l < 8
Drehwinkel [°], Inkrement [°]	0 < $\phi$ < 200, 2
Anzahl der Bilder	100
Detektorabstand [mm]	60
Belichtungszeit [min]	6
Absorptionskorrektur [cm <sup>-1</sup> ]	42,8
F(000)	260
Gemessene Reflexe	6210
Symmetrieunabhängige Reflexe	2501
Beobachtete Reflexe (I <sub>0</sub> > 2 $\sigma$ (I))	359
R <sub>int</sub>	0,0554
Strukturbestimmung und – verfeinerung	Shelxs-86, Shelxl-97
Streufaktoren	International Tables, Vol. C
Goodness-of-fit	0,604
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (I <sub>0</sub> > 2 $\sigma$ (I))	0,0214; 0,0528
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0381; 0,0601

**Tab. V.2 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\text{BaPdCl}_4$** 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Ba	4c	1/4	0	0,65004(4)	26,0(2)
Pd	4a	0	0	0	19,8(2)
Cl1	8d	0,1055(2)	0,2064(2)	0,4368(1)	28,1(3)
Cl2	8d	0,0317(2)	0,1087(3)	0,1725(1)	34,9(4)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

**Tab. V.3 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\text{BaPdCl}_4$** 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba	36,8(3)	21,9(3)	19,2(3)	0	1,1(3)	0
Pd	24,1(4)	13,9(3)	21,5(4)	1,2(2)	5,6(3)	1,1(3)
Cl1	28,9(9)	22,3(7)	33,2(7)	-2,9(2)	-1,2(1)	-3,6(7)
Cl2	45(1)	14,8(7)	44,2(9)	6,0(7)	-13(1)	-3,1(8)

**Tab. V.4 Abstände [pm] in  $\text{BaPdCl}_4$** 

Ba-Cl-Abstand [pm]			Pd-Cl-Abstand [pm]		
Ba-Cl2	316,0(2)	(•2)	Pd-Cl1	230,7(1)	(•2)
Ba-Cl2	316,4(1)	(•2)	Pd-Cl2	230,9(1)	(•2)
Ba-Cl1	321,2(1)	(•2)			
Ba-Cl1	322,3(1)	(•2)			

**Tab. V.5 Winkel [°] in BaPdCl<sub>4</sub>**

Cl-Ba-Cl-Winkel [°]	Cl-Ba-Cl-Winkel [°]	Cl-Pd-Cl-Winkel [°]
Cl2-Ba-Cl2 169,72(6)	Cl1-Ba-Cl1 140,19(6)	Cl1-Pd-Cl1 180
Cl2-Ba-Cl2 94,72(3) (•2)	Cl1-Ba-Cl2 128,53(5) (•2)	Cl2-Pd-Cl1 89,62(7) (•2)
Cl2-Ba-Cl2 77,95(3) (•2)	Cl1-Ba-Cl2 61,72(4) (•2)	Cl2-Pd-Cl1 90,38(7) (•2)
Cl2-Ba-Cl2 90,19(7)	Cl1-Ba-Cl2 117,83(5) (•2)	Cl2-Pd-Cl2 180
Cl1-Ba-Cl2 88,60(5) (•2)	Cl1-Ba-Cl2 135,14(5) (•2)	
Cl1-Ba-Cl2 94,91(5) (•2)	Cl1-Ba-Cl1 78,57(3) (•2)	
Cl2-Ba-Cl2 94,72(3) (•2)	Cl1-Ba-Cl1 68,36(5) (•2)	
Cl1-Ba-Cl2 154,02(5) (•2)	Cl1-Ba-Cl1 67,23(6)	
Cl1-Ba-Cl2 65,28(5) (•2)		

**MAPLE-Betrachtung**

Mit Hilfe des Programms MAPLE wurde der Coulomb-Anteil der Gitterenergie für die Verbindung BaPdCl<sub>4</sub> berechnet und mit jenen der binären Komponenten verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. V.6 aufgelistet.

Die Berechnung liefert für die Bildung von BaPdCl<sub>4</sub> aus den binären Komponenten einen Energiegewinn von 11,9 kcal/mol. Die MAPLE-Werte von BaPdCl<sub>4</sub> weichen mit 1125,2 kcal/mol um 1,1% vom Wert der Summe der binären Komponenten ab. Ursache hierfür ist das Pd<sup>2+</sup>-Ion, das mit 19 kcal/mol den höchsten Beitrag zur Erhöhung der Gitterenergie liefert, was den Energieverlust der anderen Ionen überkompensiert.

**Tab. II.6 Vergleich der Maple-Werte von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{PdCl}_2$  mit jenen von  $\text{BaPdCl}_4$  (alle Werte in kcal/mol)**

Atom	Ternär	Binär	$\Delta$
$\text{Ba}^{2+}$	337,6	344,9	-7,3
$\text{Pd}^{2+}$	377,0	358,1	+18,9
$\text{Cl}^-$		181,7 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{BaCl}_2)$ ] 228,6 [ $\Sigma\text{Cl}^- (\text{PdCl}_2)$ ]	
$\Sigma\text{MAPLE} (\text{Cl}^-)$	410,6	410,3	+0,3
$\Sigma\text{MAPLE} (\text{BaPdCl}_4)$	1125,2	1113,3	+11,9
			1,1%

**Tab. II.7 Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände [pm], Koordinationszahlen (C.N. und ECoN) und MEFIR von  $\text{BaPdCl}_4$**

	Cl1	Cl2	C.N.	ECoN	MEFIR
Ba	4/2 (321,1) (•2) (322,4) (•2)	4/2 (315,5) (•2) (318,3) (•2)	8	8,04	177,7
Pd	2/1 (230,7) (•2)	2/1 (230,2) (•2)	4	4	90,3
C.N.	3	3			
ECoN	3,02	3			
MEFIR	142,3	140,42			

## **Schlußbemerkungen**

Mit Hilfe des Bridgman-Verfahrens wurden Einkristalle von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  aus  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 bzw. 2:1 erhalten. Diese Verbindung kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp, in dem sich die dimere  $[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]$ -Baueinheit als strukturelles Merkmal findet.

Im Festkörper zeigen  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen zwei unterschiedliche Umgebungen: tetraedrisch oder oktaedrisch. Zum Beispiel sind die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen in  $\text{Cs}_3\text{Cl}[\text{CoCl}_4]$  [55],  $\text{Cs}_2[\text{CoCl}_4]$  [56] und im Spinell  $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$  [57] tetraedrisch koordiniert. In den Strukturen von  $\text{BaCoF}_4$  [33],  $\text{Ba}_2\text{CoF}_6$  [35] und anderen Fluorokobaltaten sind die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen jedoch oktaedrisch von  $\text{F}^-$ -Ionen umgeben. Es scheint interessant, in  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$  die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen durch andere zweiwertige Übergangsmetall-Kationen zu ersetzen, da sie in verschiedenen Strukturen die interessante Möglichkeit bieten, Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Darüber hinaus wird durch den Unterschied der Größe der Kationen die Tendenz zur Bildung von Überstrukturen verringert.

Hierzu wurden Versuche zur Reaktion eines Gemenges von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 bzw. 2:1 in einer Bridgmanampulle bei  $700^\circ\text{C}$  durchgeführt, wobei jedoch keine kristallinen Produkte erhalten wurden. Nach Auskunft von Pulveraufnahmen enthielt das Reaktionsgemisch neben den Edukten  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2$  eine andere Phase, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Es ist jedoch anzunehmen, daß es sich um eine neue ternäre Verbindung handelt.

Durch Umsetzung von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{PdCl}_2$  im molaren Verhältnis 2:1 wurde mit Hilfe des Bridgman-Verfahrens eine weitere Verbindung im System  $\text{BaCl}_2/\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Übergangsmetall}$ ),  $\text{BaPdCl}_4$ , gewonnen. Diese Verbindung kristallisiert nicht isotyp zu den bekannten  $\text{ABX}_4$ -Typen (Scheelit-Typ,  $\text{GaCl}_2$ -Typ, Baryt-Typ ...), sondern in einem eigenen Strukturtyp.

### 3.3 Ein quaternäres Chlorid im System $\text{SnCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{O}$

#### 3.3.1 Kristallstruktur von $\text{SnAl}_2\text{Cl}_8$

##### Einleitung

Durch chemischen Transport können im System  $\text{AlCl}_3/\text{MCl}_2$  ( $\text{M}$  = Übergangsmetall) zahlreiche Verbindungen dargestellt werden, wie beispielweise Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{MAl}_2\text{Cl}_8$  ( $\text{M}$  = Co, Ni, Cu) [58]. Die erste Kristallstrukturbestimmung gelang an  $\text{PdAl}_2\text{Cl}_8$  [59]. In dieser Struktur sind  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen tetraedrisch von Cl koordiniert, während die  $\text{Pd}^{2+}$ -Ionen eine quadratisch-planare Umgebung besitzen. In den Verbindungen  $\text{MAl}_2\text{Cl}_8$  ( $\text{M}$  = Co, Ni, Ti, Mg [60-64]) sind die  $\text{M}^{2+}$ -Ionen dagegen verzerrt oktaedrisch von Cl-Ionen umgeben. Als Beispiel einer Verbindung, die zweiwertige Selten-Erd-Ionen enthält, sei  $\text{SmAl}_2\text{Cl}_8$  [65] genannt.  $\text{Sm}^{2+}$  ist hierbei von acht Cl-Ionen koordiniert, während die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen wiederum in einer tetraedrischen Umgebung vorliegen. Die Struktur kann im Anti-Cuprit-Typ beschrieben werden, in dem man die  $\text{Cu}^+$ -Ionen im Cuprit-Typ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) gegen  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen gegen  $\text{Sm}^{2+}$ -Ionen ersetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht,  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_8$  herzustellen, da  $\text{Sn}^{2+}$  im Hinblick auf einen eventuellen lone-pair-Effekt interessant erscheint.

Das Phasendiagramm des Systems  $\text{SnCl}_2/\text{AlCl}_3$  (Abb. VI.1) [66] zeigt zwei kongruent schmelzende Verbindungen der Zusammensetzungen  $\text{SnAlCl}_5$  und  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_8$ .

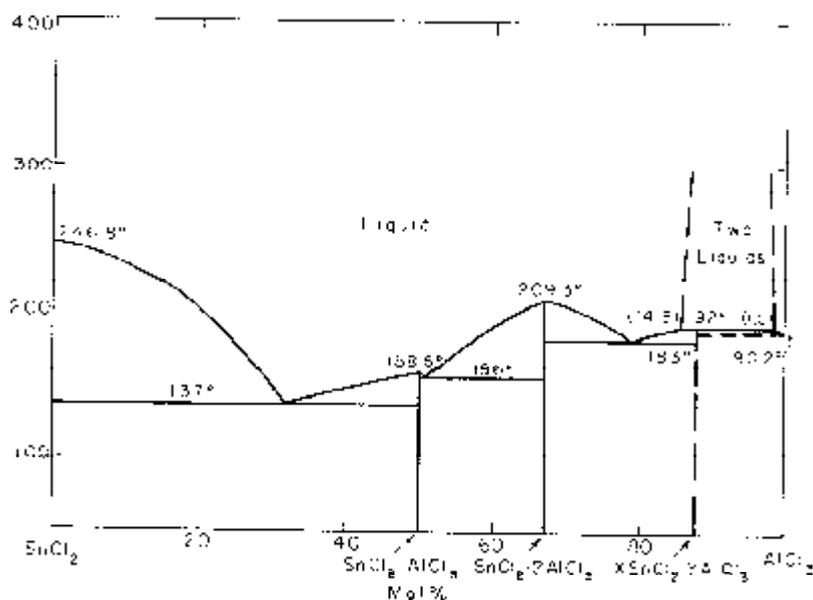


Abb. III.1 Phasendiagramm des Systems  $\text{SnCl}_2/\text{AlCl}_3$  [66]

## Darstellung

Farblose Einkristalle der Zusammensetzung (wie sich durch Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse herausstellte:  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$ ) wurden durch Umsetzung von  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  im molaren Verhältnis 1:2 in einer evakuierten Kieselglasampulle mit Hilfe des Bridgman-Verfahrens erhalten. Die Edukte wurden bei  $300^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen und danach langsam auf Raumtemperatur ( $1^\circ\text{C}/\text{h}$ ) abgekühlt. Nach Reaktionsablauf wurde die Ampulle in der Handschuhbox geöffnet, die Einkristalle unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und in Glaskapillaren ( $\varnothing = 0,1 \text{ mm}$ ) eingeschmolzen. Die Güte der Einkristalle wurde mittels Filmaufnahmen (Weissenberg-Methode) untersucht und von einem geeigneten Einkristall ein Intensitätsdatensatz mit Hilfe eines IPDS erstellt.

Der Ersatz zweier Cl-Ionen durch ein  $\text{O}^{2-}$ -Ion kann auf eine Verunreinigung des eingesetzten  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{SnCl}_2$  zurückgeführt werden. Die Pulveraufnahmen der Edukte (Abb. VI.2 und 3) zeigen geringfügige Verunreinigungen.

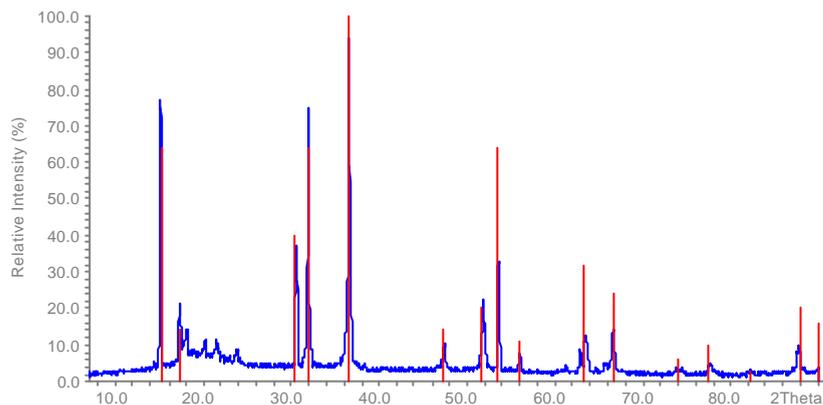


Abb. VI.2 Pulverdiffraktogramm von  $\text{AlCl}_3$  (blau: eingesetztes  $\text{AlCl}_3$ , rot: Daten aus [ICSD 22-10])

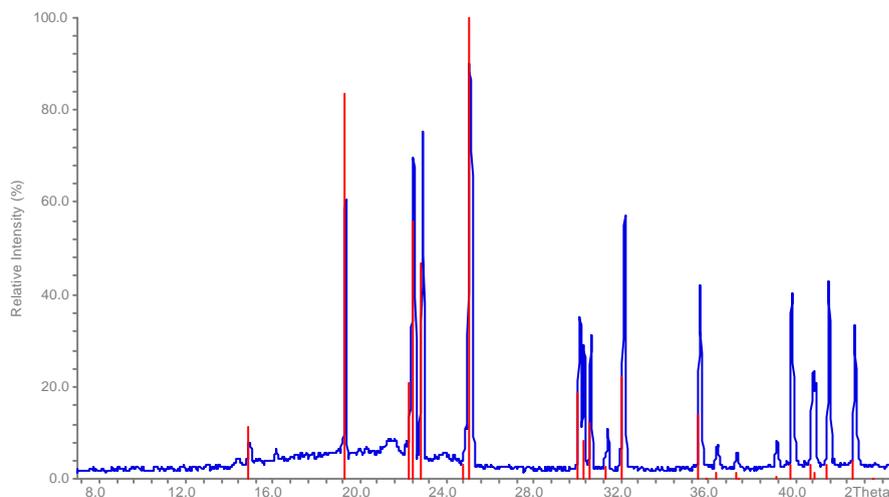


Abb. VI.3 Pulverdiffraktogramm von  $\text{SnCl}_2$  (blau: eingesetztes  $\text{SnCl}_2$ , rot: Daten aus [ICSD 91877])

## Kristallstrukturbestimmung

$\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  kristallisiert nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 942,3(2)$  pm,  $b = 1225,8(2)$  pm,  $c = 948,4(3)$  pm und  $\beta = 96,42(2)^\circ$ . Die kristallographischen Daten und die Meßparameter sind in den Tabellen VI.1, 2 und 3, die interatomaren Abstände sowie Winkel in den Tabellen VI.4 und 5 zusammengefaßt.

Charakteristisch für diese Struktur ist die  $[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$ -Baueinheit (Abb. VI.5), die man auch in den Strukturen von  $\text{Ag}_2[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$  [67],  $[(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2\text{Nb}_2\text{Cl}_4]^{2+}[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]^{2-} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [68] und des Alumosiloxans  $[\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6\text{Br}_4\text{O}_2]$  [69] findet. Im Hinblick darauf kann  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  gemäß  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$  formuliert werden. Die Aluminiumatome besetzen zwei unterschiedliche kristallographische Lagen und sind jeweils von vier Anionen umgeben. Al(1) ist von zwei Cl-Ionen (Cl(4) und Cl(5)) und zwei  $\text{O}^{2-}$ -Ionen umgeben (Abb. VI.4). Die Al(1)-Cl-Abstände betragen 210 und 212 pm (Tab. VI.4). Die Al(1)- $\text{O}^{2-}$ -Abstände liegen bei 180 pm und sind dem in  $\text{AlOCl}$  [70] (180,7 pm) vergleichbar. Das  $[\text{Al}(1)\text{Cl}_2\text{O}_2]$ -Tetraeder ist stark verzerrt, die Winkel liegen zwischen  $85$  und  $118^\circ$  (Tab. VI.5).

Der Al(1)-Al(1)-Abstand von 263,6 pm stimmt mit dem in  $\text{Ag}_2[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$  (262,8 pm) sehr gut überein [67], ist aber kürzer als in der Kristallstruktur von  $\text{AlCl}_3$  (340,2 pm) [71].

Al(2) ist tetraedrisch von drei Cl-Ionen sowie einem  $\text{O}^{2-}$ -Ion umgeben (Abb. VI.4). Die  $\text{Al}^{3+}(2)$ -Cl-Abstände liegen zwischen 210 und 217 pm. Sie sind recht ähnlich wie in  $\text{LiAlCl}_4$  [72] und  $\text{KAlCl}_4$  [73], aber kürzer als in  $\text{AlCl}_3$  [71]. Der  $\text{Al}^{3+}(2)$ - $\text{O}^{2-}$ -Abstand beträgt 175,54 pm. Die Winkel innerhalb des  $[\text{Al}(2)\text{Cl}_3\text{O}]$ -Tetraeders liegen im Bereich zwischen  $106$  und  $117^\circ$  (Tab. VI.5).

$\text{Sn}^{2+}$  ist siebenfach von Cl-Ionen umgeben. Aufgrund der Abstände kann man diese in zwei Gruppen einteilen:

Die erste Koordinationssphäre wird von drei Cl-Ionen gebildet, mit  $\text{Sn}^{2+}$ -Cl-Abständen von 260 bis 282 pm (Tab. VI.4). Die zweite Koordinationssphäre besteht aus vier Cl-Ionen, die Abstände betragen 317 bis 348 pm (Tab. VI.4). Das Koordinationspolyeder dieser [3+4]-Koordinat ion ist ein unregelmäßiges  $[\text{SnCl}_7]$ -Polyeder (Abb. VI.6). Zwei dieser Polyeder bilden durch Kantenverknüpfung, an der zwei nicht an  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen gebundene Cl-Ionen beteiligt sind, isolierte  $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{12}]$ -Dimere (Abb. VI.8). Der Sn-Sn-Abstand beträgt 398,6 pm und ist kürzer als in der Struktur von  $\text{NaSn}_2\text{Cl}_5$  (412 bis 450 pm) [74], die sich als dreifach bekappte trigonale Prismen, die über Flächen verknüpft sind, beschreiben läßt.

Die Verknüpfung der  $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{12}]$ -Dimere mit den  $[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$ -Baueinheiten erfolgt über vier Kanten und zwei Ecken (Abb. VI.9).



Abb. VI.4  $[Al(1)Cl_2O_2]$ - und  $[Al(2)Cl_3O]$ -Tetraeder in der Struktur von  $SnAl_2Cl_6O$

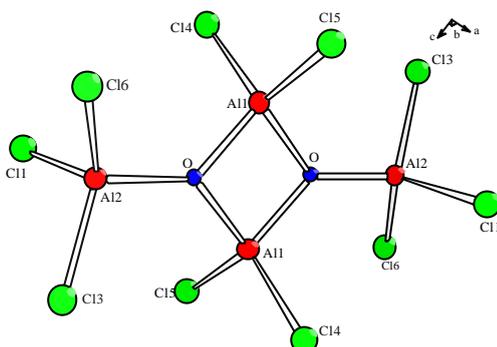


Abb. VI.5  $[Al_4Cl_{10}O_2]$ -Baueinheit in der Struktur von  $SnAl_2Cl_6O$



Abb. VI.6  $[SnCl_7]$ -Polyeder in der Struktur von  $SnAl_2Cl_6O$

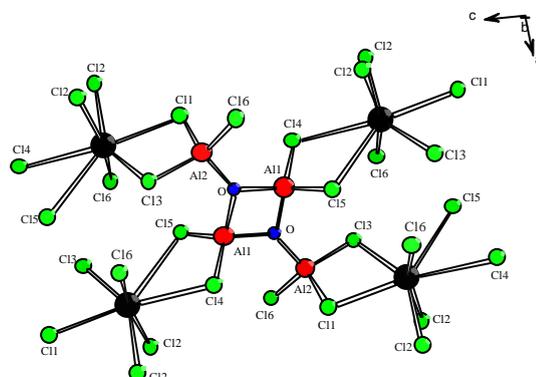


Abb. VI.7 Verknüpfung der  $[SnCl_7]$ -Polyeder mit der  $[Al_4Cl_{10}O_2]$ -Baueinheit in der Struktur von  $SnAl_2Cl_6O$

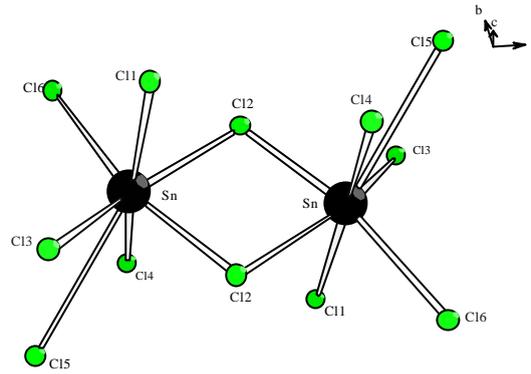


Abb. VI.8  $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{12}]$ -Dimer in der Struktur von  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$

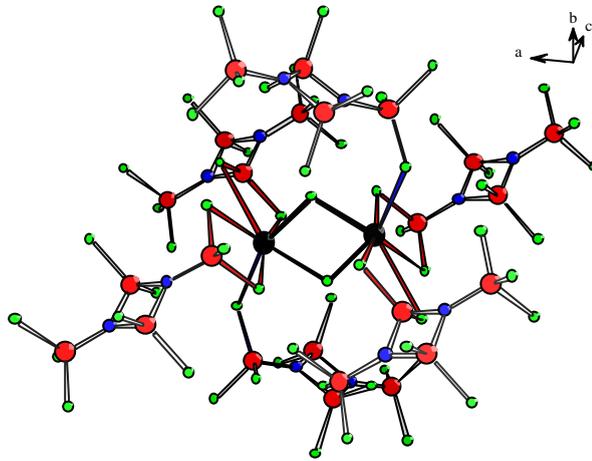


Abb. VI.9 Verknüpfung der  $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{12}]$ -Dimer mit den  $[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$ -Baueinheiten in der Struktur von  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  (blaue Bindungen: Eckenverknüpfung, rote Bindungen Kantenverknüpfung)

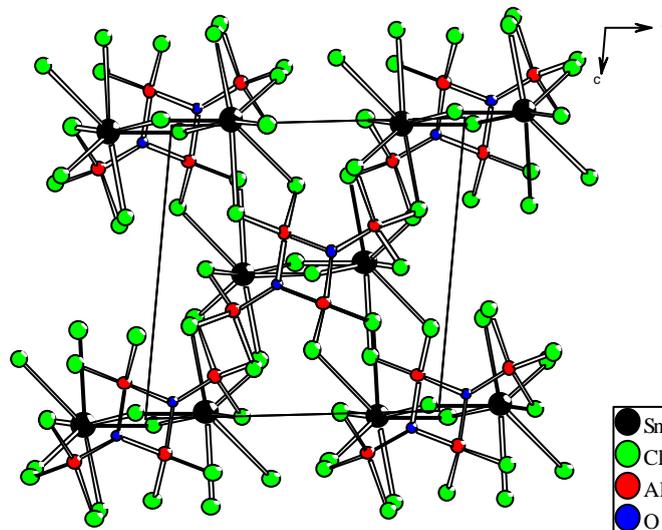


Abb. VI.10 Projektion der Kristallstruktur von  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  entlang  $[010]$

**Tab. VI. 1 Kristallographische Daten von  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  und ihre Bestimmung**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr.=14)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 942,3(2)$ $b = 1225,8(2)$ $c = 948,4(3)$ $\beta = 96,42(2)^\circ$
Volumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1088,59
Molares Volumen [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	169,55
Zahl der Formeleinheiten	4
Meßgerät	IPDS
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	293 K
Meßbereich [ $^\circ$ ]	$3 < 2\theta < 48$
Drehwinkel [ $^\circ$ ], $\phi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]	$0 < \phi < 200, 2$
Indexbereich	$-10 < h < 10, -14 < k < 14, -10 < l < 10$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
F(000)	744
Gemessene Reflexe	10220
Symmetrieunabhängige Reflexe	3425
Beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	1221
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	39
$R_{\text{int}}$	0,0448
Strukturbestimmung und – verfeinerung	Shelxs-86, Shelxl-97
Streufaktoren	International Tables, Vol. C
Dichte [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	2,54
Goodness of fit	0,817
$R_1, wR_2$ ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	0,0224; 0,0402
$R_1, wR_2$ (alle Daten)	0,0378; 0,0427

**Tab. VI.2 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$**

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Sn	4e	0,20673(4)	0,02499(3)	0,98491(3)	40,8(1)
Al1	4e	0,4214(1)	0,9923(1)	0,3764(1)	28,2(3)
Al2	4e	0,2710(1)	0,89023(9)	0,6387(1)	27,3(2)
Cl1	4e	0,1265(1)	0,0190(1)	0,6886(1)	41,9(2)
Cl2	4e	0,0332(1)	0,86417(9)	0,0212(1)	48,5(3)
Cl3	4e	0,3573(1)	0,8285(1)	0,8388(1)	50,2(3)
Cl4	4e	0,2508(1)	0,0988(1)	0,3075(1)	47,5(3)
Cl5	4e	0,4481(1)	0,8766(1)	0,2177(1)	52,7(3)
Cl6	4e	0,1678(1)	0,7773(1)	0,4951(1)	54,1(3)
O	4e	0,4109(2)	0,9472(1)	0,5555(2)	27,9(6)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + U_{13} \cos\beta)]$$

**Tab. VI.3 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn	42,1(2)	47,2(1)	33,2(1)	-2,3(1)	5,3(1)	5,9(1)
Al1	25,4(6)	39,5(8)	19,5(6)	-2,5(5)	0,9(5)	-5,8(5)
Al2	23,7(6)	32,4(6)	26,4(6)	1,5(5)	5,2(6)	-2,2(5)
Cl1	39,6(6)	53,5(6)	32,8(6)	3,5(5)	5,1(5)	18,7(5)
Cl2	47,5(7)	37,9(6)	63,2(8)	5,7(5)	20,2(6)	11,7(5)
Cl3	54,0(8)	63,1(7)	33,7(7)	14,2(5)	6,0(6)	23,9(6)
Cl4	38,1(6)	62,7(7)	40,7(7)	3,9(5)	-0,4(6)	12,5(5)
Cl5	68,1(8)	55,0(7)	34,2(6)	-17,1(5)	2,6(6)	1,7(6)
Cl6	43,7(8)	52,6(7)	64,6(9)	-18,5(6)	0,1(7)	-16,6(6)
O	24(1)	37(1)	24(1)	0,2(11)	5,2(13)	-7,3(11)

**Tab. VI.4 Abstände [pm] in  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$** 

Sn - Cl-Abstand [pm]		Al-X-Abstand [pm]	
Sn - Cl2	260,9(1)	Al1-O	179,9(2)
Sn - Cl2	263,2(1)	Al1-O	180,0(2)
Sn - Cl1	282,9(1)	Al1-Cl5	210,3(1)
Sn - Cl4	317,3(1)	Al1-Cl4	211,7(1)
Sn - Cl3	318,9(1)	Al2-O	175,5(1)
Sn - Cl6	331,2(1)	Al2-Cl6	210,3(1)
Sn - Cl5	347,9(1)	Al2-Cl3	211,9(1)
		Al2-Cl1	217,1(1)
		Al1-Al1	263,6(2)
		O-O	245,3(1)

**Tab. VI.5 Winkel [°] in  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$** 

X-Al1-X Winkel [°]		X-Al2-X Winkel [°]	
O-Al1-O	85,8(1)	Cl6-Al2-O	106,7(1)
Cl5-Al1-O	119,5(1)	Cl3-Al1-O	108,2(1)
Cl5-Al1-O	111,4(1)	Cl3-Al1-Cl6	116,66(8)
Cl4-Al1-O	111,2(1)	Cl1-Al1-O	109,3(1)
Cl4-Al1-O	117,6(1)	Cl1-Al1-Cl6	111,34(8)
O-Al1-Cl5	110,02(8)	Cl1-Al1-Cl3	104,58(7)

**MAPLE-Betrachtung**

Der MAPLE-Wert von  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  beträgt 3620,9 kcal/mol (Tab. VI.6). In diesem Fall kann der MAPLE-Wert natürlich nicht mit der Summe der Werte der binären Chloride verglichen werden. Statt dessen kann man aber die Summe der Komponenten nach der angenommenen Reaktionsgleichung zum Vergleich verwenden:



Die Differenz zwischen den Werten beträgt 23,4 kcal/mol und weist eine Abweichung von 0,6% auf. In Tab. VI.6 sind die MAPLE-Werte der Reaktionskomponenten aufgelistet.

In Tab. VI.7 sind die Koordinationszahlen, ECoN, MEFIR und MAPLE von  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  zusammengefaßt. Die MAPLE-Werte der Cl-Ionen liegen zwischen 91 und 122 kcal/mol. Das Cl(2)-Ion, das nicht zum Koordinationspolyeder der  $[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$ -Baueinheit gehört, nimmt mit 91,6 kcal/mol den kleinsten MAPLE-Wert an. Auffällig ist außerdem, daß die Koordinationszahl und der ECoN-Wert für das  $\text{Sn}^{2+}$ -Ion stark voneinander abweichen (Tab. VI.7). Der Grund hierfür ist, daß Cl(1), Cl(4) und Cl(6) nur mit 0,25, 0,231 und 0,089 zum ECoN-Wert des  $\text{Sn}^{2+}$ -Ions beitragen.

**Tab. VI.6 Vergleich der MAPLE von  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  mit Summe der binären Komponente**

Komponent	MAPLE [kcal/mol]
$\text{AlCl}_3$	1199,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4352
$\text{AlClO}^{(*1)}$	1850,6
$\text{SnCl}_2$	593,9
$\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}^{(*2)}$	3644,3
$\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$	3620,9

$\text{AlClO}^{(*1)}$ : berechnet nach der Reaktionsgleichung  $\text{AlCl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{AlClO}$

$\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}^{(*2)}$ : berechnet nach der Reaktionsgleichung  $\text{AlCl}_3 + \text{AlClO} + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$

**Tab. VI.7 Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände [pm], Koordinationszahlen (C.N. und ECoN), MEFIR und MAPLE von  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$** 

	C11	C12	C13	C14	C15	C16	O	C.N.	ECoN	MEFIR	MAPLE
Sn	1/1 282,8	2/2 260,8 263,3	1/1 319	1/1 317,3	1/1 349,8	1/1 330,9	0/0	6+1	4,24	128,17	330,6
Al1	0/0	0/0	0/0	1/1 211,7	1/1 210,4	0/0	2/2 (179,8 179,9)	4	3,10	41,30	901,5
Al2	1/1 217	0/0	1/1 211	0/0	0/0	1/1 210	1/1 175	4	2,84	30,07	898,6
C.N.	2	2	2	2	2	2	3				
ECoN	1,70	1,99	1,99	1,98	1,74	1,94	3				
MEFIR	157,7	140,6	170,1	167,3	171,0	171,1	140,03				
MAPLE	119,8	91,6	119,5	116,9	122,8	112,9	806,8				

### Schlußbemerkungen

Die Verbindung  $\text{SnAl}_2\text{Cl}_6\text{O}$  kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp, der durch  $[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$ -Baueinheiten und  $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}]$ -Dimere charakterisiert ist.

In diesem Zusammenhang bieten sich Substitutionsversuche der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{Ga}^{3+}$ - bzw.  $\text{In}^{3+}$ -Ionen an, um strukturelle Gemeinsamkeiten oder Unterschiede von  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2[\text{M}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]$  aufzuklären. Die Synthese von Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{SnM}_2\text{Cl}_8$  (M = Al, Ga und In) sollte nach Reinigung der Edukte, wie Sublimation von  $\text{AlCl}_3$ , ebenfalls möglich sein.

### **3.4 Ternäre Chloride in den Systemen CsCl/ACl<sub>2</sub> (A = Ca, Sr)**

#### **3.4.1 Kristallstruktur von CsCaCl<sub>3</sub>**

##### **Einleitung**

Die Familie der Perowskite umfaßt eine große Anzahl von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung ABX<sub>3</sub>. In ihnen bilden die A- und X-Teilchen gemeinsame eine dichteste Kugelpackung, in deren Oktaederlücken sich die B-Teilchen befinden. Die [BX<sub>6</sub>]-Oktaeder sind dabei über alle Ecken verknüpft. Durch Variation der Packung (hexagonal-dichtest oder kubisch-dichtest) und durch Verkipfung der [BX<sub>6</sub>]-Oktaeder gegeneinander kommt es zu einer großen Zahl von Varianten des Perowskit-Typs. Um das Ausmaß der Verzerrung abschätzen zu können, wurde der Toleranzfaktor t für Perowskite ABX<sub>3</sub> eingeführt, dessen Berechnung mit Hilfe der Ionenradien erfolgt.

$$t = [r_A + r_X] / \sqrt{2} [r_B + r_X]$$

Der ideale kubische Perowskit tritt auf, wenn t zwischen 0,89 und 1 liegt. Verzerrte Perowskite findet man, wenn  $0,8 < t < 0,89$  gilt, und Werte unterhalb von 0,8 führen zum Ilmenit-Typ.

Nach dem Phasendiagramm des Systems CsCl/CaCl<sub>2</sub> schmilzt CsCaCl<sub>3</sub> kongruent bei 910°C [75].

##### **Darstellung**

Zur Darstellung von CsCaCl<sub>3</sub> wurden Gemenge der binären Chloride in molaren Verhältnis 1:1 eingesetzt. Einkristalle von CsCaCl<sub>3</sub> wurden mit Hilfe des Bridgman-Verfahrens beim Schmelzen bei 900°C in einer evakuierten Kieselglasampulle und anschließend langsamem Abkühlen bis Raumtemperatur (5°C/h) erhalten.

Geeignete Einkristalle wurden mit Hilfe des Polarisationsmikroskops ausgewählt, in Markröhrchen (Ø = 0,1 mm) eingeschmolzen und auf ihre Güte durch Schwenk-Aufnahmen geprüft. Von dem besten Exemplar wurde ein Intensitätsdatensatz mittels eines IPDS erstellt. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur gelang mit Hilfe der Programme Shelxs86 und Shelxl97.

Für temperaturabhängige Pulveraufnahmen wurde die fein zerriebene Probe in eine Kieselglaskapillare (Ø = 0,3 mm) eingefüllt und abgeschmolzen. Die Pulverdiffraktogramme wurden auf einem  $\theta/\theta$ -Diffraktometer (StadiP, Stoe & Cie) aufgenommen. Als Meßstrahlung wurde CuK <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung verwendet. Gemessen wurde üblicherweise ein Winkelbereich zwischen  $2\theta = 3,5$  und  $30^\circ$  bei einer Schrittweite von 0,05 und einer Zählzeit von 2 – 4 Minuten pro Schritt. Mit Hilfe des Programms Visual X-POW wurden die Gitterkonstanten verfeinert (Tab. VII.7).

## Kristallstruktur

Nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse kristallisiert  $\text{CsCaCl}_3$  im kubischen Perowskit-Typ ( $\text{SrTiO}_3$ ) in der Raumgruppe  $\text{Pm-3m}$ . Dies war im Hinblick auf den Toleranzfaktor (0,97) zu erwarten. In dieser Struktur bilden die  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen zusammen eine kubisch-dichteste Kugelpackung. Hierbei hat das  $\text{Cs}^+$ -Ion die Koordinationszahl 12 (Abb. VII.2) mit einem  $\text{Cs-Cl}$ -Abstand von 382 pm. Der Abstand liegt im gleichen Bereich wie in  $\text{CsMgCl}_3$  (363,7 bis 381,8 pm) [76], ist aber länger als in  $\text{CsCl}$  (356,4 pm) [77]. Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sind von sechs  $\text{Cl}^-$ -Ionen umgeben. Die  $[\text{CaCl}_6]$ -Oktaeder sind ideal mit einem  $\text{Ca-Cl}$ -Abstand von 270 pm (Abb. VII.3). Die Winkel betragen 180 bzw.  $90^\circ$ . Die  $[\text{CaCl}_6]$ -Oktaeder sind miteinander über Ecken gemäß der Formulierung  $[\text{CaCl}_{6/2}]$  verknüpft (Abb. VII.4).

Der Vergleich der MAPLE-Werte zeigt eine Abweichung von 2% von der Summe der Werte für die binären Chloride. Die größte Abweichung zeigt  $\text{Ca}^{2+}$  mit einer Differenz von 11,2 kcal/mol.

Pulverdiffraktometeruntersuchungen bei höheren Temperaturen bis  $300^\circ\text{C}$  zeigen, daß die Verbindung in diesem Bereich keine Phasenumwandlung durchläuft (Tab. VII.7-8, Abb. VII.4), die sich röntgengraphisch nachweisen ließe.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten weist eine Vergrößerung der Gitterkonstante und einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Gitterkonstante bzw. des Volumens von  $2,07 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $6,33 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Abb. VII.5) auf.

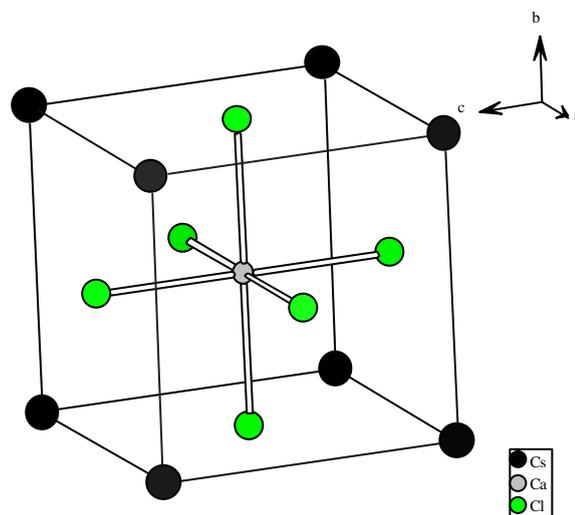


Abb. VII.1 Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $\text{CsCaCl}_3$

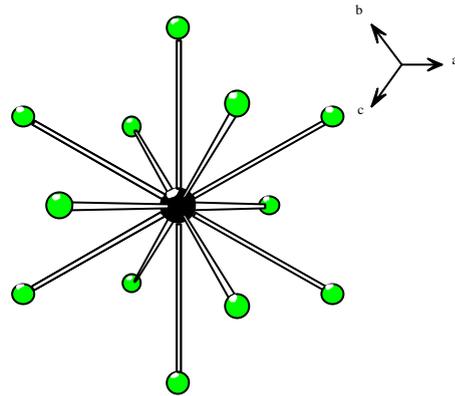


Abb. VII.2  $[\text{CsCl}_2]$ -Polyeder in der Kristallstruktur von  $\text{CsCaCl}_3$

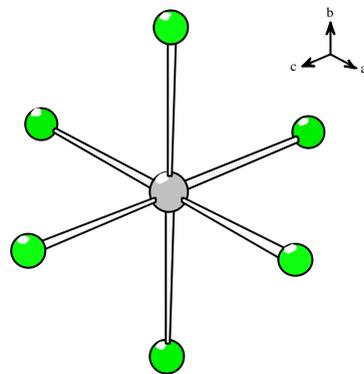


Abb. VII.3  $[\text{CaCl}_6]$ -Oktaeder in der Kristallstruktur von  $\text{CsCaCl}_3$

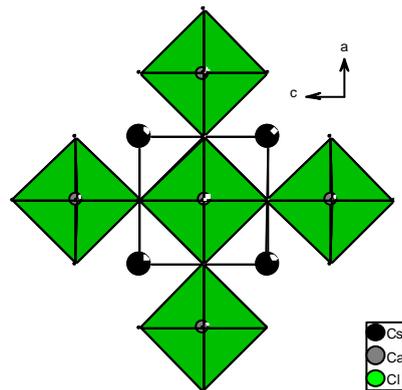


Abb. VII.4 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{CsCaCl}_3$

**Tab. VII.1 Kristallographische Daten von CsCaCl<sub>3</sub> und ihre Bestimmung**

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Pm-3m (Nr. = 221)
Gitterkonstanten	a = 540,6(1) pm
Volumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	158
Molares Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	95,16
Zahl der Formeleinheiten	1
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur [K]	293
Meßbereich [°]	3 < 2 $\theta$ < 45
Drehwinkel [°], $\phi$ -Inkrement [°]	0 < $\phi$ < 200, 2
Indexbereich	-7 < h < 7, -6 < k < 6, -7 < l < 7
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	3
Detektorabstand [mm]	60
F(000)	126
Gemessene Reflexe	1415
Symmetrieunabhängige Reflexe	57
Beobachtete Reflexe (I <sub>0</sub> > 2 $\sigma$ (I))	56
Kristallgestalt-Optimierung	Stoe X-Shape
Absorptionskorrektur	numerisch, Stoe X-Red
Absorptionskorrektur $\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	77,9
R <sub>int</sub>	0,0293
Strukturbestimmung und – verfeinerung	Shelxs-86, Shelxl-97
Streufaktoren	International Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,47
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (I <sub>0</sub> > 2 $\sigma$ (I))	0,0149; 0,0428
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0150; 0,0428

**Tab. VII.2 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] in  $\text{CsCaCl}_3$** 

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Cs	1a	0	0	0	35(1)
Ca	1b	1/2	1/2	1/2	13(2)
Cl	3c	1/2	0	1/2	39(3)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

**Tab. VII.3 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] in  $\text{CsCaCl}_3$** 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cs	35(1)	35(1)	35(1)	0	0	0
Ca	13(2)	13(2)	13(2)	0	0	0
Cl	50(3)	10(3)	50(3)	0	0	0

**Tab. VII.4 Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $\text{CsCaCl}_3$** 

Abstand [pm]	Cl-Ca-Cl- Winkel [ $^\circ$ ]	Cl-Cs-Cl- Winkel [ $^\circ$ ]
Cs- Cl 382(3)	Cl-Ca-Cl 180	Cl-Cs-Cl 180
Ca-Cl 270(3)	Cl-Ca-Cl 90	Cl-Cs-Cl 90
		Cl-Cs-Cl 120
		Cl-Cs-Cl 60

**Tab. VII.5 Vergleich der MAPLE-Werte von CsCl und CaCl<sub>2</sub> mit jenen von CsCaCl<sub>3</sub> (alle Werte in kcal/mol)**

Atom	Ternär	Binär	Δ
Cs <sup>+</sup>	82,7	82,1	+0,6
Ca <sup>2+</sup>	379,9	368,7	+11,2
Cl <sup>-</sup>		82,1 [ΣCl <sup>-</sup> (CsCl)]	
		221,8 [ΣCl <sup>-</sup> (CaCl <sub>2</sub> )]	
ΣMAPLE (Cl <sup>-</sup> )	297,3	293,9	+4,6
ΣMAPLE (CsCaCl <sub>3</sub> )	759,9	744,7	+15,2
			2%

**Tab. VII.6 Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände [pm], Koordinationszahlen (C.N. und ECoN) und MEFIR [pm] von CsCaCl<sub>3</sub>**

	Cs	Ca	C.N.	ECoN	MEFIR
Cl	4/12 382,26 (•12)	2/6 270,3 (•6)	6	6	140
C.N.	12	6			
ECoN	12	6			
MEFIR	242,3	130,3			

**Tab. VII.7** Abhängigkeit der Gitterkonstante und des Volumens von der Temperatur bei  $\text{CsCaCl}_3$ 

Temperatur [K]	a [pm]	V [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]
293	539,67(7)	157,17(3)
353	540,24(5)	157,67(3)
373	540,53(6)	157,93(3)
393	540,70(5)	158,08(4)
413	541,08(11)	158,41(6)
433	541,37(11)	158,67(6)
453	541,52(7)	158,80(4)
473	541,72(8)	158,97(4)
493	541,79(6)	159,04(3)
513	542,03(5)	159,25(2)
533	542,32(6)	159,50(3)
553	542,61(9)	159,76(5)
573	542,72(8)	159,85(4)

**Tab. VII.8** Indizierung der Pulverdiffraktogramme von  $\text{CsCaCl}_3$  bei unterschiedlichen Temperaturen

T = 293 K

Gitterkonstante: a = 539,67(7) pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{\text{(beob-ber)}}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,425	1 0 0	16,412	0,0124	17,5	5,3926	5,3967
2	23,305	1 1 0	23,291	0,0134	100	3,8139	3,8160
3	28,632	1 1 1	28,627	0,0048	54,7	3,1153	3,1158
4	33,196	2 0 0	33,174	0,0215	95,1	2,6966	2,6983
5	40,908	2 1 1	40,929	-0,0210	32,5	2,2043	2,2032
6	47,623	2 2 0	47,622	0,0008	31	1,9080	1,9080
7	53,653	3 1 0	53,663	-0,0102	14	1,7069	1,7066
8	56,512	3 1 1	56,511	0,0009	12,2	1,6271	1,6272

T = 353 KGitterkonstante:  $a = 540,24(5)$  pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,405	1 0 0	16,395	0,0104	15,6	5,3990	5,4023
2	23,280	1 1 0	23,267	0,0132	100	3,8179	3,8200
3	28,597	1 1 1	28,596	0,0007	53,7	3,1190	3,1190
4	33,150	2 0 0	33,138	0,0115	84,4	2,7003	2,7011
5	40,873	2 1 1	40,884	-0,0117	28,7	2,2061	2,2055
6	47,573	2 2 0	47,568	0,0045	32,1	1,9099	1,9100
7	53,590	3 1 0	53,602	-0,0128	9,9	1,7088	1,7084
8	56,484	3 1 1	56,446	0,0019	9,4	1,6288	1,6289

T = 373 KGitterkonstante:  $a = 540,5,(6)$  pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	23,265	1 1 0	23,254	0,0108	100	3,8204	3,8221
2	28,591	1 1 1	28,580	0,0112	54,7	3,1195	3,1207
3	33,137	2 0 0	33,120	0,0171	92	2,7013	2,7026
4	40,850	2 1 1	40,861	-0,0117	25,3	2,2073	2,2067
5	47,544	2 2 0	47,541	0,0033	31	1,9109	1,9111
6	53,567	3 1 0	53,571	-0,0043	12,5	1,7094	1,7093
7	56,403	3 1 1	56,413	-0,0095	11,9	1,6300	1,6298

T = 393 KGitterkonstante:  $a = 540,70(5)$  pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,370	1 0 0	16,381	-0,0113	18,8	5,4107	5,4070
2	23,254	1 1 0	23,246	0,0073	100	3,8221	3,8233
3	28,573	1 1 1	28,571	0,0019	54,3	3,1215	3,1217
4	33,118	2 0 0	33,109	0,0089	92,4	2,7028	2,7035
5	40,832	2 1 1	40,848	-0,0159	30	2,2082	2,2074
6	47,515	2 2 0	47,525	0,0099	29,5	1,9120	1,9117
7	53,580	3 1 0	53,553	0,0270	10,8	1,7090	1,7098
8	56,381	3 1 1	56,393	-0,0118	12	1,6306	1,6303

T = 413 K

Gitterkonstante: a = 541,08(11) pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,359	1 0 0	16,369	0,0254	20,1	5,4025	5,4108
2	23,250	1 1 0	23,230	0,0204	100	3,8227	3,8260
3	28,561	1 1 1	28,551	0,0105	57,5	3,1228	3,1239
4	33,108	2 0 0	33,085	0,0226	95,5	2,7036	2,7054
5	40,797	2 1 1	40,818	-0,0211	29,8	2,2100	2,2089
6	47,483	2 2 0	47,490	-0,0069	30,7	1,9133	1,9130
7	53,533	3 1 0	53,512	0,0202	11,9	1,7104	1,7110
8	56,319	3 1 1	56,350	-0,0308	12,1	1,6322	1,6314

T = 433 K

Gitterkonstante: a = 541,37(11) p

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,388	1 0 0	16,360	0,0276	23,1	5,447	5,4137
2	23,241	1 1 0	23,217	0,0239	100	3,8242	3,8281
3	28,550	1 1 1	28,535	0,0152	58,4	3,1240	3,1256
4	33,092	2 0 0	33,066	0,0256	92,9	2,7048	2,7069
5	40,800	2 1 1	40,795	0,0054	29,4	2,2099	2,2102
6	47,465	2 2 0	47,462	0,0032	28,3	1,9139	1,9140
7	53,474	3 1 0	53,481	-0,0066	12,7	1,7122	1,7120
8	56,278	3 1 1	56,317	-0,0381	10,9	1,6333	1,6323

T = 453 K

Gitterkonstante: a = 541,52(7) pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,354	1 0 0	16,356	-0,0023	18,4	5,4160	5,4152
2	23,227	1 1 0	23,211	0,0162	100	3,8265	3,8291
3	28,531	1 1 1	28,527	0,0048	56,4	3,1260	3,1265
4	33,074	2 0 0	33,057	0,0168	98,3	2,7063	2,7076
5	40,785	2 1 1	40,783	0,0023	34,5	2,2106	2,2108
6	47,463	2 2 0	47,449	0,0146	30,8	1,9140	1,9146
7	53,463	3 1 0	53,465	-0,0022	10,9	1,7125	1,7124
8	56,271	3 1 1	56,300	-0,0287	9,8	1,6335	1,6327

T = 473 KGitterkonstante:  $a = 541,72(8)$  pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,371	1 0 0	16,350	0,0212	18,2	5,4102	5,4172
2	23,224	1 1 0	23,202	0,0220	100	3,8269	3,8305
3	28,520	1 1 1	28,516	0,0037	54,9	3,1272	3,1276
4	33,062	2 0 0	33,045	0,0172	88	2,7072	2,7086
5	40,749	2 1 1	40,768	-0,0183	29,9	2,2125	2,2115
6	47,431	2 2 0	47,431	0,0008	28,1	1,9152	1,9153
7	53,449	3 1 0	53,444	0,0047	12,2	1,7129	1,7131
8	56,260	3 1 1	56,278	-0,0177	11	1,6338	1,6333

T = 493 KGitterkonstante:  $a = 541,79(6)$  pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,366	1 0 0	16,348	0,0189	15,4	5,4117	5,4179
2	23,209	1 1 0	23,199	0,0104	100	3,8294	3,8311
3	28,515	1 1 1	28,512	0,0032	56,6	3,1277	3,1280
4	33,048	2 0 0	33,040	0,0079	88,6	2,7083	2,7090
5	40,748	2 1 1	40,762	-0,0140	27,3	2,2126	2,2119
6	47,418	2 2 0	47,423	-0,0050	27,9	1,9157	1,9155
7	53,447	3 1 0	53,436	0,0111	10,7	1,7130	1,7133
8	56,257	3 1 1	56,269	-0,0116	13,9	1,6339	1,6336

T = 513 KGitterkonstante:  $a = 542,03(5)$  pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,349	1 0 0	16,340	0,0090	18,1	5,4174	5,4203
2	23,195	1 1 0	23,188	0,0067	100	3,8316	3,8327
3	28,498	1 1 1	28,499	-0,0010	60,8	3,1295	3,1294
4	33,034	2 0 0	33,025	0,0088	94,5	2,7095	2,7102
5	40,722	2 1 1	40,743	-0,0210	33,3	2,2139	2,2128
6	47,403	2 2 0	47,401	0,0021	27,7	1,9163	1,9164
7	53,410	3 1 0	53,411	-0,0004	14,2	1,7141	1,7141
8	56,246	3 1 1	56,242	0,0039	11,2	1,6342	1,6343

T = 533 KGitterkonstante:  $a = 542,32(6)$  pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,349	1 0 0	16,332	0,0171	18	5,4175	5,4232
2	23,190	1 1 0	23,176	0,0137	100	3,8325	3,8347
3	28,490	1 1 1	28,484	0,0055	55,9	3,1305	3,1311
4	33,018	2 0 0	33,007	0,0108	92,3	2,7107	2,7116
5	40,702	2 1 1	40,721	-0,0182	28,8	2,2149	2,2140
6	47,369	2 2 0	47,375	-0,0056	30,1	1,9176	1,9174
7	53,370	3 1 0	53,380	-0,0104	11,6	1,7153	1,7150
8	56,219	3 1 1	56,210	0,0085	11,1	1,6349	1,6351

T = 553 KGitterkonstante:  $a = 542,61(9)$  pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,356	1 0 0	16,323	0,0333	13,8	5,4151	5,4261
2	23,179	1 1 0	23,163	0,0159	100	3,8343	3,8368
3	28,480	1 1 1	28,468	0,0114	52,5	3,1315	3,1328
4	33,008	2 0 0	32,989	0,0191	85,6	2,7115	2,7131
5	40,682	2 1 1	40,697	-0,0158	26,3	2,2160	2,2152
6	47,348	2 2 0	47,347	0,0008	30,2	1,9184	1,9184
7	53,328	3 1 0	53,349	-0,0210	9,6	1,7165	1,7159
8	56,176	3 1 1	56,177	-0,0010	8,1	1,6361	1,6360

T = 573 KGitterkonstante:  $a = 542,72(8)$  pm

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{(\text{beob-ber})}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	16,320	1 0 0	16,320	0,0001	16,3	5,4271	5,4272
2	23,169	1 1 0	23,159	0,0103	100	3,8359	3,8376
3	28,461	1 1 1	28,463	-0,0017	56,7	3,1336	3,1334
4	32,993	2 0 0	32,982	0,0103	94,4	2,7128	2,7136
5	40,688	2 1 1	40,689	-0,0014	26,1	2,2157	2,2156
6	47,336	2 2 0	47,338	-0,0018	27	1,9189	1,9188
7	53,307	3 1 0	53,338	-0,0306	10,6	1,7171	1,7162
8	56,187	3 1 1	56,165	0,0223	11,1	1,6358	1,6364

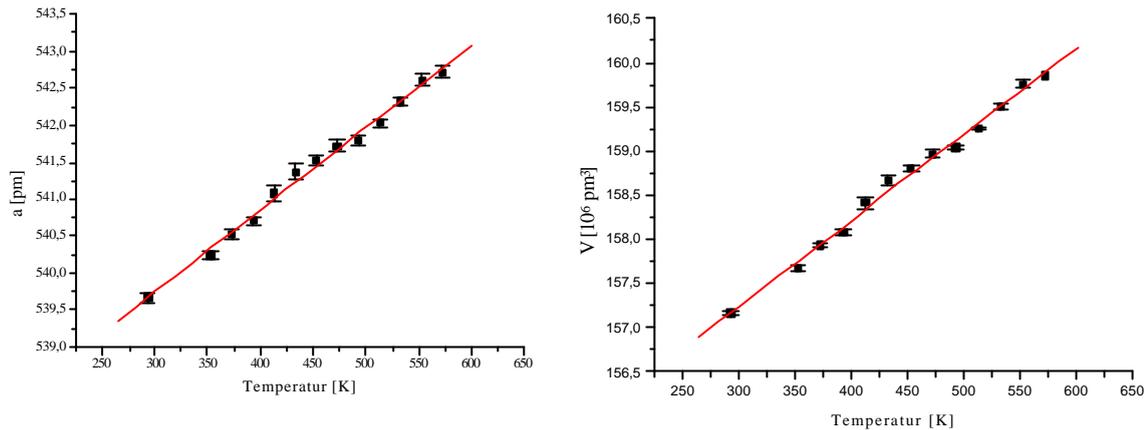


Abb. VII.5 Entwicklung der Gitterkonstanten und des Zellvolumens von  $\text{CsCaCl}_3$  mit der Temperatur

### 3.4.2 Synthese und Kristallstruktur von $\text{CsSrCl}_3$

Die Züchtung von Einkristallen von  $\text{CsSrCl}_3$  gelingt mit Hilfe des Bridgman-Verfahrens. Es wurde eine Gemenge von  $\text{CsCl}$  und  $\text{SrCl}_2$  im molaren Verhältnis 1:1 in einer Kieselglasampulle bei  $700^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur eine Woche getempert; anschließend wurde langsam ( $1^\circ\text{C/h}$ ) auf Raumtemperatur abgekühlt.

Geeignete Einkristalle wurden in Glaskapillaren eingeschmolzen, mit Filmmethoden auf ihre Güte überprüft und von dem besten Exemplar ein Intensitätsdatensatz mit Hilfe des IPDS erstellt.

Nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse kristallisiert  $\text{CsSrCl}_3$  in dem verzerrten orthorhombischen Perowskit-Typ in der Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten:

$a = 792,3(1) \text{ pm}$ ,  $b = 1129,0(1) \text{ pm}$ ,  $c = 792,3(1) \text{ pm}$  und  $V = 708,68 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ .

Die Struktur wurde bis zu einem  $R_1$ -Wert von 0,1250 bzw.  $wR_2$  0,3613 verfeinert. Diese schlechten Werte sind darin begründet, daß der „Einkristall“ als Mehrling vorliegt und die Verbindung Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Die Auswertung der Pulveraufnahme bei Raumtemperatur ergab die Gitterkonstanten:  $a = 789,2(3) \text{ pm}$ ,  $b = 1118,4(11) \text{ pm}$ ,  $c = 793,3(3) \text{ pm}$  und  $V = 700,1(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ .

**Tab. VII.9 Indizierung des Pulverdiffraktogramms von CsSrCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur**

n	$2\Theta_{\text{beob}}$	hkl	$2\Theta_{\text{ber}}$	$\Delta 2\Theta_{\text{(beob-ber)}}$	Intensität	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{ber}}$
1	21,529	nicht	indiziert		62,5	4,1242	*
2	22,401	0 0 2	22,379	0,0040	95,2	3,9656	3,9664
3	27,541	0 2 2	27,549	-0,0084	46,6	3,2361	3,2351
4	30,632	nicht	indiziert		100	2,9162	*
5	31,968	2 0 2	31,968	0,0001	57,1	2,7974	2,7974
		0 4 0	31,985	-0,0170		2,7959	
6	37,757	3 0 2	37,763	-0,0061	27,4	2,3807	2,3803
7	39,367	1 2 3	39,352	0,0151	51,4	2,2869	2,2878
		0 4 2	39,398	-0,0311			2,2852
8	43,871	nicht	indiziert		31,5	2,0620	*
9	45,704	0 0 4	45,712	-0,0080	38	1,9835	1,9832
10	49,378	nicht	indiziert		28,4	1,8442	*
11	51,609	3 2 3	51,623	-0,0142	24,1	1,7696	1,7691
		1 6 1	51,647	-0,0373			1,7684
12	54,468	4 2 2	54,427	0,0409	43,2	1,6832	1,6844
13	56,857	0 4 4	56,876	-0,0191	18,8	1,6181	1,6176
14	61,900	1 2 5	61,866	0,0332	25,5	1,4978	1,4985
15	63,794	1 5 4	63,768	0,0259	23,9	1,4578	1,4583
		3 4 4	63,808	-0,0142			1,4575
16	68,185	5 4 0	68,172	0,0122	21,9	1,3742	1,3745
17	71,476	0 8 2	71,499	-0,0227	20,3	1,3188	1,3185
		3 6 3	71,506	-0,0298			1,3183
18	72,429	1 0 6	72,420	0,0091	27,2	1,3038	1,3039
19	76,168	6 0 2	76,197	-0,0288	17,6	1,2488	1,2484
20	84,66	2 4 6	84,660	0,0041	19,2	1,1439	1,1439
21	88,737	nicht	indiziert		32,5	1,1016	*

\* CsCl

**Tab. VII.10 Kristallographische Daten von CsSrCl<sub>3</sub> und ihre Bestimmung**

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. = 62)
Gitterkonstanten	a = 792,3(1) pm b = 1129,0(1) pm c = 792,3(1) pm
Volumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	708,68
Molares Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	426,84
Zahl der Formeleinheiten	4
Meßgerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur [K]	293
Meßbereich [°]	3 < 2 $\theta$ < 45
Drehwinkel [°], $\phi$ -Inkrement [°]	0 < $\phi$ < 200, 2
Indexbereich	-10 < h < 10, -14 < k < 13, -10 < l < 10
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	3
Detektorabstand [mm]	60
F(000)	216
Gemessene Reflexe	4882
Symmetrieunabhängige Reflexe	353
Beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	653
Kristallgestalt-Optimierung	Stoe X-Shape
Absorptionskorrektur	numerisch, Stoe X-Red
R <sub>int</sub>	0,1225
Strukturbestimmung und – verfeinerung	Shelxs-86, Shelxl-97
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,411
R <sub>1</sub>	0,1077
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1250; 0,3613

**Tab. VII.11 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\text{CsSrCl}_3$**

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Cs	4c	0,4802(3)	1/4	0,0032(2)	53,6(8)
Sr	4a	0	1/2	0	13,9(7)
Cl1	4c	0,0057(10)	1/4	0,9541(12)	65(2)
Cl2	8d	0,7127(6)	0,4756(4)	0,2129(6)	53(1)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

### Schlußbemerkungen

Die meisten Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{ABX}_3$  kristallisieren im Perowskit-Typ oder einer seiner Varianten. Ideale kubische Perowskite wurden selten gefunden, da je nach Größe des Toleranzfaktors,  $t = [r_A + r_X] / \sqrt{2} [r_B + r_X]$ , Verzerrungen auftreten. Zum Beispiel treten die hexagonalen Perowskite auf, wenn der Toleranzfaktor den kritischen Wert von  $t = 1$  überschreitet [78]. Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{AMF}_3$  ( $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni}$  und  $A = \text{Cs, Rb}$ ) kristallisieren in den hexagonalen Perowskitstrukturen [79], die sich von den kubischen Perowskiten durch das zusätzliche Auftreten von flächenverknüpften Oktaeder unterscheiden. In Abhängigkeit von Temperatur und Druck wandeln sich die Perowskite unterschiedlicher Kristallsysteme ineinander um.

$\text{CsCaCl}_3$  kristallisiert im idealen kubischen Perowskit und weist nach röntgenographischer Untersuchungen bis  $300^\circ\text{C}$  keine Phasenumwandlung auf. Phasenumwandlungen wurden bei  $\text{CsSrCl}_3$  gefunden. Jedoch konnte die Struktur nicht komplett gelöst werden, da der Kristall aus verschiedener Domänen bestand.

Durch Dotierung dieser Verbindungen  $\text{ABX}_3$ -Typ mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen ( $\text{Mn, Fe, Ni, Co...}$ ) sollte weitere Erkenntnisse über die physikalischen Eigenschaften der Perowskite liefern. Z.B. haben verzerrte Perowskite elektrischen und magnetischen Eigenschaften, die auch von technischem Interesse sind (z.B. das ferroelektrische  $\text{BaTiO}_3$  [80]).

### **3.5 Kristallstruktur der Halogenide TaX<sub>5</sub> (X = Cl, Br)**

#### **Einleitung**

Die Strukturen der Pentahalogenide sind seit langer Zeit bekannt. Die Pentahalogenide kristallisieren fast alle isotyp. In die Struktur von MX<sub>5</sub> liegen dimere [M<sub>2</sub>X<sub>10</sub>]-Einheiten vor, die aus kantenverknüpften Oktaedern bestehen. Die [M<sub>2</sub>X<sub>10</sub>]-Moleküle lassen sich sehr kompakt packen, wobei die Halogenatome eine dichteste Kugelpackung bilden. Obwohl die Kristallstruktur von TaCl<sub>5</sub> und TaBr<sub>5</sub> bereits seit längerem Zeit bekannt ist, liegen bisher keine Einkristalldaten vor.

#### **Darstellung**

##### **a) TaCl<sub>5</sub>**

Bei der Umsetzung von MgCl<sub>2</sub> bzw. CaCl<sub>2</sub> mit BeCl<sub>2</sub> (molares Verhältnis 1:1), in der Absicht, ternäre Verbindungen der Zusammensetzung MBeCl<sub>4</sub> in einer verschweißten Tantal-Ampulle darzustellen, wurden sehr schöne, farblose Einkristalle von TaCl<sub>5</sub> als Reaktionsprodukt erhalten. Die Reaktionsansätze wurden dazu mit 3°C/h auf 700°C erhitzt und zwei Wochen bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde mit 1°C/h auf 200°C und mit 5°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Geeignete Einkristalle wurden mit Hilfe des Polarisationsmikroskops ausgewählt und in Makröhrchen präpariert. Mittels Schwenk-Aufnahmen wurden die Kristalle auf ihre Qualität untersucht. Von dem besten Kristall wurde ein Intensitätsdatensatz auf dem IPDS erstellt.

##### **b) TaBr<sub>5</sub>**

TaBr<sub>5</sub> wurde in Form oranger Kristalle bei der Umsetzung der Dihalogenide MBr<sub>2</sub> (M = Sr, Eu) mit BeBr<sub>2</sub> (molares Verhältnis 1:1) sowie bei der Umsetzung der Trihalogenide MBr<sub>3</sub> (M = Sm, Dy) mit den Metallen (Sm und Dy) und BeBr<sub>2</sub> (molares Verhältnis 2:1:3) in verschweißten Tantal-Ampullen erhalten. Die Reaktionsansätze wurden wie für TaCl<sub>5</sub> beschrieben behandelt. Geeignete Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, in Makröhrchen präpariert und röntgenographisch mittels Schwenk-Aufnahmen auf ihre Qualität hin untersucht. Von dem besten Kristall wurde auf dem IPDS ein Intensitätsdatensatz erstellt.

## Kristallstruktur

TaBr<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> kristallisieren isotyp zueinander in der Raumgruppe C2/m (Nr.12). Die kristallographischen Daten und ihre Bestimmung sind in den Tabellen VIII.1 und 2 angegeben.

Sie sind aus dimeren Molekülen [MX<sub>5</sub>]<sub>2</sub> aufgebaut. Diese dimeren Einheiten bestehen aus zwei kantenverknüpften Oktaedern (Abb. VIII.1).

Die Kristallstruktur von TaCl<sub>5</sub> und TaBr<sub>5</sub> kann auch als eine hexagonal-dichteste Kugelpackung der Halogenatome angesehen werden, in der die Oktaederlücken zu einem Fünftel mit Tantalatomen besetzt sind. Man findet zwei kristallographisch verschiedene Ta-Atome, die beide oktaedrisch von Cl- bzw. Br-Ionen umgeben sind. Die [TaCl<sub>6</sub>]- bzw. [TaBr<sub>6</sub>]-Oktaeder weisen jeweils eine Verzerrung auf, wobei die Abstände zwischen 226 - 256 pm (TaCl<sub>5</sub>) und 241 - 271 pm (TaBr<sub>5</sub>) variieren (Tab. VIII.4). Dabei sind die Abstände zu den verbrückenden Halogen-Atomen länger als jene zu den terminalen. Der Abstand der beiden Metallatome in der dimeren Einheit liegt mit 396 pm für TaCl<sub>5</sub> und 417 pm für TaBr<sub>5</sub> im erwarteten Bereich und liegt in der gleichen Größenordnung wie der Nb-Nb-Abstand in einer dimeren [Nb<sub>2</sub>X<sub>10</sub>]-Einheit (X = Cl, Br)[81-82].

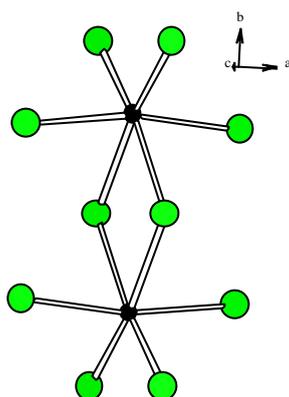


Abb. VII.1 [Ta<sub>2</sub>X<sub>10</sub>]-Dimere (X = Cl, Br) in der Kristallstruktur von TaCl<sub>5</sub> und TaBr<sub>5</sub>

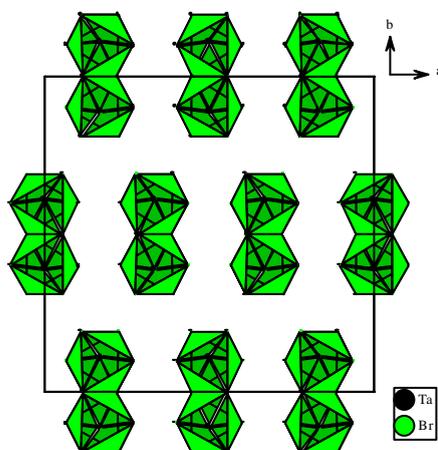


Abb. VII.2 Projektion der Kristallstruktur von TaX<sub>5</sub> (X = Cl, Br) auf (001)

**Tab. VII.1 Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für TaCl<sub>5</sub> und TaBr<sub>5</sub>**

	TaCl <sub>5</sub>	TaBr <sub>5</sub>
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C 2/m (Nr. 12)	
Gitterkonstanten [pm]	a= 1842,8(9) b= 1793,8(6) c= 596,6(4) β= 90,68(7)	a= 1948,2(5) b= 1883,5(7) c= 621,9(2) β= 90,77(3)
Volumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1968,73	2281,85
Molares Volumen [cm <sup>3</sup> /mol]	98,94	114,53
Zahl der Formeleinheiten	12	
Meßgerät	IPDS	
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator)	
Meßtemperatur	Raumtemperatur	
Meßbereich [°]	3 < 2θ < 48	
Indexbereich	-21 < h < 21 -18 < k < 20 -6 < l < 8	-21 < h < 22 -21 < k < 21 -7 < l < 7
Drehwinkel [°], φ-Inkrement [°]	0 < φ < 200, 2	
Gemessene Reflexe	9422	9207
Symmetrieunabhängige Reflexe	3115	3041
Beobachtete Reflexe (I <sub>0</sub> >2σ(I))	1602	1129
Anzahl der Bilder	100	
Belichtungszeit [min]	6	
Detektorabstand [mm]	6	
Absorptionskorrektur [cm <sup>-1</sup> ]	29,5	33,8
F(000)	158	217
R <sub>int</sub>	0,0537	0,1096
Strukturbestimmung und – Verfeinerung	Shelxs-86, Shelxl-97	
Streufaktoren	International Tables, Vol. C	
Goodness of fit	0,949	0,964
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (I <sub>0</sub> >2σ(I))	0,0291; 0,0639	0,0821; 0,2146
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0401; 0,0661	0,1072; 0,2267

**Tab. VIII.2a Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] von  $\text{TaCl}_5$**

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Ta1	4g	1/2	0,38970(3)	0	0,2252(5)
Ta2	8j	0,16665(2)	0,38961(2)	0,47345(5)	23,5(2)
Cl1	4i	0,2187(2)	1/2	0,2555(5)	26,6(8)
Cl2	4i	0,5523(2)	1/2	0,2215(5)	25,6(8)
Cl3	4i	0,1144(2)	1/2	0,6907(5)	25,6(7)
Cl4	8j	0,1109(2)	0,3094(2)	0,7085(2)	40,0(7)
Cl5	8j	0,0662(2)	0,4025(2)	0,2398(5)	37,4(7)
Cl6	8j	0,2223(2)	0,3092(2)	0,2384(2)	38,8(7)
Cl7	8j	0,2670(2)	0,4028(2)	0,7059(5)	38,0(7)
Cl8	8j	0,4440(2)	0,3092(2)	0,7621(5)	43,4(7)
Cl9	8j	0,3995(2)	0,4027(2)	0,2252(5)	39,6(7)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + U_{13} \cos\beta)]$$

**Tab. VIII.2b Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] von  $\text{TaBr}_5$**

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Ta1	4h	1/2	0,1106(4)	1/2	20,0(6)
Ta2	8j	0,33323(8)	0,38941(7)	0,0207(1)	21,2(5)
Br1	4i	0,2812(2)	1/2	0,2457(7)	22(1)
Br2	4i	0,4476(2)	0	0,2708(7)	24(1)
Br3	8j	0,4354(2)	0,4014(2)	0,2569(5)	30,8(9)
Br4	4i	0,3856(2)	1/2	0,7962(7)	24(1)
Br5	8j	0,2311(2)	0,4021(2)	0,7855(6)	33,1(9)
Br6	8j	0,3979(2)	0,0981(2)	0,7274(6)	33(1)
Br7	8j	0,2771(2)	0,3075(2)	0,2622(5)	33(1)
Br8	8j	0,4438(2)	0,1925(2)	0,2554(6)	36(1)
Br9	8j	0,3893(2)	0,3079(2)	0,7785(5)	33(1)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + U_{13} \cos\beta)]$$

**Tab. VIII.3a Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\text{TaCl}_5$**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ta1	22,8(4)	16,0(3)	29,9(3)	0	1,9(3)	0
Ta2	24,0(3)	17,1(3)	29,5(3)	-3(2)	-0,4(2)	0
Cl1	29(1)	19(1)	31(1)	0	8(1)	0
Cl2	30(2)	18(1)	29(1)	0	-5(1)	0
Cl3	30(1)	19(1)	28(1)	0	7(1)	0
Cl4	46(1)	30(1)	44(1)	7(1)	9(1)	-8(1)
Cl5	33(11)	36(1)	44(14)	-4(1)	-11(1)	-3(1)
Cl6	44(1)	29(1)	43(1)	-8(1)	8(1)	8(1)
Cl7	32(1)	37(1)	45(1)	3(11)	-13(1)	2(1)
Cl8	47(1)	32(1)	51(1)	-13(1)	-7(1)	-7(1)
Cl9	36(1)	36(1)	47(1)	4(1)	14(1)	0

**Tab. VIII.3b Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ] für  $\text{TaBr}_5$**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ta1	22(1)	15(1)	231	0	6,3(8)	0
Ta2	27(1)	17,2(8)	19,7(8)	0	3,0(6)	0
Br1	27(3)	20(2)	20(2)	0	1(2)	0
Br2	34(3)	17(2)	22(2)	0	-1(2)	0
Br3	30(2)	31(2)	32(1)	3(1)	-3(1)	2(1)
Br4	29(3)	20(2)	23(2)	0	11(2)	0
Br5	32(2)	33(2)	34(1)	-2(1)	-6(1)	-1(1)
Br6	27(2)	36(2)	36(2)	-3(1)	14(1)	4(1)
Br7	40(2)	25(2)	34(1)	6(1)	8(1)	-6(1)
Br8	45(2)	26(2)	39(2)	9(1)	-3(1)	9(1)
Br9	42(2)	26(2)	33(1)	-5(1)	9(1)	7(1)

**Tab. VIII.4 Ausgewählte Abstände [pm] in TaX<sub>5</sub> (X = Cl, Br)**

Ta1-Cl8	226,3(3) (•2)	Ta1 - Br8	241,8(4) (•2)
Ta1-Cl9	231,2(3) (•2)	Ta1 - Br6	246,7(3) (•2)
Ta1-Cl2	256,0(3) (•2)	Ta1 - Br2	271,7(3) (•2)
Ta2-Cl4	226,4(3)	Ta2- Br9	242,1(3)
Ta2-Cl6	226,4(3)	Ta2- Br7	242,4(3)
Ta2-Cl7	230,9(3)	Ta2- Br5	246,5(4)
Ta2-Cl5	231,4(3)	Ta2- Br3	246,8(4)
Ta2-Cl1	256,0(3)	Ta2- Br1	271,4(2)
Ta2-Cl3	256,0(2)	Ta2- Br4	271,4(3)

**Tab. VIII.5 Ausgewählte Winkel [°] in TaX<sub>5</sub> (X = Cl, Br)**

Cl8-Ta1-Cl8	100,8(2)	Cl9-Ta1-Cl8	93,6(2)(•2)	Cl9-Ta1-Cl8	93,7(2) (•2)
Cl9-Ta1-Cl9	168,4(2)	Cl2-Ta1-Cl8	169,0(1) (•2)	Cl2-Ta1-Cl8	90,2(2) (•2)
Cl2-Ta1-Cl9	85,5(2)(•4)	Cl2-Ta1-Cl2	78,8(2)		
Cl6-Ta2-Cl4	100,9(2)	Cl1-Ta2-Cl5	85,4(2)	Cl7-Ta2-Cl4	93,5(2)
Cl3-Ta2-Cl4	90,2(1)	Cl7-Ta2-Cl6	94,1(2)	Cl3-Ta2-Cl6	168,9(1)
Cl5-Ta2-Cl4	94,0(2)	Cl3-Ta2-Cl7	85,5(2)	Cl5-Ta2-Cl6	93,3(2)
Cl3-Ta2-Cl5	85,6(2)	Cl5-Ta2-Cl7	168,4(2)	Cl3-Ta2-Cl1	78,7(1)
Cl1-Ta2-Cl4	168,3(1)	Cl1-Ta2-Cl6	90,2(1)	Cl1-Ta2-Cl7	85,6(2)
Br9-Ta1-Br9	100,8(2)	Br7-Ta1-Br9	93,6(1) (•2)	Br7-Ta1-Br9	93,5(1)(•2)
Br7-Ta1-Br7	169,0(2)	Br2-Ta1-Br9	169,5(1) (•2)	Br2-Ta1-Br9	89,7(1)(•2)
Br2-Ta1-Br7	85,8(1)(•4)	Br2-Ta1-Br2	79,8(1)		
Br5-Ta2-Br6	93,4(1)	Br6-Ta2-Br8	101,1(1)	Br5-Ta2-Br8	93,4(1)
Br3-Ta2-Br8	93,5(1)	Br3-Ta2-Br6	93,3(1)	Br3-Ta2-Br5	169,2(1)
Br1-Ta2-Br8	169,2(1)	Br1-Ta2-Br6	89,7(1)	Br1-Ta2-Br5	85,8(1)
Br1-Ta2-Br3	85,8(1)	Br4-Ta2-Br8	89,5(1)	Br4-Ta2-Br6	169,4(1)
Br4-Ta2-Br5	85,8(1)	Br4-Ta2-Br3	86,0(1)	Br4-Ta2-Br1	79,7(1)

**Tab. VIII.6 Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände [pm], Koordinationszahlen (C.N. und ECoN) und MEFIR [pm] von TaCl<sub>5</sub> und TaBr<sub>5</sub>**

	Cl1	Cl2	Cl3	Cl4	Cl5	Cl6	Cl7	Cl8	Cl9	C.N.	ECoN	MEFIR
Ta1	0/0	2/2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	2/1	2/1	6	5,4	89,1
	256 (•2)						26,4(•2)	231,4(•2)				
Ta2	1/2	0/0	1/2	1/1	1/1	1/1	1/1	0/0	0/0	6	5,4	89,2
	256,2		256,1	226,5	231,3	226,6	230,8					
C.N.	2	2	2	1	1	1	1	1	1			
ECoN	2	2	2	1	1	1	1	1	1			
MEFIR	1568,4	158,3	158,3	140	143	140,1	142,7	140	143,1			

	Br1	Br2	Br3	Br4	Br5	Br6	Br7	Br8	Br9	C.N.	ECoN	MEFIR
Ta1	0/0	2/2	0/0	0/0	0/0	0/0	2/1	0/0	2/1	6	5,5	105
	271,6 (•2)						246,7(•2)	241,9(•2)				
Ta2	1/2	0/0	1/1	1/2	1/1	1/1	0/0	2/1	0/0	6	5,5	105,2
	271,3		246,8	271,4	246,5	242,2		242,1				
C.N.	2	2	1	2	1	1	1	1	1			
ECoN	2	2	1	2	1	1	1	1	1			
MEFIR	156,9	157,2	142,7	156,9	142,5	140,2	142,8	140	140			

### 3.6 Kristallstruktur von $\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$

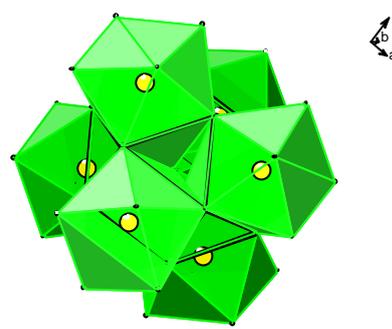
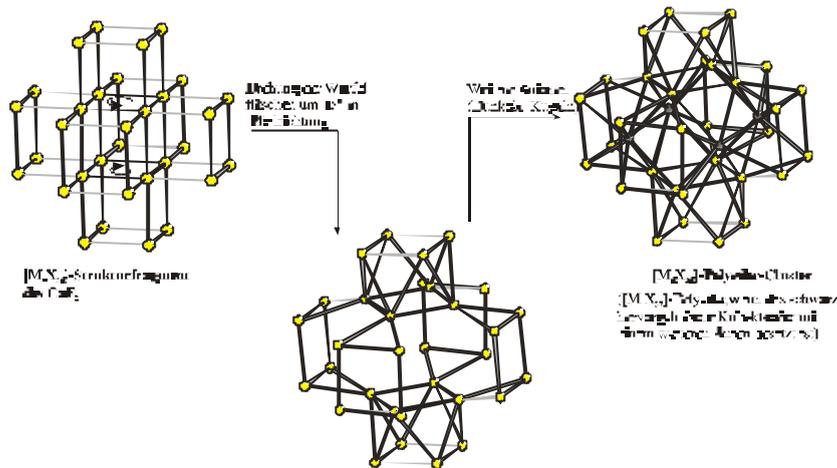
#### Einleitung

Die Seltenerdhalogenide zeigen eine große Vielfalt von Strukturen, sowohl für die dreiwertigen als auch für die zweiwertigen Vertreter. Z.B. kristallisieren die zweiwertigen Seltenerdchloride im  $\text{PbCl}_2$ -Typ ( $\text{NdCl}_2$ ,  $\text{SmCl}_2$  und  $\text{EuCl}_2$ ) [83-85],  $\text{SrBr}_2$ -Typ ( $\text{DyCl}_2$ ) [86] oder  $\text{SrI}_2$ -Typ ( $\text{TmCl}_2$  und  $\text{YbCl}_2$ ) [87-88]. Die dreiwertigen Seltenerdchloride kristallisieren in  $\text{UCl}_3$ -Typ (La-Gd) [86],  $\text{PuBr}_3$ -Typ (Tb-Dy) [89-90] oder im  $\text{AlCl}_3$ -Typ (Ho-Lu) [86].

Die zwei- und dreiwertigen Selten Erd-Halogenide können miteinander reagieren und bilden verschiedene Verbindungen. Das Phasen-Diagramm des Systems  $\text{NdCl}_3 / \text{NdCl}_2$  [91-92] zeigt Phasen wie  $\text{NdCl}_{2,27}$  und  $\text{NdCl}_{2,37}$ , die später gemäß  $\text{Nd}_{14}\text{Cl}_{33}$  (oder  $\text{Nd}_{14}\text{Cl}_{32}\text{O}$ ) [92, 95] ebenso wie  $\text{Eu}_4\text{Cl}_9$ ,  $\text{Eu}_5\text{Cl}_{11}$  [94] und  $\text{Eu}_{14}\text{Cl}_{33}$  [96] als Überstrukturen des  $\text{CaF}_2$ -Typs erkannt wurden. Zu dieser Familie zählen auch  $\text{Sm}_3\text{Cl}_7$ ,  $\text{Nd}_3\text{Cl}_7$  [94],  $\text{Ho}_5\text{Cl}_{11}$  [95] und  $\text{Dy}_5\text{Cl}_{11}$  [97] (eindimensionale Überstruktur) und  $\text{Sr}_9\text{Nd}_5\text{Cl}_{33}$  [96] und  $\text{Ba}_8\text{M}_6\text{Cl}_{32}\text{Z}$  [27-98] mit ( $\text{M} = \text{Sm}$  und  $\text{Eu}$ ,  $\text{Z} = \text{O}$  oder  $\text{Cl}$ ) (dreidimensionale Überstruktur).

Die charakteristische Baueinheit einer dreidimensionalen Überstruktur des  $\text{CaF}_2$ -Typs ist der  $[\text{M}_6\text{X}_{36}]$ -Cluster (Abb. IX.1), der aus sechs nach Art eines Oktaeders eckenverknüpften quadratischen Antiprismen besteht, gemäß der Formel  $[\text{M}_6\text{X}_{4/1}\text{X}_{4/2}] \rightarrow 6 * [\text{M}_{24}\text{X}_{24/1}\text{X}_{24/2}] \equiv [\text{M}_6\text{X}_{36}]$  und in dessen Zentrum sich ein weiteres Anion ( $\text{X}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$ ) befinden kann.

Die  $[\text{M}_6\text{X}_{36}]$ -Baugruppe kann man aus einem  $[\text{M}_6\text{X}_{32}]$ -Strukturgitter des Fluorits ableiten (Abb. IX.2), so daß die kubisch-primitive Anionenpackung des Fluorits lokal zu einer kubisch-dichtesten Anionenpackung unter Aufnahme von vier zusätzlichen Anionen übergeht. Darüber hinaus entsteht ein Kuboktaeder innerhalb dieser Baugruppe, in dessen Zentrum sich ein weiteres Anion befinden kann. Die räumliche Verknüpfung der  $[\text{M}_6\text{X}_{36}(\text{Z})]$ -Polyeder-Cluster erfolgt gemäß den Punktgruppen  $\bar{3}$  bzw.  $4/m$  entweder über sechs bzw. vier Außenkanten. Diese unterschiedlichen Aufbauprinzipien führen zu zwei Struktur-Varianten, einer trigonalen (R-3) bzw. einer tetragonalen (I4/m) entsprechend den Summenformeln  $\text{M}_8[\{\text{M}_6(\text{Z})\}\text{X}_{32}]$  bzw.  $\text{M}_9[\{\text{M}_6(\text{Z})\}\text{X}_{34}]$  [27-98].

Abb. IX.1  $[M_6X_{36}]$ -Polyeder-Cluster in der  $CaF_2$ -ÜberstrukturAbb. IX.2 Entstehung der  $[M_6X_{36}]$ -Cluster aus der  $[M_2X_6]$ -Baueinheit des  $CaF_2$ -Typ

### Darstellung von $Sm_{14}Cl_{33}$

Wasserfreies  $SmCl_3$  wurde nach der Ammoniumchlorid-Methode aus  $Sm_2O_3$  dargestellt und durch Sublimation gereinigt. Durch Synproportionierung wurde  $SmCl_2$  bei Erhitzen von  $SmCl_3$  und Sm-Metall, (2:1) unter Argon bei  $770^\circ C$  in einer verschweißten Tantal-Ampulle, die sich in einer Quarzglasampulle befand, dargestellt.

Wasserfreies  $ZnCl_2$  wurde durch Chlorierung von Zn-Metall im HCl-Strom bei  $700^\circ C$  in einem Kieselglasrohr gewonnen. Die Reinheit der dargestellten Edukte wurde anhand von Guinier-Filmaufnahmen überprüft. Die Edukte  $SmCl_2$  und  $ZnCl_2$  wurden im molaren Verhältnis 1:1 in einer Handschuhbox in eine Quarzglasampulle eingefüllt und unter Argon-Atmosphäre zugeschmolzen. Danach wurde bei  $700^\circ C$  für eine Woche getempert und schließlich langsam mit 1K/h abgekühlt. Das erhoffte Produkt „ $SmZnCl_4$ “ konnte nicht erhalten werden, dagegen jedoch  $Sm_{14}Cl_{33}$ . Die gleiche Verbindung wurde auch in Rahmen dieser Arbeit durch Umsetzung von  $SmCl_2$  und  $SmCl_3$  in molaren Verhältnis 1:1 unter gleichen Bedingungen erhalten.

Nach Auskunft des Phasen-Diagramms  $SmCl_2/SmCl_3$  [99] bilden die Komponenten  $SmCl_3$  und  $SmCl_2$  Verbindungen verschiedener Zusammensetzung z.B.  $SmCl_{2,33}$  ( $SmCl_3 \cdot 2SmCl_2$ ),  $SmCl_{2,31}$  ( $4SmCl_3 \cdot 9SmCl_2$ ) und  $SmCl_{2,20}$  ( $3SmCl_3, 4SmCl_2$ ) [98], die inkongruent schmelzen.

## Kristallstruktur

$\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$  ist bereits bekannt. Allerdings lagen bis vor kurzem nur Pulverdaten vor. Die Verbindung wurde durch Reduktion von  $\text{SmCl}_3$  mit  $\text{H}_2$  als rotbraunes Pulver erhalten [100]. Der erste Einkristall dieser Verbindung ist durch chemischen Transport von  $\text{SmCl}_3$  und Sm mit  $\text{AlCl}_3$  gewonnen worden [65]. Die Struktur konnte in der Raumgruppe P-1 unter Berücksichtigung einer Drillingsbildung mit den Gitterkonstanten  $a = b = 1108,16(23)$  pm,  $c = 2216,32(41)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 70,86(1)^\circ$  verfeinert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Struktur unter Berücksichtigung der Verdrillung in der trigonalen Raumgruppe R-3 verfeinert.  $\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$  kristallisiert demnach in der trigonalen Varianten der dreidimensionalen Fluorit-Überstruktur. Die Strukturdaten und ihre Bestimmung finden sich in den Tabellen XI.1, 2 und 3.

In der Kristallstruktur von  $\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$  treten quadratisch-antiprismatische  $[\text{Sm}^{3+}(1)\text{Cl}_8]$ -Polyeder auf (Abb. IX.3). Sechs davon sind über gemeinsame Ecken verknüpft und bilden einen  $[\text{Sm}_6\text{Cl}_{36}]$ -Polyedercluster (Abb. IX.5). Im Zentrum dieser Baueinheit befindet sich jeweils ein zusätzliches Chlorid-Ion, das jedoch nur isotrop verfeinert werden konnte. Die  $[\text{Sm}_6\text{Cl}_{36}(\text{Cl})]$ -Cluster sind gemäß der Punktsymmetrie  $-3$  mit sechs Nachbarn über gemeinsame Kanten verknüpft (Abb. IX.6). Die  $\text{Sm}^{3+}(1)$ -Cl-Abstände liegen zwischen 276 und 296 pm ( $d = 286$  pm) und sind ungefähr gleich wie jene in  $\text{Ba}_8[(\text{Sm}_6\text{O})\text{Cl}_{32}]$  (288 pm) [27-98]. Der Abstand zwischen  $\text{Sm}^{3+}(1)$  und Cl(7), das im Zentrum des Kuboktaeders liegt, beträgt ungefähr 320 pm. Dem starken elektronischen „Durchgriff“ des  $\text{Sm}^{3+}$ -Ions durch die quadratische Antiprismenfläche zum Inneren des Kuboktaeders hin folgt auch Lage und Schwingung dieses Ions:  $\text{Sm}^{3+}(1)$  ist von der Mitte des Antiprismas deutlich auf das Kuboktaederzentrum zugerückt, was seinen Ausdruck in den Sm-Cl-Abständen findet. Auch die erhöhten isotropen Temperaturfaktoren der Chloratome (5) und (6) deuten auf eine erhöhte thermische „Unruhe“ des Kuboktaeders hin.

$\text{Sm}^{2+}(2)$  ist ebenfalls von acht Chloratomen umgeben (Abb. IX.4). Die Bindungslängen liegen zwischen 303 und 319 pm mit einem mittleren Abstand von 312 pm. Die  $[\text{Sm}(2)\text{Cl}_8]$ -Polyeder sind in Richtung a über gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft (Abb. IX.10). Sm(3) und Sm(4) besetzen die Lage 6c und sind statistisch verteilt. Diese Lage kann man als eine gemischte Lage betrachten, auf der Sm(3) bzw. Sm(4) sowohl drei- als auch zweiwertig sind.  $\text{Sm}^{3+}(3)$  ist sechsfach von Cl umgeben und die Abstände liegen zwischen 287 und 305 pm.  $\text{Sm}^{2+}(4)$  hat die Koordinationzahl sieben und die Bindungslängen innerhalb des Polyeders liegen im Bereich zwischen 276 und 318 pm.

Die Chloridionen in  $\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$  sind verzerrt tetraedrisch von Samariumionen umgeben (Koordinationzahl 4). Die Abstände im Koordinations-Polyeder liegen zwischen 282 pm und 346 pm.

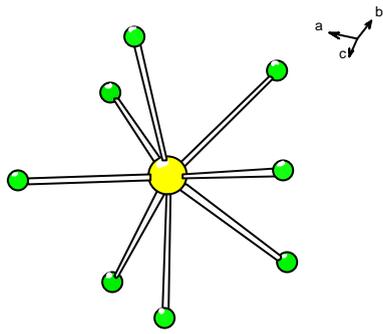


Abb. IX.3 Quadratisch antiprismatisches [Sm(1)Cl<sub>8</sub>]-Koordinationspolyeder in Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub>

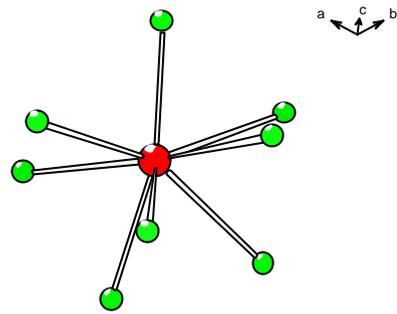


Abb. IX.4 [Sm(2)Cl<sub>8</sub>]-Polyeder in Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub>

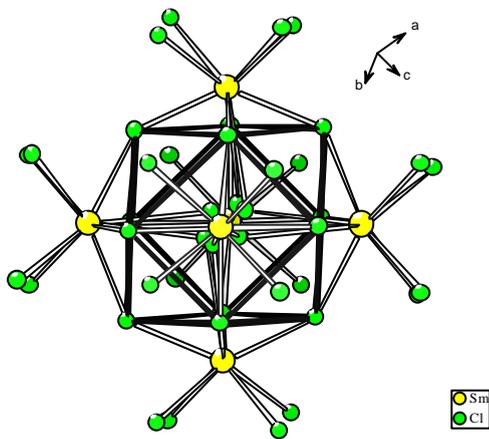


Abb. IX.5 [Sm<sub>6</sub>Cl<sub>36</sub>(Cl)]-Polyeder-Cluster in Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub>

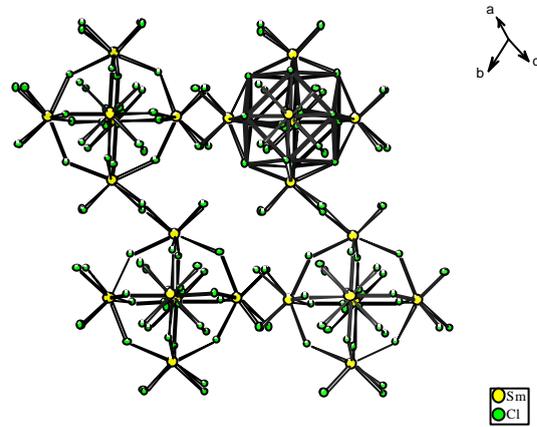


Abb. IX.6 Verknüpfung der [Sm<sub>6</sub>Cl<sub>36</sub>(Cl)]-Polyeder-Cluster in Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub>

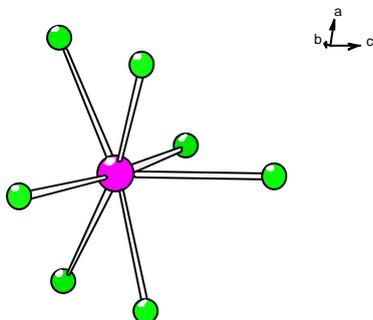


Abb. IX.7 [Sm(3)Cl<sub>7</sub>]-Polyeder in der Struktur von Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub>

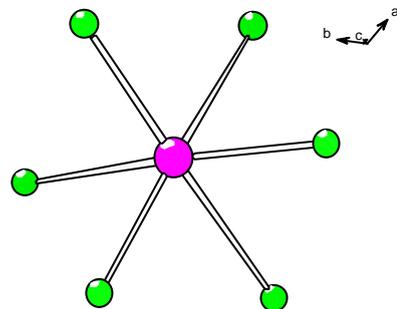


Abb. IX.8 [Sm(4)Cl<sub>6</sub>]-Polyeder in der Struktur von Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub>

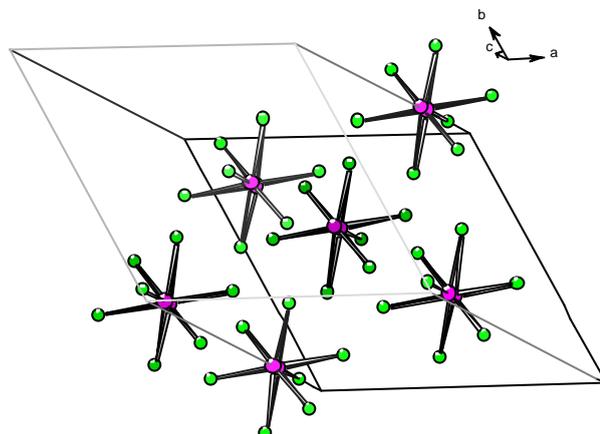


Abb. IX.9 Anordnung der  $[\text{Sm}(3)\text{Cl}_6]$ - bzw.  $[\text{Sm}(4)\text{Cl}_7]$ -Polyeder in  $\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$

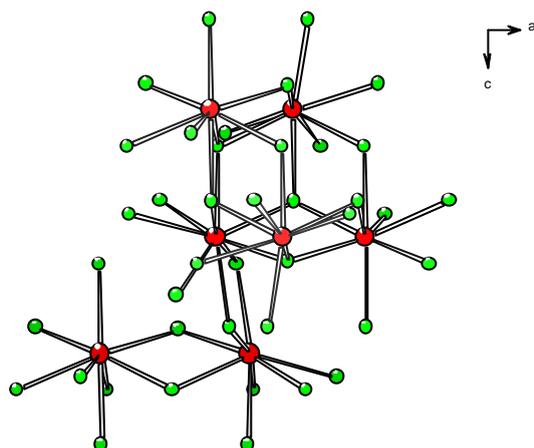


Abb. IX.10 Anordnung der  $[\text{Sm}^{2+}(2)\text{Cl}_8]$ -Polyeder in  $\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$

**Tab. IX.1 Kristallographische Daten von  $\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$  und ihre Bestimmung**

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R-3 ( Nr. 148)
Gitterkonstanten [pm]	a = 1287,0(1) c = 2480,7(3)
Volumen [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	3558,12
Molares Volumen [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]	710,3(4)
Zahl der Formeleinheiten	3
Meßgerät	IPDS
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	293 K
Meßbereich [ $^\circ$ ]	$3 < 2\theta < 46$
Indexbereich	$-14 < h < 12,$ $-12 < k < 14,$ $-27 < l < 27$
Zahl der Bilder	100
Detektorabstand [mm]	60
Belichtungszeit [mn]	6
Gemessene Reflexe	9137
Symmetrieunabhängige Reflexe	3670
Beobachtete Reflexe ( $I_0 > 2\sigma(I)$ )	962
F(000)	1429
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	6,29
$R_{\text{int}}$	0,3331
Strukturbestimmung und – verfeinerung	Shelxs-86, Shelxl-97
Streufaktoren	International Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,932
$R_1; wR_2 (I_0 > 2\sigma(I))$	0,0632; 0,1217
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0708; 0,1309

**Tab. IX.2 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ]**

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$	S.O.F
Sm1	18f	0,54006(8)	0,92446(8)	0,08165(2)	22,4(4)	1
Sm2	18f	0,98398(9)	0,21884(8)	0,08710(2)	22,7(4)	1
Sm3	6c	0	0	0,2430(2)	23,2(11)	0,28452
Sm4	6c	0	0	0,2746(17)	25,0(6)	0,04881
C11	18f	0,7688(3)	0,9823(3)	0,0371(1)	23,4(8)	1
C12	6c	0	0	0,1201(2)	25,0(13)	0,3333
C13	18f	0,7264(2)	0,1555(3)	0,1231(1)	22,7(8)	1
C14	18f	0,4877(3)	0,1008(2)	0,0001(1)	22,7(8)	1
C15	18f	0,4445(3)	0,9960(3)	0,1667(1)	31,8(9)	1
C16	18f	0,5172(3)	0,7053(3)	0,0551(1)	41,4(10)	1
C17	18f	0,5172(3)	0,719(5)	0,163(1)	60,0(10)	0,15883

$$U_{eq} = 1/3\{(aa^*)^2[U_{11} + U_{22} + U_{33} + 2\cos\alpha(U_{12} + U_{13} + U_{23})]\}$$

**Tab. IX.3 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-1}/\text{pm}^2$ ]**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sm1	22,7(5)	26,1(5)	25,2(5)	-10,1(2)	-8,4(2)	17,1(3)
Sm2	23,9(5)	25,3(5)	22,2(4)	3,3(2)	2,9(2)	14,8(4)
Sm3	14,7(7)	14,7(7)	40(3)	0	0	7,3(3)
Sm4	16,9(3)	16,9(3)	41(18)	0	0	8(1)
C11	25(1)	21(1)	22(1)	0	0	9,4(14)
C12	19(1)	19(1)	37(2)	0	0	9,6(9)
C13	20(1)	20(1)	30(1)	0	23(1)	11(1)
C14	28(1)	25(1)	19(1)	-5(1)	-2(1)	17(1)
C15	30(1)	43(2)	24(1)	0	9(1)	20(1)
C16	43(4)	14,4(17)	63,7(22)	-28(17)	-11,8(19)	12,4(17)

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$

**Tab. IX.4 Internukleare Abstände [pm] in Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub>**

Sm(1)-Cl6 276,5(3)	Sm(2)-Cl2 303,8(1)	Sm(3)-Cl3 287,2(3)	Sm(4)-Cl4 276,7(9)
-Cl6 281,6(3)	-Cl1 308,2(2)	(•3)	(•3)
-Cl5 281,9(3)	-Cl3 310,4(3)	-Cl4 301,9(4)	-Cl3 318,4(21)
-Cl5 282,7(3)	-Cl3 312,2(3)	(•3)	(•3)
-Cl1 287,2(3)	-Cl4 312,6(3)	-Cl2 304,9(9)	
-Cl4 289,2(3)	-Cl1 313,3(3)		
-Cl3 291,8(3)	-Cl1 317,0(3)		
-Cl4 296,3(3)	-Cl6 318,6(4)		
Sm(1)-Cl 285,9(3)	Sm(2)-Cl 312,1(3)	Sm(3)-Cl 296,0(4)	Sm(4)-Cl 297,5(16)

**Tab. IX.5 Ausgewählte Winkel [°] in Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub>**

Cl6-Sm1-Cl6 84,2(1)	Cl5-Sm1-Cl6 132,1(1)
Cl5-Sm1-Cl6 77,5(1) (x2)	Cl5-Sm1-Cl6 131,7(1)
Cl5-Sm1-Cl5 82,80(5)	Cl11-Sm1-Cl6 75,3(1)
Cl11-Sm1-Cl6 141,6(1)	Cl11-Sm1-Cl5 139,6(1)
Cl11-Sm1-Cl5 75,01(9)	Cl4-Sm1-Cl6 139,6(1)
Cl4-Sm1-Cl6 70,9(1)	Cl4-Sm1-Cl5 73,7(1)
Cl4-Sm1-Cl5 142,9(1)	Cl4-Sm1-Cl11 105,1(1)
Cl3-Sm1-Cl6 137,5(1)	Cl3-Sm1-Cl6 138,2(1)
Cl3-Sm1-Cl5 71,0(1)	Cl3-Sm1-Cl5 70,9(1)
Cl3-Sm1-Cl11 70,0(1)	Cl3-Sm1-Cl4 74,37(9)
Cl4-Sm1-Cl6 72,9(1)	Cl4-Sm1-Cl6 77,7(1)
Cl4-Sm1-Cl5 137,0(1)	Cl4-Sm1-Cl5 140,2(1)
Cl4-Sm1-Cl11 72,42(9)	Cl4-Sm1-Cl4 96,1(1)
Cl4-Sm1-Cl3 117,0(1)	

## 4. Zusammenfassung

### $\alpha$ -BaBeCl<sub>4</sub>

monoklin

P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

a = 683,7(1) pm

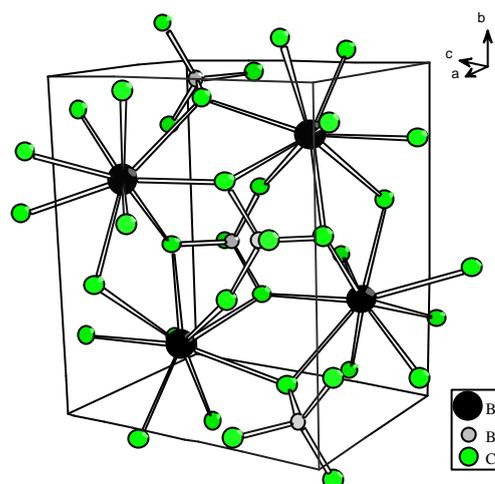
b = 1023,0(2) pm       $\beta = 90,98(2)^\circ$

c = 880,5(2) pm

V = 615,76 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>      Z = 4

R-Werte [ $I_0 > 2s(I)$ ]    R<sub>1</sub> = 0,0223    wR<sub>2</sub> = 0,0476

R-Werte (alle Daten)    R<sub>1</sub> = 0,0377    wR<sub>2</sub> = 0,0510



### $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub>

monoklin

P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

a = 809,8(4)

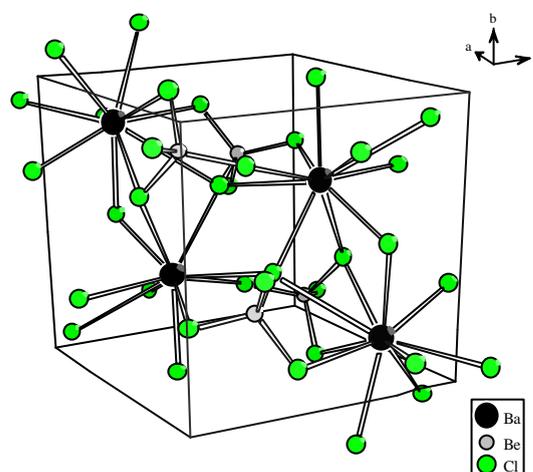
b = 906,7(3) pm       $\beta = 102,48(7)^\circ$

c = 875,2(7) pm

V = 627,39 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>      Z = 4

R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]    R<sub>1</sub> = 0,0515    wR<sub>2</sub> = 0,1201

R-Werte (alle Daten)    R<sub>1</sub> = 0,0806    wR<sub>2</sub> = 0,1273



$\alpha$ - und  $\beta$ -BaBeCl<sub>4</sub> kristallisieren monoklin in zwei verschiedenen Strukturen. In beiden Strukturen sind die Be<sup>2+</sup>-Ionen tetraedrisch koordiniert, die Ba<sup>2+</sup>-Ionen sind neunfach von Cl-Ionen umgeben. Der Unterschied zwischen den beiden Modifikationen besteht darin, daß die [BaCl<sub>9</sub>]-Polyeder unterschiedlich angeordnet und miteinander verknüpft sind.

Durch röntgenographische Untersuchungen bei tiefen und hohen Temperaturen wurde keine Phasenumwandlung von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Modifikation und umgekehrt beobachtet.

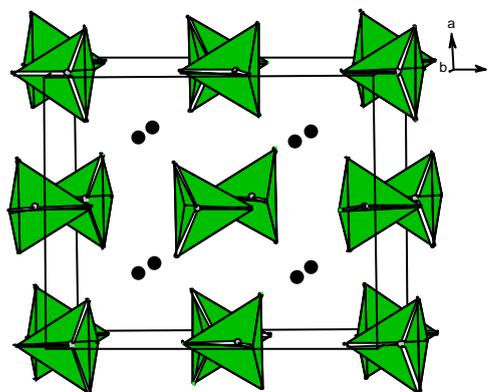
**ABeCl<sub>4</sub> (A = Eu, Sm, Sr)**

orthorhombisch

Cmca (Nr. 64)

	A = Eu	A = Sm	A = Sr
a [pm]	982,4(2)	985,2(2)	983,7(2)
b [pm]	986,3(2)	990,3(2)	990,2(2)
c [pm]	1190,5(2)	1193,3(3)	1196,7(3)
V [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1153,49	1164,14	1165,64
Z	8	8	8
<u>R-Werte [<math>I_0 &gt; 2\sigma(I)</math>]</u>			
R <sub>1</sub>	0,0182	0,0406	0,0847
wR <sub>2</sub>	0,0429	0,0900	0,1540
<u>R-Werte (alle Daten)</u>			
R <sub>1</sub>	0,0206	0,0700	0,0110
wR <sub>2</sub>	0,0438	0,0904	0,1544

Verbindungen des ABeCl<sub>4</sub>-Typs (A = Eu, Sm und Sr) kristallisieren in einem Struktur-Typ, in dem isolierte [BeCl<sub>4</sub>]-Tetraeder vorliegen. Die A<sup>2+</sup>-Ionen sind achtfach von Cl-Ionen in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben. Die [ACl<sub>8</sub>]-Polyeder sind miteinander über gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft.



**Ba<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>[Co<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]**

monoklin

P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

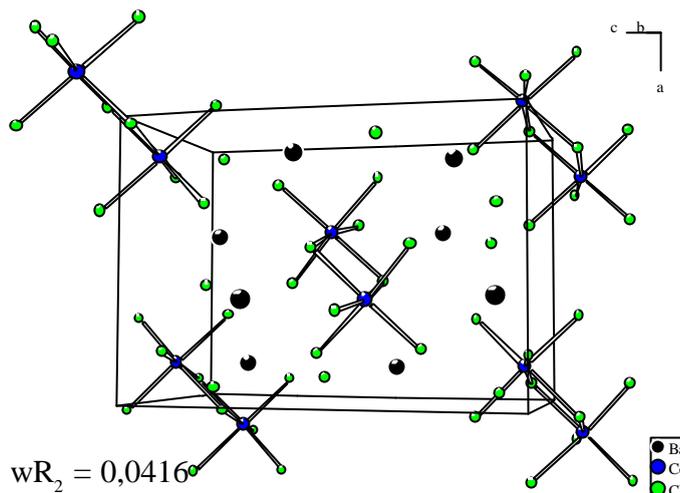
a = 914,1(1) pm

b = 811,4(1) pm

c = 1279,7(2) pm

V = 142,93 cm<sup>3</sup>/mol

Z = 4

**R-Werte [I<sub>0</sub> > 2s(I)]**R<sub>1</sub> = 0,0280 wR<sub>2</sub> = 0,0416**R-Werte (alle Daten)**R<sub>1</sub> = 0,0613 wR<sub>2</sub> = 0,0453

Einkristalle von Ba<sub>2</sub>CoCl<sub>6</sub> wurden mit Hilfe des Bridgman-Verfahrens erhalten. Als Strukturmerkmale treten Oktaederdoppel [Co<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>6-</sup> und „einsame“ Cl-Ionen auf, die durch neunfach koordinierte Ba<sup>2+</sup>-Ionen zusammengehalten werden. Absorptionsmessungen an Ba<sub>2</sub>CoCl<sub>6</sub> zeigen ein Spektrum, das jenem von CoCl<sub>2</sub> ähnlich ist und einen high-spin Grundzustand zeigt.

**BaPdCl<sub>4</sub>**

orthorhombisch

Pcnb (Nr. 60)

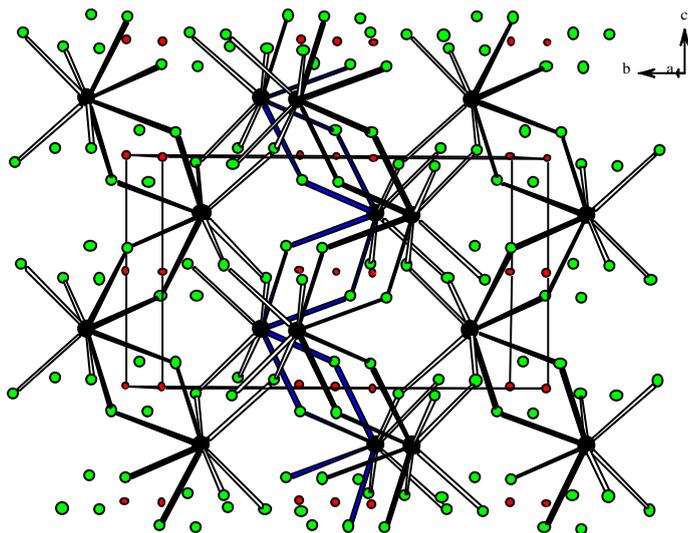
a = 686,7(1) pm

b = 1258,8(2) pm

c = 750,2(2) pm

V = 648,45 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

Z = 4

**R-Werte [I<sub>0</sub> > 2s(I)]**R<sub>1</sub> = 0,0214 wR<sub>2</sub> = 0,0528**R-Werte (alle Daten)**R<sub>1</sub> = 0,0381 wR<sub>2</sub> = 0,0601

Mit Hilfe des Bridgman-Verfahrens gelang es, Einkristalle von BaPdCl<sub>4</sub> zu synthetisieren. In der Struktur von BaPdCl<sub>4</sub> treten quadratisch-planare [PdCl<sub>4</sub>]-Baueinheiten auf, die man häufig bei Elementen mit d<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration findet. Hierbei sind die Ba<sup>2+</sup>-Ionen von acht Cl-Ionen in der Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert. Die [BaCl<sub>8</sub>]-Polyeder sind miteinander über gemeinsame Kanten zu Zick-Zack-Ketten verknüpft.

**Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]**

monoklin

P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14)

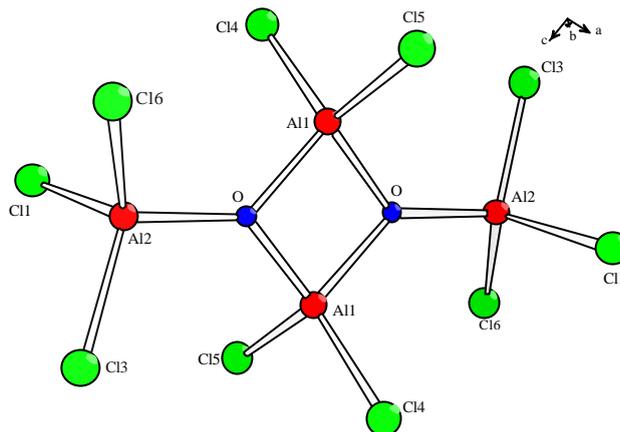
a = 942,3(2) pm

b = 1225,8(2) pm      β = 96,42(2)°

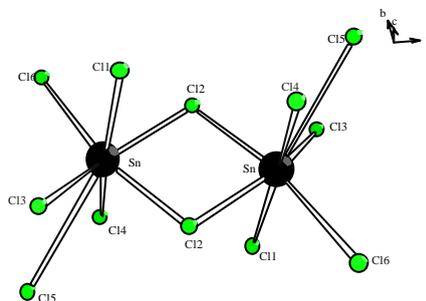
c = 948,4(3) pm

V = 1088 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

Z = 4

**R-Werte [I<sub>0</sub> > 2s(I)]**R<sub>1</sub> = 0,0224    wR<sub>2</sub> = 0,0402**R-Werte (alle Daten)**R<sub>1</sub> = 0,0378    wR<sub>2</sub> = 0,0427

Charakteristisch für die Struktur von SnAl<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O ist die [Al<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]-Baueinheit, die man auch in der Struktur von Ag<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>O<sub>2</sub>] findet. Auch werden isolierte [Sn<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub>]-Dimere gefunden, die über vier bzw. zwei [Al<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]-Baueinheiten über Kanten bzw. Ecken verknüpft sind, so daß man die Verbindung gemäß Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>O<sub>2</sub>] formulieren sollte. In dieser Struktur zeigt das Sn<sup>2+</sup>-Ion einen lone-pair-Effekt, welcher sich durch die Koordinationssphäre der [SnCl<sub>5</sub>]-Polyeder ausdrücken läßt.



**CsSrCl<sub>3</sub>**

orthorombisch

Pnma (Nr. 62)

a = 792,3(1) pm

b = 1129,0(1) pm

c = 792,3(1) pm

V = 708,68 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

Z = 4

R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]R<sub>1</sub> = 0,1077**R-Werte (alle Daten)**R<sub>1</sub> = 0,1250; wR<sub>2</sub> = 0,3613**CsCaCl<sub>3</sub>**

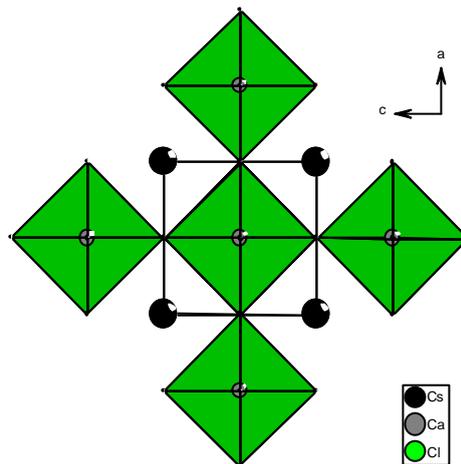
kubisch

Pm-3m (Nr. 221)

a = 540,6(1) pm

V = 158 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

Z = 1

**R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]**R<sub>1</sub> = 0,0149 wR<sub>2</sub> = 0,0428**R-Werte (alle Daten)**R<sub>1</sub> = 0,0150 wR<sub>2</sub> = 0,0428

Nach Auskunft der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen kristallisieren CsCaCl<sub>3</sub> bzw. CsSrCl<sub>3</sub> im kubischen bzw. orthorombischen Perowskit-Typ.

In dieser Struktur treten [MCl<sub>6</sub>]-Oktaeder auf (M = Ca, Sr), die mit sechs benachbarten Oktaedern über gemeinsame Ecken verknüpft sind. Das Cs<sup>+</sup>-Ion ist von zwölf Cl-Ionen umgeben.

Die Pulveraufnahmen von CsCaCl<sub>3</sub> bei hohen Temperaturen bis 300°C zeigen, daß in diesem Temperaturbereich keine Phasenumwandlung auftritt.

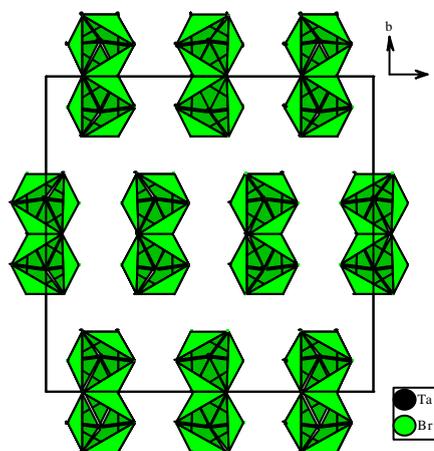
**TaX<sub>5</sub> (X = Cl, Br)**

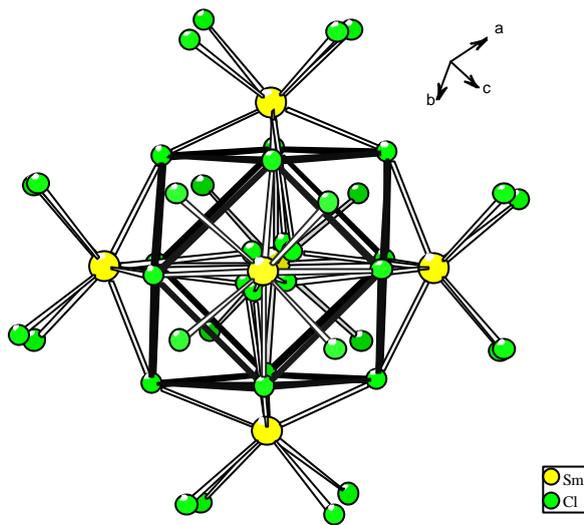
monoklin

C2/m (Nr. 12)

	TaCl <sub>5</sub>	TaBr <sub>5</sub>
a [pm]	1842,8(9)	1948,2(5)
b [pm]	1793,8(6)	1883,5(7)
c [pm]	596,6(4)	621,9(2)
β [°]	90,68(7)	90,77(3)
V [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1968,73	2281,85
Z	12	12
<u>R-Werte [I<sub>0</sub> &gt; 2σ(I)]</u>		
R <sub>1</sub>	0,0291	0,0821
wR <sub>2</sub>	0,0639	0,2146
<u>R-Werte (alle Daten)</u>		
R <sub>1</sub>	0,0401	0,1072
wR <sub>2</sub>	0,0661	0,2267

Durch Umsetzung der Erdalkali-Halogenide BX<sub>2</sub> (B = Mg, Ca, Sr), der Selten-Erd-Halogenide MX<sub>2</sub> (M = Eu, Sm, Dy) mit BeX<sub>2</sub> (X = Cl und Br) in verschweißten Tantal-Ampullen wurden Einkristalle von TaX<sub>5</sub> erhalten. TaCl<sub>5</sub> und TaBr<sub>5</sub> kristallisieren isotyp zu den Pentahalogeniden MX<sub>5</sub> (M = Nb, Mo, W, Re, Os...). Charakteristisch für diese Struktur sind dimeren [MX<sub>5</sub>]<sub>2</sub>-Einheiten, die aus zwei kantenverknüpften Oktaedern bestehen.





### Sm<sub>14</sub>Cl<sub>33</sub>

trigonal

R-3 (Nr. 148)

$a = b = 1287,0(2)$  pm

$c = 2480,7(4)$  pm

$V = 710,3$  cm<sup>3</sup>/mol

$Z = 3$

R-Werte [ $I_0 > 2\sigma(I)$ ]

$R_1 = 0,0632$      $wR_2 = 0,1217$

R-Werte (alle Daten)

$R_1 = 0,0708$      $wR_2 = 0,1309$

$\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$  kristallisiert in einer dreidimensionalen Fluorit-Überstruktur. Charakteristisches Merkmal dieser Struktur ist der  $[\text{Sm}_6\text{Cl}_{36}]$ -Cluster, der aus sechs eckenverknüpften quadratischen Antiprismen besteht und in dessen Zentrum sich ein weiteres Cl befinden kann.

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] H. Steinfink, G. D. Brunton: Acta Cryst. **B24** (1968) 807
- [2] ICSD Kristalldatenbank Collection Code [9935]
- [3] J. H. Bruns, E. K. Gordon: Acta Cryst. **20** (1966) 135
- [4] D. M. Collins, M. C. Mahar, F. W. Whitehurst: Acta Cryst. B39 (1983) 303
- [5] P. Seiler: Acta Cryst. **49** (1993) 223
- [6] P. Hartmann: Z. Anorg. Allg. Chem. **178** (1989) 139
- [7] S. Deganello: Acta Cryst. B29 (1973) 2593
- [8] A. Onedera, I. Takahashi, S. Ishii, Shiozaki: Jap. J. Appl. Phys. **24** (1985) 591
- [9] D. Y. Pushcharovskii, A. Ganem, E. A. Pobedimskaya, N. V. Belov: Kristallografiya **13** (1968) 1071
- [10] J. Köhler, J-H. Chang: Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 179
- [11] H. C. Gaebell, G. Meyer: Z. Anorg. Allg. Chem. **515** (1984) 133
- [12] R. E. Rundle, P. H. Lewis: J. Chem. Phys. **20** (1952) 132
- [13] M. Schmidt, Bull. Soc. Chim. France (1967) 39
- [14] C. Wickleder: Unveröffentlicht
- [15] T. Staffel, G. Meyer: Z. Anorg. Allg. Chem. **552** (1987) 108
- [16] P. G. Jones, R. Hohbein, E. Schwarzmann: Acta. Cryst. **C44** (1988) 1164
- [17] P. G. Jones, R. Hohbein, E. Schwarzmann: Acta. Cryst. **C43** (1987) 1674
- [18] G. Mairesse, P. Barbier, J.P. Wignacourt: Acta. Cryst. **B34** (1978) 1328
- [19] K. Hildebrandt, P.G. Jones, E. Schwarzmann, G.M. Sheldrick: Z. Naturforsch. **37b** (1982) 1129
- [20] G. Thiele, W. Rink: Z. Anorg. Allg. Chem. **414** (1975) 47
- [21] T. Schleid, G. Meyer: Z. Anorg. Allg. Chem. **590** (1990) 103
- [22] G. Meyer: Z. Anorg. Allg. Chem. **436** (1977) 87
- [23] H. Schmidbauer, R. Nowak, P. Burkert, B. Huber, G. Müller: Z. Naturforsch. **42b** (1987) 553
- [24] G. Meyer: Z. Anorg. Allg. Chem. **511** (1984) 193
- [25] M. S. Wickleder, G. Meyer: Z. Anorg. Allg. Chem. **621** (1995) 546
- [26] M. S. Wickleder, H. U. Güdel: Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 785
- [27] S. Masselmann, Dissertation, Univ. Köln **1998**
- [28] C. Wickleder, S. Masselmann, G. Meyer: Z. Anorg. Allg. Chem. **625** (1999) 507
- [29] R. de Pape, J. Ravez: Bull. Soc. Chim. France (**1966**) 3283
- [30] J.-C. Cousseins, M. Samouel: Compt. Rend. **C 265** (1967) 1121
- [31] H. G. von Schnering, P. Bleckmann: Naturwissenschaften **55** (1968) 342
- [32] E. T. Keve, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein: J. Chem. Phys. **51** (1964) 4928
- [33] E. T. Keve, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein: J. Chem. Phys. **53** (1970) 3279
- [34] F. Averdunk, R. Hoppe: Z. Anorg. Allg. Chem. **559** (1988) 111

- [35] H. G. Schnering: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353** (1967) 13
- [36] R. von der Mühlh, D. Dumora, J. Ravez, P. Hagenmuller: *J. Solid State Chem.* **2** (1970) 262
- [37] C. Wickleder: *J. Alloys and Compounds* **300-301** (2000) 193
- [38] W. J. Vermin, G. C. Verschoer, D. J. W. Ijdo: *Acta Crystallogr.* **B32** (1976) 3325
- [39] M. Duchateau, H-L. Keller: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 1231
- [40] P. C. Moews: *Inorg. Chem.* **5** (1966) 5
- [41] R. J. Williams, D. R. Dillin, W. O. Milligan: *Acta Crystallogr.* **B29** (1973) 1369
- [42] J. Ferguson, D. L. Wood, K. Knox: *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 881
- [43] H. Grime, J. A. Santos: *Z. Kristallogr.* **88** (1934) 136
- [44] A.F Wells: *Z. Kristallgr.* **100** (1938) 189
- [45] Christen, Meyer: *Allgemeine und Anorganische Chemie, Band II*, Verlag Salle + Sauerländer
- [46] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Ramello: *Angew. Chem.* **35** (1996) 1331
- [47] L. Schröder, H. L. Keller: *J. Less-Common Met.* **153** (1989) 35
- [48] W. Theilacker: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **234** (1937) 161
- [49] H. Takazawa, S. Ohba, Y. Saito: *Acta Crystallogr.* **44** (1988) 580
- [50] J. A. A. Ketelaar, J. F. Van Walsem: *Rec. Trav. Chim.* **57** (1938) 964
- [51] B. Schnüpp, H. Keller: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999)1944
- [52] B. G. Müller: *J. Fluorine Chem.* **20** (1982) 291
- [53] L. Schröder, H. L. Keller: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **562** (1988) 123
- [54] L. Schröder, H. L. Keller: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **603** (1991) 69
- [55] H. M. Powell, A. F. Wells: *J. Chem. Soc.* (1935) 359
- [56] M. A. Porai-Koshits: *Kristallografiya* **1** (1956) 291
- [57] H. D. Lutz, A. Pfitzner, J. K. Cockroft: *J. Solid State Chem.* **107** (1993) 245
- [58] H. Schäfer: *Angew. Chem.* **88** (1976) 775
- [59] W. Lenhard, H. Schäfer, H. U. Hürter, B. Krebs: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **482** (1981) 19
- [60] J. A. Ibers: *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 967
- [61] J. Brynestad, H. L. Yakel, G. P. Smith: *Inorg. Chem.* **9** (1970) 686
- [62] J. Brynestad, W. Von Winbush, H. L. Yakel, G. P. Smith: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6** (1970) 889
- [63] H. Justnes, E. Rytter, A. F. Andersen: *Polyhedron* **1** (1982) 393
- [64] M. A. Einarsrud, H. Justnes, E. Rytter, H. A. Oye: *Polyhedron* **6** (1987) 975
- [65] M. Rudolph: *Dissertation, Univ. Hannover*, **1996**
- [66] J. Kendall, E.D. Crittenden, H.K. Miller: *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 978
- [67] D. Jentsch, P. G. Jones, E. Schwarzmann, M. G. Sheldrick: *Acta Crystallogr.* **39** (1983) 1173
- [68] U. Thewalt, F. Stollmaier: *Angew. Chem.* **94** (1982) 137
- [69] M. Bonamico, G. Dessy: *J. Chem. Soc. A* (1976) 1786

- [70] J. Rouxel: *Comp. Rend.* **248** (1959) 810
- [71] ICSD Kristalldatenbank Collection Code [39566]
- [72] E. Perenthaler, H. Schulz, A. Rabenau: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 259
- [73] G. Mairesse, P. Barbier, J. P. Wignacourt: *Acta Crystallogr.* **34** (1978) 1328
- [74] Z. Zhang, H. D. Lutz: *J. Solid State Chem.* **115** (1995) 158
- [75] V. Shakhno, V. E. Plyushchev: *Russ. J. Inorg. Chem.* (1960) 564
- [76] G.L. Mc. Pherson, T.J. Kistenmacher, G. D. Stucky: *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 815
- [77] Kristalldatenbank ICSD Code Collection [22173]
- [78] W. Massa, D. Babel: *Chem. Rev.* **88** (1988) 275
- [79] R. Schmidt, M. Welsch, S. Kummer-Dörner, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 637
- [80] U. Müller: *Anorg. Strukturchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart **1996**
- [81] F.A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, R.B.W. Sandor: *Acta. Cryst.* **C47** (1991) 2435
- [82] W. Höhle, H.G. von Schnering: *Z. Kristallogr.* **191** (1990) 139  
W. Höhle, H.G. von Schnering, W.S. Furuseth: *Z. Naturforsch.* **45** (1990) 952
- [83] G. Meyer, T. Schleid: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **528** (1985) 55
- [84] G. Meyer, T. Schleid: *J. Less-Common Met.* **16** (1986) 187
- [85] H. Bärnighausen: *Rev. Chim. Miner.* **10** (1973) 77
- [86] G. Meyer, M.S. Wickleder, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. edited bei K.A. Gschneidner, Jr., and L. Eyring
- [87] T.Naterstaol, J. Corbett: *J. of Less Common Metals* **46** (1976) 291
- [88] H. Bärnighausen, H. Pätow, HP. Beck: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **403** (1974) 45
- [89] D. Hake, W. Umland: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **586** (1990) 99
- [90] H. Gunsilius, H. Borrmann, A. Simon, W. Umland: *Z. Naturforschung* **43** (1988) 1023
- [91] L.F. Druding, J.D. Corbett: *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961) 2462
- [92] U. Löchner, Dissertation, Universität Karlsruhe **1980**
- [93] M. Eitel, Dissertation, Universität Karlsruhe **1985**
- [94] Gmelin: *Handbuch der Anorganischen Chemie*, System Nr. 39, Band **C4b**,
- [95] N. Gerlitzki: Diplomarbeit, Universität zu Köln **2000**
- [96] B.G. Hyd, S. Andersson: *Inorganic Crystal Structures*, John Wiley & Sons (1989)
- [97] S. A. Hodorowicz, M. Okjak-Chodan, H. A. Eick: *J. Solid State Chem.* **71** (1987) 205
- [98] G. Meyer, S. Masselmann: *Chem. Mater.* **10** (1998) 2994
- [99] D. M. Laptev, V. F. Goryshkin, I.S. Astakhova, G.G. Polyakova: *Russ. J. Inorg. Chem.* **24** (1979) 730
- [100] G. Liu, H. A. Eick: *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2161
- [101] R. Hoppe: *Adv. Fluorine Chem.* **6** (1970) 378
- [102] R. Hoppe: *Angew. Chem.* **78** (1966) 52
- [103] R. Hoppe: *Angew. Chem.* **82** (1970) 7

- [104] R. Hoppe: Z. Kristallogr. **150** (1979) 23
- [105] G. Meyer, R. Hoppe: Z. Anorg. Allg. Chem. **420** (1976) 40
- [106] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32** (1976) 751
- [107] G. Meyer: Inorg. Synthesis **25** (1989) 146
- [108] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe: J. Appl. Crystallogr. **10** (1977) 73
- [109] Stoe, Darmstadt **1997**
- [110] G.M. Sheldrick, Shelxs-97, Programm for the Solution of crystal Structures, Göttingen **1997**
- [111] G.M. Sheldrick, Shelxl-93/97, Programm for the refinement of crystal Structures, Göttingen **1993 1997**
- [112] Stoe & Cie GmbH: X-Red Vers. 1.08a, Stoe Data reduktion Programm, Darmstadt **1996**
- [113] Stoe & Cie GmbH: X-Shape Vers. 1.02, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt 1996/1997
- [114] G. Berghoff: Programm Diamand, Bonn **1995**
- [115] R. Hübenthal: MAPLE 4.0, Gießen **1993**
- [116] K.-Th. Wilke, J. Bohm, **1988**, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main.

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitragen haben.

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. Gerd Meyer, für das gestellte Thema, für seine fachliche Betreuung und seine stets wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit bedanken. Durch sein Erlaubnis hatte ich die Gelegenheit, eine Doktorarbeit an der Universität zu Köln trotz am anfänglicher Sprachproblem zu absolvieren.

Herrn Prof. Dr. W. Jung danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Dr. S.M. Wickleder „Abdelwicky“ und meine „Liebling Doktormutter“ Dr. Claudia Wickleder danke ich für die gehaltvollen Diskussionen, Ratschläge und die Korrektur dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch Dr. A. Möller für die Hilfe bei der MAPLE-Rechnung und Ratschläge bei der DTA-Messungen.

Dr. D. Hinz danke ich für seine Hilfe bei den Pulvermessungen und bei der Einführung in die deutsche Kultur.

Frau I. Müller, Frau R. Schulze und Herr H. Schumacher für ihre Mühe bei der Kristall-, DTA- und Pulvermessungen.

Bei meinen Kollegen „Mr. Gobbels“, Niels, Norbert „Eule“, Peter Aman, Stephan, Klaus, Peter, Eßer, die Leute aus 109a, MIMOZA und den ehemaligen Arbeitskreismitgliedern „Mischa“, „Tenner“, „Frau“ Stelfeld, Marco den Binär, Morten und Gerd, bedanke mich für die nette Zusammenarbeit, Fußball, Kulturaustausch und die guten Zeiten in Köln.

Ganz besonders möchte ich bei meinen Eltern und Geschwistern für die moralische und finanzielle Unterstützung und ihre Geduld und Leiden wegen der Entfernung bedanken.

Mein Dank gilt auch für alle meine Freunde, die mir während meines Aufenthalts in Deutschland moralisch geholfen haben.

## **Erklärung**

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzen Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen- noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmung dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

Köln, im September 2000

Zur Wahrung der Priorität wurden teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- A. Assoud, C. Wickleder, G. Meyer: „Synthesis and crystal structures of  $\text{Sm}_{14}\text{Cl}_{33}$  and  $\text{Sr}_6\text{Sm}_8\text{Cl}_{32}\text{O}$ “  
XI. Tage der Seltenen Erden, Köln vom 2. bis 4.11.1998.

- A. Assoud, C. Wickleder, G. Meyer: „Synthese und Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2\text{CoCl}_6$ “  
8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK) vom 13. bis 16. März 2000  
in Aachen.

## Lebenslauf

Vorname: Abdeljalil  
Name: Assoud  
Geburtsdatum: 28.12.1970  
Geburtsort: Mohammedia, Marokko  
Familienstand: ledig  
Adresse: Hahnenstr. 7c Zimmer 002  
50354 Hürth  
Heimat-Adresse: Derb Mekness N° 108 Alia  
Mohammedia Marokko  
E-Mail: [assoud@hotmail.com](mailto:assoud@hotmail.com)  
[abdeljalil.assoud@uni-koeln.de](mailto:abdeljalil.assoud@uni-koeln.de)

1978-1983 Grundschule, Mohammedia, Marokko  
1984-1990 Gymnasium, Mohammedia, Marokko  
1990: Baccalauréat „**Abitur**“: experimentelle Naturwissenschaft  
1992: D.E.U.G „Diplome d'Etude Universitaire General“ „**Vordiplom**“: Physik-  
Chemie an der Universität Hassan II Casablanca, Marokko.  
1994: Lizenz „**Diplom**“: Chemie, an der Universität Hassan II Casablanca,  
Marokko.  
1995: D.E.A. „**Diplome d'Etude Approfondi**“ Chemie, an der Universität  
Hassan II Casablanca, Marokko: „Interkalation von Halogeniden in  
Graphit“.  
1995-1997: Vorbereitung auf Doktorarbeit in Chemie, an der Universität Hassan II  
Casablanca, Marokko: „Interkalation von Halogeniden in Graphit“.  
1997: ZDAF: Zertifikat Deutsch als Fremdsprache in Goethe Institut in  
Casablanca, Marokko.  
1997-1998: PNdS: „Prüfung Nachweis über Deutschkenntnisse“ an der Universität  
zu Köln.  
1998-2000: Vorbereitung zur Aufnahme einer Promotion in Chemie im Anorganischen  
Institut der Universität zu Köln, „Komplexe Chloride mit zweiwertigen  
Kationen“.  
April bis August 98 und August 99 bis Dezember 2000:  
Stelle im Institut für anorganische Chemie an der Universität zu Köln als  
wissenschaftliche Hilfskraft.  
September 98 bis Juli 99:  
Stipendium im Rahmen der Graduiertenkolleg an der Universität zu Köln.

## **Besondere Kenntnisse:**

Grundkenntnisse EDV

## **Sprachen:**

Arabisch:	Muttersprache
Französisch:	fließend
Deutsch:	gut
Englisch:	technische Fachsprache

## **Hobby:**

Fußball, Jogging, Lesen.