

**Bismutsubchloride mit anionischen Clustern und
Bismutpolykationen –
Synthese, Charakterisierung und Kristallstrukturen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Silke Hampel

Gutachter: Prof. Dr. Michael Ruck
Prof. Dr. Stefan Kaskel
Prof. Dr. Johannes Beck

Eingereicht am: 27.08.2004

Tag der Verteidigung: 31.01.2005

für Ingrid

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Experimentelle Durchführung	9
2.1	Allgemeine Präparationsbedingungen	9
2.2	Ausgangssubstanzen	9
2.2.1	Bismut	9
2.2.2	Bismuttrichlorid	9
2.2.3	Intermetallische Bismutverbindungen	10
2.2.4	Übergangsmetallhalogenide	10
2.3	Charakterisierung der Reaktionsprodukte	11
2.3.1	Röntgenographische Charakterisierung	11
2.3.1.1	Röntgenpulveruntersuchungen	11
2.3.1.2	Einkristalluntersuchungen	12
2.3.2	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)	15
2.3.3	Quantenchemische Rechnungen	15
2.3.4	Ramanspektroskopie	16
2.3.5	Messung der magnetischen Suszeptibilität	16
2.3.6	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	17
2.4	Thermochemische Untersuchungen	18
2.4.1	Thermische Analysen	18
2.4.2	Gesamtdruckmessungen	18
2.5	Allgemeines zu Abbildungen, Tabellen und verwendeten Bezugsgrößen	19
3	Ergebnisse und Diskussion	21
3.1	Synthese und Charakterisierung der ternären Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$	21
3.1.1	Präparation	21
3.1.2	Kristallstruktur	23
3.1.3	Quantenchemische Rechnungen	30
3.1.4	Ramanspektren	33
3.1.5	Magnetische Eigenschaften	34

3.1.6	Elektrische Leitfähigkeit	36
3.2	Synthese und Charakterisierung der ternären Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{MCl}_{13-x}$ ($M = \text{Rh, Ir}; x < 1$)	38
3.2.1	Präparation	38
3.2.2	Kristallstruktur	40
3.2.3	Quantenchemische Rechnungen	47
3.2.4	Ramanspektren	49
3.2.5	Magnetische Eigenschaften	50
3.2.6	Elektrische Leitfähigkeit	52
3.3	Synthese und Kristallstruktur der ternären Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$	54
3.3.1	Präparation	54
3.3.2	Kristallstruktur	55
3.4	Synthese, thermochemische Eigenschaften und Kristallstruktur der binären Verbindung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$	64
3.4.1	Präparation	64
3.4.2	Thermochemische Untersuchungen	66
3.4.2.1	Zustandsdiagramm des binären Systems Bi/Cl	66
3.4.2.2	Zustandsbarogramm des binären Systems Bi/Cl	68
3.4.2.3	Bestimmung der thermodynamischen Daten von Bi_6Cl_7 und $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$	70
3.4.2.4	Über die Möglichkeit von Gasphasenabscheidungen	76
3.4.2.5	Schlussfolgerungen zur gezielten Synthese von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$	82
3.4.3	Kristallstruktur	84
4	Zusammenfassung	95
5	Verzeichnis der Literatur und Rechenprogramme	99
5.1	Literatur	99
5.2	Rechenprogramme	103
6	Anhang	105

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Subvalente Verbindungen, also metallreiche Substanzen, in denen die mittlere Oxidationsstufe der Kationen kleiner ist als nach der (8 – N)-Regel erwartet, haben sich bereits vielfach als Quelle einer außergewöhnlichen Strukturvielfalt erwiesen. Wesentliche Ursachen dieser Strukturchemie der Subverbindungen sind die niedrigen und häufig nicht ganzzahligen Oxidationsstufen der Metallatome und die insgesamt geringe Valenzelektronenkonzentration. Beides führt zu einer starken Differenzierung der Bindungsverhältnisse innerhalb ein und derselben Substanz. So gibt es „metallische“ Bereiche mit delokalisierten Elektronen und weitgehend unpolaren Bindungen zwischen den Metallatomen sowie „salzartige“ Bereiche, die durch eine starke Lokalisierung der Elektronen und heteropolaren Wechselwirkungen zwischen den Metall- und Nichtmetallatomen geprägt sind. Diesen beiden Grenzfällen können eine Vielzahl von Zwischenstufen zugeordnet werden, in denen der Anteil der unterschiedlichen Strukturbereiche variiert.

Eine sehr umfangreiche Gruppe der Subverbindungen bilden die metallreichen Halogenide und Chalkogenide der elektronenarmen Nebengruppenelemente z.B. Ti, V, Nb, Ta und Mo. Unter den verschiedensten Clustern dieser Verbindungen dominieren die des Typs M_6X_8 und M_6X_{12} ($M = d\text{- oder }f\text{-Metall}$; $X = \text{Cl, Br, I}$). Diese Cluster können auch durch interstitielle Atome stabilisiert sein [1 – 4]. Derartige subvalente Verbindungen kennt man nicht nur von den d- oder f-Metallen, man findet sie ebenfalls in den Reihen der p-Metalle [5 – 8]. Besonders sind die Elemente Selen [9, 10], Tellur [9, 11 – 14], Zinn [15 – 17] und Bismut [18] hervorzuheben.

Die Subverbindungen des Bismuts zeichnen sich durch eine große Variationsbreite des Metall/Nichtmetallverhältnisses aus, die von geringfügig oxidierten intermetallischen Phasen bis hin zu komplexen Salzen und molekularen Festkörpern reicht.

Schon bei den binären Bismutsubhalogeniden erhält man einen Eindruck von der Vielgestaltigkeit der Kristallstrukturen, welche in den ternären Systemen zur vollen Entfaltung kommen. In den Bismutmonohalogeniden BiBr [19], BiI (Abb. 1.1) [20, 21] als auch in den metallreicheren Verbindungen Bi_{14}I_4 [22] und Bi_{18}I_4 [23] liegen eindimensionale Schichten der Elementstruktur des Bismuts vor, die an den Enden durch Halogenatome abgesättigt sind und sich nur in der Breite der Bismutstreifen unterscheiden.

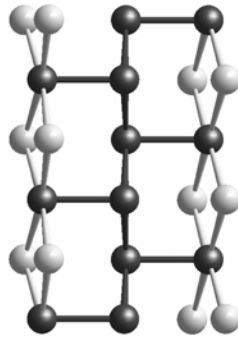


Abb. 1.1 Eindimensionale Bismutbänder in der Verbindung BiI [20, 21]. Die Iodatome sind hell dargestellt.

Im Gegensatz dazu haben die halogenreicheren Monohalogenide der Zusammensetzung Bi_6Cl_7 [24 – 27] und Bi_6Br_7 [19] einen gänzlich anderen Aufbau (Abb. 1.2). Sie bestehen aus Bi_9^{5+} -Clustern (Abb. 1.3), die von Strängen komplexer Chlorobismutat(III)-Anionen umgeben sind.

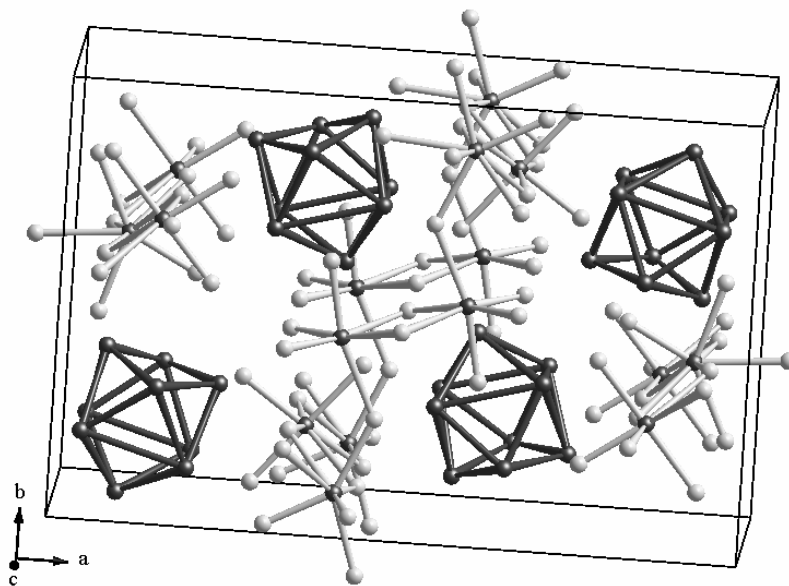


Abb. 1.2 Kristallstruktur der Verbindung Bi_6Cl_7 [24 – 27]. Die Chloratome sind hell dargestellt.

Es handelt sich also um eine salzartige Matrix, in welche isolierte Polykationen, die Metall–Metall-Bindungen aufweisen, eingelagert sind. Die Bi_9^{5+} -Polykationen lassen sich auch mit anderen Gegenionen kristallisieren, zum Beispiel in den ternären Verbindungen

des Typs $\text{Bi}_{10}\text{M}_3\text{X}_{18}$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) [28 – 31], $\text{Bi}_9\text{In}_{3,67}\text{Cl}_{16}$ [31] und $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$ [32, 33].

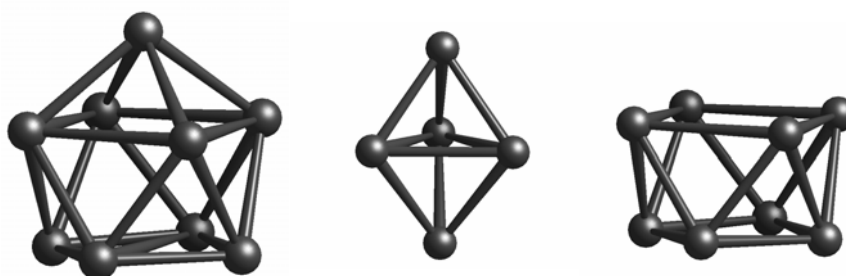


Abb. 1.3 Homonucleare Bismutpolykationen: Bi_9^{5+} , Bi_5^{3+} und Bi_8^{2+} .

Bei den ternären Bismutsubhalogeniden konnten weitere Bismutpolykationen nachgewiesen werden. So konnten ein Bi_5^{3+} -Polykation in den Verbindungen $\text{Bi}_5(\text{MCl}_4)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) [34 – 37] und ein Bi_8^{2+} -Polykation in $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ [26, 37 – 39] und $\text{Bi}_8(\text{InBr}_4)_2$ [40] belegt werden. Einmalig sind zum aktuellen Zeitpunkt die beiden Bi_5^{+} - und Bi_6^{2+} -Polykationen, welche in der Verbindung $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ [41, 42] nachgewiesen wurden. In dieser Verbindung sind die Polykationen jedoch nicht von komplexen Halogenobismutat(III)-Anionen umgeben, sondern von ebenfalls isolierten anionischen Clustern. Ein völlig neuartiger Bi_{10}^{4+} -Cluster, der durch ein Pd-Atom zentriert ist, wurde in den Verbindungen $\text{Bi}_{14}\text{PdBr}_{16}$ [43] und $\text{Bi}_{16}\text{PdCl}_{22}$ [44] gefunden. Gemischte Polykationen, zum Beispiel $[\text{Bi}_4\text{Te}_4]^{4+}$ [45], sind ebenfalls möglich. Ein Sb_8^{2+} -Polykation konnte erstmalig in der Verbindung $\text{Sb}_8(\text{GaCl}_4)_2$ [46] synthetisiert werden, welche isostrukturell zur Verbindung $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ kristallisiert.

Die Forschung auf dem Gebiet der ternären Bismutsubhalogenide wurde durch die Arbeiten von Ruck [41 – 44, 47 – 57] ein großes Stück vorangetrieben. Bei diesen ternären Verbindungen handelt es sich jedoch nicht um derartige Halogenometallate, sondern eher um Subhalogenide intermetallischer Phasen.

Die Palette dieser Subhalogenide erstreckt sich von „porösen“ dreidimensionalen Metallen, deren Strukturen von mit Anionen gefüllten Poren durchsetzt sind ($\text{Bi}_{5,6}\text{Ni}_5\text{I}$ [47], $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ [48]), über zweidimensionale Metalle ($\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ [49], $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ [50], $\text{Bi}_{12,86}\text{Ni}_4\text{X}_6$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) [51]) und quasieindimensionale Metalle ($\text{Bi}_{6,86}\text{Ni}_2\text{Br}_5$ [52], $\text{Bi}_9\text{M}_2\text{X}_3$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}; X = \text{Br}, \text{I}$) [53], Bi_4RuX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$) [54]) bis hin zu ionischen und molekularen Clustern ($\text{Bi}_{14}\text{Si}_2\text{MI}_{12}$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) [55], $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{X}_{20}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [56],

Bi_7RhBr_8 [57, 58]). In die Reihe ionischer Clusterverbindungen reihen sich ebenfalls das bereits erwähnte $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$, $\text{Bi}_{14}\text{PdBr}_{16}$ und $\text{Bi}_{16}\text{PdCl}_{22}$ ein.

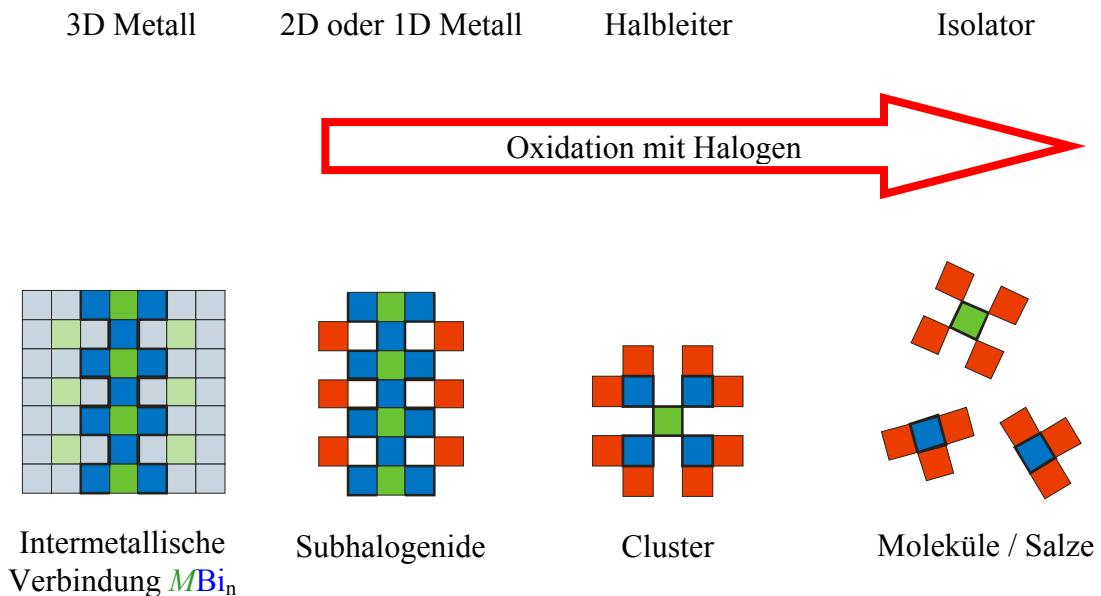


Abb. 1.4 Subhalogenide intermetallischer Phasen des Bismut

■ Bi ■ M (d-Übergangsmetall) ■ X (Halogen).

Durch die „chemische Schere“ der Oxidation mit Halogen wird also die Dimension der metallischen Systeme immer weiter reduziert, bis zum Schluss voneinander isolierte Cluster aus Metallatomen oder Moleküle/Salze vorliegen (Abb. 1.4).

Das allgemeine Phasendiagramm (Abb. 1.5) gibt einen Überblick über die vorgestellten Subhalogenide. Der Bismutgehalt variiert zwischen 70 Mol.-% in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ und 25 Mol.-% in $\text{Bi}_5(M\text{Cl}_4)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$), der Halogengehalt zwischen 60 Mol.-% in $\text{Bi}_5(M\text{Cl}_4)_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) und 8 Mol.-% in $\text{Bi}_{5,6}\text{Ni}_5\text{I}$. Ein höherer Halogenanteil entspricht einer zunehmenden Durchdringung intermetallischer und salzartiger Strukturbereiche. Demnach befinden sich die Verbindungen mit ionischen und molekularen Clustern im oberen Gebiet des Phasendiagramms und die „porösen“ dreidimensionalen Metalle im unteren.

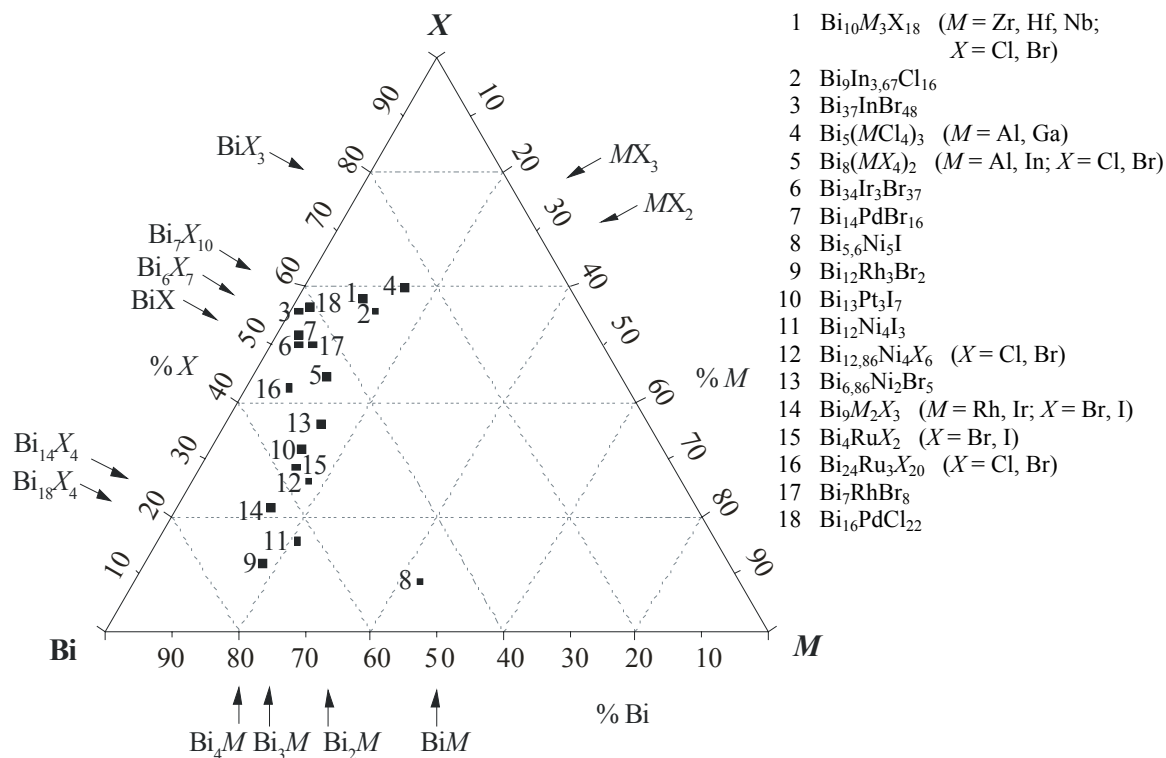


Abb. 1.5 Verallgemeinertes Phasendiagramm für das ternäre System Bismut–Übergangsmetall(M)–Halogen(X) mit den bislang bekannten Phasen.

Mit der vorliegenden Arbeit soll die Chemie der ternären Bismutsubchloride erschlossen werden. In Analogie zu den vorgestellten Brom- und Iodverbindungen sollte es möglich sein, mit Partnern der elektronenreichen Metalle der 8., 9. und 10. Gruppe Bismutsubchloride zu synthetisieren und deren Kristallstrukturen zu analysieren. Die elektronenreichen Metalle der 8., 9. und 10. Gruppe bieten sich als dritter Partner an, da bei einer dem Bismut ähnlichen Elektronegativität nicht mit einer Abgabe von Elektronen an die Bismutatome, sondern eher mit einer weitgehend unpolaren Bindung zwischen den beiden Metallen zu rechnen ist. Zum anderen werden die Elemente der 8. bis 10. Gruppe durch Chlor nur zu den Di-, Tri- oder Tetrachloriden oxidiert. Somit werden hohe Oxidationsstufen vermieden, welche die Bildung von Subchloriden intermetallischer Phasen unwahrscheinlich machen [42].

Im Fall des Bismuts kann man vom klassischen Beispiel eines Elementes sprechen, welches eine ganze Serie von Polykationen bildet. Im Hinblick auf die Verschiedenheit und die Variationsbreite der von *Kuznetsov* et al. [57] vorhergesagten weiteren möglichen Polykationen des Bismuts, sollte es im Verlauf der Arbeit gelingen, neue Polykationen zu

synthetisieren bzw. bereits bekannte zu bestätigen. Demzufolge wird es notwendig sein, einen hohen Chloranteil in der Synthese vorzulegen. Die „chemische Schere“ der Oxidation muss so stark fortschreiten, dass zum Schluss voneinander isolierte Cluster aus Metallatomen vorliegen. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, magnetischen Suszeptibilität und ramanspektroskopische Untersuchungen am Festkörper sollen Aufschluss über die chemisch-physikalischen Eigenschaften geben.

Im Verlauf der Untersuchungen zu ternären Subchloriden in den Systemen Bi/M/Cl ($M = d$ -Übergangsmetall) wurde eine neue binäre Verbindung der Zusammensetzung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ entdeckt. Die Entdeckung eines binären Bismutsubchlorids kam völlig überraschend, da bereits etwa 350 Jahre chemischer Untersuchungen im betreffenden binären System Bismut-Chlor vorausgegangen sind. Insbesondere die Wissenschaft der letzten 100 Jahre ließ nichts unversucht, außer dem lange bekannten BiCl_3 auch Subchloride des Bismuts zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Eine erste Übersicht zum Phasenbestand und zum Zustandsdiagramm des binären Systems Bi/Cl wurde im Jahre 1909 von *Eggink* [60] gegeben. Bis dahin war die erstmals 1663 von *Boyle* beschriebene Verbindung BiCl_3 von *Heintz* [61] und *Muir* [62] nachgewiesen worden; die Existenz der Phasen „ BiCl_2 “ (*Muir* [62]; *Michaëlis* [63]; *Déherain* [64]) und „ Bi_3Cl_8 “ [64] wurde postuliert, jedoch nicht sicher belegt. Bei Versuchen zur Darstellung von BiCl_5 in einer Reaktion von BiCl_3 mit SiCl_4 (*Rauter* [65]) sowie mit Cl_2 in flüssiger Luft (*Hutchins* und *Lenher* [66]) wurde lediglich BiCl_3 erhalten.

Das von *Eggink* [60] erstmals beschriebene binäre Phasendiagramm Bi/Cl mit den nunmehr nachgewiesenen Verbindungen BiCl_3 und „ BiCl “ hatte bereits die Form des 1990 von *Massalski* [67] akzeptierten Zustandsdiagramms mit den charakteristischen Temperaturen der Verbindungen und Gemenge (Schmelzpunkt: $\mathcal{G}_S(\text{BiCl}_3) = 233$ [60]; 234 °C [67]; Peritektikum: $\mathcal{G}_P(\text{BiCl}) = 320$ [60], $\mathcal{G}_P(\text{Bi}_6\text{Cl}_7) = 320$ °C [67]; Eutektika: $\mathcal{G}_{E1}(\text{BiCl}_3 - \text{BiCl}) = 209$ [60], $\mathcal{G}_{E1}(\text{BiCl}_3 - \text{Bi}_6\text{Cl}_7) = 202$ °C [67]; $\mathcal{G}_{E2}(\text{BiCl} - \text{Bi}) = 268$ [60], $\mathcal{G}_{E2}(\text{Bi}_6\text{Cl}_7 - \text{Bi}) = 271$ °C [67]). Oberhalb des Peritektikums von BiCl (bzw. Bi_6Cl_7) wurde die Entmischung zweier flüssiger Phasen L_1 und L_2 beobachtet.

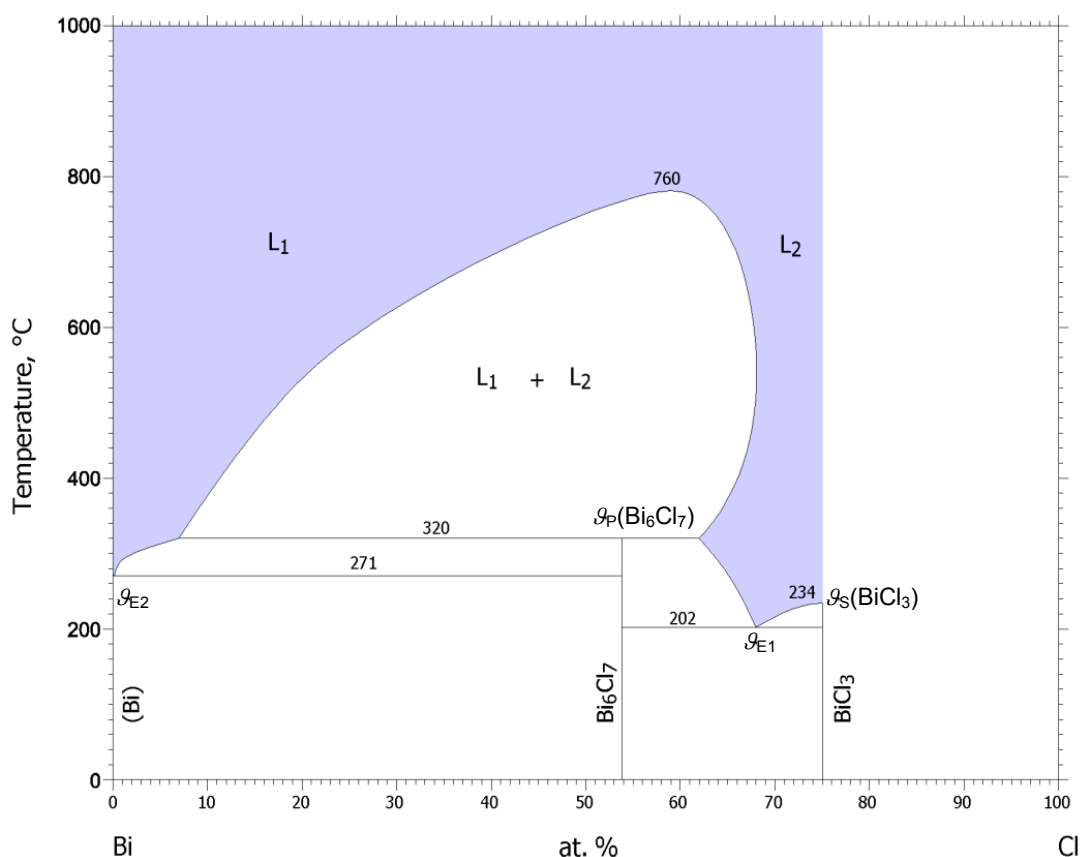


Abb. 1.6 Zustandsdiagramm für das binäre System Bismut–Chlor mit den bisher bekannten Phasen Bi₆Cl₇ und BiCl₃ [67].

Die Kristallstruktur von BiCl₃ wurde erstmals 1971 von *Nyburg* [68] an Einkristallen der Verbindung gelöst. Die Verbindung „BiCl“, die von *Eggink* [60] in Form schwarzer, metallischer Nadeln kristallisierend beschrieben wurde, stellte sich nach weiterführenden Untersuchungen von *Corbett* und *Hershaft* [24 – 27] als Subchlorid der Zusammensetzung Bi₆Cl₇ (vgl. Abb. 1.2) heraus.

Die Tatsache, dass es sich um eine binäre Phase (ohne Einbau eines der verwendeten Übergangsmetalle) handelt, führte zu einer neuerlichen, systematischen Überprüfung des Systems Bi/Cl. Durch Untersuchungen zum Zustandsdiagramm und vor allem zum Zustandsbarogramm sollten der Existenzbereich der neuen binären Verbindung aufgeklärt und Wege zu ihrer phasenreinen, systemimmanenten Synthese gefunden werden. Die erstmalige Bestimmung thermodynamischer Standarddaten sollte schließlich die Basis für thermodynamische Modellierungen zur Optimierung der Synthese des neuen binären Subchlorides liefern.

2 Experimentelle Durchführung

2.1 Allgemeine Präparationsbedingungen

Da das zur Darstellung der Bismutsubchloride verwendete Bismuttrichlorid feuchtigkeitsempfindlich ist, wurden alle Präparationsschritte in Glasapparaturen mit angeschlossener Hochvakuumanlage, unter strömendem Schutzgas oder in einer Glove-Box mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Synthese der Verbindungen erfolgte im Allgemeinen durch Umsetzung der Elemente bzw. Elementverbindungen in Stoffmengenverhältnissen, die der angestrebten Zusammensetzung des Produktes entsprachen. Alle Reaktionen wurden in evakuierten Quarzglasampullen mit einer Länge von 120 mm und einem Innendurchmesser von 7 mm durchgeführt. Die Proben wurden unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen und zur Reaktion in Rohröfen in der Zone homogener Temperatur platziert, um zu gewährleisten, dass die gesamte Substanz an einem Ende der Ampulle verblieb.

2.2 Ausgangssubstanzen

2.2.1 Bismut

Vor der Verwendung wurde Bismutpulver (99,9 %, Fa. Riedel-de Haën) durch Reduktion mit Wasserstoff im Rohrofen (490 K, 1 atm H₂, 5h, Abkühlen unter Vakuum) von einer möglichen anhaftenden Oxidschicht befreit.

2.2.2 Bismuttrichlorid

Bismuttrichlorid wurde durch Umsetzung von Bismutpulver im trockenen Chlorstrom erhalten. In ein ausgeheiztes Quarzglasrohr wurde das gereinigte, fein gemörserte Bismut in einem Korundschiffchen eingebracht. Nach ausreichendem Spülen der Anlage mit Stickstoff wurden die Umsetzungstemperatur von 520 K und der Chlorstrom eingestellt.

Bismuttrichlorid wurde anschließend im Temperaturgefälle 470 K nach Raumtemperatur mehrfach zur Reinigung sublimiert.

2.2.3 Intermetallische Bismutverbindungen

Intermetallische Phasen kamen nur im System Bismut/Platin als Ausgangsstoff zum Einsatz. Bi₂Pt wurde durch stöchiometrische Einwaage von Bismut- und Platinpulver (100%, Fa. Degussa), fünftägiges Tempern bei 870 K und langsames Abkühlen über einen Tag erhalten.

2.2.4 Übergangsmetallhalogenide

Die Übergangsmetallhalogenide wurden ebenfalls durch direkte Chlorierung der pulverförmigen Übergangsmetalle erhalten. Das Quarzglasrohr heizte man bei der jeweiligen Reaktionstemperatur aus und brachte anschließend das fein gemörserte Metall in einem Korundschiffchen ein. Nach ausreichendem Spülen der Anlage mit Stickstoff wurden die entsprechende Umsetzungstemperatur und der Chlorstrom eingestellt. Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, wurde die Umsetzung mehrfach unterbrochen und das entstandene Zwischenprodukt im Achatmörser verrieben. Die verwendeten Übergangsmetalle, ihre Reinheit sowie die Chlorierungstemperaturen und Sublimationstemperaturen sind in Tab. 2.2.1 aufgelistet.

Tab. 2.2.1 Verwendete Übergangsmetalle, Reinheit und Umsetzungstemperaturen.

	Metall	Reinheit	Bezugsquelle	Chlorierungs- temperatur [K]	Sublimations- temperatur [K]
RhCl ₃	Rh	99,9 %	Merck	1170	1170 → 995
IrCl ₃	Ir	100 %	Degussa	870	870 → 670
RuCl ₃	Ru	100 %	Degussa	970	970 → 770
OsCl ₄	Os	99,5 %	Merck	820	720 → 295
ReCl ₅	Re	99 %	Heraeus	670	470 → 295

Die Herstellung des Rheniumpentachlorids unterschied sich nur in der Form des verwendeten Quarzglasrohres. Anstelle eines einfachen Rohres verwendete man hier ein Rohr mit mehreren Einengungen. Der Vorteil bestand in der mehrfachen Sublimation und dem anschließenden Abschmelzen des an Luft unbeständigen Produktes unter Luftausschluss.

2.3 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

2.3.1 Röntgenographische Charakterisierung

Zur Identifizierung, Reinheitsüberprüfung und Strukturaufklärung von kristallinen anorganischen Festkörpern ist die Röntgenbeugung die Methode der Wahl. Röntgenpulveruntersuchungen wurden im Wesentlichen zur Charakterisierung der in einem Ansatz erhaltenen Phasen als auch zur groben Reinheitsüberprüfung der Ausgangssubstanzen eingesetzt. Die Kristallstrukturen wurden an Einkristallen bestimmt.

2.3.1.1 Röntgenpulveruntersuchungen

Röntgenpulveruntersuchungen wurden am Diffraktometer STOE StadiP mit Ge-Monochromator und $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Proben können am verwendeten Diffraktometer zum einen als Flachbettproben zwischen Acetatfolie oder für luftempfindliche Substanzen in abgeschmolzenen Kapillaren in den Röntgenstrahl eingebracht werden. Zur Verringerung von Absorptionseffekten kann bei Verwendung von Kapillaren die Probe bei Bedarf mit Glaspulver verdünnt werden. Die von der Probe unter dem Winkel 2θ gebeugten Strahlen werden bezüglich ihrer Intensität von einem ortsempfindlichen Proportionalitätszähler PSD gemessen. Der Winkelbereich (2θ), die Auflösung $\Delta(2\theta)$ und die Messzeiten variieren von Probe zu Probe in Abhängigkeit von der Art der zu messenden Probe und der erforderlichen Qualität des Diffraktogramms.

Die Identifizierung der Proben erfolgte anhand der Pulverdiffraktogramme mit dem Programmpaket WinX^{POW} [P1] sowie durch Vergleich mit der ICDD-PDF2 Datenbank [69] oder durch Vergleich mit berechneten Diffraktogrammen [P2].

2.3.1.2 Einkristalluntersuchungen

Die erhaltenen kristallinen Produkte der Synthese wurden am Lichtmikroskop untersucht und geeignet erscheinende Einkristalle auf Glasfäden aufgeklebt oder bei Bedarf in Glaskapillaren unter Stickstoff eingeschmolzen. Zur Überprüfung der Kristallqualität und zur Ermittlung der Gittersymmetrie und der systematischen Auslöschungen wurden Filmaufnahmen nach dem *Buerger*-Präzessionsverfahren angefertigt [70 – 72].

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte mit verschiedenen Diffraktometern; zwei IPDS Diffraktometer (Imaging Plate Diffraction System, Fa. Stoe) und einem CCD Diffraktometer SMART (Fa. Siemens). Messungen bei Raumtemperatur wurden am IPDS-I durchgeführt und temperaturabhängige Messungen am IPDS-II, welches mit einem N₂-Kühlsystem (Cryostream controller 700, Oxford, UK) ausgestattet ist.

Buerger-Präzessionsverfahren

Zur genauen Justierung des Kristalls im Röntgenstrahl wird der zu untersuchende, aufgeklebte Kristall auf einen Goniometerkopf montiert. Die mit der Buerger-Präzessionstechnik gewonnenen Aufnahmen stellen ein unverzerrtes Abbild der reziproken Gitterebenen dar. Somit ist es zum einen möglich, die einzelnen Reflexe zu indizieren, die Reflexbedingungen abzuleiten und die Laue-Gruppe zu bestimmen. Zum andern können die reziproken Gitterparameter a^* , b^* und c^* nach folgender Formel berechnet werden:

$$d^* = \frac{\Delta}{F \cdot 2 \cdot \lambda \cdot n}, \quad (2.1)$$

Δ Abstand der korrespondierenden Reflexe in mm,

F Vergrößerungsfaktor der Kamera (60 mm),

λ verwendete Wellenlänge,

n Beugungsordnung der korrespondierenden Reflexe.

Einkristalldiffraktometer

Bei der Datensammlung auf einem IPDS Diffraktometer sowie auf einem CCD Diffraktometer kann auf einer großen Detektorfläche eine große Anzahl von Reflexen gleichzeitig registriert werden. Die Experimentiergeometrie ist bei beiden Geräten ähnlich. In beiden Fällen wird die Drehkristallgeometrie simuliert. Es werden Drehungen des Kristalls um kleine Winkelinkremente $\Delta\phi = 0,5^\circ$ bis 1° ausgeführt und für jedes $\Delta\phi$ wird eine Aufnahme angefertigt. Die dabei auf die Detektorfläche fallenden Reflexe werden registriert, ausgelesen und der Detektor anschließend wieder gelöscht. In der Regel wird der Bereich $0^\circ \leq \phi \leq 270^\circ$ abgedeckt.

Der Nachteil des IPDS Diffraktometers im Vergleich zum CCD Diffraktometer besteht darin, dass die Bildplatte starr hinter dem Primärstrahlfänger, senkrecht zur Primärstrahlrichtung angeordnet ist. So kann ein maximales 2θ nicht überschritten werden, das von der Größe der Platte und ihrem Abstand zum Kristall abhängt. Bei dem CCD-Gerät ist dagegen der Detektor auf einem beweglichen Arm (2θ) montiert, und es können deshalb auch höhere Beugungswinkel erreicht werden.

Für die Aufnahme, Reflexsuche, Indizierung, Integration sowie Lorentz- und Polarisationskorrektur am IPDS Diffraktometer werden die entsprechenden Programme des Stoe-Software Paketes [P3] genutzt bzw. am CCD Diffraktometer das Programm SAINT [P4].

Datenreduktion und Absorptionskorrektur

Gemessene Reflexintensitäten müssen in die beobachteten Strukturformfaktoren $F_{hkl}(o)$, allgemein F_o , umgerechnet werden, damit sie mit den aus einem Strukturmodell berechneten Werten F_c verglichen werden können. Für die gemessene Intensität I ergibt sich folgender Zusammenhang mit dem Strukturfaktor

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\frac{KI_{hkl}}{LP}}, \quad (2.2)$$

I_{hkl} gemessene Intensität eines Reflexes hkl ,

F_{hkl} Strukturfaktor, $F_{hkl}(o)$,

L Lorentzfaktor,

- P Polarisationsfaktor,
 K Korrekturfaktor, berücksichtigt unter anderem die Kristallgröße und die Intensität des Röntgenstrahls.

Die Beschreibung der Kristallgestalt erfolgte über die Vermessung und Indizierung der Kristallflächen mit Hilfe eines CCD-Videomikroskops und wurde anschließend mit Hilfe des Programms X-SHAPE [P5] optimiert. Die numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm X-RED [P6]. Anhand der systematischen Auslöschungen bestimmt man die möglichen Raumgruppen und mittelt gemäß der zugrunde liegenden Laue-Gruppe über die symmetrieäquivalenten Reflexe. Gütefaktoren sind die internen Residualwerte R_{int} und R_{σ}

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \bar{F}_o^2|}{\sum F_o^2}, \quad (2.3)$$

$$R_{\sigma} = \frac{\sum \sigma(F_o^2)}{\sum F_o^2}, \quad (2.4)$$

F_o gemessener Betrag des Strukturfaktors,

\bar{F}_o^2 Mittelwert der symmetrieabhängigen F_o^2 ,

$\sigma(F_o^2)$ Standardabweichung der F_o^2 .

Strukturlösung und -verfeinerung

Liegen alle notwendigen Informationen über die Elementarzelle, Laue-Gruppe, Raumgruppe und die gemessenen Reflexintensitäten vor, kann ein Strukturmodell erstellt werden. Mit dem Computerprogramm SHELXS 97 [P7] besteht die Möglichkeit, das Phasenproblem durch Patterson-Synthesen oder durch „Direkte Methoden“ zu lösen und ein Startmodell der Struktur zu erhalten. Dieses Startmodell wird mit Hilfe des Programms SHELXL 97 [P8] verfeinert.

Die im Zusammenhang mit der Strukturverfeinerung angegebenen Gütewerte R_1 und wR_2 sowie der so genannte „Goodness of fit“ (*Goof*) sind wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad (2.5)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)}}, \quad (2.6)$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}, \quad (2.7)$$

F_o gemessener Betrag des Strukturfaktors,

F_c aus dem Modell berechneter Betrag des Strukturfaktors,

n Anzahl der Reflexe,

p Anzahl der verfeinerten Parameter,

w Wichtungsfaktor $w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (mP)^2 - nP]$

mit $P = [F_o^2 - 2F_c^2]/3$

m und n sind aus der Verfeinerungsrechnung ermittelte Größen.

2.3.2 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

Zur qualitativen chemischen Analyse ausgewählter Kristalle wurden EDX-Untersuchungen an einem Digital-Raster-Elektronenmikroskop LEO 982 (LEO Elektronenmikroskopie GmbH) durchgeführt und die erhaltenen Spektren mit dem Programm Analyse Voyager [P9] ausgewertet. Die Vorauswahl der Kristalle erfolgte über *Buerger*-Präzessionsaufnahmen. Diese wurden an der Oberfläche bzw. an verschiedenen Bruchflächen des Kristalls untersucht. Quantitative Aussagen bei dieser Untersuchungsmethode gestalteten sich schwierig, da in den untersuchten Substanzen eine starke Überlagerung der charakteristischen Linien auftrat ($BiM\alpha_1 = 2,423$ keV; $ClK\alpha = 2,622$ keV).

2.3.3 Quantenchemische Rechnungen

Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF [73, 74] wird genutzt, um chemische Bindungen in Molekülen und Festkörpern zu beschreiben und zu veranschaulichen. Für die Festkörperverbindungen wurden skalar relativistische all-Elektronen LDA-Berechnungen (local density approximation) mit dem LMTO-ASA-Programm [P10] durchgeführt, das ein

ELF-Modul beinhaltet. Die ELF-Verteilung wurde mit den Programmpaketen Basin [P11] analysiert. Die elektronische Bandstruktur und die Zustandsdichten (density of states, DOS) wurden ebenfalls mit dem LMTO-ASA-Programm [P10] berechnet.

Für die Schwingungsspektren wurden die Strukturen auf DFT-Niveau (BP86/SVP) [75 – 77] mit dem Programm Turbomole [P11, 78, 79] berechnet. Das COSMO-Solvatationsmodell (conductor like screening model) [80], das Solvatationseffekte berücksichtigt und daher den Zustand im Festkörper besser approximiert, war während der Optimierung und Frequenzberechnung auf demselben Niveau aktiv.

2.3.4 Ramanspektroskopie

Ramanuntersuchungen wurden zur Gewinnung zusätzlicher Informationen zur Molekülgeometrie und zu den Bindungsverhältnissen in den Verbindungen durchgeführt. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte am LabRam System 010 (Fa. Jobin Yvon), welches zusätzlich mit einem Notch-Filter ausgestattet ist, um auch zu tiefen Wellenzahlen messen zu können. Die feingepulverten Proben zuvor ausgewählter Kristalle wurden in Rückstreuungordnung gemessen. Als Anregungsquelle diente die 633-nm-Linie eines He-Ne-Lasers.

2.3.5 Messung der magnetischen Suszeptibilität

In einem AC-Suszeptometer (Fa. Oxford Instruments) bzw. einem SQUID-Magnetometer, Model MPMS-XL7 (Fa. Quantum Design) wurde die Magnetisierung der untersuchten Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur (300 – 5 K bzw. 350 – 2 K) und in einigen Fällen auch in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld (20 – 70000 Oe) gemessen. Dazu wurden die pulverförmigen Proben in einen Teflonbehälter eingeschlossen bzw. in eine Quarzglaskapillare eingeschmolzen. Aufgrund der insgesamt kleinen magnetischen Momente wurden eine Behälterkorrektur und eine diamagnetische Korrektur durchgeführt.

Zur Auswertung wurden die gemessenen Magnetisierungen in Molsuszeptibilitäten (χ_{mol}) und deren reziproke Werte ($1/\chi_{\text{mol}}$) umgerechnet und gegen die Temperatur aufgetragen. Folgt den untersuchten Verbindungen dem erweiterten *Curie-Weiss*-Gesetz,

$$\frac{1}{\chi_{mol}} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T - \Theta}{C} \quad (2.8)$$

konnten die paramagnetische *Curie*-Temperatur Θ extrapoliert werden. Das Vorzeichen von Θ kann als Indiz für ferromagnetische ($\Theta > 0$) bzw. antiferromagnetische ($\Theta < 0$) Wechselwirkung gewertet werden. Der temperaturunabhängige Term χ_0 beinhaltet die temperaturunabhängigen paramagnetischen Beiträge, Ungenauigkeiten bei der Abschätzung der diamagnetischen Korrektur und unvollständig korrigierte Beiträge des Probenhalters. Der Kehrwert der Geradensteigung ist die *Curie*-Konstante C , aus der sich das effektive magnetische Moment μ_{eff} gemäß der folgenden Gleichung berechnen lässt [81, 82]

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A}}, \quad (2.9)$$

N_A Avogadro-Konstante,

k_B Boltzmann-Konstante.

2.3.6 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Zur Untersuchung des elektrischen Leitfähigkeitsverhaltens wurden vorzugsweise Vierpunktmessungen nach der *van der Pauw*-Methode [83] an Pulverpresslingen im Temperaturbereich von 4 bis 320 K durchgeführt. Die Tabletten hatten im Idealfall einen Durchmesser von 4 – 5 mm und eine Dicke von 1 – 2 mm. Im Fall der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ konnten große Kristalle gewonnen und somit die elektrische Leitfähigkeit an einem Kristall untersucht werden. Die Widerstandsmessungen erfolgten mit Gleichspannung bei konstant gehaltenem Strom. Die elektrische Bandlücke E_g wurde über folgende Beziehung abgeleitet:

$$1/\rho \sim \exp \{-E_g / (2 k_B T)\}, \quad (2.10)$$

ρ elektrischer Widerstand,

k_B Boltzmann-Konstante.

2.4 Thermochemische Untersuchungen

2.4.1 Thermische Analysen

Für die Ermittlung des Zustandsdiagramms anhand der thermischen Analysen wurden Messungen der Verbindungen und Gemenge (20 – 60 mg) in verschlossenen, evakuierten Quarzglasampullen im DTA-Messsystem Labsys TM/DSC 12 (Setaram, $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) und Al_2O_3 als Referenzsubstanz durchgeführt. In Abhängigkeit vom Zersetzungsdruckverhalten der Phasen wurden die Proben bis 573 K im Aufheizmodus untersucht. Dabei beträgt der Druck in den Ampullen maximal 3 bar; aufgrund des geringen Volumens ($V < 0,2 \text{ ml}$) der Ampullen bleiben die mit der Gasphase im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper jedoch praktisch unzersetzt. Die thermischen Effekte wurden bezüglich der Onset-Temperaturen ausgewertet und durch Mehrfachmessungen bestätigt.

Die Bestimmungen der Molwärme-Funktion erfolgten im kontinuierlichen Modus an einem Wärmestromkalorimeter des Typs DSC 111 (Setaram) im Temperaturbereich von 173 K bis 298 K und im Step-Modus an einer DSC 404 (Netzsch) von 298 K bis 473 K. Die DSC 111 arbeitet mit einem Zylindermesssystem (TIAN-CALVET-Prinzip), während das Gerätesystem DSC 404 nach dem Scheibmessprinzip aufgebaut ist [84].

2.4.2 Gesamtdruckmessungen

Durch Messungen des Gesamtdrucks im Membrannullmanometer aus Quarzglas [85, 86] über den reinen Verbindungen und Phasengemengen können sowohl die Existenz der einzelnen Verbindung im thermodynamischen Gleichgewicht als auch deren Koexistenz im Zustandssystem bestätigt werden. Die Einstellung der Zersetzungsgleichgewichte erfolgt in Abhängigkeit von der Kinetik mit Einstellzeiten der isothermen Messpunkte von mindestens 1 – 2 Stunden bis zu 24 Stunden.

Die Darstellung der Temperatur/Druck-Funktion für die Gleichgewichtsreaktion einer Verbindung erfolgte mit einer logarithmischen Skalierung für den Druck bei einer reziproken Einteilung für die Temperatur. Durch die Auswertung der Druckkurven können thermodynamische Größen wie die Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropie sowie, unter

Zugrundelegung der Zersetzungsgleichung und der Molwärme-Funktion, die Standardbildungsenthalpie und Standardentropie berechnet werden.

2.5 Allgemeines zu Abbildungen, Tabellen und verwendeten Bezugsgrößen

Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND [P13] erstellt. Dabei besitzen Atome einer Sorte dieselbe Farbe; Bismutatome dunkelgrau, Übergangsmetalle hellgrau und Chloratome weiss. Bei Darstellungen mit Schwingungselipsoiden wurden diese in der Regel mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % dargestellt. In den Abbildungen der Koordinationspolyeder bestimmter Atome und kleinerer Strukturausschnitte, in denen keine kristallographische Richtung angegeben ist, erfolgte die Darstellung in willkürlicher Richtung. Abstände und Gitterkonstanten in Text, Tabellen und Abbildungen sind in Ångström (Å) und die Winkel in Grad (°) angegeben. Die in den Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich immer auf die letzte(n) angegebene(n) Dezimalstelle(n).

In den Atomparametertabellen ist neben den Koeffizienten U_{ij} des Tensors des Temperaturfaktors der Form

$$\exp(-2\pi[U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*]) \quad (2.11)$$

auch der isotrope Äquivalenzwert U_{eq} angegeben, der sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} ergibt.

Tabellen, deren Bezeichnung ein A vorangestellt ist, befinden sich im Anhang.

Für die Auswertung und graphische Darstellung der Leitfähigkeitsdaten, der Suszeptibilitäten, des Zustandsdiagramms, des Zustandsbarogramms, der Molwärme-Funktion sowie für die Darstellung statistischer Daten wurde das Programm ORIGIN 5.0 verwendet [P14].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung der ternären Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$

3.1.1 Präparation

Die Darstellung der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ erfolgte zunächst ausgehend von Bismut, Bismuttrichlorid und Platin im Molverhältnis 8 : 4 : 1. Die Ausgangsgemenge wurden in Quarzglasampullen innerhalb von 4 h von Raumtemperatur auf 1270 K erhitzt, dort 24 h belassen und innerhalb von 24 h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstanden schwarz glänzende, würfelförmige Kristalle, die zum Teil zu Stufenpyramiden verwachsen waren. Die Kristalle sind luftstabil, in verdünnten Säuren und in organischen Lösungsmitteln beständig.

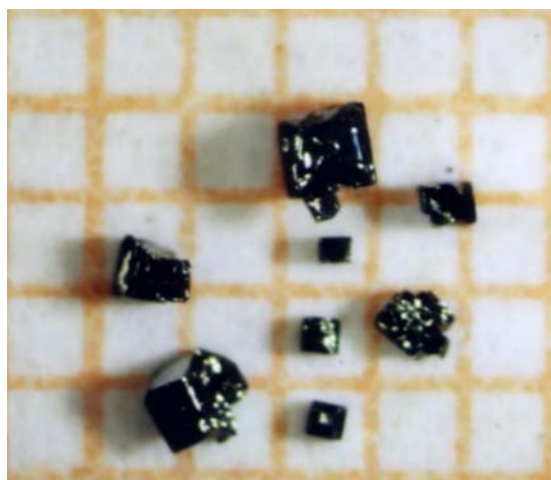
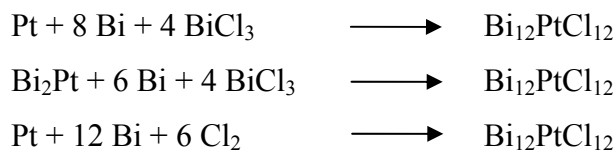


Abb. 3.1.1 Kristalle der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$. Das unterlegte Papier hat ein Rastermaß von 1 mm.

Durch Vorlage der genauen stöchiometrischen Einwaage war es später möglich, $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ in dem angegebenen Temperaturprogramm mit einer Ausbeute von über 90 % und einer Reinheit von ungefähr 95 % darzustellen. Einzige Nebenprodukte bei der Synthese sind geringe Mengen an schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln von Bi_6Cl_7 und durchsichtige Kristalle des BiCl_3 , welches direkt nach der Reaktion im

Temperaturgefälle von 470 K nach Raumtemperatur absublimiert wurde. Des Weiteren kann die Synthese, gemäß den folgenden Gleichungen, zum einen unter Verwendung der intermetallischen Phase Bi_2Pt und zum anderen unter Verwendung der Elemente erfolgen, wobei das Chlor in kleinen abgeschmolzenen Quarzglasampullen vorliegt.



In Bezug auf die Phasenreinheit bzw. die Ausbeute brachte keine der möglichen Synthesen eine deutliche Veränderung. Einen Einfluss auf die Kristallgröße hatte einzig und allein die Abkühlrate von 1270 K auf Raumtemperatur, wobei eine langsamere Abkühlung über mehrere Tage hinweg insgesamt ein vollständig durchreagiertes, polykristallines Produkt brachte und schnelles Abkühlen deutlich größere Kristalle ergab.

Die Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ zersetzt sich bei 730(5) K peritektisch.

Ein Vergleich des anhand der Einkristallstrukturanalyse berechneten Pulverdiagramms mit dem experimentellen Pulverdiagramm zeigt eine nahezu perfekte Übereinstimmung.

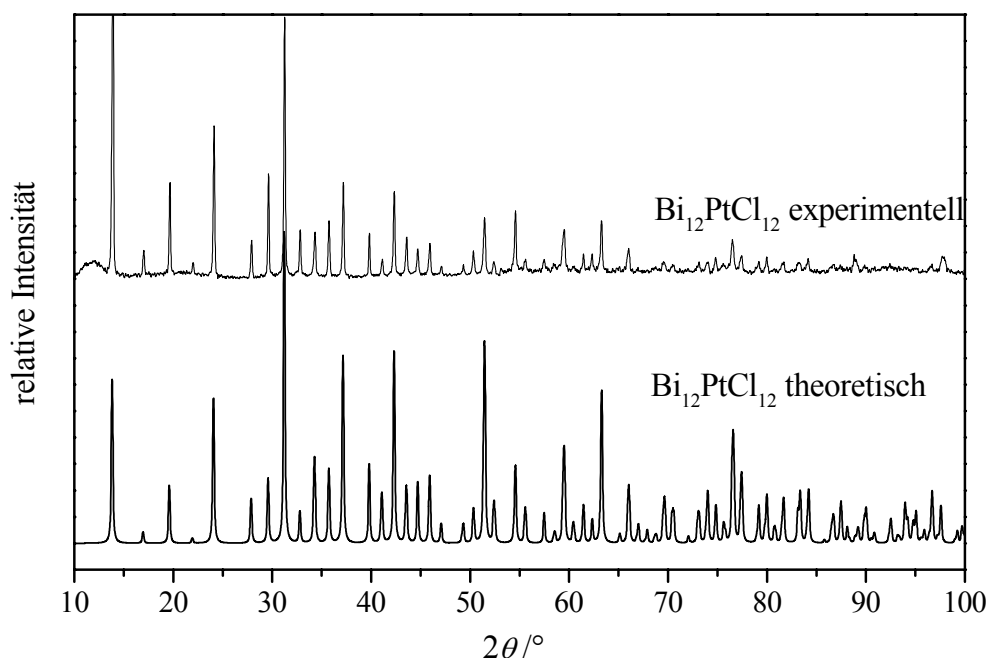


Abb. 3.1.2 Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$).

3.1.2 Kristallstruktur

Von verschiedenen Kristallen wurden Buerger-Präzessionsaufnahmen angefertigt. In den aufgenommenen Schichten sind keine Auslöschungen zu beobachten. Die aus den Präzessionsaufnahmen bestimmten Gitterparameter liegen mit $a = b = c = 9,05 \text{ \AA}$ und $\alpha = \beta = \gamma = 89,9^\circ$ sehr nahe dem kubischen Kristallsystem. Die für ein kubisches Kristallsystem notwendigen vier dreizähligen Drehachsen konnten mit Hilfe der *Buerger*-Präzessionsaufnahmen nicht ausgeschlossen werden, da sich eine Justierung entlang der vier Raumdiagonalen ausgesprochen schwierig gestaltet. Da das Beugungsbild in den reziproken Gitterebenen $hk0$, $h0l$, $0kl$ jedoch keinerlei Symmetrie zeigt, kann es sich nicht um ein kubisches Kristallsystem handeln, und es bleibt die Möglichkeit des rhomboedrischen Systems in der niedrigen Laue-Klasse $\bar{3}$. Somit ist die Elementarzelle ein an zwei gegenüberliegenden Ecken um nur $0,1^\circ$ leicht gestreckter Würfel. Die beiden möglichen Raumgruppen in diesem Fall sind $R\bar{3}$ (146) und $R\bar{3}$ (148) [7].

Von einem durch Präzessionsaufnahmen voruntersuchten Kristall wurde auf dem IPDS-II Diffraktometer eine vollständige Datensammlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung sind im Anhang in der Tabelle A1 zusammengefasst. Die Bestimmung der Gitterkonstanten ergab eine gute Übereinstimmung mit den aus den Präzessionsaufnahmen berechneten Daten (Tab. 3.1.1).

Tab. 3.1.1 Gitterkonstanten der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$.

	Präzessionsaufnahme	IPDS-II
a [Å]	9,05	9,054(1)
b [Å]	9,05	9,051(1)
c [Å]	9,05	9,052(1)
α [°]	89,9	89,86(1)
β [°]	89,9	89,90(1)
γ [°]	89,9	89,86(1)

Mit Hilfe des Stoe-Software Paketes [P3] wurden Präzessionsaufnahmen entlang der vier Raumdiagonalen simuliert. Allein in Richtung [111] konnte eine dreizählige Achse gefunden und somit das vermutete rhomboedrische System zunächst bestätigt werden.

Aus der Strukturlösung mit „Direkten Methoden“ in der Raumgruppe $R\bar{3}$ gingen ein Platin-, ein Bismut- und zwei Chloratome hervor, die zusammen mit den dazu symmetrisch äquivalenten Atomen einen $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]$ -Cluster bilden. Ein zweites, weit davon abgesetztes Bismutatome definiert mit seinen symmetrieäquivalenten Atomen einen oktaedrischen Bi_6 -Cluster in der Mitte der Elementarzelle.

Der $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]$ -Cluster stellt einen weiteren gefüllten M_6X_{12} -Cluster dar und ist bereits aus in der Einleitung erwähnten Verbindungen bekannt (z.B. $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ [41, 42], $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{X}_{20}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [56]). Auch hier ist Platin als Zentralatom oktaedrisch von Bismut und kuboktaedrisch von Chlor umgeben. Aufgrund eines später notwendigen Symmetrieabstieges zur niedrigstsymmetrischen Raumgruppe wird hier das Ergebnis der Verfeinerung in $P1$ dargestellt und diskutiert (Abb. 3.1.3).

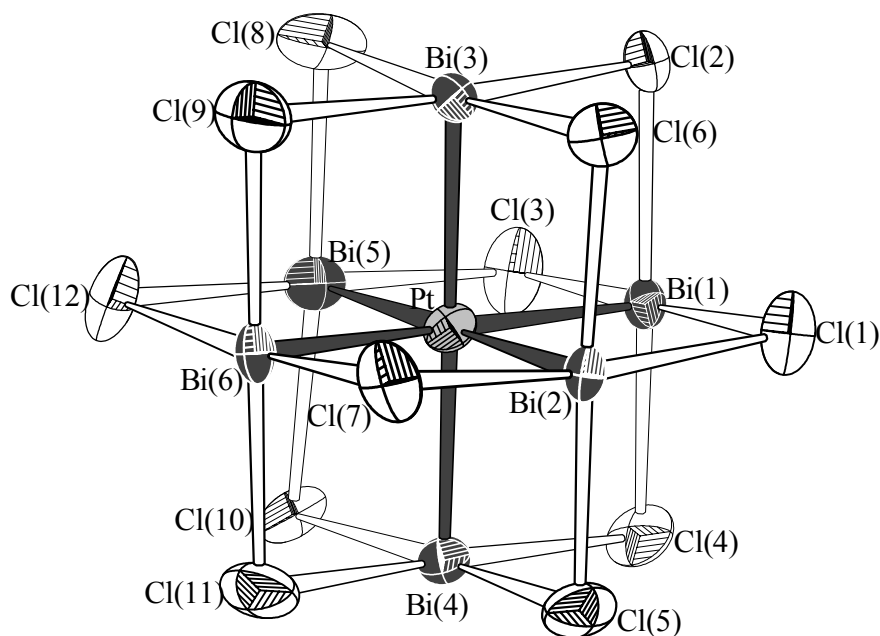


Abb. 3.1.3 $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster in der triklinen Struktur von $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ (Raumgruppe $P1$).

Die mittleren Bi–Pt-Abstände (2,732 Å) sind in Übereinstimmung mit den Radien der Übergangsmetallatome um nur 0,024 Å länger als der mittlere Bi–Ir-Abstand bzw. um 0,037 Å länger als der mittlere Bi–Ru-Abstand in den entsprechenden $M\text{Bi}_6\text{X}_{12}$ -Clustern [$\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ [41, 42], $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{X}_{20}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [56]]. Der um etwa 0,2 Å kleinere mittlere Bi–Cl-Abstand von 2,79 Å steht ebenfalls im Einklang mit den mittleren Bi–Br-Abständen

in der Iridiumverbindung (2,98 Å) und der Rutheniumverbindung (2,982 Å). Die großen Kantenlängen des Oktaeders von 3,86 Å lassen auch hier auf keinerlei bindende Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bismutatomen im Cluster schließen (Tab. 3.1.2). Die Lage- und Auslenkungsparameter sowie die interatomaren Abstände befinden sich im Anhang in den Tabellen A2 bis A4.

Tab. 3.1.2 Ausgewählte interatomare Abstände [Å] im $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster in der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$. Die Standardabweichungen der Bindungslängen sind für den jeweiligen Bereich gemittelt.

	Bereich	Mittelwert
Pt – Bi	2,696 – 2,765(6)	2,732
Bi – Cl	2,69 – 2,86(3)	2,79
Bi – Bi	3,85 – 3,87(5)	3,86

Im kuboktaedrischen Cluster erhält man mit den 10 Elektronen des Platinatoms ($5d^8 6s^2$), den sechs 2z2e-Bindungen zu den Bismutatomen und einer zweifach negativen Ladung des Clusters $10 + 6 + 2 = 18$ Valenzelektronen für das zentrale Platinatom und somit ein Molekülorbitalschema, in dem alle bindenden und nichtbindenden Zustände unterhalb der großen HOMO-LUMO-Lücke vollständig besetzt sind (Abb. 3.1.4).

Das zentrale Platinatom trägt wiederum die zweifach negative Formalladung des Clusters, was richtig erscheint, bedenkt man, dass der Cluster formal einem Ausschnitt aus dem NaCl-Strukturtyp entspricht.

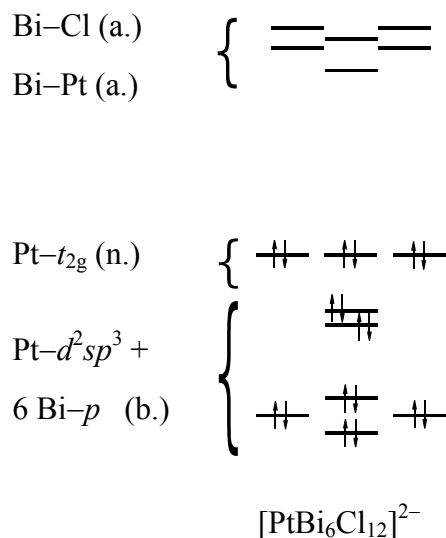


Abb. 3.1.4 Ausschnitt aus dem MO-Diagramm für den $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster. Der vorwiegende Bindungscharakter der Zustände ist angegeben: (b.) bindend, (n.) nichtbindend und (a.) antibindend.

Um Ladungsneutralität der Verbindung zu gewährleisten, muss es sich bei dem Bi_6 -Cluster in der Mitte der Elementarzelle um ein Bi_6^{2+} -Polykation handeln, welches bereits von *Ruck* in der Verbindung $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ [41, 42] vorgestellt und von *Kuznetsov et al.* [59] berechnet wurde. Dieses Bi_6^{2+} -Polykation entspricht keinem regulären Oktaeder, sondern einer pentagonalen Bipyramide Bi_7^{3+} , aus der ein Bismutatatom entfernt wurde und die somit an einer Seite geöffnet sein muss (Abb. 3.1.5).

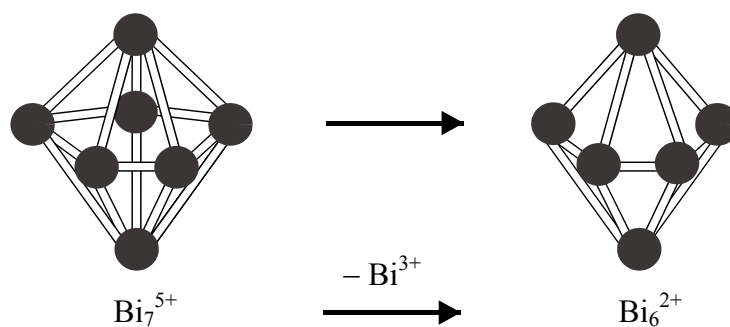


Abb. 3.1.5 Reduzierung einer regulären pentagonalen Bipyramide Bi_7^{5+} um ein Bismutkation zur einseitig geöffneten pentagonalen Bipyramide Bi_6^{2+} .

Die C_{2v} -Symmetrie dieser einseitig geöffneten pentagonalen Bipyramide Bi_6^{2+} ist nicht mit einer dreizähligen Achse vereinbar. Damit ist ein Symmetrieabstieg von der

Raumgruppe $R \bar{3}$ zur niedrigst symmetrischen Raumgruppe $P 1$ mit der damit verbundenen Aufhebung der Zentrosymmetrie sowie der dreizähligen Achse notwendig. Die Verfeinerungsrechnungen in der Raumgruppe $P 1$ bringen die sechs symmetrieunabhängigen Bismutatome in Form der erwarteten geöffneten pentagonalen Bipyramide hervor (Abb. 3.1.6).

Die geöffnete pentagonale Bipyramide kann mit $2 \cdot 6 + 4 = 16$ Gerüstelektronen nach den Regeln von *Wade* [88] als *nido*-Cluster beschrieben werden. Bei der Ermittlung der Gerüstelektronenzahl wird das energetisch abgesenkte 6s-Elektronenpaar am Bismutatome nicht berücksichtigt, da es keinen wesentlichen Beitrag zu den Bindungen in dem Cluster leistet [89].

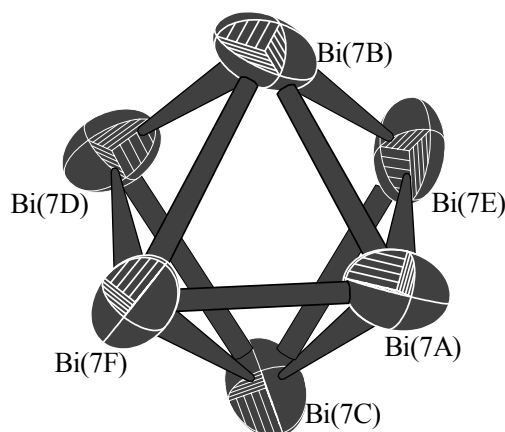


Abb. 3.1.6 Bi_6^{2+} -Cluster der Form einer einseitig geöffneten pentagonalen Bipyramide in der Struktur $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$. Die Ellipsoide umhüllen den Bereich, in dem das zugehörige Atom eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 85 % besitzt.

Da mit einem in $R \bar{3}$ gemittelten internen R -Wert von 0,014 ein ausgezeichneter Gütewert für die Mittelung des Datensatzes bezüglich der dreizähligen Achse vorliegt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um einen Drilling entlang der Rhomboederachse handelt. Die Verfeinerungsrechnungen bestätigen dies und zeigen darüber hinaus, dass man von einem nahezu perfekten Inversionszwilling eines Achsendrillings sprechen kann.

Die in dem Bi_6^{2+} -Cluster existierenden elf kurzen Bi–Bi-Abstände, mit einem kürzesten Abstand $\text{Bi}(7b)\text{--Bi}(7e) = 2,87(1) \text{ \AA}$ und einem längsten $\text{Bi}(7a)\text{--Bi}(7c) = 3,18(1) \text{ \AA}$ sowie einer nichtbindenden Wechselwirkung $\text{Bi}(7d)\text{--Bi}(7e) = 3,32(1) \text{ \AA}$ (Tab. 3.1.3), stimmen hinreichend gut mit den von *Kuznetsov* et

al. [59], aus geometrieoptimierten Rechnungen hervorgegangenen, kürzestem Bi–Bi-Abstand (2,98 Å) und der nichtbindenden Wechselwirkung (3,31 Å) überein.

Tab. 3.1.3 Interatomare Abstände [Å] im Bi_6^{2+} -Clusters in der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$. Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle an.

Bi (7a) – Bi(7b)	2,95(1)
Bi (7a) – Bi(7c)	3,18(1)
Bi (7a) – Bi(7e)	2,90(1)
Bi (7a) – Bi(7f)	2,91(1)
Bi (7b) – Bi(7d)	2,93(1)
Bi (7b) – Bi(7e)	2,87(1)
Bi (7b) – Bi(7f)	3,15(1)
Bi (7c) – Bi(7d)	3,12(1)
Bi (7c) – Bi(7e)	3,09(1)
Bi (7c) – Bi(7f)	3,12(1)
Bi (7d) – Bi(7e)	3,31(1)
Bi (7d) – Bi(7f)	2,91(1)

Folgendes Histogramm (Abb. 3.1.7) verdeutlicht, dass der um 0,45 Å längere als der kürzeste Bi–Bi-Abstand eine nichtbindende Wechselwirkung und somit die geöffnete Kante im unregelmäßigen Kationenpolyeder darstellt.

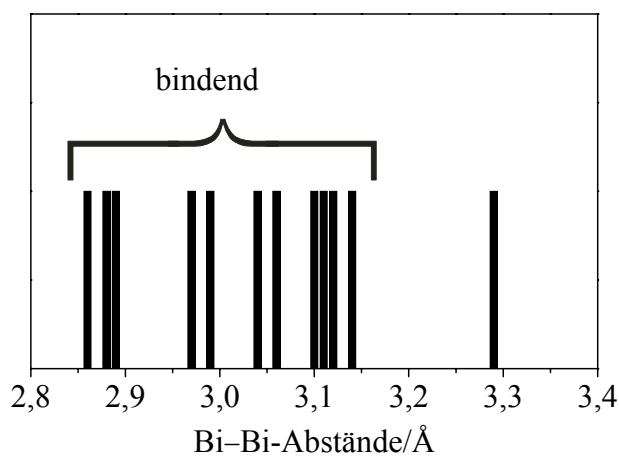


Abb. 3.1.7 Interatomare Bi–Bi-Abstände in dem Bi_6^{2+} -Cluster.

Die anionischen Kuboktaeder und die Polykationen können als vollständig isolierte Cluster angesehen werden. Das in der Mitte der Elementarzelle befindliche Bi_6^{2+} -Polykation besitzt eine Umgebung aus 24 Chloratomen (Abb. 3.1.8), die jedoch mit einem kürzesten Abstand $\text{Bi}(7c)\text{--Cl}(12) = 3,30(1) \text{ \AA}$ alle deutlich von einem kovalent bindenden Bi–Cl-Abstand entfernt sind. Im Vergleich dazu liegen die kovalent bindenden Bi–Cl-Abstände im $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster im Bereich von $2,69 - 2,86(3) \text{ \AA}$.

Aufgrund der Tatsache, dass die Polykationen nur über sekundäre, vorwiegend ionische Wechselwirkungen an die umgebenden Chloratome binden, führen sie Schwingungsbewegungen um ihre Ruhelage aus, und somit weisen die einzelnen Bismutatome in dem Polykation recht große Auslenkungsparameter auf. Mit den großen anionischen Clustern als Platzhaltern und dem damit verbundenen Platz im Inneren der Elementarzelle ist eine Vorzugsrichtung der größeren geöffneten Kante des Polykations nicht zwingend erforderlich. Bei höheren Temperaturen könnte die bei Raumtemperatur in Domänen geordnete Verbindung in eine teilplastische Phase übergehen.

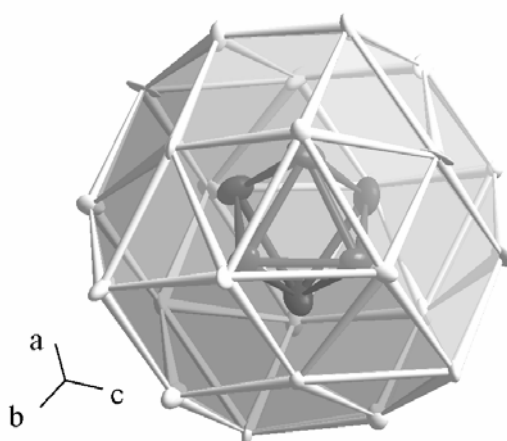


Abb. 3.1.8 Umgebung des Bi_6^{2+} -Kations durch Chloridanionen in der Projektion entlang $[111]$.

Ähnlich wie in bereits bekannten Verbindungen, z.B. $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ [41, 42], fügen sich die Schwerpunkte der anionischen und kationischen Cluster zu einer dem CsCl-Typ analogen Anordnung zusammen, was im Einklang mit der pseudo-kubischen Metrik der Struktur steht (Abb. 3.1.9). Auf den Eckplätzen befinden sich die kuboktaedrischen Clusteranionen und in der Mitte der Elementarzelle der kationische Cluster. Aus dem insgesamt salzartigen Charakter gehen auch die Sprödigkeit und die sehr gute Kristallinität der Substanz hervor.

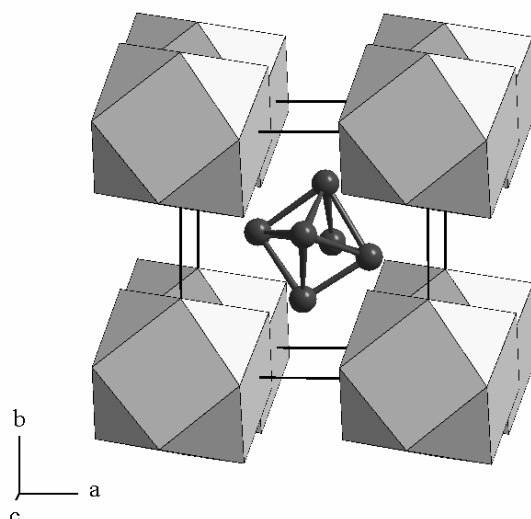


Abb. 3.1.9 CsCl-analoge Anordnung von kationischen und anionischen Clustern in der pseudo-kubischen Struktur von $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$.

Mit einer vollständigen Besetzung aller Atomlagen ist der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ eine Schlüsselrolle zuzuordnen, stellt sie doch sozusagen den Prototyp für diesen Strukturtyp dar. Die folgenden Verbindungen und das bereits erwähnte $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ [41, 42] stellen unterbesetzte Varianten dar und können von der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ abgeleitet werden.

3.1.3 Quantenchemische Rechnungen

Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wird benutzt, um chemische Bindungen in Molekülen und Festkörpern zu beschreiben und zu visualisieren. Für die Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ sollten hauptsächlich die Aussagen zur Ladungsverteilung in der Verbindung bestätigt werden.

Aus den Rechnungen geht eindeutig hervor, dass es sich um weitgehend voneinander isolierte, anionische und kationische Cluster handelt, zwischen denen keine wesentlichen Bindungen existieren.

In der Abbildung 3.1.10 ist die Elementarzelle der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ dargestellt. Die gelbe 0,35-Lokalisierungsdomäne zeigt den Bi_6^{2+} -Cluster, der keine signifikanten Wechselwirkungen zu seinen benachbarten Chloratomen hat. Der $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster wurde ebenfalls analysiert, eine Lokalisierungsdomäne konnte hier aus programmtechnischen Gründen jedoch nicht vollständig dargestellt werden. Zum

visuellen Vergleich kann der Anionencluster der Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{12-x}$ in Abb. 3.2.7 (Kap. 3.2.3) herangezogen werden.

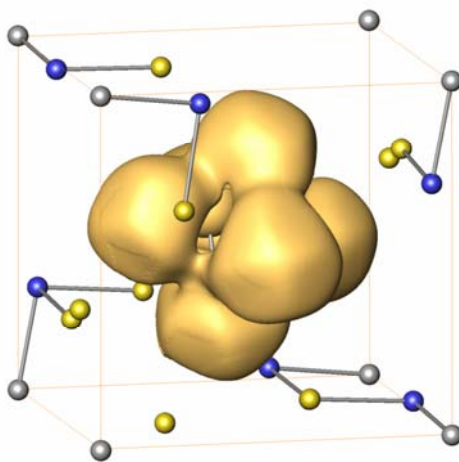


Abb. 3.1.10 Elementarzelle der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$, gelbe Isofläche mit 0,35-Lokalisierungsdomäne für den Bi_6^{2+} -Cluster.

Dem Bi_6 -Cluster kann eindeutig eine positive Ladung zugeordnet werden, die jedoch einen möglichen Bereich von 1,5 – 4,5 umfassen könnte. Eine genauere Aussage kann mit den zur Zeit vorhandenen Programmen nicht getroffen werden, da es sich bei Bismut um ein besonders elektronenreiches Element handelt und eine zweifach positive Ladung für dieses Polykation nur eine geringe Abweichung von der Gesamtelektronenanzahl ($498 e^-$) darstellt. Dass es sich hier nur um ein Bi_6^{2+} -Polykation handeln kann, wurde bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Analysiert man die Bindungsverhältnisse in dem Polykation genauer, so ist eine Verknüpfung der freien Elektronenpaare zu erkennen. Der Cluster insgesamt kann als Mehrzentreneinheit verstanden werden.

Interessant ist die Betrachtung einer 0,44-Lokalisierungsdomäne für den Bi_6^{2+} -Cluster (Abb. 3.1.11), bei dem deutlich wird, wie sich die Elektronenpaare verbinden. Es ist nur eine Verknüpfung nur in Richtung $[111]$ zu beobachten, senkrecht dazu verbinden sich die Elektronenpaare nicht, denn hier liegt die geöffnete Kante des Oktaeders.

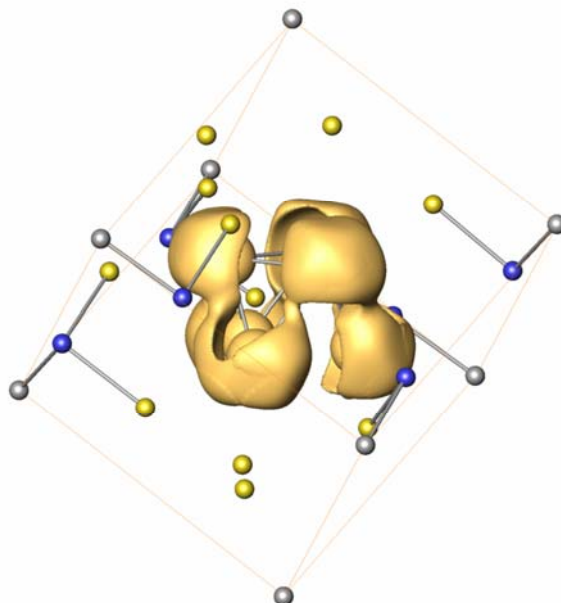


Abb. 3.1.11 Elementarzelle der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$, gelbe Isofläche mit 0,44-Lokalisierungsdomäne für den Bi_6^{2+} -Cluster.

Bei der Pt–Bi-Bindung in dem $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster handelt es sich um eine kovalente Bindung, bei der jedes Bismutatom mindestens ein Elektron in die Bindung einbringt. Die Bi–Cl-Bindung ist eine stark polare Bindung, an der die Elektronen der Chloratome beteiligt sind. Jedes Bismutatom in dem anionischen Cluster besitzt, wie zu erwarten, ein freies Elektronenpaar. Bei $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]$ könnte es sich grundsätzlich um einen zweifach negativ geladenen ($18 e^-$) oder neutralen Cluster ($16 e^-$) handeln. Zur Wahrung der Ladungsneutralität muss es sich um einen zweifach negativ geladenen Cluster handeln, zudem zeigt das MO-Diagramm (Abb. 3.1.4) die begünstigte $18e^-$ -Situation.

Letztendlich stützen die Berechnungen unsere Überlegungen, dass es sich um ein Bi_6^{2+} -Polykation mit dem dazugehörigen $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster handeln muss. Außerdem wäre ein Kristall aus zwei Molekülen nicht bis zu einer Temperatur von 730 K thermisch stabil.

Die elektronische Bandstruktur und die Zustandsdichte von $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ und zusätzlich die Zustandsdichte des Bi_6^{2+} -Polykations sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Sie beinhaltet ausschließlich Bänder geringer Dispersion, was auf weitgehend lokalisierte Elektronen schließen lässt und mit der ionischen Beschreibung der Verbindung im Einklang steht. Im rund 6 eV breiten Bereich der Valenzbänder direkt unterhalb des Fermi-Niveaus (E_F) finden sich vor allem die Bi–6p, Cl–3p, Pt–6s und Pt–5d Zustände.

Die durch relativistische Effekte energetisch stark abgesenkten Bi-6s Orbitale zeigen keine Einmischung in diesen Bereich. Die Zustandsdichte des Bi_6^{2+} -Polykations zeigt, dass die besetzten 6p Orbitale direkt unter dem Fermi-Niveau liegen. Somit stellt das Polykation zum einen die Elektronen und zum anderen auch die virtuellen Orbitale, die direkt oberhalb des Fermi-Niveau liegen, zur Verfügung. Das Polykation ist somit maßgeblich verantwortlich für den halbleitenden Charakter der Verbindung.

Die berechnete Bandlücke von ca. 0,1 eV stimmt sehr gut mit der aus der Leitfähigkeitsmessung bestimmten Bandlücke von 0,11 eV überein (Kap. 3.1.6).

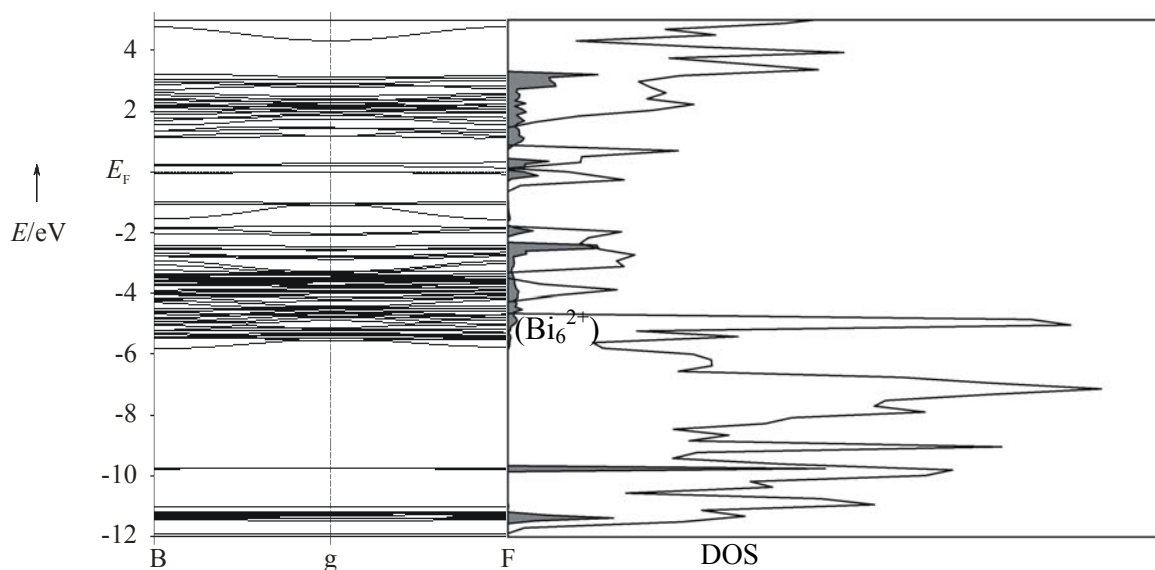


Abb. 3.1.12 Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte (density of states, DOS) der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$.

3.1.4 Ramanspektren

Um weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse in der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ zu erhalten, wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Interessant waren Überlegungen über die Anzahl ramanaktiver Schwingungen. Diese Überlegungen wurden wegen der geringen Abweichungen von der Pseudosymmetrie $\bar{3}$ der Einfachheit halber in der Raumgruppe $R\bar{3}$ vorgenommen. Es wird ein Ramanspektrum mit $12 A_g + 12 E_g$, also insgesamt 24 Moden, erwartet [90].

Zum Vergleich wurden für den anionischen Cluster und für das Polykation Ramanspektren berechnet. In Abbildung 3.1.13 sind die Berechnungen und die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst.

Das Experiment zeigt zwei starke Moden bei 100 und 120 cm^{-1} . Diese stimmen erkennbar mit denen des berechneten anionischen Clusters ($\tilde{\nu}_{\text{Bi-Cl}}$) überein, jedoch sind im Experiment nicht alle berechneten Moden zu sehen. Die weiteren Moden des anionischen Clusters zwischen 70 und 90 cm^{-1} und die des Polykations, die im Bereich zwischen 5 und 30 cm^{-1} liegen sollten, sind nicht messbar, da bis 100 cm^{-1} der Laser durch den Filter ausgeblendet wird.

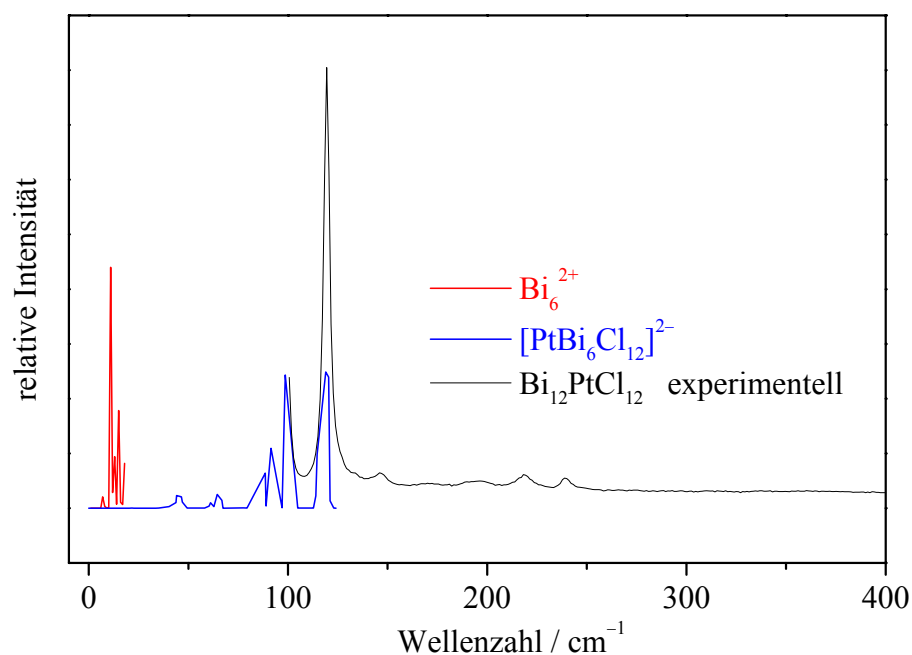


Abb. 3.1.13 Übersicht über gemessene und berechnete Ramanspektren der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$. Die berechneten Ramanspektren sind farbig dargestellt.

3.1.5 Magnetische Eigenschaften

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften erfolgte an feingepulverten Proben zuvor unter dem Mikroskop ausgesuchter Kristalle. Die Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ ist bei Raumtemperatur diamagnetisch und zeigt keine Abhängigkeit von der Feldstärke (Abb. 3.1.14).

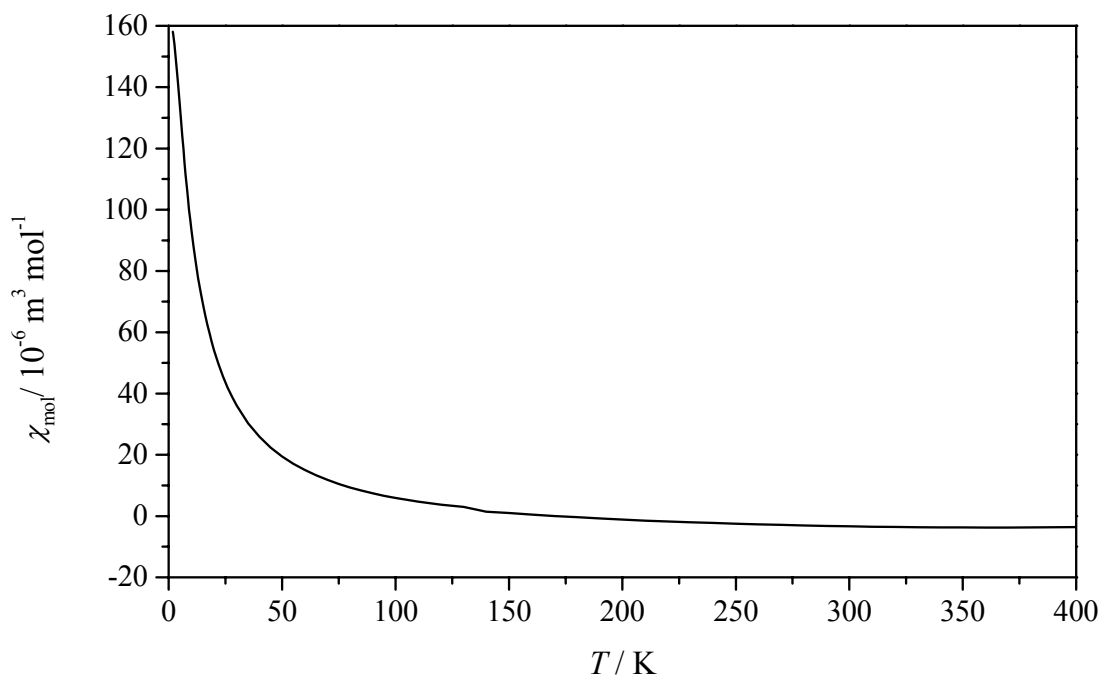


Abb. 3.1.14 Abhängigkeit der molaren Suszeptibilität χ_{mol} von der Temperatur der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$.

Erst bei sehr tiefen Temperaturen kommt ein sehr geringer paramagnetischer Anteil hinzu. Die Abhängigkeit der reziproken Suszeptibilität $1/(\chi_{\text{mol}} - \chi_0)$ von der Temperatur ist in der Abbildung 3.1.15 dargestellt. Aufgrund der insgesamt kleinen magnetischen Momente wurden eine Behälterkorrektur und eine diamagnetische Korrektur vorgenommen. Diese Korrektur setzt sich aus den Anteilen des Kations und des Anions zusammen, die mit tabellierten Ioneninkrementen berechnet wurden.

Aus dem Kurvenverlauf sind keine magnetischen Ordnungsübergänge erkennbar. Zur magnetochemischen Analyse wurden Anpassungsrechnungen mit Hilfe des erweiterten *Curie-Weiss*-Gesetzes durchgeführt. Für die Parameter wurden folgende Werte erhalten:

$$C = 0,49(2) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ K mol}^{-1}$$

$$\Theta = 3,2(2) \text{ K}$$

$$\chi_0 = -8,1(8) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

χ_0 beinhaltet allgemein die temperaturunabhängigen paramagnetischen Beiträge, Ungenauigkeiten bei der Abschätzung der diamagnetischen Korrektur und unvollständig korrigierte Beiträge des Probenhalters. Θ stellt eine sehr kleine Korrekturgröße dar und das positive Vorzeichen besagt, dass antiferromagnetische Wechselwirkungen beim weiteren Abkühlen überwiegen werden. Sehr klein ist die *Curie*-Konstante und damit das

magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 0,56(1) \mu_{\text{B}}$. Das magnetische Moment ist größer als das für eine d^{10} -Konfiguration zu erwartende ($\mu_{\text{eff}} = 0 \mu_{\text{B}}$), was einer formal zweifach negativen Ladung des zentralen Platinatoms in dem anionischen Cluster entsprechen würde. Von einer d^9 -Konfiguration ($\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu_{\text{B}}$) oder d^8 -Konfiguration ($\mu_{\text{eff}} = 2,83 \mu_{\text{B}}$) weicht das magnetische Moment jedoch so deutlich ab, dass es sich mit Sicherheit um einen zweifach negativ geladenen Cluster handelt und die Abweichungen auf die insgesamt sehr kleinen magnetischen Momente und dem damit verbundenen großen Fehler zurückzuführen sind.

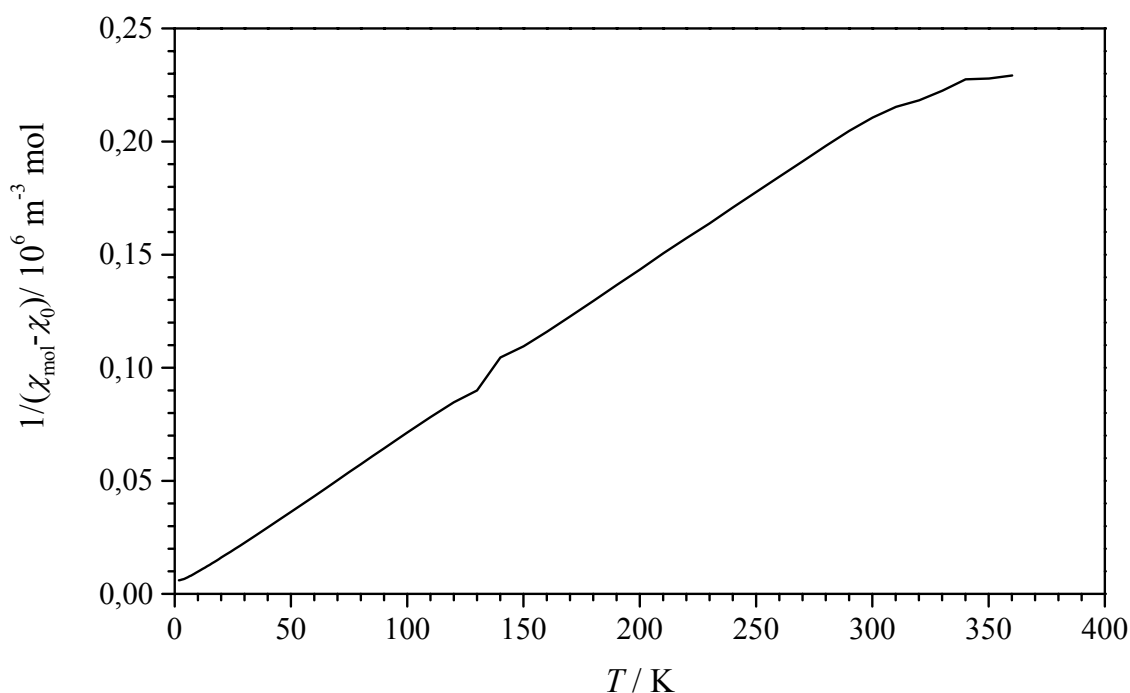


Abb. 3.1.15 Abhängigkeit der reziproken Suszeptibilität $1/(\chi_{\text{mol}} - \chi_0)$ von der Temperatur der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$.

3.1.6 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ wurde am Einkristall zwischen Raumtemperatur und 100 K gemessen (Abb. 3.1.16). Die Verbindung ist ein Halbleiter mit einem beachtlichen elektrischen Widerstand. Die Bandlücke (E_g) bei Raumtemperatur beträgt 0,11 eV und steht im Einklang mit der schwarzen Farbe der Kristalle.

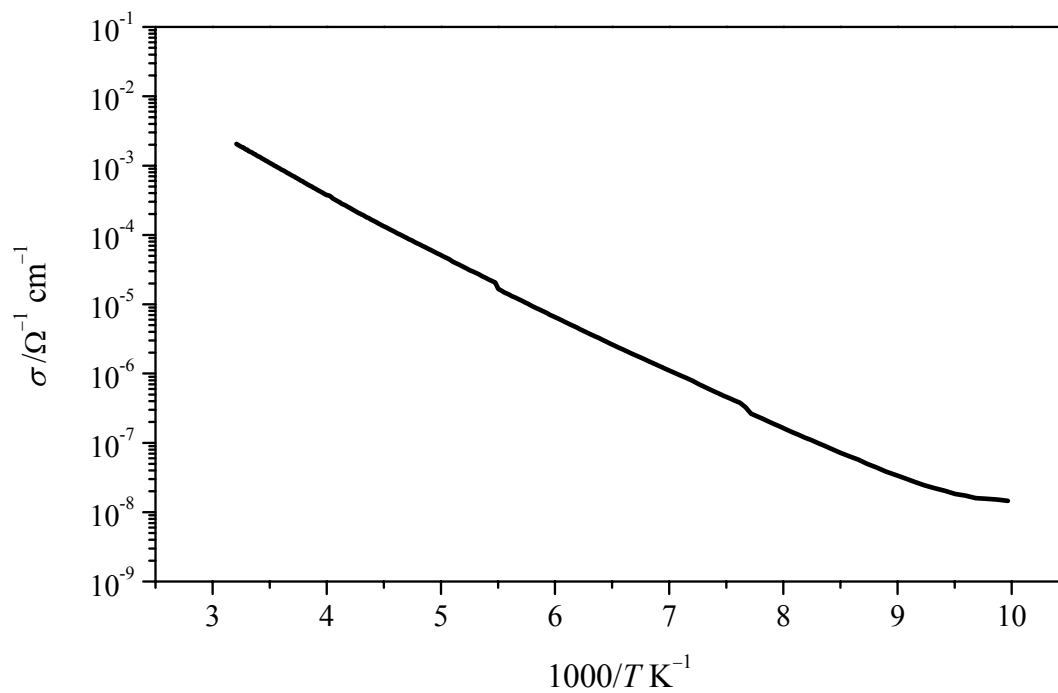


Abb. 3.1.16 Elektrische Leitfähigkeit der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$, gemessen an einem Einkristall.

3.2 Synthese und Charakterisierung der ternären Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{MCl}_{13-x}$ ($M = \text{Rh, Ir; } x < 1$)

3.2.1 Präparation

Die Darstellung der Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{MCl}_{13-x}$ ($M = \text{Rh, Ir; } x < 1$) erfolgte zunächst im Molverhältnis von $\text{Bi} : \text{BiCl}_3 : M = 8 : 4 : 1$ in Analogie zur bereits vorgestellten Platinverbindung. Die Ausgangssubstanzen wurden in Quarzglasampullen gefüllt, innerhalb von 1 h auf 1270 K erhitzt und innerhalb von einigen Tagen wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein vollständig durchreagiertes, schwarzes, feinkristallines Pulver von $\text{Bi}_{12-x}\text{MCl}_{13-x}$ ($M = \text{Rh, Ir; } x < 1$) erhalten. Die Verbindungen konnten mit einer Ausbeute von über 90 % und einer Reinheit von ungefähr 95 % dargestellt werden. Wurden die Ampullen mit einer Rate von 100 K h^{-1} abgekühlt, entstanden schwarz glänzende, würfelförmige Kristalle, die im Falle des Rhodiums zum Teil in charakteristischer Weise zu Stufenpyramiden verwachsen sind. Die Kristalle sind luftstabil, in verdünnten Säuren und in organischen Lösungsmitteln beständig.

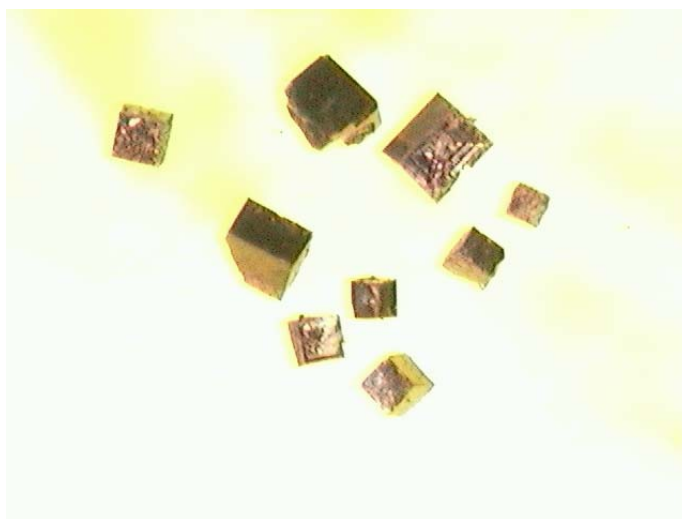
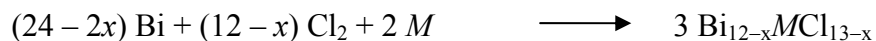
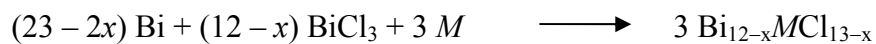


Abb. 3.2.1 Kristalle der Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ (Kantenlänge 0,5 – 1 mm).

Einzige Nebenprodukte bei der Synthese sind geringe Mengen an schwarzen metallisch glänzenden Nadeln von Bi_6Cl_7 und durchsichtige Kristalle von BiCl_3 , welches direkt nach der Reaktion im Temperaturgefälle von 470 K nach Raumtemperatur absublimiert wurde. Die optimierte Synthese kann ebenfalls, gemäß den folgenden

Gleichungen, zum einen unter Verwendung des Übergangsmetallchlorids und zum anderen unter Verwendung der Elemente erfolgen.



Eine deutliche Veränderung in Bezug auf die Reinheit bzw. die Ausbeute war bei keiner der möglichen Synthesen zu beobachten.

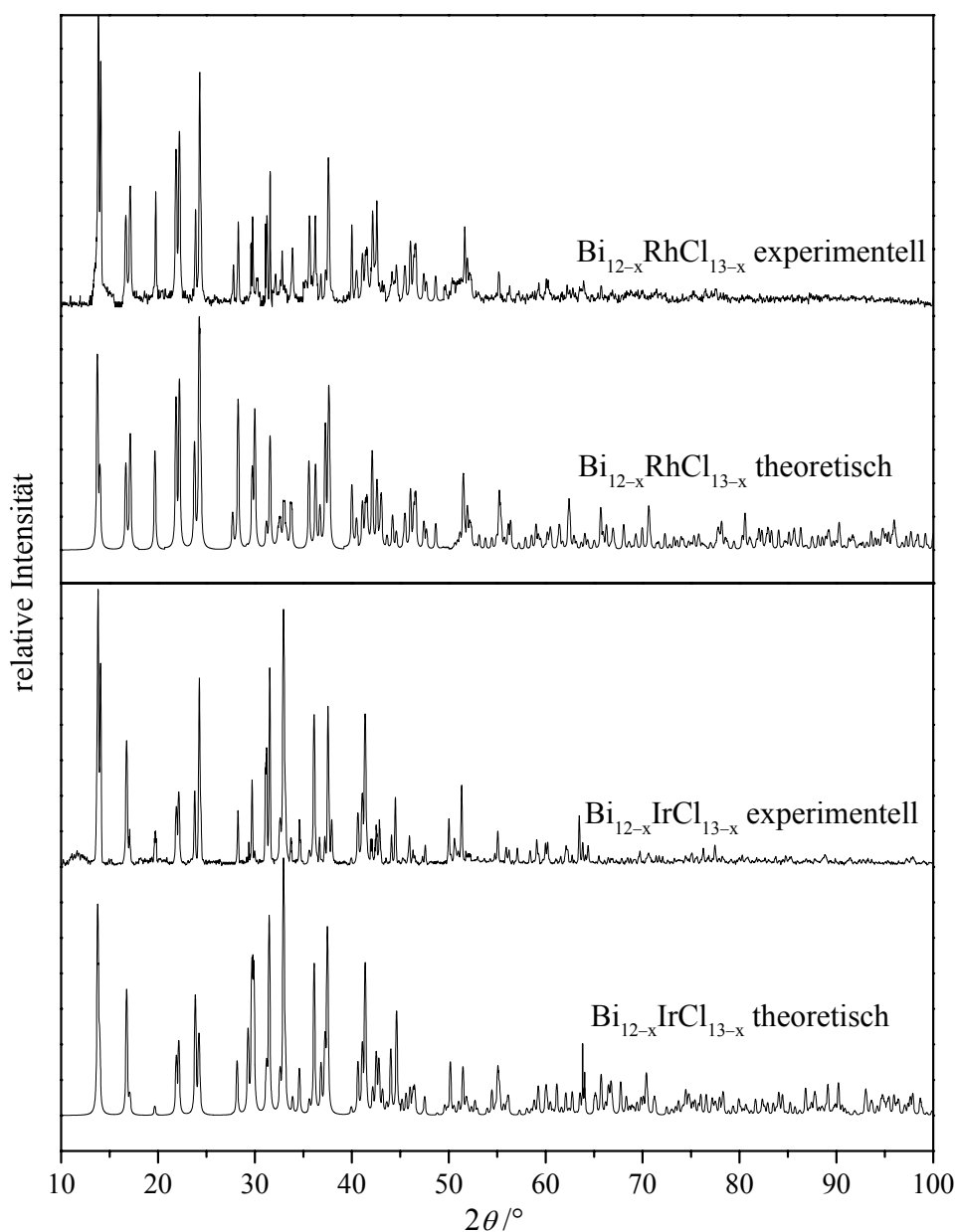


Abb. 3.2.2 Vergleichende Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$).

Eine gute Übereinstimmung zeigt ein Vergleich (Abb. 3.2.2) der anhand der Einkristallstrukturanalyse berechneten Pulverdiagramme mit den experimentellen Pulverdiagrammen. Die Diffraktogramme gleichen jenen der bereits beschriebenen Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$, jedoch ist eine deutliche Reflexaufspaltung zu erkennen, was eine stärkere Abweichung von der kubischen Metrik schließen lässt.

Die Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ zersetzt sich bei 700(5) K peritektisch und die Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ bei 780(5) K.

3.2.2 Kristallstruktur

Buerger-Präzessionsaufnahmen verschiedener Kristalle der Verbindungen zeigen, dass beide, ähnlich der bereits beschriebenen Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$, im rhomboedrischen System kristallisieren. Die Symmetrie des Beugungsbildes und das Fehlen jeglicher Auslöschungen führen wiederum auf die niedrige Laue-Klasse $\bar{3}$ und somit auf die Raumgruppen $R \bar{3}$ (148) und $R 3$ (146) [83]. Auffällig ist auch hier die pseudo-kubische Metrik der primitiven rhomboedrischen Zelle (Tab. 3.2.1).

Von den voruntersuchten Kristallen wurden auf einem CCD Diffraktometer bzw. einem IPDS-II Diffraktometer vollständige Datensammlungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung sind im Anhang in den Tabellen A 5 und A 9 zusammengefasst. Einen Vergleich der am Diffraktometer ermittelten Gitterkonstanten der hexagonalen bzw. der primitiven rhomboedrischen Zelle mit den aus den Präzessionsaufnahmen ermittelten zeigt die Tabelle 3.2.1.

Tab. 3.2.1 Gitterparameter der Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$).

	Diffraktometer				Präzessionsaufnahmen	
	$a_{\text{hex.}} [\text{Å}]$	$c_{\text{hex.}} [\text{Å}]$	$a_{\text{rhom.}} [\text{Å}]$	$\alpha_{\text{rhom.}} [^\circ]$	$a_{\text{rhom.}} [\text{Å}]$	$\alpha_{\text{rhom.}} [^\circ]$
$\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$	12,612(1)	15,917(2)	9,009(1)	88,85(1)	9,02	88,5
$\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$	12,666(2)	15,860(3)	9,024(1)	89,14(1)	9,05	89,0

Aus der Strukturlösung mit „Direkten Methoden“ in der Raumgruppe $R \bar{3}$ in der primitiven rhomboedrischen Aufstellung gingen, analog zur Lösung der bereits beschriebenen Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$, ein Übergangsmetall-, ein Bismut- und zwei Chloratome hervor, die zusammen mit den dazu symmetrisch äquivalenten Atomen wiederum einen $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]$ -Cluster ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) bilden. Ein zweites Bismutatome formt einen oktaedrischen Bi_6 -Cluster in der Mitte der Elementarzelle. Ein Symmetrieabstieg dieses Startmodells zur niedrigst symmetrischen Raumgruppe $P 1$ bringt jedoch nicht den erwarteten Erfolg. Die Temperaturfaktoren der sechs Bismutatome, welche das Polykation in der Mitte der Elementarzelle definieren, sind sehr groß und bei der Verfeinerung der Besetzungsparameter zeigt sich eine deutliche Unterbesetzung dieser Bismutatome. Zusätzlich weisen drei Chloratome in eine Richtung stark ausgelenkte Schwingungsellipsoide auf, und in deren Nähe tritt zusätzlich ein hohes Maximum in der Differenz-Fourier-Synthese auf. Der Betrag des Maximums der Differenz-Fourier-Synthese entspricht in ungefähr der Elektronendichte eines Chloratoms, und die Anzahl der Chloratome in dem $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]$ -Cluster ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) würde sich prinzipiell auf 13 erhöhen. Aber auch hier ist eine deutliche Unterbesetzung dieses dreizehnten Chloratoms erkennbar und interessanterweise ist die Unterbesetzung ähnlich der der Bismutatome des Polykations. Das heißt die Besetzungsfaktoren sind direkt miteinander verknüpft. In dem Maße, in welchem aus einem Bi_6 - ein Bi_5 -Polykation wird, verschwindet das dreizehnte Chloratom im anionischen Cluster.

Folglich handelt es sich hier in beiden Verbindungen nicht um den Verbindungstyp $\text{Bi}_{12}\text{MCl}_{12}$ mit einer vollständigen Besetzung aller Atomlagen, sondern um die ausgedünnte Variante, isotyp zur bereits erwähnten Verbindung $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ [40, 41], die auch als $\text{Bi}_{12-x}\text{IrBr}_{13-x}$ mit $x = 2/3$ beschrieben werden kann.

Der Homogenitätsbereich für diesen Verbindungstyp liegt zwischen $\text{Bi}_{11}\text{MCl}_{12} = [\text{Bi}_5][\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]$ mit $x = 1$ und $\text{Bi}_{12}\text{MCl}_{13} = [\text{Bi}_6][\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]$ mit $x = 0$.

Die Struktur von $\text{Bi}_{11,67}\text{IrBr}_{12,67}$ wurde so gedeutet, dass die Elementarzelle in der hexagonalen Aufstellung ein Bi_6^{2+} - und zwei Bi_5^+ -Polykationen und dementsprechend ein $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{13}]^{2-}$ - und zwei $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{12}]^-$ -Clusteranionen in einer geordneten Aufstellung enthält (Abb. 3.2.3). Die Struktur wurde in der Raumgruppe $P 1$ beschrieben werden, wobei die rhomboedrische Symmetrie durch Inversionszwillinge von Achsendrillingen vorgetäuscht wird.

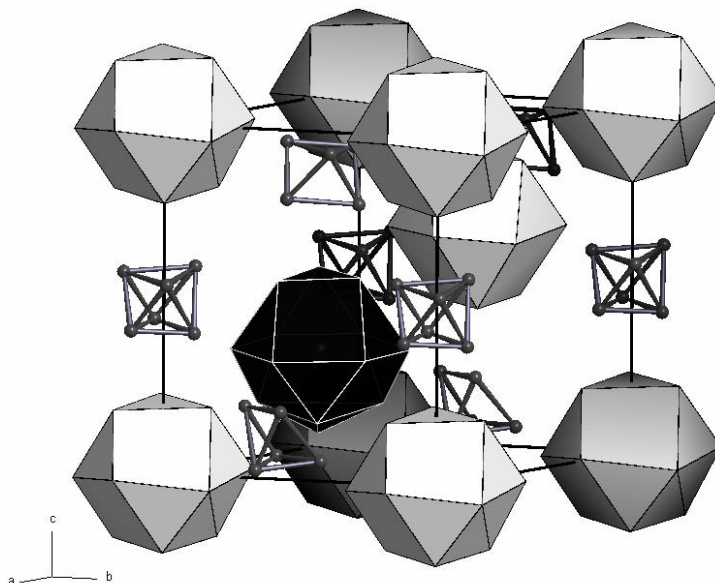


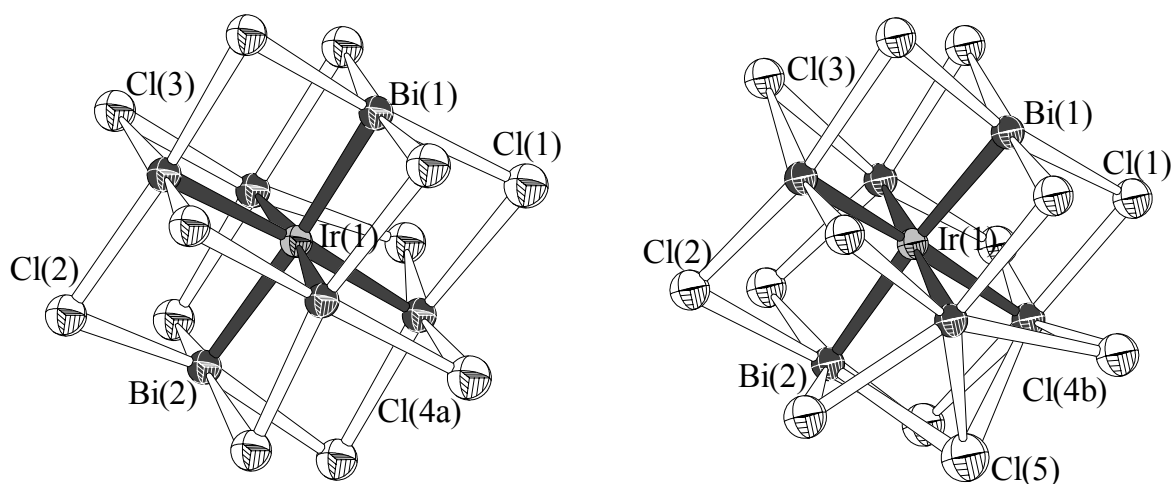
Abb. 3.2.3 Mögliche Ordnungsvariante von Verbindungen des Typs $\text{Bi}_{12-x}\text{MX}_{13-x}$ ($M = \text{Rh, Ir}; X = \text{Cl, Br}$) mit $x = 2/3$ in einer Kombination von zwei $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ -Kuboktaedern und einem $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]^{2-}$ -Clusteranion sowie zwei Bi_5^+ -Polykationen und einem Bi_6^{2+} -Polykation. Der um ein Chloratom erweiterte $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]^{2-}$ -Cluster ist schwarz dargestellt.

Demzufolge ist es sinnvoll, den Gang der Strukturverfeinerung analog dieser Verbindung nachzuvollziehen und von der primitiven rhomboedrischen unter Verdreifachung der Elementarzelle in die hexagonale Aufstellung der Zelle ($\mathbf{a}_{1,h} = \mathbf{a}_{1,rh} - \mathbf{a}_{2,rh}$; $\mathbf{a}_{2,h} = \mathbf{a}_{2,rh} - \mathbf{a}_{3,rh}$; $\mathbf{c}_h = \mathbf{a}_{1,rh} + \mathbf{a}_{2,rh} + \mathbf{a}_{3,rh}$) zu wechseln. Diese enthält demnach drei Formeleinheiten $\text{Bi}_{12-x}\text{MCl}_{13-x}$ und somit bieten sich bei einem weiteren Symmetrieabbau zur Raumgruppe $P 3$ und letztendlich $P 1$, aufgrund der höheren Anzahl von unabhängigen Atompositionen, in den Verfeinerungsrechnungen mehr Möglichkeiten der Ausordnung.

Für die untersuchten Kristalle konnten durch Symmetrieabbau bis zur Raumgruppe $P 1$ keine vollständig geordneten Strukturmodelle gefunden werden. Das liegt an der willkürlichen Nichtstöchiometrie der Verbindungen und der Unordnung in den Kristallen, vermutlich sehr kleinen Zwillings- und Anti-Phasen-Domänen. Die ungefähren Zusammensetzungen der Einkristalle konnten mit $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$) angegeben werden.

Zur Strukturbeschreibung wurde letztendlich die Raumgruppe $R\ 3$ gewählt. In der Elementarzelle befinden sich kuboktaedrische $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ - und $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{13}]^-$ -Anionen (Abb. 3.2.4) sowie Bi_n -Polykationen (Abb. 3.2.5).

Im kuboktaedrischen $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ -Cluster ist, wie in der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$, das Übergangsmetall als Zentralatom oktaedrisch von sechs Bismutatomen und kuboktaedrisch von Chlor umgeben. Im $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{13}]^-$ -Cluster werden die benachbarten Chloratome durch das zusätzliche Chlorion zur Seite weggedrückt und die Winkel $\text{Bi}-\text{Cl}-\text{Bi}$ um ungefähr acht Grad verkleinert. Durch die Addition des dreizehnten Chloridions wird folglich die Punktsymmetrie des $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ -Clusters von O_h nach C_3 erniedrigt, und beide Anionencluster haben letztendlich eine dreizählige Drehachse.



$[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ -Clusteranion

$[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{13}]^{4-}$ -Clusteranion $18 e^-$

$[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ -Clusteranion

$[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{13}]^{2-}$ -Clusteranion $16 e^-$

Abb. 3.2.4 $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ - und $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{13}]^-$ -Cluster ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) in den Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$).

Der mittlere $\text{Bi}-\text{Ir}$ -Abstand ($2,694 \text{ \AA}$) der Chlorverbindung entspricht dem der Bromverbindung ($2,708 \text{ \AA}$) und der mittlere $\text{Bi}-\text{Rh}$ -Abstand ($2,681 \text{ \AA}$) ist in Übereinstimmung mit den Radien der Übergangsmetallatome um nur $0,013 \text{ \AA}$ kürzer als der mittlere $\text{Bi}-\text{Ir}$ -Abstand. Die mittleren $\text{Bi}-\text{Cl}$ -Abstände von $2,855$ bzw. $2,826 \text{ \AA}$ stimmen gut mit dem der Platinverbindung ($2,790 \text{ \AA}$) überein. Die großen Kantenlängen

des Oktaeders von 3,791 bzw. 3,810 Å lassen auch hier auf keinerlei bindende Wechselwirkungen zwischen den Bismutatomen innerhalb der Cluster schließen (Tab. 3.2.2). Die Lage- und Auslenkungsparameter sowie weitere interatomare Abstände befinden sich im Anhang in den Tabellen A6 bis A8 bzw. A10 bis A12.

Tab. 3.2.2 Interatomare Abstände [Å] in dem kuboktaedrischen $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]$ -Cluster in den Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$).

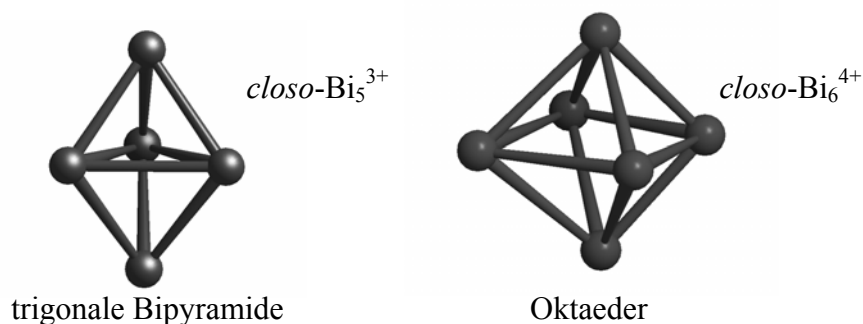
	[RhBi ₆ Cl ₁₂]	[IrBi ₆ Cl ₁₂]
$M - \text{Bi}(1)$	2,682(2)	2,708(2)
$M - \text{Bi}(2)$	2,679(2)	2,679(2)
$\text{Bi}(1) - \text{Bi}(1)$	3,775(1)	3,796(2)
$\text{Bi}(1) - \text{Bi}(2)$	3,817(1)	3,823(1)
	3,846(1)	3,839(1)
$\text{Bi}(2) - \text{Bi}(2)$	3,725(1)	3,781(2)
$\text{Bi} - \text{Cl}$ (Mittelwert)	2,855	2,826

Im kuboktaedrischen $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]$ -Cluster erhält man mit den 9 Elektronen des Rh ($4d^7 5s^2$) bzw. Ir ($5d^7 6s^2$), den sechs $2z2e$ -Bindungen zu Bismut und einer dreifach negativen Ladung des Clusters $9 + 6 + 3 = 18$ Valenzelektronen für das zentrale Übergangsmetallatom (vgl. Abb. 3.1.4). Der um ein Chloridion erweiterte $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]$ -Cluster trüge in diesem Fall eine zusätzliche negative Ladung und wäre vierfach negativ geladen. Ebenfalls denkbar wären eine einfach negative Ladung des kuboktaedrischen $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]$ -Cluster mit $9 + 6 + 1 = 16$ und damit ein zweifach negativ geladener $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]$ -Cluster. Diese Variante wird in der Verbindung $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ [40, 41] beschrieben und würde sich mit den magnetischen Messungen decken, bei denen bei tiefen Temperaturen ein schwacher Paramagnetismus durch zwei ungepaarte Elektronen im t_{2g} zu beobachten ist. Eine negative Partialladung des interstitiellen Atoms erscheint in jedem Fall richtig, bedenkt man, dass der Cluster formal einem Ausschnitt aus der NaCl-Struktur entspricht.

Zum Ladungsausgleich können nach *Kuznetsov* et al. [57] verschiedene Polykationen kombiniert werden (Abb. 3.2.5). Eine Möglichkeit ist die Kombination eines Bi_5^{3+} -Polykations mit einem Bi_6^{4+} -Polykation als Gegenionen zu den $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ - und

$[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]^{4-}$ -Clusteranionen. Das Bi_5^{3+} -Polykation hat die Gestalt einer trigonalen Bipyramide und stellt nach den Regeln von *Wade* [84] mit $2 \cdot 5 + 2 = 12$ Gerüstelektronen einen *closo*-Cluster dar. Das oktaedrische Bi_6^{4+} -Polykation kann mit $2 \cdot 6 + 2 = 14$ Gerüstelektronen ebenfalls als *closo*-Cluster beschrieben werden. Zu den $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ - und $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]^{2-}$ -Clusteranionen kämen als Gegenionen die Bi_5^+ - und Bi_6^{2+} -Polykationen in Frage. Das Bi_5^+ -Polykation in der Gestalt einer quadratischen Pyramide kann mit $2 \cdot 5 + 4 = 14$ Gerüstelektronen als *nido*-Cluster aufgefasst werden und ebenso das Bi_6^{2+} -Polykation mit $2 \cdot 6 + 4 = 16$ Gerüstelektronen. Das Bi_6^{2+} -Polykation in der Gestalt einer geöffneten pentagonalen Bipyramide wurde bereits in Kapitel 3.1.2 ausführlich beschrieben. Die Bi–Bi-Abstände (Tab. 3.1.3; Abb. 3.1.6) verdeutlichen den Unterschied zwischen bindenden und nichtbindenden Abständen in diesem Polykation.

Kombination 1:



Kombination 2:

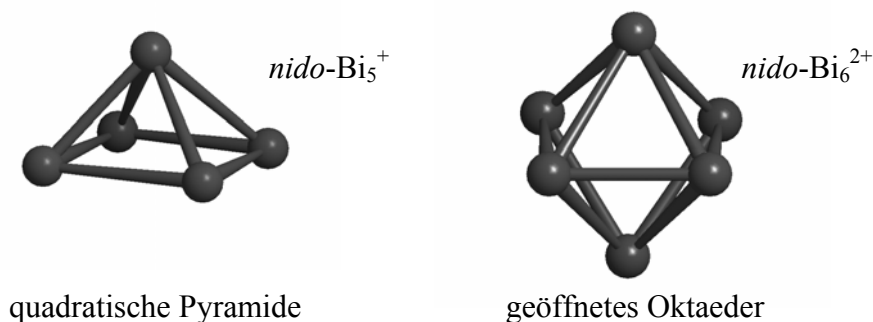


Abb. 3.2.5 Mögliche Kombinationen von Polykationen in den Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$).

Eine Unterscheidung dieser Polykationen gestaltet sich ausgesprochen schwierig, da bei einem Übergang von den *closo*- (Bi_5^{3+} , Bi_6^{4+}) zu den *nido*-Clustern (Bi_5^+ , Bi_6^{2+}) lediglich eine Kante des jeweiligen Polyeders geöffnet wird. Geringe Änderungen der Bindungsabstände und somit der Atompositionen genügen, dass bindende in einen

nichtbindenden Abstand übergehen. Aufgrund der Tatsache, dass die Verbindungen nur mit Fehlordnungsmodellen beschrieben werden können und somit auch in der Raumgruppe $P 1$ keine vollständig geordneten Strukturmodelle gefunden werden konnten, ist es röntgenographisch nicht möglich zu unterscheiden, um welches der Kationenpaare es sich handelt.

Die Strukturen der untersuchten Kristalle $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$) lassen sich letztendlich in vier Typen ionischer Baugruppen aufgliedern, bei denen es sich um die $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ - und $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]^{4-}$ -Clusteranionen und damit um ein $18e^-$ -System mit den Polykationen Bi_5^{3+} und Bi_6^{4+} zum Ladungsausgleich handeln kann oder um die Clusteranionen $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ und $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]^{2-}$ mit den Polykationen Bi_5^+ und Bi_6^{2+} . Das Verhältnis der von dreiwertigen und vierwertigen bzw. einwertigen und zweiwertigen Ionen variiert von Verbindung zu Verbindung und von Kristall zu Kristall und spiegelt sich in der Unterstöchiometrie der Verbindungen wider.

Betrachtet man die Kationen und Anionen als Einheit, so sind diese, wie in der primitiven rhomboedrischen Zelle besonders deutlich wird, in einer dem CsCl-Typ ähnlichen Aufstellung angeordnet (Abb.: 3.2.6), die bereits von der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ bekannt ist. Dies steht erneut im Einklang mit der pseudo-kubischen Metrik der Kristalle.

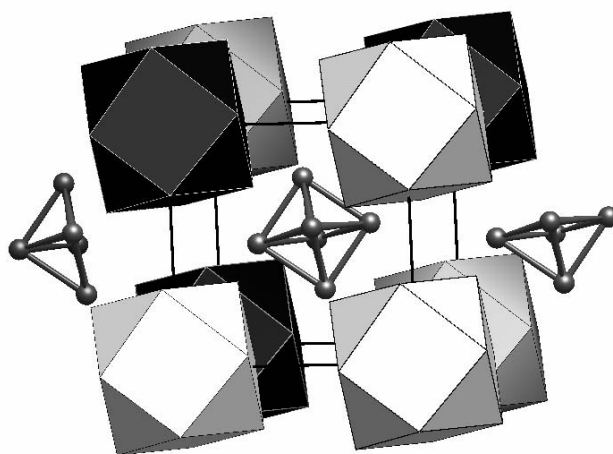


Abb. 3.2.6 CsCl-analoge Anordnung von anionischen und kationischen Clustern in der primitiven rhomboedrischen Elementarzelle der Verbindungen des Typs $\text{Bi}_{12-x}\text{MCl}_{13-x}$ ($M = \text{Rh, Ir}; x < 1$) in einer Kombination von $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ - und $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]^{2-}$ -Clusteranionen mit Bi_5^+ - und Bi_6^{2+} -Polykationen. Die um ein Chloratom erweiterten $[\text{MBi}_6\text{Cl}_{13}]^{2-}$ -Cluster sind schwarz dargestellt.

3.2.3 Quantenchemische Rechnungen

Mit Hilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) sollten Aussagen zur Ladungsverteilung in den Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$) getroffen werden und somit entschieden werden, um welche Kombination von Clusteranionen und Polykationen es sich handelt.

Die Rechnungen bestätigen wie bei der bereits beschriebenen Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$, dass es sich um voneinander isolierte, anionische und kationische Cluster handelt, zwischen denen keine signifikanten kovalenten Bindungen existieren. Selbst durch den Platzbedarf des zusätzlichen Chlorions entstehen keine signifikanten Wechselwirkungen.

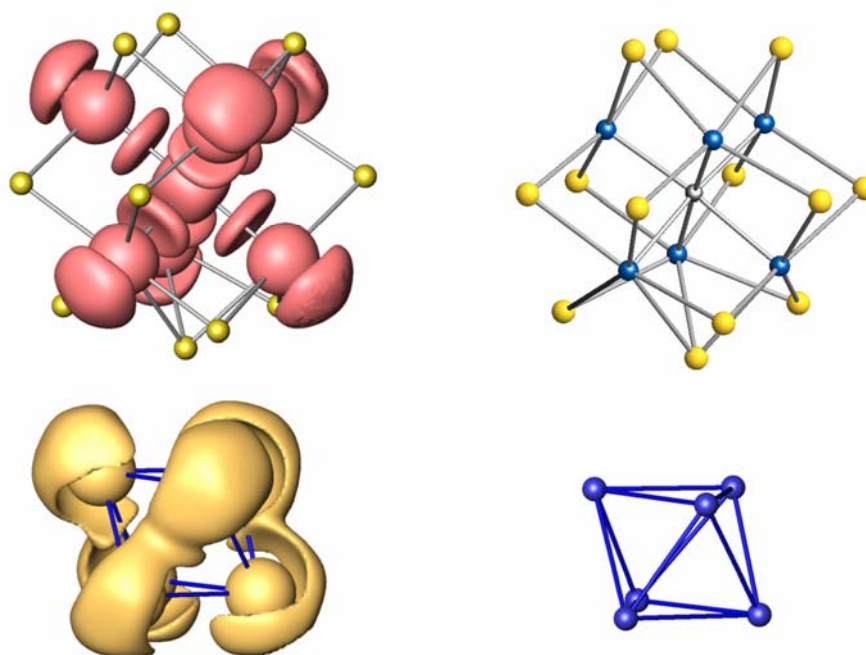


Abb. 3.2.7 Ausschnitt aus der Elementarzelle der Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$; rote Isofläche mit 0,4-Lokalisierungsdomäne für den $[\text{RhBi}_6\text{Cl}_{13}]$ -Cluster und gelbe Isofläche mit 0,42-Lokalisierungsdomäne für das Bi_6 -Polykation, daneben die jeweiligen Cluster ohne Isoflächen.

Die Abbildung 3.2.7 zeigt einen Ausschnitt aus der Elementarzelle der Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$. Die gelbe 0,42-Lokalisierungsdomäne beschreibt das Bi_6 -Polykation und

die rote 0,4-Lokalisierungsdomäne den $[\text{RhBi}_6\text{Cl}_{13}]$ -Cluster. Daneben sind die jeweiligen Cluster ohne Isoflächen dargestellt. Durch die beabsichtigt nicht dargestellten Chloratome in dem Anionencluster wird ein besserer Überblick erhalten, da genau diese Chloratome den Blick auf die Rh–Bi-Bindungen versperren würden. Aufgrund der Ähnlichkeit wurde nur ein Ionenpaar ausgewählt und dargestellt.

Dem Polykation kann wie bekannt eine positive Ladung zugeordnet werden, die auch hier einen möglichen Bereich von 1,5 – 4,5 umfassen könnte. Aufgrund des besonders elektronenreichen Elementes Bismut kann mit den zur Zeit möglichen Programmen keine genauere Aussage gemacht werden.

Interessant sind auch hier die Bindungsverhältnisse in dem Polykation. Die Verknüpfung findet wie bei der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ über die freien Elektronenpaare statt. Es bilden sich keine separaten Bindungen heraus, sondern der Cluster kann insgesamt als Mehrzentreneinheit verstanden werden. Bei der 0,42-Lokalisierungsdomäne sind Bi–Bi-Stäbe zu beobachten, eine andere Verknüpfung ist aufgrund der Vielzahl der möglichen Polykationen mit den jeweiligen geöffneten Kanten nicht möglich.

Die rot dargestellte Lokalisierungsdomäne eines $[\text{RhBi}_6\text{Cl}_{13}]$ -Clusters zeigt deutlich, dass es sich bei der Rh–Bi-Bindung um eine ausgeprägt kovalente Bindung handelt. Die Bi–Cl-Bindung ist eine stark polare Bindung, an der die Elektronen der Chloratome beteiligt sind. Jedes Bismutatom in dem anionischen Cluster besitzt wie erwartet ein freies Elektronenpaar. Auch hier könnte es sich grundsätzlich um einen zweifach ($16 e^-$) oder vierfach negativ geladenen Cluster ($18 e^-$) handeln.

Die elektronische Bandstruktur und die Zustandsdichte von $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ und zusätzlich die Zustandsdichte des Bi_6^{2+} -Polykations sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Sie beinhaltet ausschließlich Bänder geringer Dispersion, was auf weitgehend lokalisierte Elektronen schließen lässt und mit der ionischen Beschreibung der Verbindung im Einklang steht. Im rund 6 eV breiten Bereich der Valenzbänder direkt unterhalb des Fermi-Niveaus (E_F) finden sich vor allem die Bi–6p, Cl–3p, Ir–6s und Ir–5d Zustände. Die durch relativistische Effekte energetisch stark abgesenkten Bi–6s Orbitale zeigen keine Einmischung in diesen Bereich. Die Zustandsdichte des Polykations zeigt, dass hier nicht allein die Elektronen des Polykations verantwortlich sind für den halbleitenden Charakter der Verbindung. Hier spielen zusätzlich die Elektronen des anionischen Clusters eine Rolle.

Die berechnete Bandlücke von ca. 0,2 eV stimmt in Annäherung mit der aus der Leitfähigkeitsmessung bestimmten Bandlücke von 0,4 eV überein (Kap. 3.2.6).

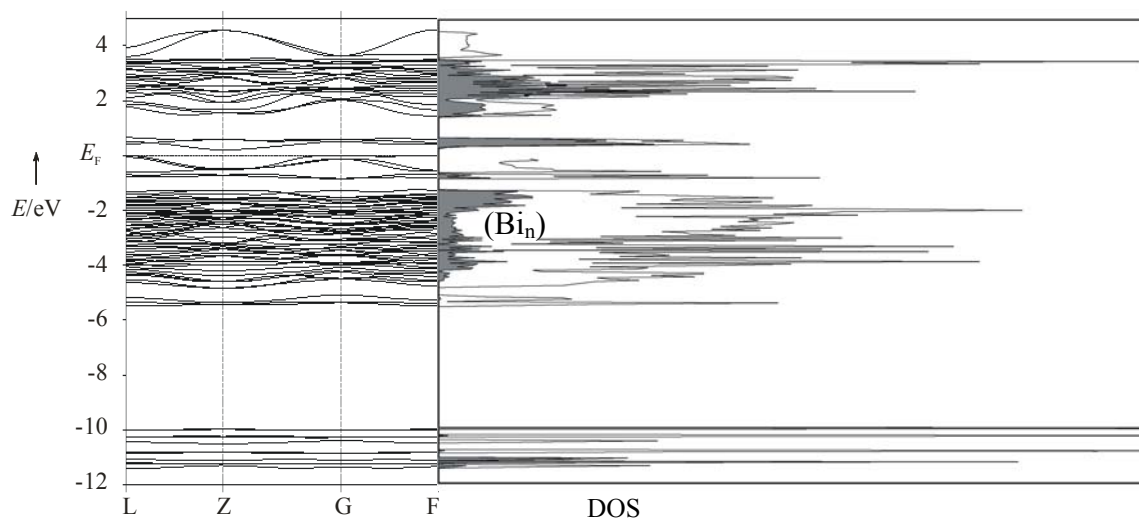


Abb. 3.2.8 Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte (density of states, DOS) der Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$.

3.2.4 Ramanspektren

Überlegungen, welche Anzahl ramanaktiver Schwingungen zu erwarten sind, wurden für die Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ in der Raumgruppe $R\bar{3}$ vorgenommen. Es werden Ramanspektren mit $29 A_g + 29 E_g$, also insgesamt 58 Moden, erwartet [86].

Beide Ramanspektren zeigen genau wie die Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ zwei starke Moden zwischen 100 und 140 cm^{-1} , die wie erwartet gut mit denen des berechneten anionischen Clusters ($\tilde{\nu}_{\text{Bi-Cl}}$) übereinstimmen (Abb. 3.2.9). Die weiteren Moden des anionischen Clusters zwischen 70 und 90 cm^{-1} und die der möglichen Bi_5^+ - und Bi_6^{2+} -Polykationen, die im Bereich zwischen 5 und 30 cm^{-1} liegen sollten, sind nicht messbar.

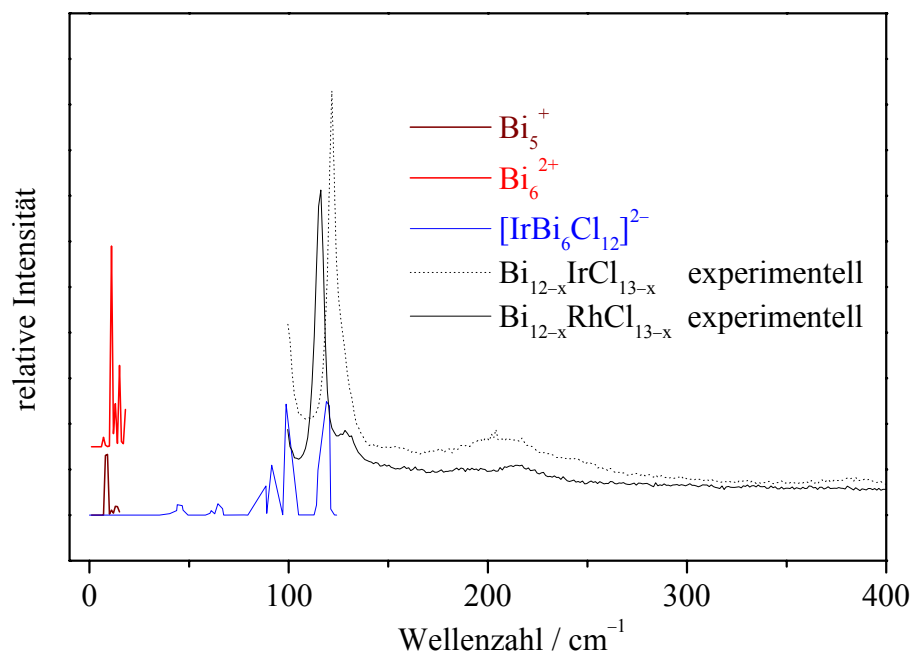


Abb. 3.2.9 Übersicht über gemessene und berechnete Ramanspektren der Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$. Die berechneten Ramanspektren sind farbig dargestellt.

3.2.5 Magnetische Eigenschaften

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ erfolgte an feingepulverten Proben zuvor ausgesuchter Kristalle im Temperaturbereich zwischen 300 und 2 K.

Beide Verbindungen sind schwach magnetisch (Abb. 3.2.10), bei Raumtemperatur überwiegt der diamagnetische Anteil. Mit abnehmender Temperatur steigt die Suszeptibilität langsam an, was auf einen zunehmenden paramagnetischen Anteil hindeutet. Diese paramagnetischen Beiträge könnten von den beiden ungepaarten Elektronen im HOMO (nichtbindendes t_{2g} -Orbital des Rhodiumatoms bzw. Iridiumatoms mit 16 Valenzelektronen (vgl. Abb. 3.1.4)) des Clusteranions stammen. Das würde wiederum für die Kombination von den $[\text{M}\text{Bi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ - und $[\text{M}\text{Bi}_6\text{Cl}_{13}]^{2-}$ -Clusteranionen mit den Polykationen Bi_5^+ und Bi_6^{2+} zum Ladungsausgleich sprechen. Bei höheren Temperaturen dominieren die diamagnetischen Beiträge von 1262 Elektronen für eine Formeleinheit der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{RhCl}_{13}$ und 1294 Elektronen für $\text{Bi}_{12}\text{IrCl}_{13}$.

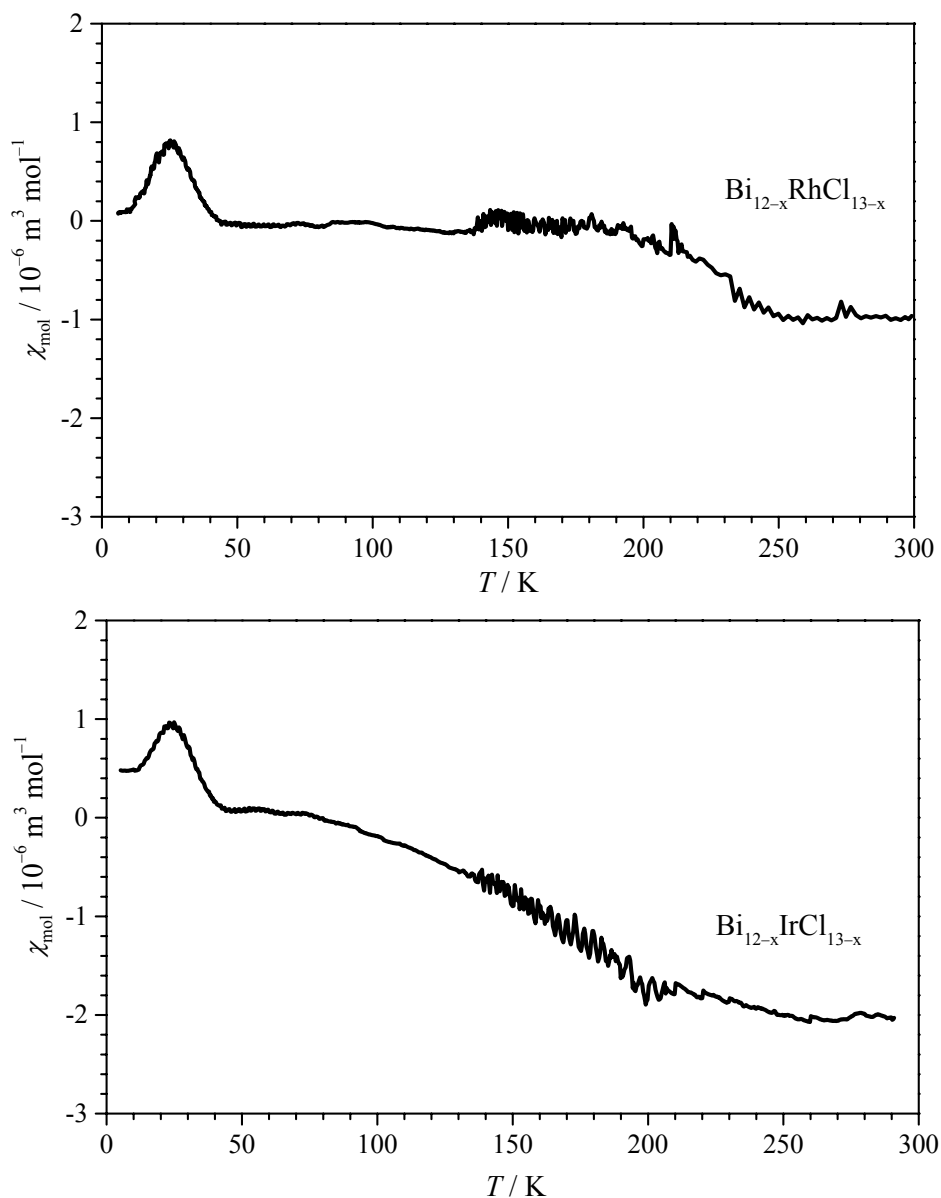


Abb. 3.2.10 Magnetisierung der Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ bei 5 K in einem externen magnetischen Feld von -1 bis 1 T.

Für beide Verbindungen durchläuft die Suszeptibilität ein lokales Maximum bei der einer Temperatur von etwa 25 K. Die Magnetisierung wurde für beide Verbindungen bei 5 K, unterhalb der möglichen Ordnungstemperatur, gemessen. Der Hysteresecharakter der Magnetisierungen deutet auf einen magnetischen Ordnungsübergang hin, obgleich die Hysterese nur schwach ausgeprägt ist und damit auch das absolute magnetische Moment nur schwach ist (Abb. 3.2.11). Ob es sich dabei um einen ferro- oder ferrimagnetischen Ordnungsübergang handelt, kann nicht beurteilt werden.

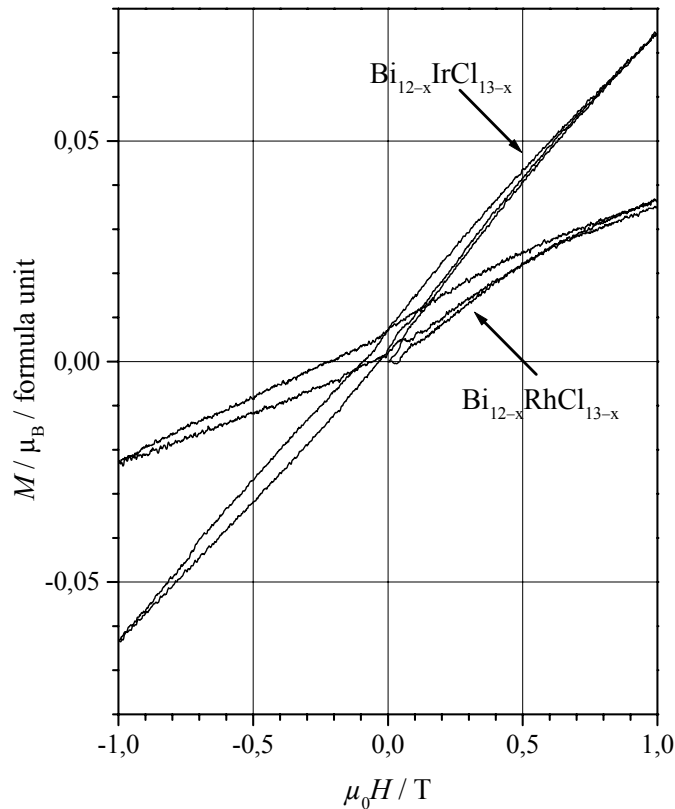


Abb. 3.2.11 Magnetisierung der Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ bei 5 K in einem externen magnetischen Feld von -1 bis 1 T.

3.2.6 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an einer gepressten Tablette der Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ zwischen Raumtemperatur und 12 K gemessen.

Die in Abbildung 3.2.12 dargestellte Messkurve kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Im Bereich unterhalb 150 K ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit sehr gering ($\Delta\sigma \approx 0$). Hier dominiert eine extrinsische Leitfähigkeit, eine Störstellenleitfähigkeit, deren Ursache in der Nichtstöchiometrie der Verbindung liegt. Im Bereich 150 – 330 K erkennt man hingegen eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Ladungsträgerdichte wurde durch thermische Anregung der Elektronen vom Valenzband direkt ins Leitungsband erreicht. Aus dem Anstieg der Kurve zwischen 280 und 330 K wurde die Bandlücke ermittelt. Sie beträgt bei Raumtemperatur ungefähr 0,4 eV und steht im Einklang mit der schwarzen Farbe der Kristalle.

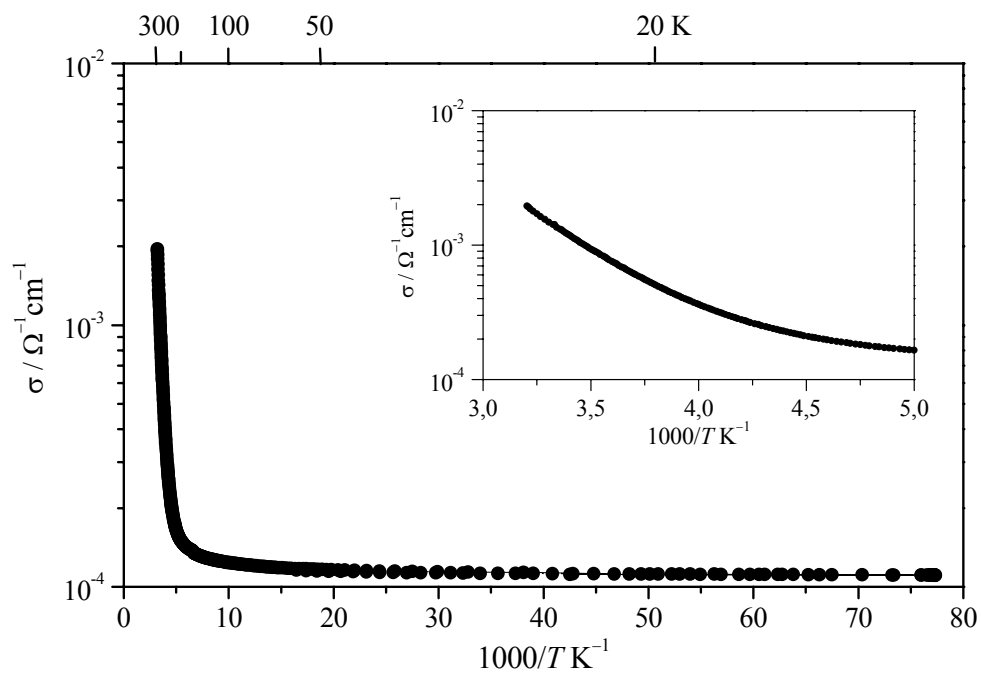


Abb. 3.2.12 Elektrische Leitfähigkeit der Verbindung $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$, gemessen an einer gepressten Tablette.

3.3 Synthese und Kristallstruktur der ternären Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$

3.3.1 Präparation

Die Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ entstand bei der Synthese der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$. Sie kristallisiert in schwarz glänzenden Würfeln, die zum Teil zu Stufenpyramiden verwachsen sind, und kann optisch nicht von der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ unterschieden werden. Die Kristalle sind ebenfalls luftstabil und in verdünnten Säuren und in organischen Lösungsmitteln beständig.

Durch Vorlage der genauen stöchiometrischen Einwaage konnten vermehrt Kristalle der Zusammensetzung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ hergestellt werden, jedoch bildete sich stets auch die Phase $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$. Auch bei sehr starkem Unterschuss an Bismut im Ausgangsgemenge konnte diese nicht ausgeschlossen werden, somit war eine phasenreine Darstellung der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ nicht möglich.

Zudem ist es nicht auszuschließen, dass sich in diesem System noch Verbindungen anderer Zusammensetzung ($\text{Bi}_{12-x}\text{PtCl}_{12}$) verbergen.

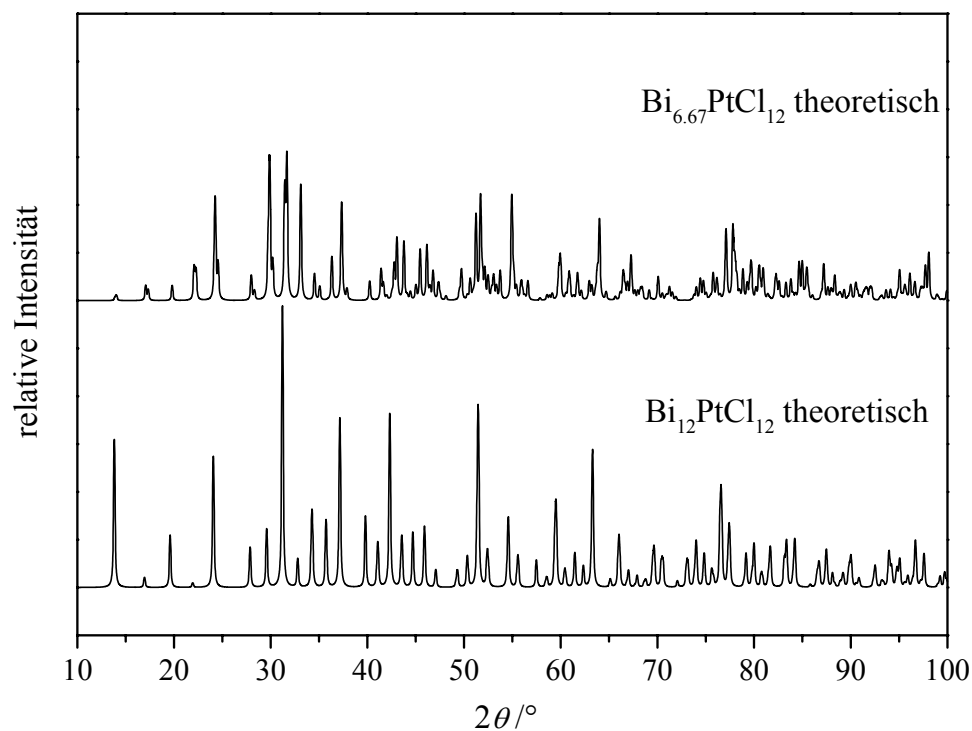


Abb. 3.3.1 Berechnete Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ und $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ [P2].

Eine Unterscheidung beider Verbindungen über Pulveraufnahmen ist prinzipiell möglich, gestaltet sich jedoch schwierig, da die Gitterkonstanten, die Strukturen und somit die Reflexlagen fast identisch sind. Die anhand der Einkristallstrukturanalyse berechneten Pulverdiagramme beider Verbindungen zeigen, dass sich allein die Reflexintensitäten unterscheiden (Abb. 3.3.1). Da bei der Darstellung der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ fortwährend ein Gemisch aus $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ und $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ entstand, konnten die einzelnen Kristalle nur durch EDX-Analyse oder Einkristallstrukturanalyse eindeutig identifiziert werden.

3.3.2 Kristallstruktur

Buerger-Präzessionsaufnahmen verschiedener Kristalle zeigen, dass die Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$, ähnlich den bereits beschriebenen Verbindungen, im rhomboedrischen System kristallisiert. Die Symmetrie des Beugungsbildes und das Fehlen jeglicher Auslöschungen führen wiederum auf die niedrige Laue-Klasse $\bar{3}$ und die Raumgruppen $R\bar{3}$ (148) und $R3$ (146) [87]. Auffällig ist auch hier die pseudo-kubische Metrik der primitiven rhomboedrischen Zelle. (Tab. 3.3.1).

Von einem voruntersuchten Kristall wurde auf einem IPDS–II Diffraktometer eine vollständige Datensammlung bei Raumtemperatur und bei Tieftemperatur (100 K) durchgeführt. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung sind im Anhang in der Tabelle A13 erfasst.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten zeigt nur eine minimale Achsenverkürzung sowie eine Stauchung statt einer Streckung der pseudokubischen Zelle der bismutärmeren Verbindung.

Tab. 3.3.1 Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ und $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ bestimmt am Diffraktometer IPDS–II.

	a [Å]	α [°]	V [Å ³]
$\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$	8,959(3)	90,65(5)	718.94(5)
$\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$	9,052(2)	89,88(2)	741.70(2)

Mit Hilfe des Stoe-Software Paketes [P3] konnte eine dreizählige Achse im Beugungsbild in Richtung [111] bestätigt werden. Aus der Strukturlösung mit „Direkten Methoden“ in der Raumgruppe $R\bar{3}$ gingen ein Platin-, ein Bismut- und zwei Chloratome hervor, die zusammen mit den dazu symmetrisch äquivalenten Atomen den bereits beschriebenen $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster bilden. Zwei weitere stark unterbesetzte (pro Formeleinheit $2/3$ Bi-Atome auf alle acht Positionen verteilt) Bismutatombpositionen definieren einen stark verzerrten „Würfel“ zwischen den Anionen in der Mitte der Elementarzelle (Abb. 3.3.2).

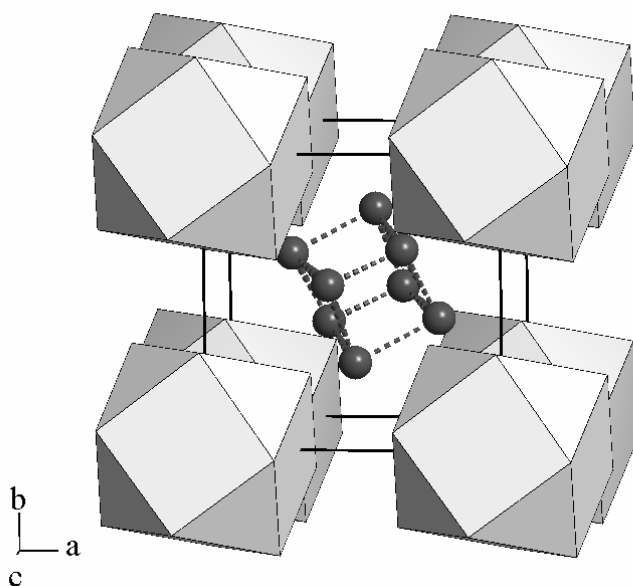


Abb. 3.3.2 CsCl-analoge Anordnung von acht möglichen Lagen von Bi^{3+} -Kationen und den $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anionen in der pseudo-kubischen Struktur von $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$. Die Verbindungslinien zwischen den einzelnen Bismutatomen sind keine Bindungen.

Die $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster an den Ecken der primitiven rhomboedrischen Elementarzelle sind mit denen der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ praktisch identisch. Ein Vergleich der mittleren Abstände ist in der folgenden Tabelle dargestellt. Die Lage- und Auslenkungsparameter sowie weitere interatomare Abstände der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ befinden sich im Anhang in den Tabellen A14 bis A16.

Tab. 3.3.2 Ausgewählte interatomare Abstände [Å] des $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster in den Verbindungen $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ und $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$. Die Standardabweichungen der Bindungslängen sind für den jeweiligen Bereich gemittelt.

		$\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$	$\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$
Pt – Bi	Bereich	2,729(1)	2,696 – 2,765(6)
	Mittelwert	2,729	2,732
Bi – Cl	Bereich	2,768 – 2,816(4)	2,69 – 2,86(3)
	Mittelwert	2,789	2,79
Bi – Bi	Bereich	3,86 – 3,87(3)	3,85 – 3,87(5)
	Mittelwert	3,86	3,86

Die nächsten Abstände zwischen den fehlgeordneten und stark unterbesetzten Atomlagen des „Würfels“ sind mit $\text{Bi}(2a) - \text{Bi}(2b) = 2,57(2) \text{ \AA}$ und $\text{Bi}(2a) - \text{Bi}(2a) = 2,95(2) \text{ \AA}$ zu kurz, als dass es sich um reale Nachbarschaften handeln könnte. Die bindenden Bi–Bi-Abstände der bisher experimentell bestätigten Bismutpolykationen stützen diese Vermutung. So liegen die Bi–Bi-Abstände z.B. für das Bi_5^{3+} -Kation in der Verbindung $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$ zwischen $3,02(1) - 3,32(1) \text{ \AA}$ [35], für das Bi_5^+ -Kation zwischen $3,00(1) - 3,38(1) \text{ \AA}$ und das Bi_6^{2+} -Kation bei $2,99(1) - 3,37(1) \text{ \AA}$ in $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$ [41, 42], für ein Bi_8^{2+} zwischen $3,08(1) - 3,12(1) \text{ \AA}$ in $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ [26] und für ein Bi_9^{5+} zwischen $3,08(1) - 3,28(1) \text{ \AA}$ in Bi_6Cl_7 [26].

Ob alle Atomlagen wirklich vorhanden sind oder nur durch die Symmetrie der Raumgruppe $R \bar{3}$ vorgespiegelt werden, konnte durch einen Symmetrieabstieg nach $P 1$ geklärt werden. Alle acht Bismutlagen existieren. Eine Verfeinerung als Drilling bzw. als Inversionszwilling eines Drillings in $P 1$ wurde durchgeführt, brachte jedoch keine signifikante Verbesserung der Güterwerte der Verfeinerung. Auch konnte keine Veränderung der Besetzungsparameter, der Temperaturfaktoren und der interatomaren Abstände der Bismutatome in der Mitte der Elementarzelle festgestellt werden. Aufgrund dieser Tatsachen wurde die Verfeinerung in der Raumgruppe $R \bar{3}$ mit der höchsten Symmetrie und den wenigsten Parametern zum Abschluss geführt.

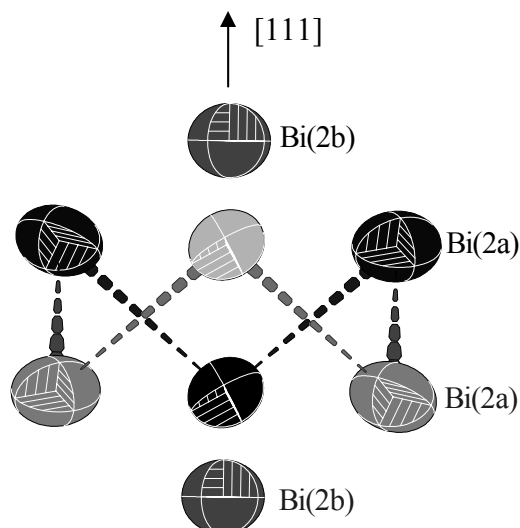


Abb. 3.3.3 Die einen stark verzerrten Würfel definierenden Splitpositionen von Bismutatomen in Mitte der Elementarzelle der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$. Die strichlierten Verbindungslinien zwischen den einzelnen Bismutatomen sind nicht als bindende Abstände zu verstehen. Die Ellipsoide umhüllen den Bereich, in dem das zugehörige Atom eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 85 % besitzt.

Die Lage $\text{Bi}(2b)$, die in der Raumgruppe $R\bar{3}$ zwei Bismutatome generiert, ist je Zelle zu $1/3$ besetzt, und die Lage $\text{Bi}(2a)$, die sechs Bismutatome generiert, ist ebenfalls insgesamt zu $1/3$ besetzt. Die zusammen $2/3$ Bismutatome sind auf den acht möglichen Plätzen in der Mitte Elementarzelle verteilt. Somit wird der Ladungsausgleich für das $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anion durch zwei Bi^{3+} -Kationen, die statistisch auf drei Elementarzellen verteilt sind, realisiert. Bezüglich der relativen Häufigkeit sind die Positionen $\text{Bi}(2b)$ gegenüber $\text{Bi}(2a)$ bevorzugt.

Das zwischen den Clusteranionen befindliche Bi^{3+} -Kation besitzt wie in der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ eine Umgebung von 24 Chloratomen (Abb. 3.3.4). Der kürzeste Abstand $\text{Bi}(2b)\text{--Cl}(1) = 3,35(1) \text{ \AA}$ in der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ stimmt in ungefähr mit dem kürzesten Abstand $\text{Bi}(7c)\text{--Cl}(12) = 3,30(2) \text{ \AA}$ der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ überein und ist somit deutlich entfernt von einem kovalent bindenden $\text{Bi}\text{--Cl}$ -Abstand. Der mittlere $\text{Bi}\text{--Cl}$ -Abstand im $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster beider Verbindungen liegt im Vergleich dazu bei $2,79 \text{ \AA}$ (Tab. 3.3.2). Somit handelt es sich bei dem Bi^{3+} ebenfalls um ein nicht bzw. nur schwach koordiniertes Kation.

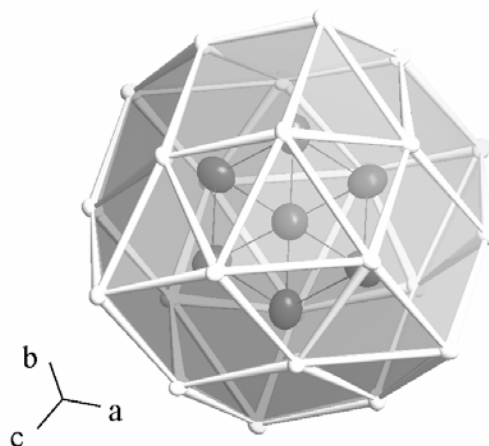


Abb. 3.3.4 Umgebung der acht möglichen Positionen eines Bi^{3+} -Kations durch Chloridanionen in der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ in der Projektion entlang $[111]$. Die Verbindungslinien zwischen den einzelnen Bismutatomen sind nicht als chemische Bindungen zu verstehen.

Ein Kation auf der Position $\text{Bi}(2b)$ in der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ hat aufgrund seiner Lage auf der dreizähligen Achse eine sehr geordnete Umgebung. Es ist von drei Chloratomen $\text{Cl}(1)$ mit einem Abstand von $3,35(1) \text{ \AA}$ und von drei weiter entfernten Chloratomen $\text{Cl}(2)$ mit einem Abstand von $3,74(1) \text{ \AA}$ umgeben (Abb. 3.3.5).

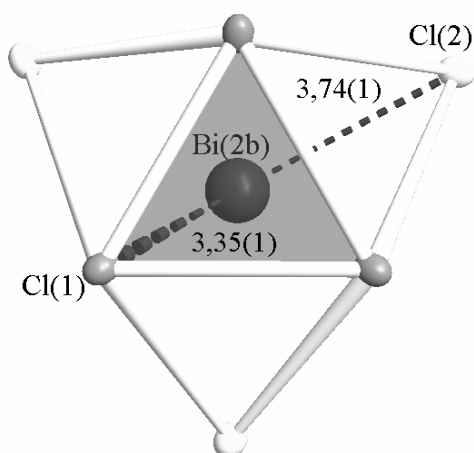


Abb. 3.3.5 Umgebung der Position $\text{Bi}(2b)$ [\AA] durch sechs Chloridionen in der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$. Die Chloratome mit einem Abstand von $3,35(1) \text{ \AA}$ zu $\text{Bi}(2b)$ sind mittelgrau dargestellt.

Die Position $\text{Bi}(2a)$ hat eine unregelmäßige Umgebung, wobei es ebenfalls von drei Chloratomen mit einem Abstand von $3,35(1) - 3,49(1) \text{ \AA}$ (Abb. 3.3.6a) und von vier weiter

entfernten Chloratomen mit einem Abstand von $3,64(1) - 3,85(1) \text{ \AA}$ umgeben ist (Abb. 3.3.6b).

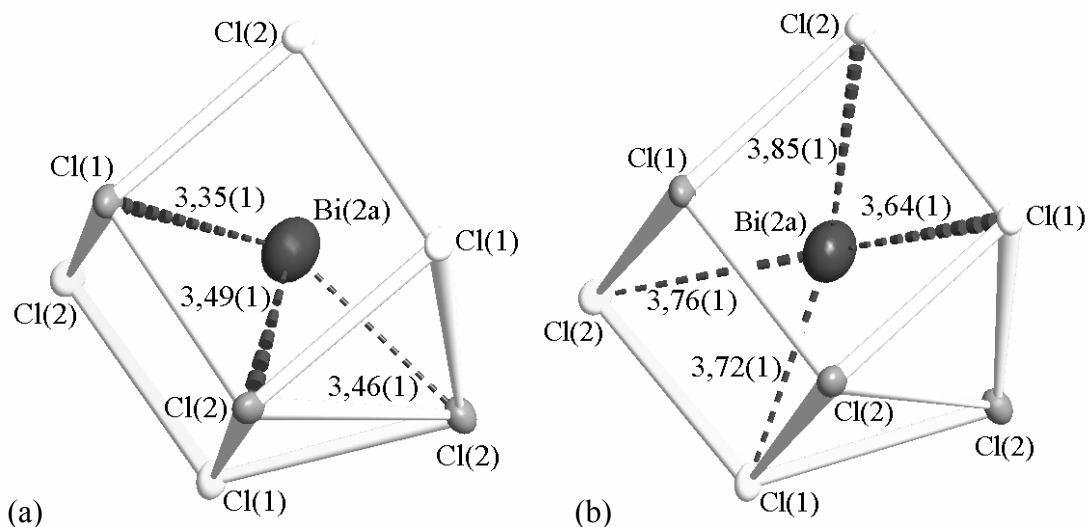


Abb. 3.3.6 Umgebung der Position Bi(2a) [\AA] in der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ durch drei Chloridionen mit einem kurzen Abstand (a) und durch vier mit einem langen Abstand (b). Die Chloratome mit einem kurzen Abstand zu Bi(2a) sind mittelgrau dargestellt.

Prüft man die Schwerpunkte der anionischen Cluster und der Kationen, fügen sie sich auch hier zu einer dem CsCl-Typ analogen Anordnung zusammen, was im Einklang mit der pseudo-kubischen Metrik der Struktur steht (siehe Abb. 3.3.2). Betrachtet man die Kationen und Anionen nicht als Einheit, sondern jedes einzelne Atom, so entspricht der anionische Cluster einem Ausschnitt aus dem NaCl-Strukturtyp. Platin trägt die negative Formalladung ($2-$) und ist oktaedrisch von Bismutatomen umgeben, welche wiederum an Chloridionen binden. Führt man diese Betrachtungsweise in der Elementarzelle fort, so stellt auch die Position Bi(2b) annähernd eine „NaCl-Position“ dar. Hingegen weicht die Position Bi(2a) von einer „NaCl-Position“ stark ab und begründet somit die bevorzugte Besetzung der Position Bi(2b) gegenüber Bi(2a).

Ein Vergleich der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ mit $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ zeigt, dass das Volumen der Elementarzelle der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ größer ($\Delta V \approx 23 \text{ \AA}^3$) ist. Diese Volumenzunahme ist auf die Vergrößerung des Rhomboederwinkels von $89,88(2)^\circ$ auf $90,65(5)^\circ$ zurückzuführen und einem damit verbundenen Übergang von einer gestreckten zu einer gestauchten Elementarzelle.

Mit dem „kleinsten Bismutpolykation“ in der Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ ist es erstaunlich, dass die Raumerfüllung nicht erhöht und von der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung in eine dichteste Kugelpackung gewechselt wird. Für eine Berechnung der Radienverhältnisse wurde aus dem Cluster-Cluster-Abstand von $2 R_{\text{Cluster}} \approx 9 \text{ \AA}$ ein Radius des anionischen Clusters R_{Cluster} von ca. $4,5 \text{ \AA}$ abgeschätzt. Der Radius des einzelnen Bi^{3+} wurde mit $1,6 \text{ \AA}$ angenommen. Das resultierende Radienverhältnis beträgt $0,356$ [91]. Das würde eine Berührung der Clusteranionen bedeuten und widerspricht völlig einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung. Hier sollte eindeutig ein anderer Packungstyp und zumindest die kubisch-dichteste Kugelpackung (NaCl-Typ) bevorzugt werden. Der Radius des Bi_6^{2+} -Polykations in der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ wurde mit $3,8 \text{ \AA}$ abgeschätzt. Das resultierende Radienverhältnis von $0,833$ [91] würde einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung (CsCl-Typ) entsprechen.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang wiederum die Kationen und Anionen nicht als Einheit sondern jedes einzelne Atom, so entsprechen wie schon erwähnt die anionischen Kuboktaeder einem Ausschnitt aus dem NaCl-Strukturtyp. Diese NaCl-Struktur wird durch eine leichte Neigung der Kuboktaeder in beiden Verbindungen fortgeführt (Abb. 3.3.7). Somit liegen sich nicht mehr Bismutatome und Chloratome gegenüber, sondern die Bismutatome sind den benachbarten Chloratomen näher als einem benachbarten Bismutatome und umgekehrt. Erst durch diese Neigung ist eine X^{i-a} -Verbrückung der Cluster über sekundäre Wechselwirkungen Bi-Cl möglich.

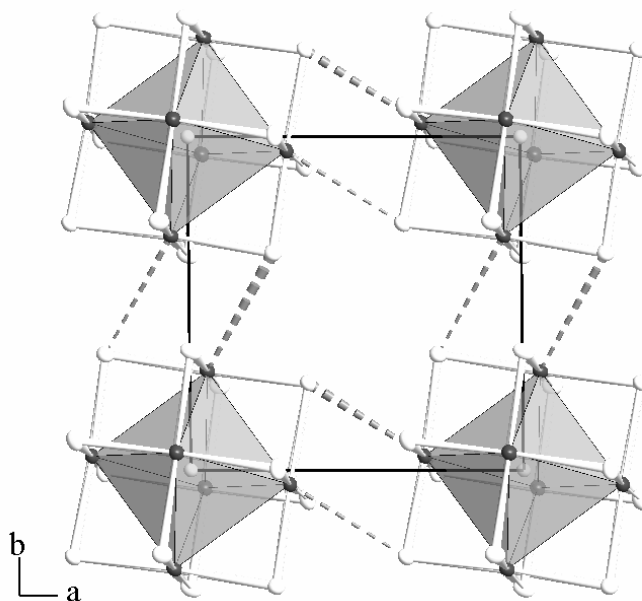


Abb. 3.3.7 Gekippte Anordnung der anionischen Kuboktaeder in den Verbindungen $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ und $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$.

In den beiden Verbindungen $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ und $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ betragen die Kippwinkel ungefähr 10° , was bestätigt, dass die in der Mitte befindlichen Polykationen keinen Einfluss auf die Neigung der Clusteranionen haben.

Ein Ausschnitt einer möglichen ungekippten Struktur mit optimalen $\text{Bi}-\text{Cl}^{i-a}$ -Brücken zwischen den Kuboktaedern zeigt die folgende Abbildung. Sie stellt eine sehr stark ausgedünnte NaCl-Typ-Struktur dar, die nicht durch eine Verkippung der Kuboktaeder sondern durch eine Verschiebung erreicht wird.

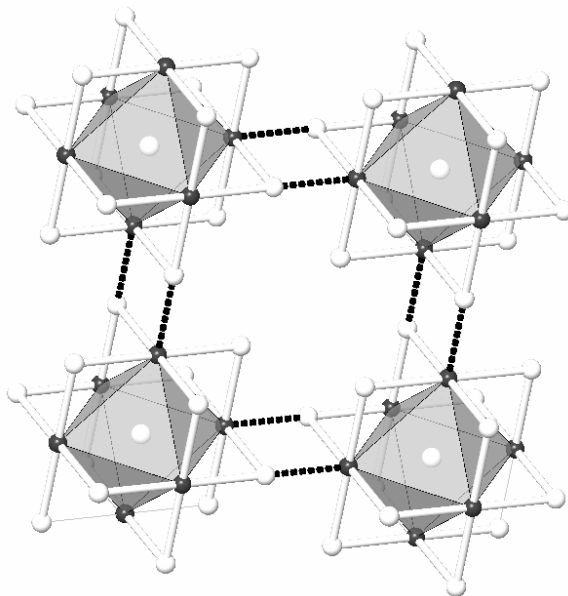


Abb. 3.3.8 Ausschnitt aus einer möglichen ungekippten Struktur mit optimalen $\text{Bi}-\text{Cl}^{i-a}$ -Brücken.

Ähnliche X^{i-a} -Verbrückungen findet man häufig für Cluster der Zusammensetzung M_6Cl_{12} oder M_6X_8 . So werden z.B. die Re_6Se_8 -Cluster in der Verbindung $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ [1, 92] jeweils in einer Schicht und die $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ -Cluster in $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ [1, 93] und Mo_6S_8 -Cluster in der Verbindung PbMo_6S_8 [1, 94] in allen Raumrichtungen verbunden. Allerdings handelt es sich hier nicht um kuboktaedrische Cluster sondern um Würfel. Die Kuboktaeder sind sehr häufig über eine X^{a-a} -Verbrückung verbunden, z.B. die $\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}$ -Cluster in der Verbindung $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ [1, 95] als dreidimensionales Netzwerk. Diese Verbrückungen werden allgemein durch eine Neigung oder Verschiebung erreicht.

Betrachtet man also die $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster als Einheit, können die Verbindungen $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ und $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ im CsCl-Typ beschrieben werden, der sich als hervorragend für

Verbindungen der Zusammensetzung 1:1 eignet. Alle Atome einzeln betrachtet, bilden sie einen Überstrukturtyp des NaCl-Gitters.

Die Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ kann als extrem ausgedünnte Variante des $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ betrachtet werden mit einem Bi^{3+} als kristallechemisch „kleinstes Bismutpolykation“ in der Mitte der Elementarzelle. Somit wird erneut die Annahme bestätigt, dass es sich bei den anionischen Clustern um den zweifach negativ geladenen Cluster $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ mit 18 Valenzelektronen des Platins handeln muss. Betrachtet man den starken Unterschied von einmal sechs Bismutatomen in der Mitte der Elementarzelle und in dem anderen Fall nur ein einzelnes Bi^{3+} -Kation in zwei von drei Elementarzellen, so sind in dem System Bi/Pt/Cl noch einige weitere interessante Zwischenstufen dieses Verbindungstyps zu vermuten.

3.4 Synthese, thermochemische Eigenschaften und Kristallstruktur der binären Verbindung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$

3.4.1 Präparation

Wenige schwarze, glänzende Kristalle in Form quadratischer Prismen wurden zunächst aus Syntheseansätzen der Ausgangszusammensetzung $8 \text{ Bi} : 5 \text{ BiCl}_3 : \text{MCl}_x$ ($M = \text{Ru}$ ($x = 3$), Re ($x = 3$), Os ($x = 4$)) erhalten. Die Ausgangsgemenge wurden in evakuierten Quarzglasampullen vier Tage lang bei 770 K umgesetzt und über einen Zeitraum von zwei Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsprodukt enthielt neben den Hauptprodukten Bi_6Cl_7 , BiCl_3 und MCl_x eine geringe Anzahl schwarzer quadratischer Prismen, die aufgrund ihres charakteristischen Kristallhabitus' eindeutig identifiziert und unter dem Mikroskop separiert werden konnten.

Die EDX-Analyse an der Bruchfläche der Kristalle und auch die Einkristallstrukturanalyse ergaben, dass kein Übergangsmetall eingebaut ist und die Kristalle die Zusammensetzung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ haben und somit ein bisher noch nicht bekanntes Bismutchlorid repräsentieren.

Präparation von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$

Die systemimmanente Synthese gelang schließlich aus stöchiometrischen Gemengen von Bi und BiCl_3 in evakuierten Quarzglasampullen durch Abkühlung der Schmelze und der darüber stehenden Gasphase von 770 K nach 470 K mit $4 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ und nachfolgend von 470 K auf Raumtemperatur mit $2 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$. Die Quarzglasampullen waren während der gesamten Reaktion zur Isolation mehrfach mit einer Thermofolie umwickelt. In der Probe sind als Hauptprodukt schwarze Nadeln von Bi_6Cl_7 und farblose Kristalle von BiCl_3 sowie als Nebenprodukt wenige schwarze, quadratische Prismen von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ enthalten.

Reines $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ ist luft- und feuchtigkeitsbeständig; dagegen werden Kristalle, die mit hygroskopischem BiCl_3 behaftet sind, sofort zersetzt. Eine Reinigung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ durch Sublimation des BiCl_3 oder Waschen mit Ethanol ist nicht möglich.

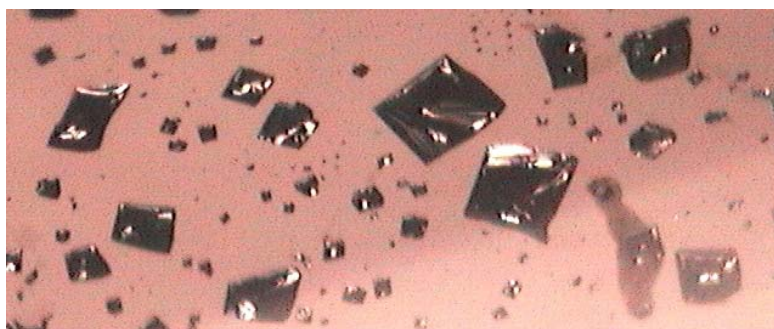


Abb. 3.4.1 Kristalle der Verbindung Bi₇Cl₁₀.

Weder über die Variation der Reaktionstemperatur ($T = 150 - 600$ K), der Abkühlkurve ($\Delta T = 4 - 0,8$ K \cdot h⁻¹) oder der Ampullengröße ($V = 17 - 1,5$ ml) noch über chemische Transporte in T -Gradienten von $5 - 25$ K konnte die Synthese optimiert werden. Trotz intensiver Bemühungen konnte die Verbindung Bi₇Cl₁₀ nur in Form einiger weniger Kristalle hergestellt werden. Die Tatsache, dass es sich um eine neue binäre Verbindung handelt und die Schwierigkeiten bei der Synthese gaben Anlass, das System Bi/Cl erneut zu untersuchen. Für die Ermittlung des Zustandsdiagramms, des Zustandsbarogramms und zur Bestimmung der Molwärme-Funktion wurden auch Proben der Subverbindung Bi₆Cl₇ benötigt.

Präparation von Bi₆Cl₇

Röntgenographisch phasenreine Proben von Bi₆Cl₇ werden bei Reaktionen stöchiometrischer Gemenge von Bismut-Pulver und BiCl₃ in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampullen erhalten. Die Umsetzung erfolgte in einem Röhrenofen bei 770 K. Bei der anschließenden Abkühlung innerhalb von drei Tagen auf 470 K und anschließend innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur kristallisierte Bi₆Cl₇ in Form schwarzer, metallisch glänzender Nadeln. Wird die Umsetzung als Festkörperreaktion bei Temperaturen von etwa 470 K durchgeführt, erhält man röntgenographisch phasenreine, mikrokristalline Pulver der Verbindung. Oberflächlich anhaftendes BiCl₃ kann leicht durch Sublimation von 470 K nach Raumtemperatur (1 h) vom Ausgangsbodenkörper entfernt werden.

Bi_6Cl_7 ist luft- und feuchtigkeitsstabil sowie beständig gegen konzentrierte HCl . In oxidierenden Säuren wird die Verbindung unter Bildung des Oxidchlorids BiOCl aufgelöst.

3.4.2 Thermochemische Untersuchungen

3.4.2.1 Zustandsdiagramm des binären Systems Bi/Cl

Die Messungen der thermischen Eigenschaften erfolgten für die Verbindungen Bi_6Cl_7 , $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ und BiCl_3 sowie von Gemengen der Phasen im Zusammensetzungsbereich von 50 bis 75 Mol.-% Cl (Abb. 3.4.2).

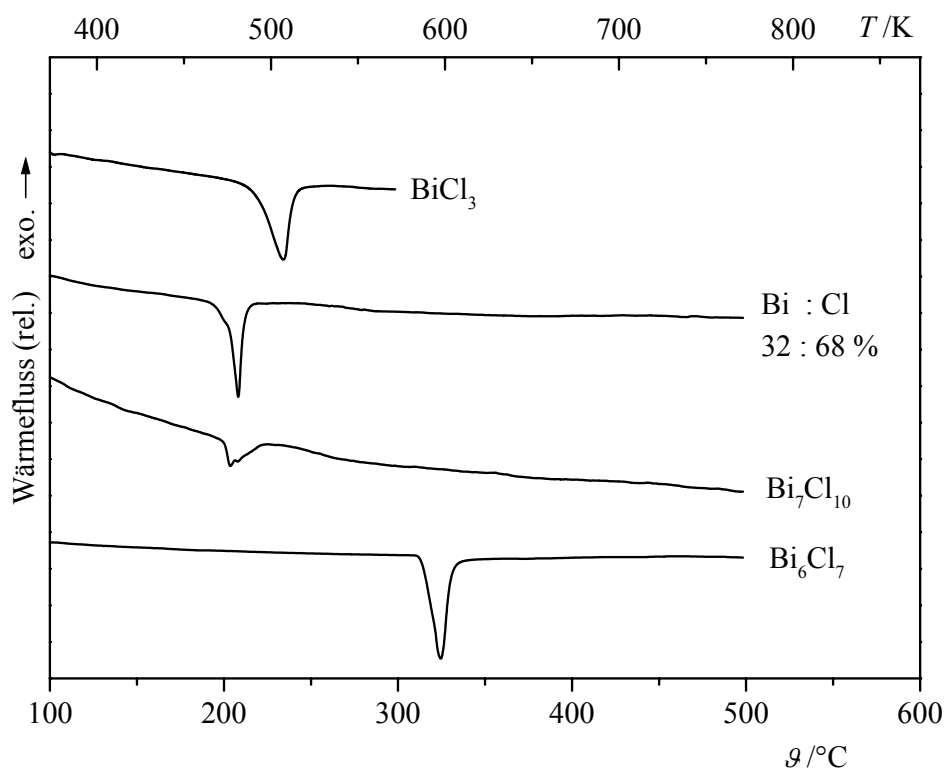


Abb. 3.4.2 DTA-Kurven der Verbindungen BiCl_3 , $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$, Bi_6Cl_7 und eines ausgewählten Gemenges mit einem Cl-Anteil von 68%.

Das Eutektikum zwischen Bismut und Bi_6Cl_7 liegt entsprechend den vorliegenden Analysen bei $\vartheta_{\text{E}2} = (265 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$. Für die peritektische Zersetzung von Bi_6Cl_7 in zwei flüssige Phasen L_1 und L_2 wird in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur [58, 65] eine charakteristische Temperatur $\vartheta_{\text{p}} = (315 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$ gefunden. Zwischen BiCl_3

und Bi_6Cl_7 befindet sich ein Eutektikum bei 70 Mol.-% Chlor und $(205 \pm 5)^\circ\text{C}$; während der Schmelzpunkt von BiCl_3 bei $\vartheta_{\text{S}} = (234 \pm 2)^\circ\text{C}$ liegt.

Für die Verbindung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ wurden wenige, aus mehrphasigen Gemengen separierte Kristalle untersucht. Dabei wurden sehr gut reproduzierbare thermische Effekte bei $(190 \pm 5)^\circ\text{C}$ und $(205 \pm 5)^\circ\text{C}$ gefunden. Entsprechend dem Verlauf der Intensitäten der Signale im Bereich von 55 bis 70 Mol.-% Cl kann der Effekt bei 190°C eindeutig einer peritektoiden Zersetzung (ϑ_{Z}) von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ zugeordnet werden, während das zweite Signal dem Eutektikum $\text{BiCl}_3 - \text{Bi}_6\text{Cl}_7$ entspricht. Darüber hinaus müsste bei der gegebenen Zusammensetzung von 58,8 Mol.-% Cl das Signal der peritektischen Zersetzung von Bi_6Cl_7 bei 315°C detektierbar sein. Aufgrund der sehr geringen Einwaagen an $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ und des langsamen, kontinuierlichen Schmelzprozesses entlang der Liquiduslinie wird dieser thermische Effekt jedoch nicht beobachtet.

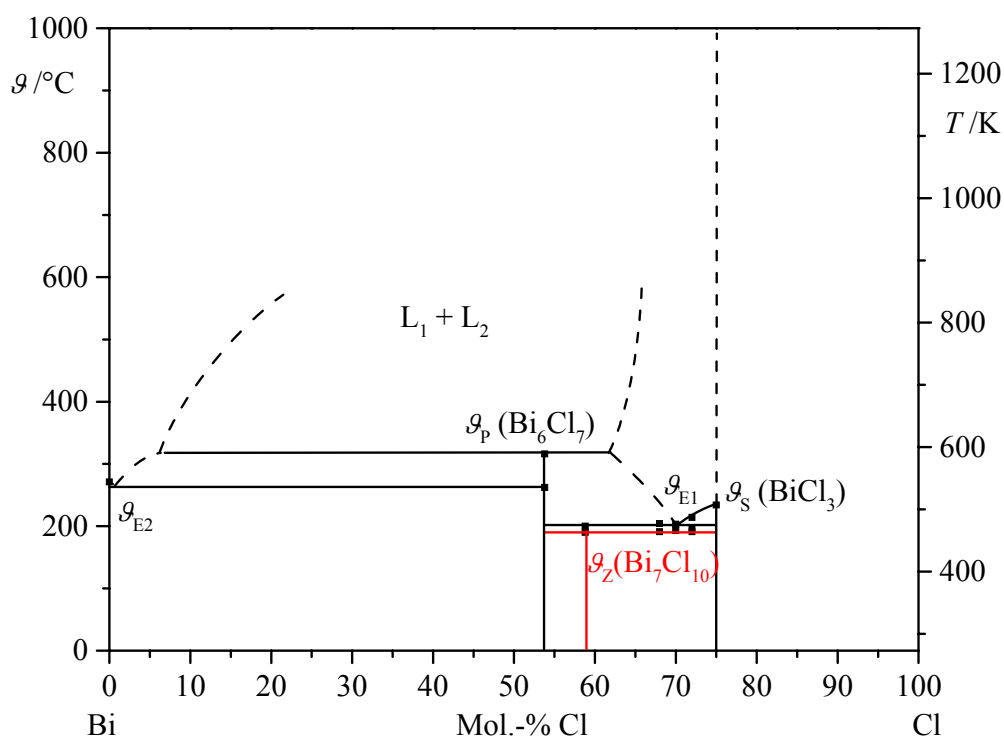


Abb. 3.4.3 Zustandsdiagramm des Systems Bi/Cl: ϑ_{E2} – Temperatur der eutektischen Schmelze (Bi – Bi_6Cl_7); ϑ_{P} – Temperatur der peritektischen Zersetzung (Bi_6Cl_7); ϑ_{Z} – Temperatur der peritektoiden Zersetzung ($\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$); ϑ_{E1} – Temperatur der eutektischen Schmelze ($\text{Bi}_6\text{Cl}_7 - \text{BiCl}_3$); ϑ_{S} – Temperatur der dystektischen Schmelze (BiCl_3).

Gemäß den thermischen Analysen der Verbindungen kann das in Abb. 3.4.3 dargestellte Zustandsdiagramm aufgestellt werden, in welchem die neue binäre Phase $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ eingezeichnet ist.

Die Befunde erklären, warum $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ trotz vielfältiger Arbeiten zum System Bi/Cl bislang nicht gefunden wurde und wieso die Verbindung präparativ so schwer zugänglich ist: Thermodynamisch kontrollierte Syntheseveruche zur Bildung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ aus der Schmelze führen zur Kristallisation von Bi_6Cl_7 entlang der Liquiduslinie bzw. von Bi_6Cl_7 und BiCl_3 am eutektischen Punkt. Die bei weiterer Abkühlung zu erwartende Synproportionierung des am Eutektikum kristallisierten Bodenkörpers zu $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ ist aufgrund kinetischer Hemmungen experimentell nicht nachweisbar. Darüber hinaus scheint auch die Bildung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ aus Bi und BiCl_3 bzw. Bi_6Cl_7 und BiCl_3 über Festkörperreaktionen im Existenzbereich der Phase ($\vartheta < 190\text{ °C}$) kinetisch eingeschränkt zu sein, weshalb keine phasenreinen Pulverproben von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ dargestellt werden konnten.

3.4.2.2 Zustandsbarogramm des binären Systems Bi/Cl

Die Schwierigkeiten bei der Präparation von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ über Bodenkörpergleichgewichte (fest-flüssig) führten zu weiteren, eingehenden Untersuchungen der Festkörper-Gasphasengleichgewichte. In Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der Gesamtdruckmessungen sowie theoretischer Überlegungen kann das Zustandsbarogramm des binären Systems Bi/Cl aufgestellt werden (Abb. 3.4.4).

Der Gesamtdruck über festem BiCl_3 resultiert aus der Sublimation $\text{BiCl}_{3(s)} = \text{BiCl}_{3(g)}$ und ist oberhalb 210 °C in wenigen Messpunkten bis zu 4 Torr messbar (\diamond , Abb. 3.4.4). Oberhalb des Schmelzpunktes $\vartheta_s(\text{BiCl}_3)$ verläuft die Messkurve kontinuierlich, aber mit flacherem Anstieg weiter.

Die Zersetzung von Bi_6Cl_7 verläuft nach dem dominierenden Gleichgewicht (3.1):



Die Zusammensetzung der Gasphase gemäß (3.1) wurde durch einen Versuch bestätigt, bei dem die nach der Aufheizung von Bi_6Cl_7 schnell abgekühlte Gasphase in einer erneuten Aufheizung einen Druckverlauf entlang BiCl_3 zeigt. Der Gesamtdruckverlauf über festem Bi_6Cl_7 ist bis zum peritektischen Punkt $\vartheta_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7)$ bei 315 °C und etwa 20 Torr ermittelt worden (\blacktriangle , Abb. 3.4.4). Der Druck verläuft jedoch oberhalb des Peritektikums mit nahezu

unveränderter Steigung weiter, da hier zwei thermodynamische Effekte ausgleichend zueinander wirken: zum einen müsste der Anstieg der Partialdruckkurve aufgrund des Schmelzvorganges flacher werden, andererseits wird die Schmelze L_2 (Abb. 3.4.3) oberhalb des Peritektikums kontinuierlich BiCl_3 -reicher, wodurch der Partialdruck steiler ansteigen sollte.

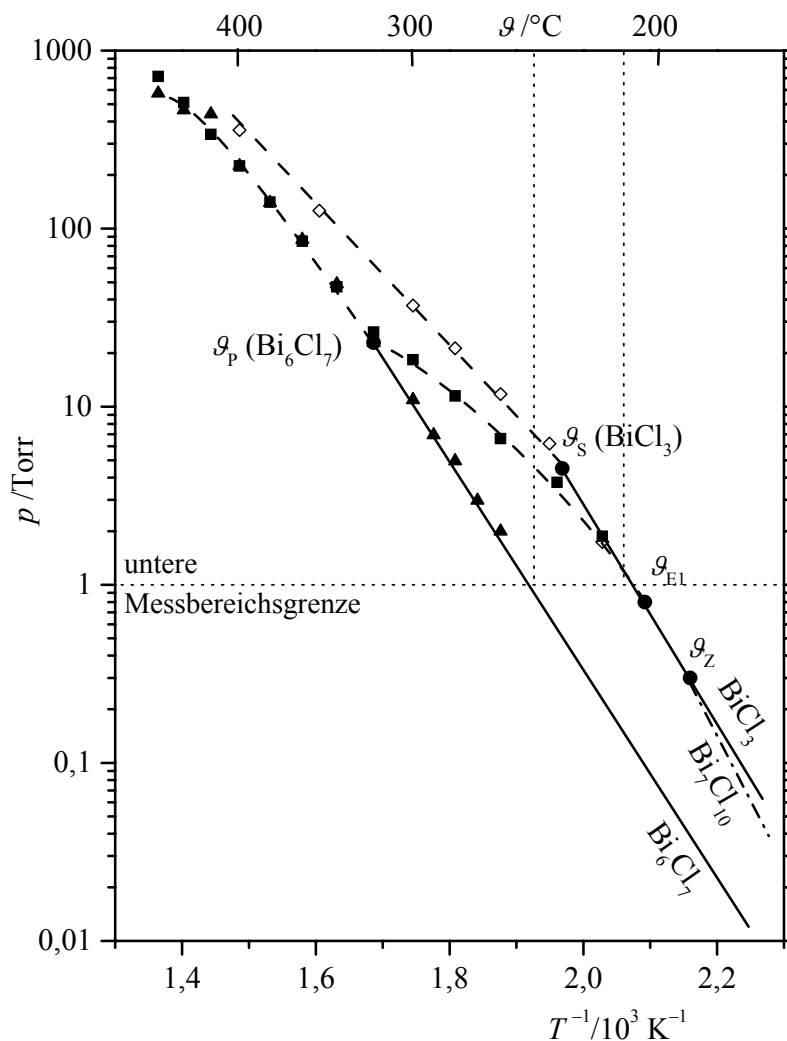


Abb. 3.4.4 Zustandsbarogramm des Systems Bi/Cl : g_p – Temperatur der peritektischen Zersetzung (Bi_6Cl_7); g_z – Temperatur der peritektoiden Zersetzung ($\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$); g_{E1} – Temperatur der eutektischen Schmelze ($\text{Bi}_6\text{Cl}_7 - \text{BiCl}_3$); g_S – Temperatur der dystektischen Schmelze (BiCl_3).

Gemenge von Bi_6Cl_7 und BiCl_3 mit weniger als 60 Mol.-% Cl zeigen einen charakteristischen Gesamtdruck entlang einer geschwungenen Kurve von BiCl_3 auf Bi_6Cl_7 zu (■, Abb. 3.4.4). Dieses Verhalten entspricht dem Verlauf einer Dreiphasenlinie

(Festkörper-Schmelze-Gasphase) zwischen dem gemeinsamen Eutektikum der Phasen und dem Peritektikum der druckärmeren Verbindung. Im vorliegenden Fall geht der Gesamtdruck also zunächst (außerhalb des Messbereichs) entlang der Sublimationsdrucklinie von BiCl_3 und verlässt diese am eutektischen Punkt wegen der Partialdruckerniedrigung der Schmelze gegenüber der reinen Verbindung. In der folgenden Kurve verläuft der Gesamtdruck auf das Peritektikum von Bi_6Cl_7 zu und weiter entlang der Liquiduslinie von L_2 . Der Schnittpunkt der Druckfunktionen des reinen Bi_6Cl_7 und der Dreiphasenlinie bei $(320 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$ ist ein unabhängiger Beleg für die Lage des peritektischen Punktes der Verbindung.

Da sich die neue Verbindung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ entsprechend dem Zustandsdiagramm peritektoid in BiCl_3 und Bi_6Cl_7 zersetzt, muss der Gesamtdruck oberhalb des Zersetzungspunktes der Kurve der druckreicheren Verbindung des bei der Zersetzung entstehenden Phasengemenges folgen. Das heißt, die eigenständige Druckfunktion von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ mündet am Zersetzungspunkt in die Gerade von BiCl_3 , allerdings schon bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ und 0,3 Torr. Damit ist der Zersetzungsdruck von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ mit der von uns verwendeten Methode nicht messbar.

In Zusammenfassung der theoretischen Überlegungen wurde eine hypothetische Gesamtdruckkurve des $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ in das Zustandsbarogramm eingefügt, welche mit geringen Abweichungen dem realen Verlauf entsprechen sollte.

3.4.2.3 Bestimmung der thermodynamischen Daten von Bi_6Cl_7 und $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$

Für abschließende thermodynamische Modellierungen zu den Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichten im System Bi/Cl waren über die bekannten Daten zum BiCl_3 [96] hinaus thermodynamische Standardwerte zum Bi_6Cl_7 und $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ notwendig. Für Bi_6Cl_7 konnten die Daten aus den Druckmessungen und aus DSC-Messungen experimentell bestimmt werden:

$C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7)$:

Durch eine nichtlineare Kurvenanpassung der Messungen der molaren Wärmekapazitäten von Bi_6Cl_7 im Temperaturbereich von -100 bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 3.4.5) erhält man die Funktion:

$$C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7) = [(325 + 80 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,02 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 10 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \pm 5] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}. \quad (3.2)$$

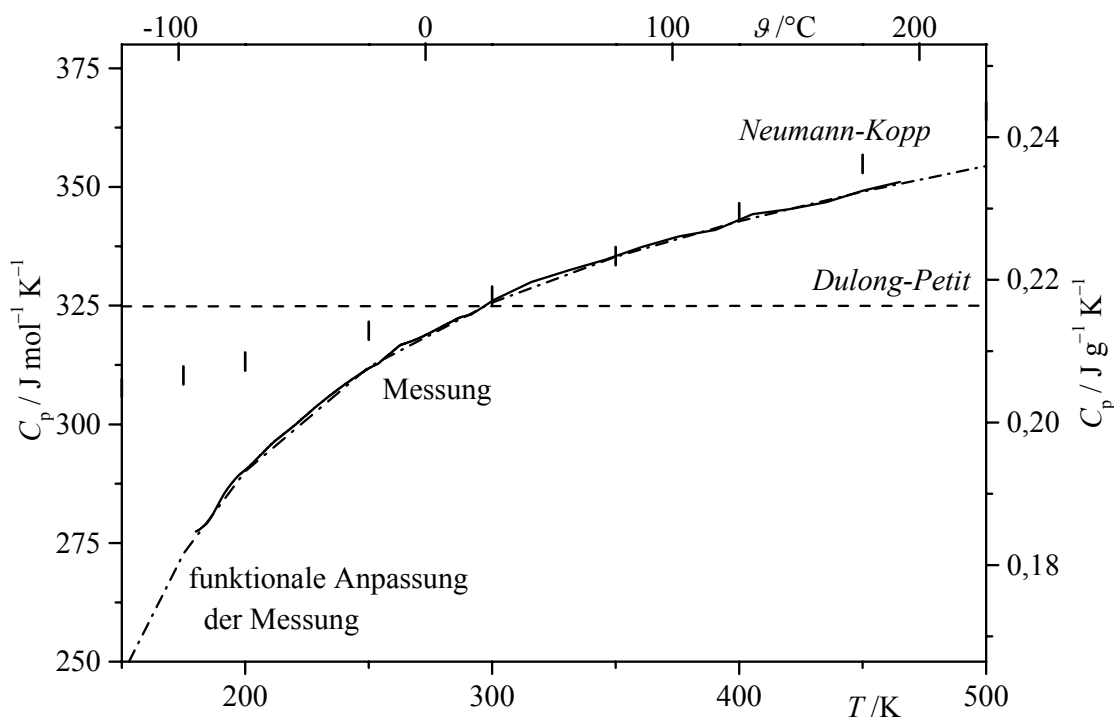


Abb. 3.4.5 Verlauf der C_p -Funktion von Bi_6Cl_7 (— Messung; - · - · - funktionale Anpassung der Messung; | | | Berechnung nach *Neumann-Kopp*; - - - Berechnung nach *Dulong-Petit*).

Die experimentelle Funktion lässt sich darüber hinaus über bekannte Regeln zu den Wärmekapazitäten auf ihre Verlässlichkeit überprüfen:

Für das Festkörpergleichgewicht (3.3)



gilt gemäß der *Neumann-Koppschen* Regel (3.4)

$$\Delta_R C_p = 0 = 11/3 C_p(\text{Bi}) + 7/3 C_p(\text{BiCl}_3) - C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7) \quad (3.4)$$

und somit

$$C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7) = 11/3 C_p(\text{Bi}) + 7/3 C_p(\text{BiCl}_3).$$

In Summation der C_p -Funktionen [96] der festen Randphasen des Systems erhält man:

$$C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7)_{\text{NK}} = [(296 + 47 \cdot 10^{-3} \cdot T + 18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \pm 10] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Im Bereich von Raumtemperatur ergibt sich mit

$$C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7)_{\text{NK}} = (327 \pm 10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Messwert von

$$C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7) = (326 \pm 5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Dieser Wert wird zudem durch die *Dulong-Petitsche* Regel (3.5)

$$C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7)_{\text{DP}} = 3R \cdot (6+7) = 325 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (3.5)$$

gestützt (Abb. 3.4.5).

Insbesondere bei tiefen Temperaturen liegt die Abweichung der Funktionen der Messung und der *Neumann-Koppschen* Regel außerhalb der Fehlerbereiche. An dieser Stelle müsste eine experimentelle Überprüfung der bei tiefen Temperaturen lediglich extrapolierten C_p -Funktionen von Bismut und BiCl_3 erfolgen.

$C_p(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10})$:

Für $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ lässt sich nach der *Neumann-Koppschen* Regel für die Festkörperreaktion (3.6) mit den experimentellen Werten für Bi_6Cl_7 und der Funktion für BiCl_3 [96] die Molwärmefunktion (3.8) ableiten:



$$\Delta_R C_p = 0 = C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7) + C_p(\text{BiCl}_3) - C_p(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}) \quad (3.7)$$

$$C_p(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}) = C_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7) + C_p(\text{BiCl}_3)$$

$$C_p(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}) = [(410 + 140 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,0 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 10 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \pm 10] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}. \quad (3.8)$$

$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298)$; $S^\circ(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298)$:

Die bei den Gesamtdruckmessungen erhaltene Zersetzungsdruckfunktion von Bi_6Cl_7 lässt sich gemäß der *Augustschen* Gleichung (3.9) quantifizieren:

$$\lg p = A - \frac{B}{T}, \quad (3.9)$$

$$\lg(p / \text{bar}) = 8,1 \pm 0,5 - \frac{5700 \pm 300}{(T / \text{K})}. \quad (3.10)$$

Für das zu Grunde liegende Gleichgewicht (3.1) folgt aus der Zersetzungsdruckfunktion die Zersetzungsenthalpie und die Zersetzungsentropie bei der mittleren Messtemperatur.

$$\Delta_Z G^\circ = \Delta_Z H^\circ - T \Delta_Z S^\circ, \quad (3.11)$$

$$\Delta_R G^\circ = -R T \ln K_p, \quad (3.12)$$

$$\Delta_Z H^\circ - T \Delta_Z S^\circ = -R T \ln K_p, \quad (3.13)$$

$$\lg(p / \text{bar}) = \frac{\Delta_Z S^\circ}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta_Z H^\circ}{2,303 \cdot R(T / \text{K})}. \quad (3.14)$$

Für die mittlere Messtemperatur $\bar{T} = 550 \text{ K}$ erhält man

$$\Delta H_Z(550) = (110 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_Z(550) = (155 \pm 10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

und über den *Hessschen* Satz

$$\Delta H_R(550) = (11/7 \Delta H_B(\text{Bi}, 550) + \Delta H_B(\text{BiCl}_3, 550)) - 3/7 \Delta H_B(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 550) \quad (3.15)$$

$$\Delta H_B(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 550) = (-805 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_B(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 550) = (850 \pm 10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Über den aus der experimentellen Funktion (3.2) berechneten mittleren Wert der Molwärme

$$\bar{C}_p(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, T) = 360 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

folgt nach dem *Kirchhoffschen* Gesetz

$$\Delta H^\circ_B(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) = \Delta H_T - \int_{298}^T \bar{C}_p dT = \Delta H_T - \Delta T \cdot \bar{C}_p \quad (3.17)$$

$$\Delta H^\circ_B(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) = -805 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 252 \text{ K} \cdot 360 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_B(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) = (-895 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

und

$$S^\circ(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) = \Delta S_T - \int_{298}^T \frac{\bar{C}_p}{T} dT = \Delta S_T - \ln \frac{T}{298} \cdot \bar{C}_p \quad (3.18)$$

$$S^\circ(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) = 850 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} - (\ln 550 \text{ K} - \ln 298 \text{ K}) 360 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) = (620 \pm 10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Die experimentellen Daten können bei Abschätzung der Reaktionsdaten der formalen Festkörperreaktion (3.3) mit den Erfahrungswerten $\Delta H_R < 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta S_R = 0 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ überprüft werden.

Danach ergibt sich mit den Standardwerten für Bismut und BiCl_3 (Tab. A17)

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) < -885 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

und

$$S^\circ(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) = (622 \pm 10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Diese Werte bestätigen die Verlässlichkeit der experimentell gewonnenen Standardwerte für Bi_6Cl_7 ohne Einschränkungen.

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298); S^\circ(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298):$$

Legt man an die theoretisch abgeleitete Druckkurve (Abb. 3.4.4) für das dominierende Zersetzungsgleichgewicht von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ (3.19)



eine Geradengleichung

$$\lg(p / \text{bar}) = 12,8 \pm 0,5 - \frac{7500 \pm 300}{(T / \text{K})} \quad (3.20)$$

an, so erhält man für eine mittlere Messtemperatur $\bar{T} = 450 \text{ K}$

$$\Delta H_R(450) = (145 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_R(450) = (245 \pm 10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

und über den *Hessschen* Satz

$$\Delta H_R(450) = (\Delta H_{\text{B}}(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 450) + \Delta H_{\text{B}}(\text{BiCl}_3, 450)) - \Delta H_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 450) \quad (3.21)$$

$$\Delta H_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 450) = (-1240 \pm 10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

bzw.

$$\Delta S_R(450) = (\Delta S_{\text{B}}(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 450) + \Delta S_{\text{B}}(\text{BiCl}_3, 450)) - \Delta S_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 450) \quad (3.22)$$

$$\Delta S_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 450) = (920 \pm 20) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Über den mittleren Wert der Molwärme

$$\bar{C}_p(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, T) = 460 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

folgt nach dem *Kirchhoffschen* Gesetz

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) = \Delta H_T - \int_{298}^T \bar{C}_p \, dT = \Delta H_T - \Delta T \cdot \bar{C}_p \quad (3.23)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) = -1240 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 152 \text{ K} \cdot 460 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) = (-1310 \pm 10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

und

$$S^\circ(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) = \Delta S_T - \int_{298}^T \frac{\bar{C}_p}{T} \, dT = \Delta S_T - \ln \frac{T}{298} \cdot \bar{C}_p \quad (3.24)$$

$$S^\circ(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) = 920 \pm 20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} - (\ln 450 \text{ K} - \ln 298 \text{ K}) 460 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) = (730 \pm 20) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Die Überprüfung der Werte über die formale Festkörperreaktion (3.25)



bestätigt mit

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) < -1275 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

und

$$S^\circ(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) = (800 \pm 20) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1},$$

dass die Bildung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ enthalpisch motiviert ist, während $\text{Bi}_6\text{Cl}_{7(s)}$ und $\text{BiCl}_{3(s)}$ bei höheren Temperaturen entropiebedingt dominieren.

Zur Bestätigung wurde zusätzlich die freie Reaktionsenthalpie für das Zersetzungsgleichgewicht des $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ (3.19) bei verschiedenen Temperaturen berechnet und die Werte der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ_{\text{R}}$ und K_p in folgender Tabelle dargestellt.

Tab. 3.4.1 Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ_{\text{R}}$ und K_p für das Zersetzungsgleichgewicht (3.19) bei verschiedenen Temperaturen.

T [K]	$\Delta G^\circ_{\text{R}}$ [kJ · mol ⁻¹]	K_p [bar]
350	62	$5,6 \cdot 10^{-10}$
450	36	$6,6 \cdot 10^{-5}$
550	9	0,14

Die freie Reaktionstemperatur berechnet sich zu negativen Werten, wenn unter Normalbedingungen der Druck größer als 1 atm ist. Die Reaktion läuft somit freiwillig ab. Die freie Reaktionsenthalpie berechnet sich hier zu positiven Werten, da der Druck kleiner 1 atm ist (vgl. Abb. 3.4.4). Der Gesamtdruck der Zersetzungsreaktion (3.19) ist gleich dem Partialdruck von BiCl_3 (p_{BiCl_3}). Um eine Aussage über den Reaktionsverlauf zu treffen, ist es sinnvoll die freie Reaktionsenthalpie des Sublimationsgleichgewichtes von BiCl_3 (3.26) bei verschiedenen Temperaturen zum Vergleich heranzuziehen (Tab. 3.4.2).



Tab. 3.4.2 Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ_{\text{R}}$ und K_p für das Sublimationsgleichgewicht von BiCl_3 (3.26) bei verschiedenen Temperaturen.

T [K]	$\Delta G^\circ_{\text{R}}$ [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	K_p [bar]
350	49	$4,9 \cdot 10^{-8}$
450	32	$1,9 \cdot 10^{-4}$
550	16	0,03

Bei Temperaturen von 350 und 450 K, also unterhalb des Schnittpunktes der Gesamtdruckkurve von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ mit der Sublimationsdrucklinie von BiCl_3 (vgl. Abb. 3.4.4), ist der Gesamtdruck der Zersetzungsreaktion von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ deutlich kleiner als der Sublimationsdruck von BiCl_3 bei gleicher Temperatur. Das bedeutet, $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ ist stabil und der peritektoide Zersetzungspunkt noch nicht erreicht. Bei Temperaturen oberhalb des Schnittpunktes, hier für eine Temperatur von 550 K berechnet, ist der Partialdruck von BiCl_3 für die Zersetzungsreaktion von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ deutlich größer als der Sublimationsdruck von BiCl_3 . Die peritektoide Zersetzung des $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ in BiCl_3 und Bi_6Cl_7 hat begonnen.

3.4.2.4 Über die Möglichkeit von Gasphasenabscheidungen

Eine Voraussage der Bedingungen für mögliche Gasphasentransporte ergibt sich aus dem ermittelten Gesamtdruckverhalten der Verbindung: Die Auflösung von Bi_6Cl_7 erfolgt demnach entlang der Zersetzungsdruckgeraden (Abb. 3.4.4) bei transportrelevanten Auflösungstemperaturen $\vartheta_2 > 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($p_{\text{ges.}} > 1 \text{ Torr}$). Eine Abscheidung scheint in einem

Gradienten $\Delta T = (\vartheta_2 - \vartheta_1) < 30 \text{ K}$ möglich; darüber hinaus wird die Dreiphasenlinie bzw. die Existenzlinie von BiCl_3 überschritten und die aus der Auflösung von Bi_6Cl_7 resultierende Gasphase sollte als BiCl_3 abgeschieden werden. Die Abscheidung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ erscheint grundsätzlich in einem Gradienten $(\vartheta_2 \rightarrow \vartheta_1) = (190 \rightarrow 180 \text{ °C})$ in Koexistenz zu BiCl_3 möglich, aufgrund des geringen Auflösungsdruckes jedoch mit praktisch nicht detektierbaren Transportraten.

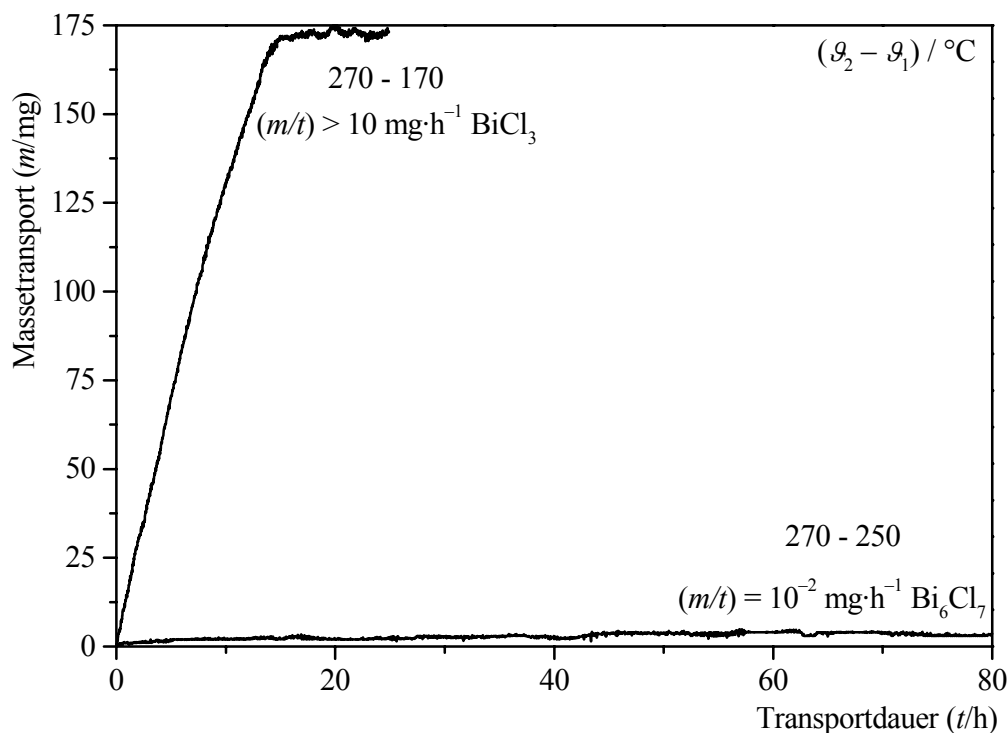


Abb. 3.4.6 Massetransport eines Ausgangsbodenkörpers Bi_6Cl_7 im Temperaturgradienten $(\vartheta_2 - \vartheta_1) = 270 - 170 \text{ °C}$ und $270 - 250 \text{ °C}$ auf der Transportwaage.

Die experimentellen Ergebnisse zum Transportverhalten von Bi_6Cl_7 belegen die Verlässlichkeit des ermittelten Zustandsbarogramms und der daraus abgeleiteten Voraussagen: Gasphasentransporte von Ausgangsbodenkörpern Bi_6Cl_7 in Zweizonenöfen führen bei einem Gradienten $\Delta T = (\vartheta_2 - \vartheta_1) \leq 30 \text{ K}$ zur phasenreinen Abscheidung von Bi_6Cl_7 . Bei einem Transport der Verbindung in einem mit einer Transportwaage [97] gekoppelten Zweizonenofen im Temperaturgradienten $(\vartheta_2 \rightarrow \vartheta_1) = (270 \rightarrow 250 \text{ °C})$ beobachtet man die Abscheidung von Bi_6Cl_7 mit einer Transportrate $(m/t) = 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$. Wird bei der gleichen Auflösungstemperatur $\vartheta_2 = 270 \text{ °C}$ ein Gradient von 100 K auf

$\mathcal{G}_1 = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ angelegt, erhält man auf der Abscheidungsseite BiCl_3 mit einer Transportrate $(m/t) > 10 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ (Abb. 3.4.6).

Auf der Basis der ermittelten thermodynamischen Daten von Bi_6Cl_7 und $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ ist abschließend eine Modellierung [P15] der Gasphasengleichgewichte und des Abscheidungsverhaltens im System Bi/Cl möglich. Als Bestätigung der Konsistenz des Datensatzes wird die Tatsache gewertet, dass der im Manometer ermittelte Gesamtdruck über Ausgangsbodenkörpern $\text{Bi}/\text{Bi}_6\text{Cl}_7$ und $\text{Bi}_6\text{Cl}_7/\text{BiCl}_3$ ($\mathcal{G} > 200 \text{ }^\circ\text{C}$) bei der thermodynamischen Modellierung der Gasphasenzusammensetzung als Summe der Partialdrücke korrekt zu berechnen ist.

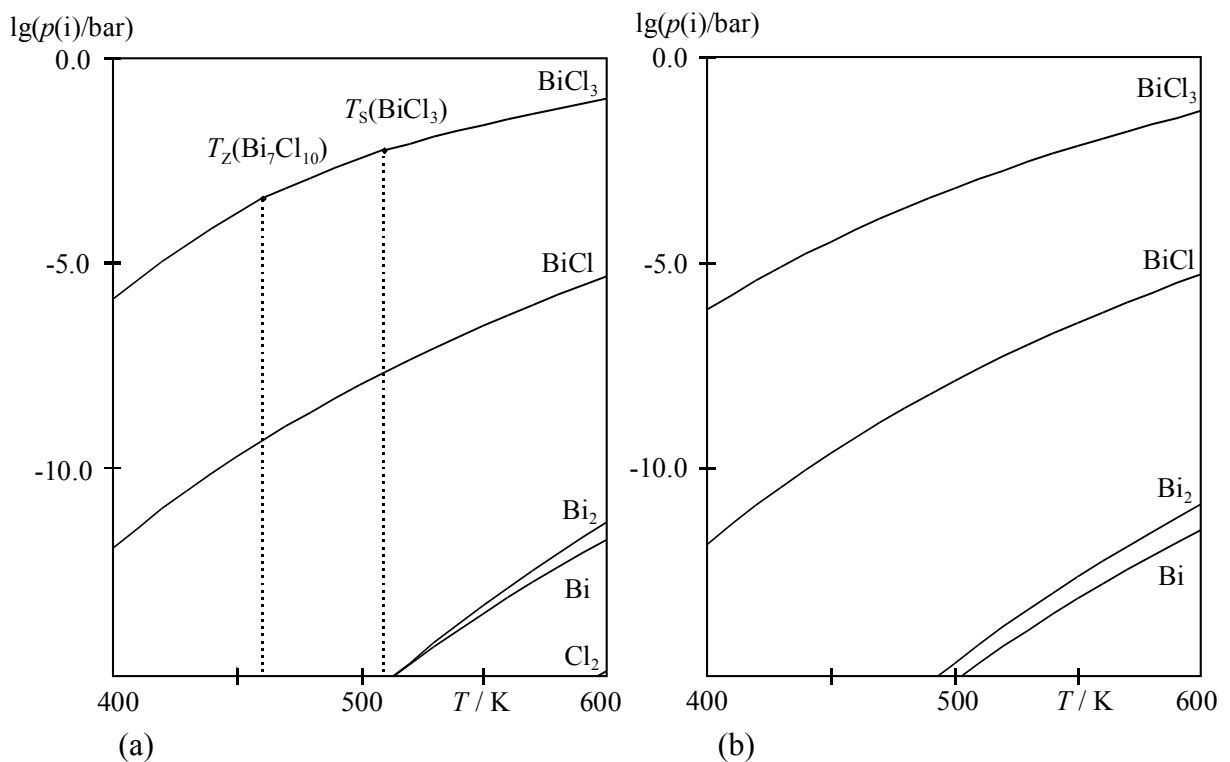


Abb. 3.4.7 Berechnete Gasphasenzusammensetzungen [P14] über den Ausgangsbodenkörpern $\text{Bi}_6\text{Cl}_7/\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ (a) und $\text{Bi}/\text{Bi}_6\text{Cl}_7$ (b). Daten der festen Phasen siehe Tab. A17; Daten der Gasphasenspezies aus [96].

Die Modellierung der Bodenkörpergleichgewichte über einem Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}_6\text{Cl}_7/\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ gibt die Koexistenz der resultierenden Bodenkörper in den Temperaturbereichen ($25 - 190 \text{ }^\circ\text{C}$ (463 K): Bi_6Cl_7 , $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$; $190 - 234 \text{ }^\circ\text{C}$ (507 K): Bi_6Cl_7 , $\text{BiCl}_{3(s)}$; $234 - 320 \text{ }^\circ\text{C}$ Bi_6Cl_7 , $\text{BiCl}_{3(l)}$) in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm (Abb. 3.4.3) und dem Zustandsbarogramm (Abb. 3.4.4) wieder. Über

den jeweiligen Bodenkörpern ergibt sich eine dominierende Gasphasenspezies $\text{BiCl}_{3(g)}$. Die Knickpunkte im Verlauf des Partialdruckes $p(\text{BiCl}_3)$ (Abb. 3.4.7a) resultieren aus den veränderten thermodynamischen Funktionen der Bodenkörper aufgrund der Zersetzung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ bzw. der Schmelze von BiCl_3 . Der Partialdruck $p(\text{BiCl})$ liegt um etwa fünf Größenordnungen unter dem von $\text{BiCl}_{3(g)}$. Mit einem Partialdruck $p(\text{BiCl}) \ll 10^{-5}$ bar im Existenzbereich von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ erscheint ein regulärer Gasphasentransport ausgeschlossen. Über dem Ausgangsbodenkörper $\text{Bi}/\text{Bi}_6\text{Cl}_7$ wird ebenfalls $\text{BiCl}_{3(g)}$ als dominierende Gasphasenspezies erhalten (Abb. 3.4.7b). Damit wird die Richtigkeit der Annahme des Zersetzungsgleichgewichtes (3.1) auf theoretischem Weg bestätigt. $\text{BiCl}_{(g)}$ ist bei etwa 300 °C mit $p(\text{BiCl}) \approx 10^{-5}$ bar bedingt transportwirksam, alle anderen möglichen Spezies ($\text{Bi}_{(g)}$, $\text{Bi}_{2(g)}$, $\text{Cl}_{(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$) sind für die Gasphasengleichgewichte nicht relevant.

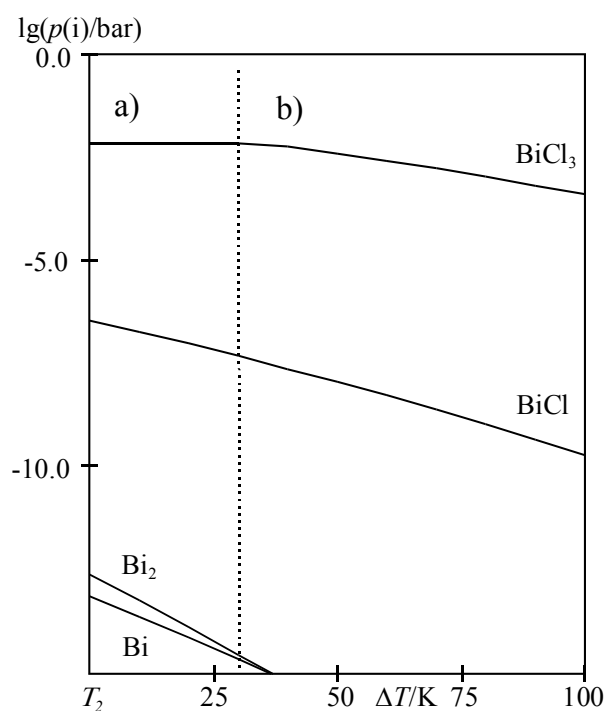


Abb. 3.4.8 Berechnete Gasphasenzusammensetzung [P15] für den Transport von Bi_6Cl_7 bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen T_1 und einem Ausgangsbodenkörper Bi_6Cl_7 bei $T_2 = 550\text{ K}$. Daten der festen Phasen siehe Tab. A17; Daten der Gasphasenspezies aus [96].

Die Gleichgewichte zur Gasphasenabscheidung von Bi_6Cl_7 wurden ausgehend von der Auflösungstemperatur $T_2 = 550\text{ K}$ ($\vartheta_2 = 277\text{ °C}$) berechnet (Abb. 3.4.8), die Abscheidungstemperatur T_1 wurde im Bereich von 540 bis 450 K variiert. Die bei T_2 berechneten Partialdrücke entsprechen dem stationären Zustand bei dieser Temperatur

(vgl. Abb. 3.4.7b); aus der Differenz $\Delta = p(i; T_2) - p(i; T_1)$ ergibt sich der „Fluss“ der jeweiligen Spezies (i) im Temperaturgradienten ΔT und damit die Abscheidungsbedingung (Abb. 3.4.9).

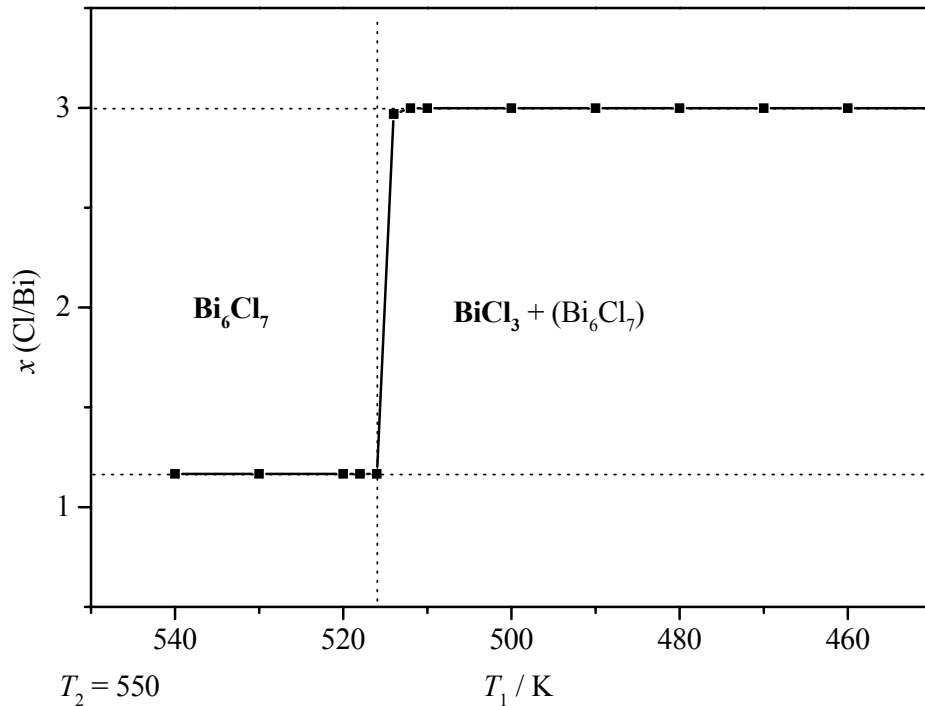


Abb. 3.4.9 Nach der Stationaritätsbeziehung [98] berechnete Zusammensetzung des bei T_1 abgeschiedenen Bodenkörpers [P15].

Entsprechend der Berechnung verändert sich die Abscheidungsbedingung bei $\Delta T > 25$ K drastisch: BiCl_3 wird im Bodenkörper thermodynamisch stabil und kondensiert. Im Ergebnis der Kondensation sinkt der Partialdruck $p(\text{BiCl}_3)$ bei T_1 deutlich ab (Abb. 3.4.8). Die tatsächliche Zusammensetzung des Bodenkörpers während der Abscheidung ergibt sich aus der in Gleichung (3.27) formulierten Stationaritätsbeziehung ε [98]:

$$\left(\frac{p^*(\text{B}) - x \cdot p^*(\text{A})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_2} = \left(\frac{p^*(\text{B}) - x \cdot p^*(\text{A})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_1} = \varepsilon \quad (3.27)$$

Diese folgt der Argumentation, dass nicht das Verhältnis der Bilanzdrücke $p^*(k)$ der Komponenten k ($k = \text{A}, \text{B}$) die Abscheidungsbedingung bestimmt, sondern der „Fluss“ der Komponenten von T_2 nach T_1 gemäß den Gleichungen (3.28) und (3.29):

$$\left[\left(\frac{p^*(\text{B})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_2} - \left(\frac{p^*(\text{B})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_1} \right] = x \cdot \left[\left(\frac{p^*(\text{A})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_2} - \left(\frac{p^*(\text{A})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_1} \right], \quad (3.28)$$

$$\frac{\left[\left(\frac{p^*(\text{B})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_2} - \left(\frac{p^*(\text{B})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_1} \right]}{\left[\left(\frac{p^*(\text{A})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_2} - \left(\frac{p^*(\text{A})}{p^*(\text{L})} \right)_{T_1} \right]} = \frac{\Delta\lambda(\text{B})}{\Delta\lambda(\text{A})} = x \quad (3.29)$$

(Da der Transport im vorliegenden Fall ohne Transportmittel auskommt, wird für die Rechnungen der Partialdruck $p^*(\text{L})$ eines Inertgases (N_2) in der Größenordnung des Restdruckes der evakuierten Ampulle (10^{-5} bar) als Referenzdruck des Lösungsmittels (L) eingesetzt.)

Für den Transport von Bi_6Cl_7 sind die Abscheidungsbedingungen $x(\text{Cl}/\text{Bi})$ bis zu einem Gradienten $\Delta T = 25$ K konstant ($x = 1,1667 = 7/6$). Über $\Delta T = 25$ K hinaus gilt $7/6 < x(\text{Cl}/\text{Bi}) < 3$, d. h. Bi_6Cl_7 und BiCl_3 werden theoretisch gemeinsam abgeschieden (Abb. 3.4.9). Die Transportrate für BiCl_3 ist jedoch um Größenordnungen höher als für Bi_6Cl_7 , so dass der Bodenkörper auf der Abscheidungsseite mit $x(\text{Cl}/\text{Bi}) = 2,999$ praktisch nur BiCl_3 aufweist.

Aus den berechneten Transportwirksamkeiten $\Delta p(i)/p^*(\text{L})$ [99] der einzelnen Gasphasenspezies folgen die formalen Gleichgewichte für den jeweiligen Abscheidungsprozesse: Bi_6Cl_7 wird demnach im Sinne einer „Zersetzungssublimation“ transportiert, d. h. die Verbindung wird bei der Auflösung in die Gasphase (inkongruent) zersetzt (vgl. Abb. 3.4.10a). Der hohe Partialdruck $p(\text{BiCl}_3)$ wird dabei in verhältnismäßig geringem Umfang transportwirksam (d. h. geringer Fluss von T_2 nach T_1). Der Gasphasentransport kann mit dem dominierenden Gleichgewicht (3.30) beschrieben werden:



Die theoretische Transportrate für den Transport von Bi_6Cl_7 wird durch die Partialdruckdifferenz $\Delta p = p(\text{BiCl}, T_2) - p(\text{BiCl}, T_1)$ bestimmt. Wegen des sehr niedrigen Ausgangsdruckes $p(\text{BiCl}, T_2)$ kann auch die Differenz nur sehr gering sein; daraus folgt eine niedrige Transportrate ($(m/t) \leq 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$), die sehr gut mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmt. Bei Überschreitung des Existenzbereiches von BiCl_3 (vgl. Abb. 3.4.5) wird aufgrund des hohen Partialdrucks $p(\text{BiCl}_3)$ die Sublimation von BiCl_3 mit einer Transportrate $(m/t)(\text{BiCl}_3) > 10 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ möglich (Abb. 3.4.10b).

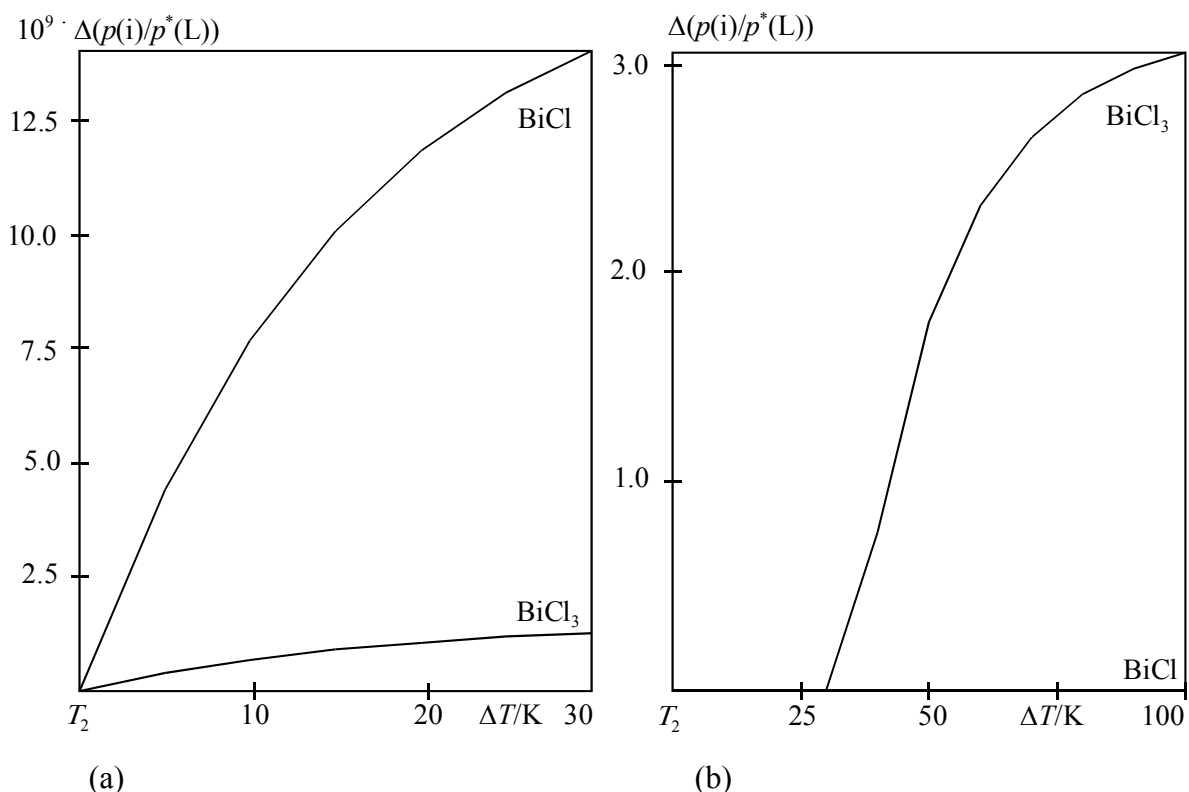


Abb. 3.4.10 Transportwirksamkeit ($\Delta p(i)/p^*(L)$) der Gasphasenspezies bei einem Transport (a) von Bi_6Cl_7 im Temperaturgradienten $\Delta T \leq 30$ K ($T_2 = 550$ K) und (b) von BiCl_3 aus einem Ausgangsbodenkörper Bi_6Cl_7 im Temperaturgradienten $\Delta T > 30$ K ($T_2 = 550$ K).

3.4.2.5 Schlussfolgerungen zur gezielten Synthese von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$

Die optimierte Synthese für die binären Subhalogenide Bi_6Cl_7 und $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ ergibt sich aus den folgenden Überlegungen: Um möglichst hohe Transportraten der Verbindungen erzielen zu können, ist insbesondere ein hoher Partialdruck $p(\text{BiCl})$ notwendig, der jedoch hohe Auflösungstemperaturen ($\vartheta > 400$ °C) voraussetzt. Wegen des hohen BiCl_3 -Druckes müssen kleine Ampullen mit geringen freien Gasvolumina verwendet werden, um die Bodenkörperzusammensetzung annähernd zu erhalten. Darüber hinaus sollte der Temperaturgradient sehr gering sein, um eine Kondensation von BiCl_3 aus der Gasphase zu verhindern. In letzter Konsequenz kann man den Gradienten völlig ausschalten ($\Delta T = 0$) und den Transport nicht mehr örtlich ($T_2(x_2) - T_1(x_1)$), sondern zeitlich ($T_2(t_2) - T_1(t_1)$)

auflösen. Auf diese Weise wird Bi_6Cl_7 innerhalb weniger Tage in Mengen bis zu 500 mg phasenrein kristallin abgeschieden.

Dagegen gelingt die phasenreine Abscheidung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ nicht, da selbst bei der zeitlichen Auflösung bereits oberhalb des Zersetzungspunktes ($\mathcal{G}_Z(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}) = 190\text{ °C}$) die Kondensation von Bi_6Cl_7 und BiCl_3 einsetzt. Im Existenzgebiet von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ kommt der Transport dann wegen der resultierenden Partialdrücke unmittelbar zum Erliegen. Da selbst die verwendeten Einzonenöfen einen realen Temperaturgradienten aufweisen, lässt sich bei den Versuchen zur Synthese von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ eine Phasenfolge in der Ampulle beobachten (Abb. 3.4.11), die der Abfolge der Verbindungen in einem isobaren Schnitt des Zustandsbarogramms (Abb. 3.4.4) entspricht. Durch diese Separation ist eine Isolierung der Kristalle von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ überhaupt möglich. Die auf die Ausbeute an $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ optimierte Synthese fand schließlich in einer mit Thermofolie umwickelten Ampulle im Einzonenofen statt, wobei der Gradient minimal bezüglich der inkongruenten Zersetzungsreaktion (3.19) war.

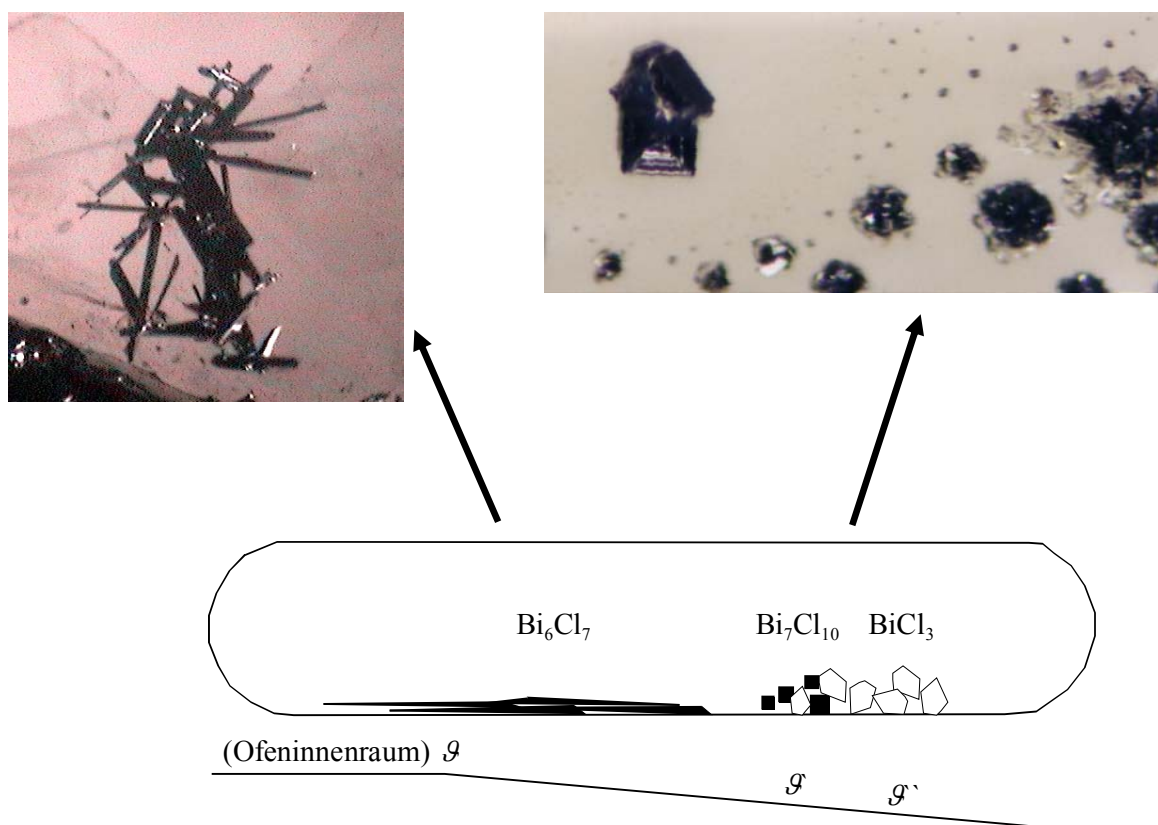


Abb. 3.4.11 Abscheidungsverhalten eines Ausgangsbodenkörpers $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ bei einem Temperaturprogramm $\mathcal{G}_3 = 500\text{ °C}$, $\mathcal{G}_3 = 500\text{ °C} - \mathcal{G}_2 = 200\text{ °C}$ ($4\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$), $\mathcal{G}_2 = 200\text{ °C} - \mathcal{G}_1 = 25\text{ °C}$ ($2\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$).

3.4.3 Kristallstruktur

Die Identifizierung der aus Festkörperreaktionen und über Gasphasenabscheidungen erhaltenen Proben erfolgte anhand der Pulverdiffraktogramme mit dem Programmpaket WinX^{POW} [P1] sowie der ICDD-PDF2 Datenbank [67] (BiCl_3 : [24-1003]; $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_{14}$: [44-263]). Im Fall der Verbindung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ konnten wenige Kristalle am Lichtmikroskop aussortiert, mit Glaspulver verdünnt und die gemörserte Probe in eine Kapillare eingeschmolzen und so in den Röntgenstrahl eingebracht werden. Das gemessene Diffraktogramm wurde mit dem anhand der Einkristallstrukturanalyse berechneten Pulverdiffraktogramm [P2] verglichen (Abb. 3.4.12) und zeigt eine gute Übereinstimmung.

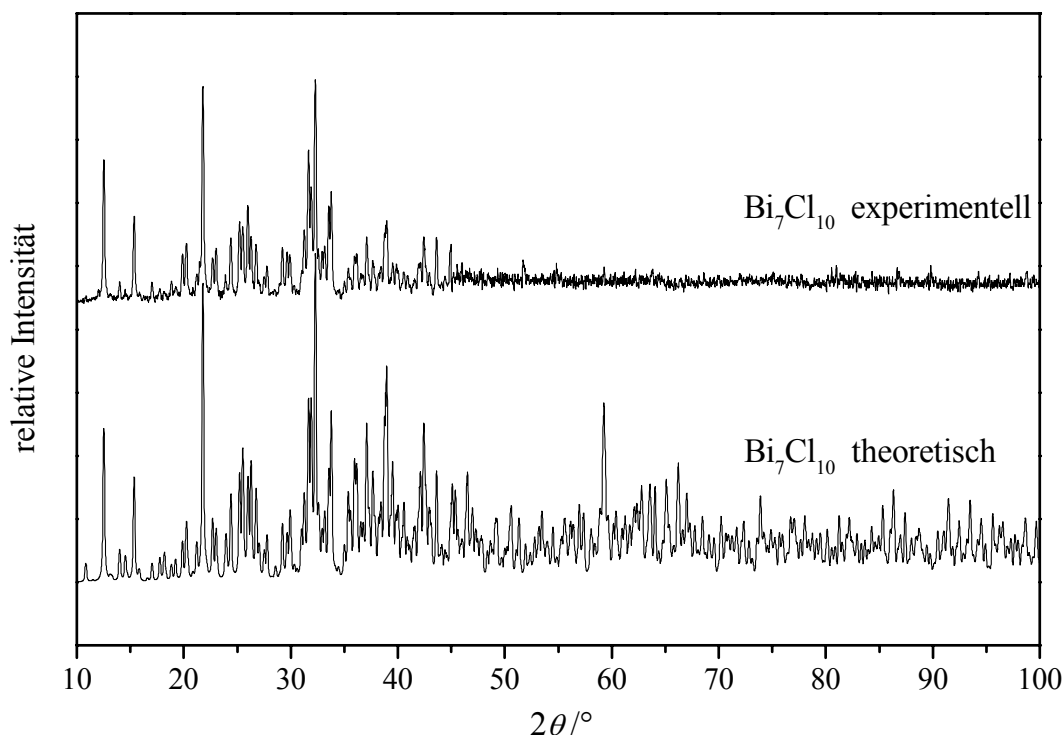


Abb. 3.4.12 Vergleichende Pulverdiffraktogramme der Verbindung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$).

Buerger-Präzessionsaufnahmen wurden von zahlreichen Kristallen der Verbindung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ aus unterschiedlichen Synthesen angefertigt. Von fünf Kristallen guter Qualität wurden auf verschiedenen mit Flächendetektoren ausgestatteten Röntgen-Einkristalldiffraktometern (MoK α -Strahlung) die Beugungsintensitäten gemessen; in einem Fall wurde auch eine Tieftemperaturmessung bei 170 K durchgeführt.

Aus den bei Raumtemperatur durchgeführten Untersuchungen geht übereinstimmend hervor, dass sich das Beugungsbild der $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ -Kristalle metrisch durch eine kubische, flächenzentrierte Elementarzelle mit $a_k \approx 40 \text{ \AA}$ beschreiben lässt. Auffällig ist ein für Bismutsalze eher untypischer, drastischer Abfall der Beugungsintensität mit steigendem Beugungswinkel, der bewirkt, dass oberhalb von $2\theta \approx 45^\circ$ (Mo-Strahlung) kaum noch signifikante Reflexe auftreten, was auch schon aus den Präzessionsaufnahmen erkennbar war. Zudem verteilt sich aufgrund der sehr großen Elementarzelle die Streuleistung auf extrem viele Reflexe, so dass auch bei langer Messzeit nur intensitätsschwache Datensätze zu erhalten sind.

Da die hohe Absorption der Substanz starke Verfälschungen der Reflexintensitäten zur Folge hat, war die Laue-Klasse nicht zweifelsfrei zu bestimmen. Doch ließ sich eindeutig feststellen, dass die Symmetrie des Beugungsbildes nicht die für das kubische Kristallsystem charakteristischen, vier dreizähligen Drehachsen nach den Raumdiagonalen beinhaltet. Da nach einer Achsrichtung ($\mathbf{a}_{3,k}$) eine vierzählige Drehachse vorzuliegen schien, wurde ein Aufstellungswechsel in die konventionelle, tetragonal-innenzentrierte Zelle ($\mathbf{a}_{1,t} = 1/2 \mathbf{a}_{1,k} - 1/2 \mathbf{a}_{2,k}$; $\mathbf{a}_{2,t} = 1/2 \mathbf{a}_{1,k} + 1/2 \mathbf{a}_{2,k}$; $\mathbf{c}_t = \mathbf{a}_{3,k}$) vorgenommen.

Die Reflexbedingungen im Beugungsbild	hkl	$h + k + l = 2n$
	$hk0$	$h = 2n; k = 2n$
	$0kl$	$k = 2n; l = 2n$
	$00l$	$l = 4n$
	$0k0$	$k = 2n$
	$hh0$	$h = 2n$
	hhl	$2h + l = 4n; l = 2n$

deuten auf die Raumgruppe $I 4_1/a c d$, wengleich einige schwache Reflexe, vor allem bei höheren Beugungswinkeln, die zonalen Auslöschungsbedingungen verletzen. Dessen ungeachtet gelang in $I 4_1/a c d$ die Strukturlösung mit „Direkten Methoden“. Die Verfeinerung führte auf die Zusammensetzung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ mit 64 Formeleinheiten, also 1088 Atomen, in der Zelle. Für alle Bi-Atome wurden zunächst anisotrope Auslenkungsparameter verwendet; es zeigte sich jedoch, dass die Atome Bi(12) bis Bi(15) besser als jeweils zur Hälfte besetzte Splitlagen zu verfeinern waren. Für diese Atome wurden, ebenso wie für die Cl-Atome, nur isotrope Auslenkungsparameter angesetzt. Details zur Strukturbestimmung finden sich im Anhang in Tabelle A18. Die Orts- und Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A19 und A20 aufgeführt.

Obwohl das hier präsentierte Strukturmodell unter kristallchemischen Aspekten weitgehend sinnvoll ist, stellt es nur eine grobe Approximation der wahren Kristallstruktur dar. Zum einen ist die Mittelung der Datensätze in der Laue-Klasse $4/mmm$ auch nach optimierten, numerischen Absorptionskorrekturen ungewöhnlich schlecht, zum anderen sind die Gütewerte der Verfeinerung unbefriedigend.

Es folgten umfangreiche Versuche die Kristallstruktur von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ unter Anwendung von Zwillingsmodellen in Untergruppen von $I 4_1/a c d$ (Abb. 3.4.13) zu beschreiben. Ein Symmetrieabstieg vom Index 2 (Punktgruppe der Ordnung 16) bzw. vom Index 4 (Punktgruppe der Ordnung 8) wurde für jeweils alle sieben Untergruppen ausgeführt. Ein Abstieg bis zu Untergruppen vom Index acht wurde für die Raumgruppe $I 1 1 2$ vollzogen. Diese umfassenden Versuche machten folgendes deutlich: Signifikante Verbesserungen der Gütewerte werden erst erzielt, wenn der Symmetrieabstieg bis zu Untergruppen vom Index acht vorangetrieben wird: z. B. Raumgruppe $I 1 1 2$ mit Inversionszwillingen von Achsenzwillingen nach $[100]$ und von Achsenzwillingen nach $[110]$. Derartige Rechnungen sind aber wegen der strukturimmanenten ($I 4_1/a c d$)-Pseudosymmetrie, die zu extremen Korrelationen zwischen den Atomparametern führt, in einem Maße instabil, dass auch hohe Dämpfungsfaktoren und Parameterkopplungen ein Scheitern nicht abwenden können. Weitere Indizien für das Vorliegen einer niedersymmetrischen Kristallstruktur liefert die Tieftemperaturmessung: Bei 170 K weicht die Elementarzelle erkennbar von der kubischen Metrik ab: $a = 39,670(4)$, $b = 39,705(5)$, $c = 39,640(4)$ Å, $\alpha = 89,95(1)^\circ$, $\beta = 89,97(1)^\circ$, $\gamma = 90,30(1)^\circ$. Auch verschlechtern sich die Gütewerte für das ($I 4_1/a c d$)-Strukturmodell dramatisch.

Letztendlich wird zur Beschreibung der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ ein Symmetrieabstieg bis zur Untergruppe vom Index 16, also der Raumgruppe $I 1$, notwendig sein. Diese Rechnungen sind jedoch allein schon aufgrund der großen Zelle mit 1088 Atomen und der somit großen Anzahl von Parametern sowie den oben beschriebenen Problemen derzeit nicht möglich.

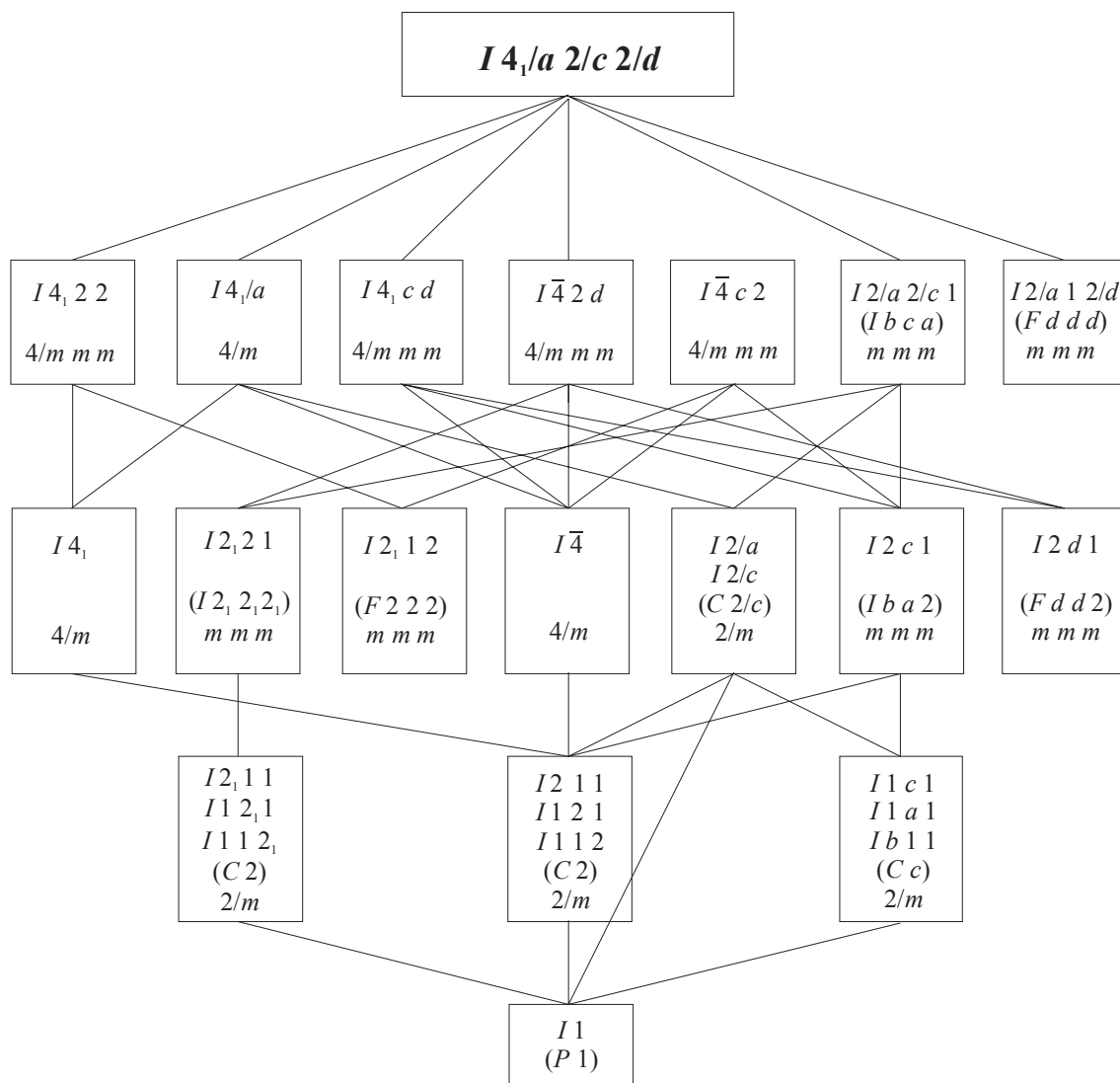


Abb. 3.4.13 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den möglichen Raumgruppen $I4_1/a c d$ und $I 1$.

Analog zu $\text{Bi}_6\text{Cl}_7 = (\text{Bi}_9^{5+})[\text{Bi}_3\text{Cl}_{14}^{5-}]$ kann $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ unter Verdopplung der Summenformel als $(\text{Bi}_9^{5+})[\text{Bi}_5\text{Cl}_{20}^{5-}]$ formuliert werden. Das Grundmotiv der Struktur sind Polykationen Bi_9^{5+} , die in ein Chlorobismutat(III)-Raumnetzwerk ${}^3_\infty[\text{Bi}_5\text{Cl}_{20}^{5-}]$ eingebettet sind. Die Polykationen und das Anionennetzwerk sind deutlich voneinander separiert (Abb. 3.4.14).

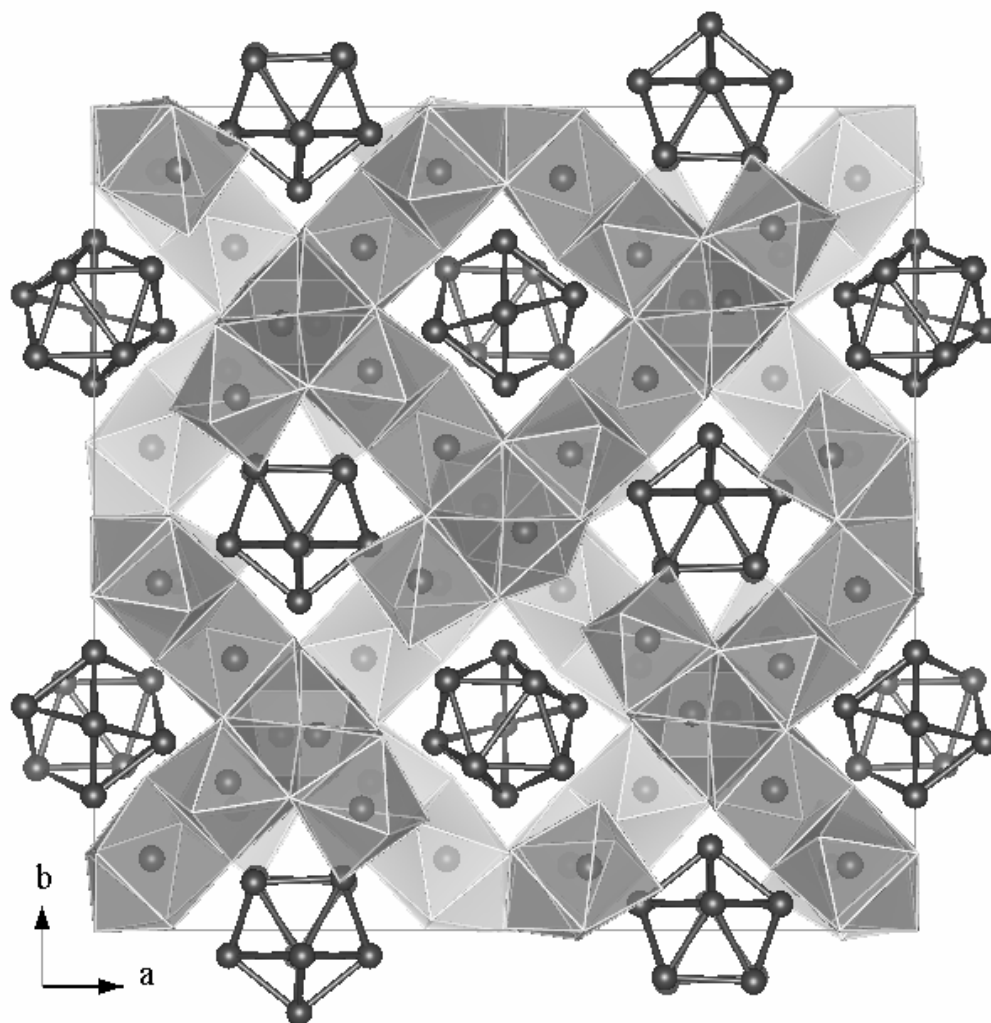


Abb. 3.4.14 Projektion eines Ausschnitts der Kristallstruktur von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ entlang $[001]$. Dargestellt sind die Bi_9^{5+} -Polykationen mit Schwerpunkt in $z = 0$ (ohne Fehlordnung der Polyeder in $0, 1/4, 0$) sowie die umgebenden Chlorobismutat-Gruppen als Polyeder mit einem maximalen Abstand Bi–Cl von $3,6 \text{ \AA}$.

Die Schwerpunkte der 32 Polykationen in der Elementarzelle stimmen mit den Wyckoff-Lagen $16e$ und $16d$ überein. Letztgenannte Bi_9 -Polyeder zeigen eine Lagefehlordnung, die einer 90° -Drehung um eine Achse durch das Atom Bi(11) entspricht (Abb. 3.4.15).

Die Bi_9^{5+} -Polykationen in $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ sind, wie auch in Bi_6Cl_7 [24 – 26], keine überkappten quadratischen Antiprismen, sondern dreifach überkappte trigonale Prismen (Tab. 3.4.3). Wie das Beispiel $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$ zeigt, können Bi_9^{5+} -Polykationen aber auch erheblich von der D_{3h} -Symmetrie abweichen [91]. Da die Bi_9^{5+} -Polykationen nur über

sekundäre, vorwiegend ionische Wechselwirkungen an die umgebenden Halogenatome binden, führen sie Librationsbewegungen um ihre Ruhelage aus. Dementsprechend weisen in den binären Subhalogeniden Bi_6X_7 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [19, 24 – 27], in den Halogenometallaten $\text{Bi}_{10}(\text{MX}_6)_3$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) [28 – 31] sowie in den indiumhaltigen Verbindungen $\text{Bi}_9\text{In}_{3,67}\text{Cl}_{16}$ [31] und $\text{Bi}_{37}\text{InBr}_{48}$ [32] die Bi-Atome der Bi_9 -Polyeder stets große Auslenkungsparameter auf. Der rapide Abfall der Reflexintensitäten mit steigendem Beugungswinkel deutet darauf hin, dass in $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ die Librationsbewegungen besonders ausgeprägt sind.

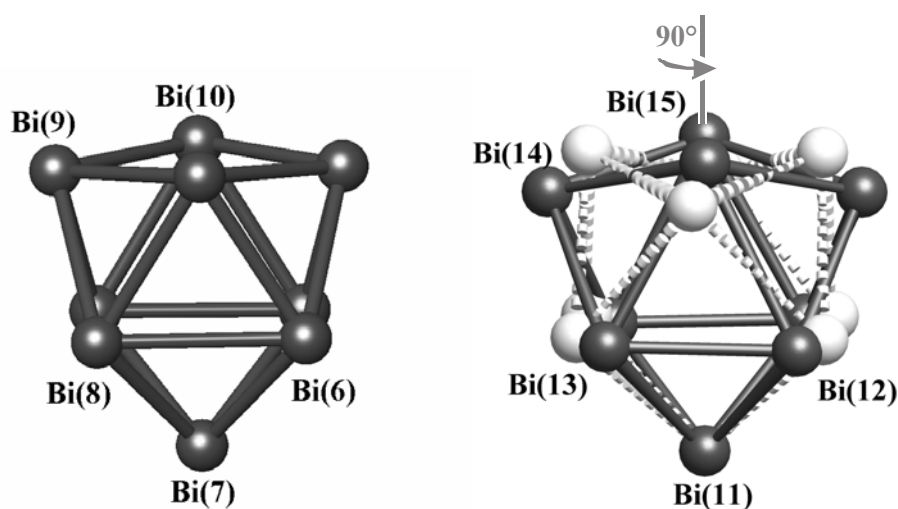


Abb. 3.4.15 Bi_9^{5+} -Polykationen mit Schwerpunkt auf Wyckoff-Lage 16e und Fehlordnung der Bi_9^{5+} -Polykationen mit Schwerpunkt auf Wyckoff-Lage 16d im Strukturmodell mit der Raumgruppe $I 4_1/a c d$. Die Splitpositionen sind hell dargestellt.

Tab. 3.4.3 Interatomare Abstände kleiner 4 Å innerhalb der Bi_9^{5+} -Polykationen in $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$; Symmetrieeoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $1/2-x, y, -z$; (ii) $-x, 1/2-y, z$.

Bi(6)–Bi(7, 7 ⁱ)	3,099(4)	Bi(11)–Bi(12A, 12A ⁱⁱ)	3,052(8)	Bi(11)–Bi(12B, 12B ⁱⁱ)	3,179(9)
–Bi(8, 8 ⁱ)	3,107(4)	–Bi(13A, 13A ⁱⁱ)	3,104(8)	–Bi(13B, 13B ⁱⁱ)	3,173(9)
Bi(7)–Bi(6)	3,099(4)	Bi(12A)–Bi(11)	3,052(8)	Bi(12B)–Bi(11)	3,179(9)
–Bi(8)	3,331(4)	–Bi(13A)	3,03(1)	–Bi(13B)	3,89(1)
–Bi(8 ⁱ)	3,522(4)	–Bi(13A ⁱⁱ)	3,88(1)	–Bi(13B ⁱⁱ)	3,12(1)
–Bi(9 ⁱ)	3,163(5)	–Bi(14A ⁱⁱ)	3,170(9)	–Bi(14B ⁱⁱ)	3,18(1)
–Bi(10)	3,162(4)	–Bi(15A)	3,313(9)	–Bi(15B)	3,11(1)
Bi(8)–Bi(6)	3,107(4)	Bi(13A)–Bi(11)	3,104(8)	Bi(13B)–Bi(11)	3,173(9)
–Bi(7)	3,331(4)	–Bi(12A)	3,03(1)	–Bi(12B)	3,89(1)
–Bi(7 ⁱ)	3,522(4)	–Bi(12A ⁱⁱ)	3,88(1)	–Bi(12B ⁱⁱ)	3,12(1)
–Bi(9)	3,114(4)	–Bi(14A)	3,12(1)	–Bi(14B)	3,23(1)
–Bi(10)	3,170(5)	–Bi(15A)	3,31(1)	–Bi(15B)	3,00(1)
Bi(9)–Bi(7 ⁱ)	3,163(5)	Bi(14A)–Bi(12A ⁱⁱ)	3,17(1)	Bi(14B)–Bi(12B ⁱⁱ)	3,18(1)
–Bi(8)	3,114(4)	–Bi(13A)	3,11(1)	–Bi(13B)	3,23(1)
–Bi(10)	3,061(4)	–Bi(15A)	3,139(7)	–Bi(15B)	3,10(1)
–Bi(10 ⁱ)	3,150(5)	–Bi(15A ⁱⁱ)	3,069(8)	–Bi(15B ⁱⁱ)	3,08(1)
Bi(10)–Bi(7)	3,162(4)	Bi(15A)–Bi(12A)	3,31(1)	Bi(15B)–Bi(12B)	3,11(1)
–Bi(8)	3,170(5)	–Bi(13A)	3,31(1)	–Bi(13B)	3,00(1)
–Bi(9)	3,061(4)	–Bi(14A)	3,139(7)	–Bi(14B)	3,10(1)
–Bi(9 ⁱ)	3,160(5)	–Bi(14A ⁱⁱ)	3,069(8)	–Bi(14B ⁱⁱ)	3,08(1)

Aufschlussreich ist in diesem Zusammenhang der Vergleich der Cl-Umgebungen der Bi_9 -Polyeder in den beiden binären Bismutsubchloriden: In Bi_6Cl_7 befindet sich das Polykation in einer Umgebung von 28 Cl-Atomen; der mittlere Abstand der Cl-Atome zum Zentrum des darin befindlichen Kations beträgt 5,53 Å. In $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ sind beide Typen von Bi_9^{5+} -Polykationen von je 30 Cl-Atomen umgeben, wobei der mittlere Abstand zum Zentrum des geordneten Polykations 5,55 Å, zu dem des fehlgeordneten Polykations aber 5,70 Å beträgt (Abb. 3.4.16).

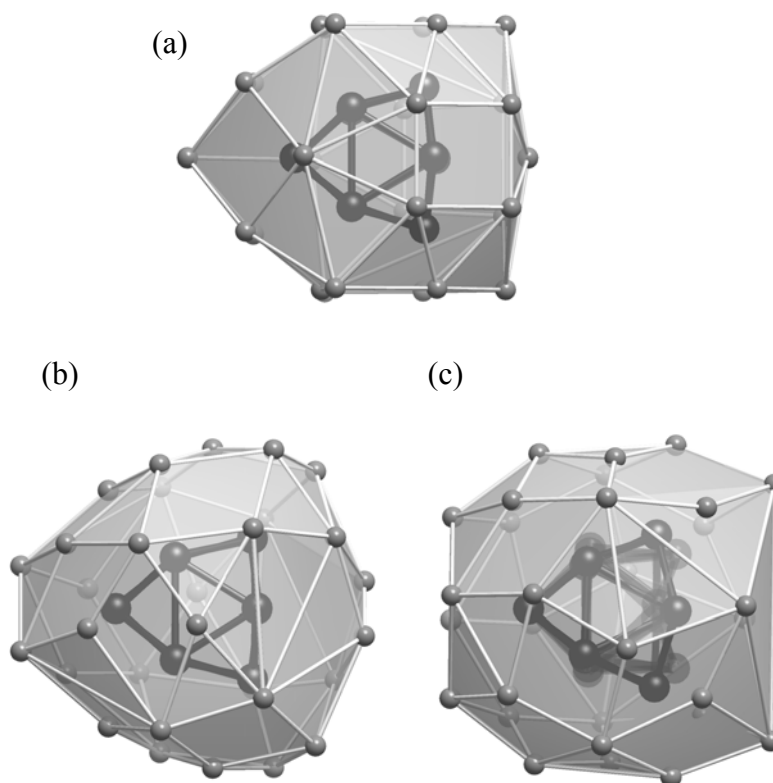


Abb. 3.4.16 Umgebung der Bi_9^{5+} -Polykationen durch Chloridanionen in Bi_6Cl_7 (a) und $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ (b, c).

Es ist nicht auszuschließen, dass die beobachtete Fehlordnung eben dieser Polykationen bei Raumtemperatur bereits dynamisch ist, so dass zwischen einer (in Domänen) geordneten Tief- und einer nur teilgeordneten Hochtemperaturmodifikation unterschieden werden muss. Dies würde erklären, warum das hochsymmetrische Strukturmodell aus der Messung bei Raumtemperatur, das eine zeitlich und räumlich gemittelte, dynamische Struktur beschreibt, nicht für die Strukturbestimmung bei 170 K geeignet ist.

Die Chlorobismutat(III)-Teilstruktur in $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ ist, wie auch in Bi_6Cl_7 , erkennbar von den Polykationen separiert. Die kürzesten Abstände Bi–Cl zwischen Polykationen und Anionengerüst haben Längen von 3,11, 3,13 und 3,18 Å. Zum Vergleich: In Bi_6Cl_7 hat das Bi_9^{5+} -Polykation zum nächstgelegenen Chlorid-Ion einen Abstand von 3,22 Å [26]. Innerhalb der Anionenteilstruktur ${}^3[\text{Bi}_6\text{Cl}_{22}^{4-}]$ beginnt das Abstandsspektrum Bi–Cl schon bei 2,45 Å; bis zum Radius von 3,11 Å erreichen die Bi-Atome des Chlorobismutat(III)-Netzwerks bereits Koordinationszahlen von fünf bis sechs (Tab. 3.4.4).

Tab. 3.4.4 Interatomare Abstände Bi–Cl kleiner 3,6 Å innerhalb Chlorobismutat(III)-Teilstruktur. Symmetrieoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (iii) $x+1/2, -y, z$; (iv) $1-x, -y, -z$; (v) $3/4-y, x-1/4, 1/4-z$; (vi) $1/2-x, y-1/2, z$; (vii) $1/4-y, 1/4-x, 1/4-z$; (viii) $x-1/2, -y, z$; (ix) $1/2-x, y, -z$; (x) $1/2-x, y+1/2, z$; (xi) $x, y+1/2, -z$.

Bi(1)–Cl(1)	2,51(2)	Bi(3)–Cl(10 ^{vii})	2,51(2)	Bi(5)–Cl(20)	2,44(2)
–Cl(2)	2,65(2)	–Cl(11)	2,60(2)	–Cl(22 ^{ix})	2,52(4)
–Cl(4)	2,76(1)	–Cl(12 ^{vii})	2,67(2)	–Cl(21 ^x)	2,55(3)
–Cl(3 ⁱⁱⁱ)	2,91(2)	–Cl(3)	2,88(2)	–Cl(19)	2,74(1)
–Cl(4 ^{iv})	3,04(1)	–Cl(13)	2,98(2)	–Cl(18)	2,97(2)
–Cl(18 ^v)	3,18(2)	–Cl(19 ^{vii})	3,18(2)	–Cl(22)	3,04(4)
–Cl(14)	3,26(2)	–Cl(20 ^{vii})	3,57(2)	–Cl(6 ^x)	3,18(1)
–Cl(13 ⁱⁱⁱ)	3,40(2)	–Cl(18 ^{vii})	3,60(1)	–Cl(7)	3,44(1)
				–Cl(21 ^{xi})	3,56(3)
Bi(2)–Cl(5)	2,45(1)	Bi(4)–Cl(14 ^{viii})	2,57(2)		
–Cl(6)	2,62(1)	–Cl(15)	2,60(2)		
–Cl(7 ^{vi})	2,63(1)	–Cl(13)	2,65(2)		
–Cl(8)	2,85(1)	–Cl(16)	2,82(2)		
–Cl(9)	2,85(1)	–Cl(17)	2,90(2)		
–Cl(18 ^{vi})	3,30(1)	–Cl(7 ^{vii})	3,17(1)		
–Cl(2 ^{vii})	3,33(2)	–Cl(18 ^{vii})	3,24(1)		
–Cl(14 ^{vii})	3,35(2)	–Cl(19 ^{vii})	3,47(2)		

Für die kristallchemische Beschreibung ist es allerdings hilfreich, die Koordinationsumgebung der Bi^{III}-Kationen bis zu einem Abstand Bi–Cl von 3,6 Å zu erweitern. So werden für die Atome Bi(1) bis Bi(4) zweifach, für Bi(5) dreifach überkappte trigonale Prismen aus Cl-Atomen generiert (Abb. 3.4.17a). Alle fünf [BiCl_n]-Polyeder treffen in einem einzigen Knoten, dem Atom Cl(18), zusammen. Die Knoten sind nur nach vier der fünf potentiellen Richtungen über Kanten miteinander zu einem offenen, dreidimensionalen Polyedernetzwerk verbunden. Keine verknüpfende Funktion hat das [Bi(3)Cl₈]-Polyeder, bei dem alle drei über kurze Abstände gebundenen Cl-Atome terminal liegen. Man kann darin ein schwach gebundenes BiCl₃-Molekül sehen, das bei der

peritektoiden Zersetzung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ in Bi_6Cl_7 und BiCl_3 vermutlich als erstes freigesetzt wird und in die Gasphase geht (Abb. 3.4.17b).

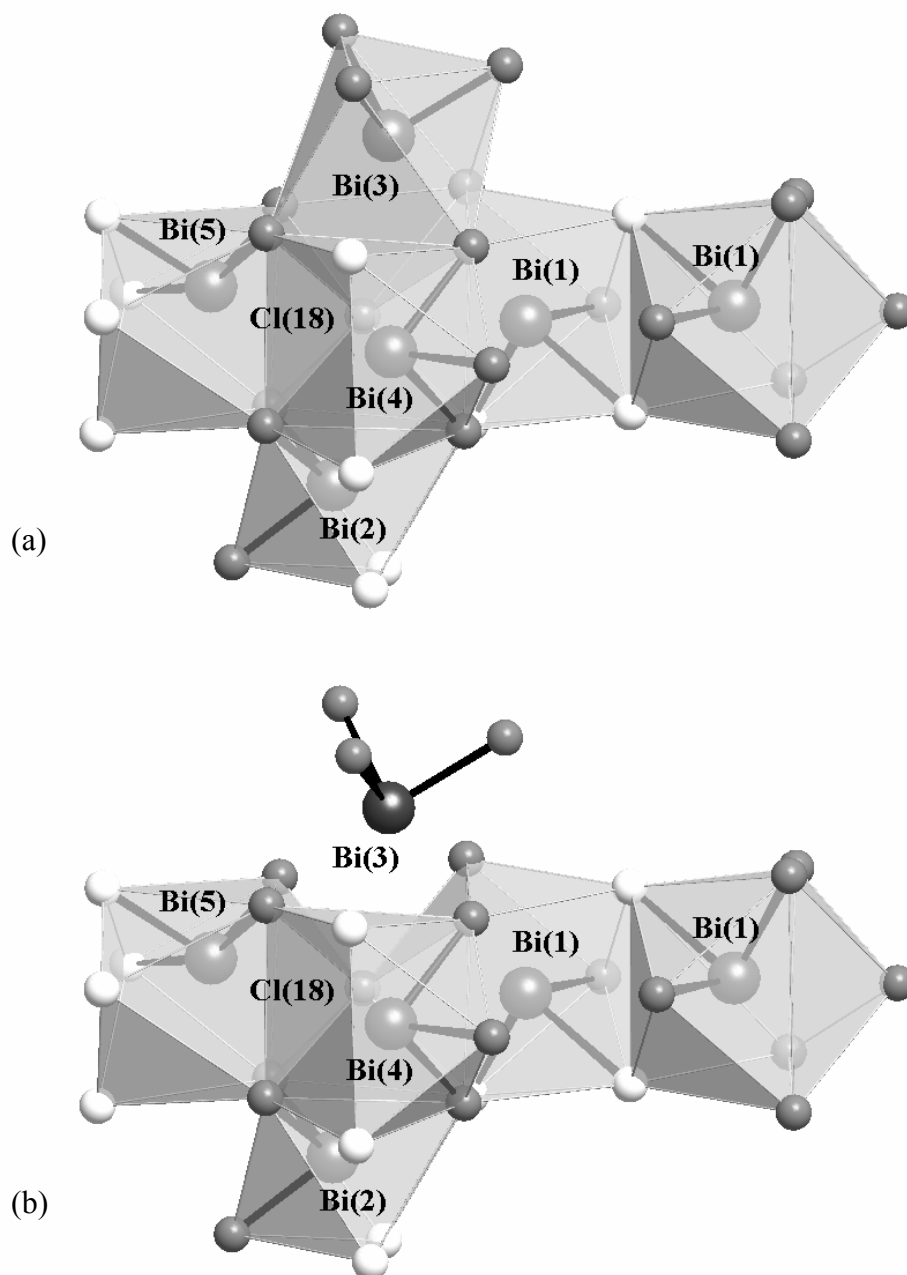


Abb. 3.4.17 (a) Knoten des Chlorobismutat(III)-Raumnetzwerks um das Atom Cl(18). Cl-Atome, die μ_2 -verbrückend zwischen Bi^{III} -Atomen die Verbindung von Netzwerkknoten herstellen, sind hell dargestellt. Die drei kürzesten Bi–Cl-Bindungen sind in jedem Polyeder eingezeichnet. (b) Vermutlich als erstes freigesetztes BiCl_3 bei der peritektoiden Zersetzung von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ in Bi_6Cl_7 und BiCl_3 .

Die Atome Cl(18) nehmen nicht nur in der topologischen Beschreibung der Struktur eine Schlüsselstellung ein. Die Abstände der fünf Bi^{III} -Kationen zu Cl(18) sind mit 2,97 bis 3,60 Å (Mittelwert: 3,26 Å) auffällig groß. Gleichzeitig weist Cl(18) mit Abständen von 3,13 bis 3,56 Å (Mittelwert: 3,31 Å) eine deformiert würfelförmige Umgebung durch acht andere Cl-Atome auf (Abb. 3.4.17). Sind die Zentren der Polykationen positive Ladungsschwerpunkte, so sind die Cl(18)-Atome negative. Die Koordinaten von Cl(18) liegen nahe bei $(1/4, 1/4, 1/8)$, so dass positive und negative Ladungsschwerpunkte ein nahezu unverzerrtes, CsCl-analoges Gitter bilden (Abb. 3.4.18). Die zugehörige kubisch-primitive Zelle hat die Gitterkonstante $a = 1/4 \cdot c \approx 10$ Å. Dieser Raumbereich enthält gerade eine Formeleinheit $(\text{Bi}_9^{5+})[\text{Bi}_5\text{Cl}_{20}^{5-}]$ und kann als Subzelle für die Kristallstruktur gelten, in der die chemisch relevante Information enthalten ist.

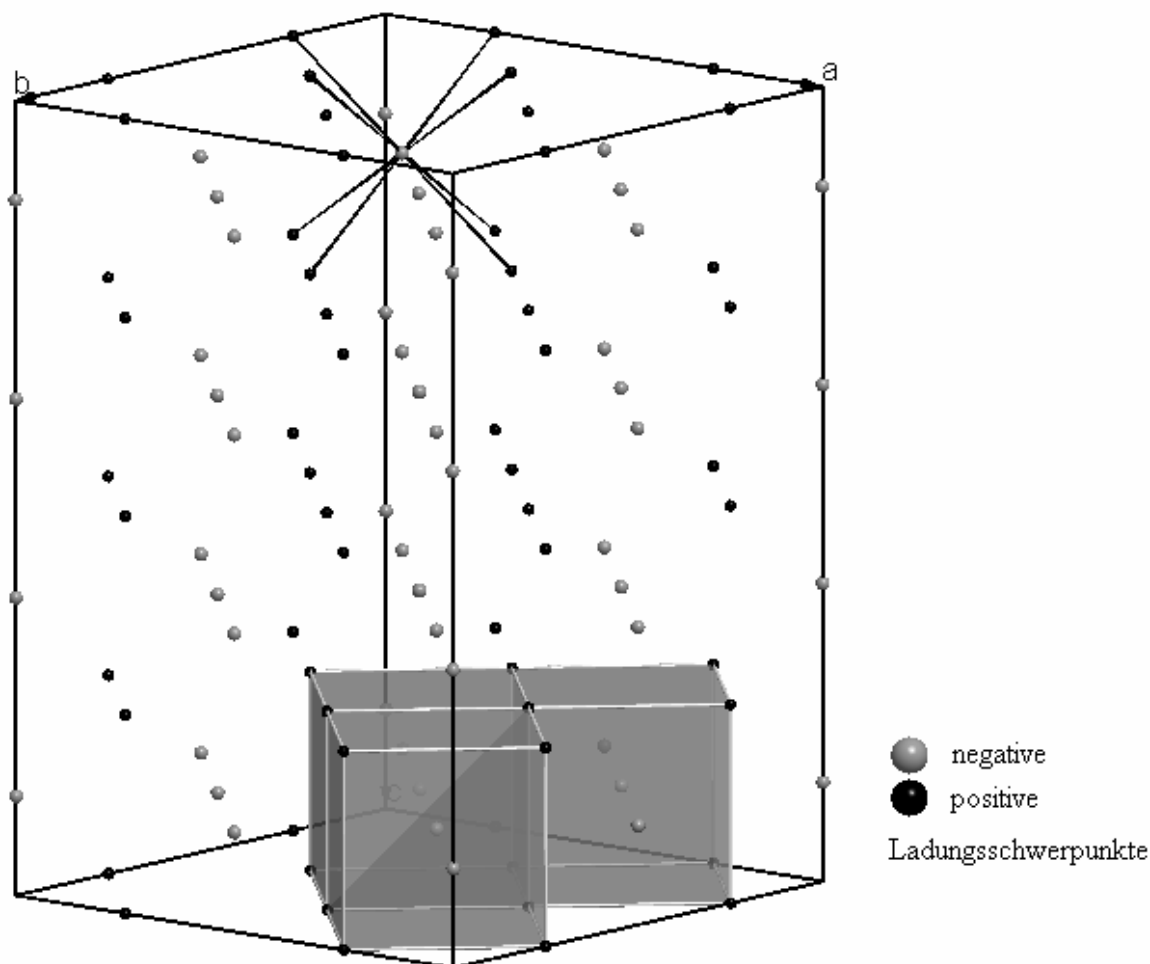


Abb. 3.4.18 CsCl-analoges Gitter der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte in der Verbindung $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ mit der Subzelle, die gerade eine Formeleinheit $(\text{Bi}_9^{5+})[\text{Bi}_5\text{Cl}_{20}^{5-}]$ enthält.

4 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen die Darstellung und Charakterisierung ternärer Bismutsubchloride unter Einbau von Übergangsmetallen der 8., 9. und 10. Gruppe. Durch Vorlage eines hohen Chloranteils in der Synthese wurde die „chemische Schere“ der Oxidation so stark wirksam, dass in den Verbindungen die gewünschten voneinander isolierten Cluster aus Metallatomen vorlagen.

Die Verbindungen $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$, $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$, $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x < 1$) und $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ wurden als Pulver und als Kristalle durch Festkörperreaktionen bei 1273 K in Quarzglasampullen hergestellt. Die schwarz glänzenden, würfelförmigen Kristalle sind luftstabil, in verdünnten Mineralsäuren und in organischen Lösungsmitteln beständig. Die Zusammensetzungen wurden mit EDX-Analysen und Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt. Zur weiteren Charakterisierung wurden quantenchemische Rechnungen, ramanspektroskopische Untersuchungen, Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt.

Kristalle der Verbindung $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ täuschen ein rhomboedrisches Kristallsystem vor, die Struktur konnte in der Raumgruppe $P 1$ als nahezu perfekter Inversionszwilling eines Achsendrillings gelöst werden. Auf den Eckplätzen der pseudorhomboedrischen Elementarzelle befinden sich $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster und in der Mitte ein Bi_6^{2+} -Polykation. Dieses Bi_6^{2+} -Polykation in Form eines geöffneten Oktaeders bestätigt experimentell Vorhersagen von *Kuznetsov* et al. Nach den Regeln von *Wade* ist das Polykation mit $2 \cdot 6 + 4 = 16$ Gerüstelektronen als *nido*-Cluster zu verstehen. Die Schwerpunkte der Anionen und Kationen fügen sich zu einer dem CsCl-Typ analogen Anordnung zusammen.

Mit einer vollständigen Besetzung aller Bismutlagen in der Mitte der Elementarzelle kann $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ eine Schlüsselrolle zugeordnet werden, die sozusagen den Prototyp für diesen Strukturtyp darstellt. Die folgenden Verbindungen stellen unterbesetzte Varianten dar und können von $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ abgeleitet werden.

Die Verbindungen $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) und $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$) kristallisieren ebenfalls im rhomboedrischen System und können in der Raumgruppe $R 3$ beschrieben werden. Im Zuge der Kristallstrukturbestimmungen an Einkristallen zeigte sich, dass beide Verbindungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Bi}_{12}\text{MCl}_{12}$ abweichen. Die Phasenbreite ist auf veränderliche Anteile der verschiedenen strukturellen

Bausteine zurückzuführen. Innerhalb der angegebenen Elementarzelle konnte auch durch Symmetrieabstieg nach $P 1$ keine vollständig geordnete Struktur gefunden werden.

Die Strukturen lassen sich letztendlich in vier Typen ionischer Baugruppen aufgliedern, bei denen es sich um die $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ - und $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{13}]^{4-}$ -Clusteranionen mit den Polykationen Bi_5^{3+} und Bi_6^{4+} zum Ladungsausgleich handeln kann oder um die Clusteranionen $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{12}]^-$ und $[M\text{Bi}_6\text{Cl}_{13}]^{2-}$ mit den Polykationen Bi_5^+ und Bi_6^{2+} . Röntgenographisch ist es zur Zeit nicht möglich zu unterscheiden, um welche der Paare es sich handelt. Magnetische Messungen deuten auf die letztgenannten Paarungen hin. Beide Verbindungen lassen sich von dem Strukturtyp $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ ableiten.

Die Verbindung $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ stellt eine extrem ausgedünnte Variante dieses Strukturtyps dar. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $R \bar{3}$. Auf den Eckplätzen der Elementarzelle befinden sich die $[\text{PtBi}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Cluster und in der Mitte ein einzelnes Bi^{3+} -Kation. Zur Wahrung der Ladungsneutralität sind nur zwei von drei Elementarzellen mit einem Bi^{3+} besetzt.

Betrachtet man den starken Unterschied von einmal sechs Bismutatomen in der Mitte der Elementarzelle und letztendlich nur einzelnen Bi^{3+} -Kationen in zwei von drei Elementarzellen, so sind in dem System $\text{Bi}/M/\text{Cl}$ noch einige weitere interessante Zwischenstufen dieses Verbindungstyps mit möglicherweise neuen Bismutpolykationen zu vermuten.

Quantenchemische Rechnungen bestätigen, dass in allen Verbindungen keine Bindungen zwischen Anionen und Kationen existieren, sondern diese völlig isoliert voneinander vorliegen.

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen zeigen, dass $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ diamagnetisch ist und sich der Kurvenverlauf mit dem erweiterten *Curie-Weiss*-Gesetz beschreiben lässt. Für $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ überwiegt bei Raumtemperatur der diamagnetische Anteil. Mit abnehmender Temperatur steigt die Suszeptibilität langsam an, was auf einen zunehmenden paramagnetischen Anteil hindeutet, der von den beiden ungepaarten Elektronen der Clusteranionen stammen könnte.

Die Verbindungen sind Halbleiter mit einem relativ hohen elektrischen Widerstand. Die Leitfähigkeit wird thermisch aktiviert. Die Halbleitung ist durch Bandlücken von 0,11 eV für $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ und von 0,4 eV für $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ charakterisiert. Der Halbleitungscharakter steht im Einklang mit der schwarzen Farbe der Kristalle.

Im Verlauf der Untersuchungen zu den ternären Subchloriden in den Systemen Bi/*M*/Cl (*M* = Ru, Re, Os) wurden als Nebenprodukt wenige Kristalle der binären Verbindung Bi₇Cl₁₀ erhalten. Die Tatsache, dass es sich um eine binäre Phase ohne Einbau eines der verwendeten Übergangsmetalle handelte und die Schwierigkeiten bei der phasenreinen Darstellung führten zu einer neuerlichen, systematischen Überprüfung des Systems Bi/Cl. Mittels thermischer Analysen wurde das Zustandsdiagramm Bi/BiCl₃ präzisiert. Bi₇Cl₁₀ zersetzt sich bereits bei 190 ± 5 °C peritektoid in Bi₆Cl₇ und BiCl₃



Das Zustandsbarogramm des binären Systems wurde über Gesamtdruckmessungen im Membran-Nullmanometer erstmalig bestimmt. Aus den Druckfunktionen der Bismutchloride sowie aus Messungen der Molwärme von Bi₆Cl₇ wurden die thermodynamischen Standarddaten abgeleitet: $\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) = -895 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$S^\circ(\text{Bi}_6\text{Cl}_7, 298) = 620 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{B}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) = -1310 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$S^\circ(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}, 298) = 730 \pm 20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Unter Verwendung dieser Daten wurden thermodynamische Modellierungen der Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichte durchgeführt, mit deren Hilfe die Synthese von Bi₇Cl₁₀ optimiert werden konnte. Die phasenreine Gasphasenabscheidung von Bi₇Cl₁₀ ist aufgrund der Kondensation der dominierenden Gasphasenspezies BiCl und BiCl₃ im Existenzbereich der Verbindung oberhalb des Zersetzungspunktes ($\vartheta_{\text{Z}}(\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}) = 190 \text{ °C}$) nicht möglich. Im Existenzgebiet von Bi₇Cl₁₀ kommt der Transport dann wegen der resultierenden Partialdrücke unmittelbar zum Erliegen.

Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen geht hervor, dass Bi₇Cl₁₀ bei Raumtemperatur in der tetragonalen Raumgruppe *I* 4₁/*a* *c* *d* mit *a* = 28,235(3) und *c* = 39,950(4) Å kristallisiert (*Z* = 64). Analog zu Bi₆Cl₇ = (Bi₉⁵⁺)[Bi₃Cl₁₄⁵⁻] kann Bi₇Cl₁₀ unter Verdopplung der Summenformel als (Bi₉⁵⁺)[Bi₅Cl₂₀⁵⁻] formuliert werden. In der Kristallstruktur sind Polykationen Bi₉⁵⁺, welche die Gestalt zweifach überkappeter trigonaler Prismen haben, in ein Chlorobismutat(III)-Raumnetzwerk $\infty^3[\text{Bi}_5\text{Cl}_{20}^{5-}]$ eingebettet. Die Polykationen und das Anionennetzwerk sind deutlich voneinander separiert.

Die Entdeckung des binären Bismutsubchlorids Bi₇Cl₁₀ nach etwa 350 Jahre chemischer Untersuchungen im betreffenden binären System Bismut-Chlor bestätigt

einmal mehr, dass selbst in recht stark untersuchten Gebieten sich noch neue Verbindungen verbergen. Insbesondere die Synthese von $\text{Bi}_7\text{Br}_{10}$ scheint hier eine spannende Aufgabe zu sein.

5 Verzeichnis der Literatur und der Rechenprogramme

5.1 Literatur

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **100** (1988) 163.
- [2] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K.A. Gschneidner, L. Eyring, (Hrsg.). North Holland Publishing Company, Amsterdam **15** (1991) 191.
- [3] A. Simon, *Angew. Chem.* **93** (1981) 23.
- [4] H. G. von Schnering, J. Chang, K. Peters, E. Peters, F. R. Wagner, Y. Grin, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 516.
- [5] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **91** (1991) 35.
- [6] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **108** (1996) 141.
- [7] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **85** (1973) 504.
- [8] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **86** (1974) 411.
- [9] J. Beck, *Coord. Chem. Rev.* **163** (1997) 55.
- [10] J. Beck, T. Hilbert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 837.
- [11] J. Beck, M. Kasper, A. Stankowski, *Chem. Ber./ Recueil* **130** (1997) 1189.
- [12] J. Beck, A. Fischer, A. Stankowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2542.
- [13] J. Beck, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 409.
- [14] J. Beck, A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 369.
- [15] W. Reichelt, T. Söhnle, O. Rademacher, H. Oppermann, A. Simon, J. Köhler, H. Mattausch, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2307.
- [16] T. Söhnle, P. Böttcher, W. Reichelt, F. E. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 708.
- [17] T. Söhnle, W. Reichelt, F. E. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 223.
- [18] M. Ruck, *Habilitation*, Universität Karlsruhe (1997).
- [19] H. v. Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438** (1978) 53.
- [20] B. Predel, D. Rothacker, *Thermochim. Acta* **2** (1970) 477.
- [21] H. G. v. Schnering, H. v. Benda, C. Kalveram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438** (1978) 37.
- [22] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, A. V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **612** (1992) 1187.

- [23] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1** (1990) 117.
- [24] A. Herschaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 979.
- [25] R. M. Friedmann, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* **7** (1973) 525.
- [26] J. Beck, C. J. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* **129** (1996) 1219.
- [27] J. D. Corbett, R. E. Rundle, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1408.
- [28] R. M. Friedmann, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1134.
- [29] A. N. Kuznetsov, A. V. Shevelkov, S. I. Trojanov, B. A. Popovkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **41** (1996) 920.
- [30] J. Beck, T. Hilbert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **10** (2004) 2019.
- [31] A. N. Kuznetsov, A. V. Shevelkov, B. A. Popovkin, *Koord. Khim.* **24** (1998) 919; *Russ. J. Coord. Chem.* **24** (1998) 861a.
- [32] M. Ruck, V. Dubenskyy, S. Paul, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2209.
- [33] V. Dubenskyy, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 375.
- [34] B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **116** (1986) 159.
- [35] S. Ulvenlund, K. Stahl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 223.
- [36] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W. Luk, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3597.
- [37] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 198.
- [38] B. Krebs, M. Hucke, C. Brendel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 453.
- [39] B. Krebs, M. Hucke, C. Brendel, *Angew. Chem. Suppl.* (1982) 1108.
- [40] A. N. Kuznetsov, B. A. Popovkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2179.
- [41] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 521.
- [42] M. Ruck, *Angew. Chem.* **113** (2001) 1222.
- [43] M. Ruck, V. Dubenskyy, T. Söhnel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 2978.
- [44] M. Ruck, V. Dubenskyy, T. Söhnel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [45] J. Beck, M. Dolg, St. Schlüter, *Angew. Chem.* **113** (2001) 2347.
- [46] M. Lindsjö, A. Fischer, L. Kloo, *Angew. Chem.* **116** (2004) 2594.
- [47] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 2034.
- [48] M. Ruck, *Solid State Science* **3** (2001) 369.
- [49] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1535.
- [50] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 243.
- [51] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 453.
- [52] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **215** (2000) 148.
- [53] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 2449.

- [54] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1583.
- [55] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 14.
- [56] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1591.
- [57] M. Ruck, *Angew. Chem.* **109** (1997) 2059.
- [58] Z. Xu, Z. Lin, *Angew. Chem.* **110** (1998) 1815.
- [59] A. N. Kuznetsov, L. Kloo, M. Lindsjö, J. Rosdahl, H. Stoll, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 2822.
- [60] B. G. Eggink, *Z. Physik. Chem.* **64** (1909) 449.
- [61] A. Heintz, *Pogg. Ann.* **63** (1820) 55.
- [62] B. Muir, *J. Chem. Soc.* **29** (1876) 144.
- [63] C. Michaëlis, *J. Prakt. Chem.* **4** (1835) 454.
- [64] D. Déhérain, *Bull. Soc. Chim.* **5** (1862) 217.
- [65] E. Rauter, *Lieb. Ann.* **270** (1888) 251.
- [66] E. B. Hutchins Jr., V. Lenher, *J. Am. Chem. Soc.* **29** (1907) 31.
- [67] T. B. Massalski, *Binary Phase Diagrams*, Sec. Edt., ASM International, Ohio, **1** (1990) 725.
- [68] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr.* **B 27** (1971) 2298; *Acta Crystallogr.* **B 28** (1972) 2885.
- [69] Powder Diffraction File, *PDF2 Database Sets 1 – 45*: International Centre for Diffraction Data, The Newtown Square, PA USA (1995).
- [70] M. J. Buerger: *The Precession Method in X-Ray Crystallography*, John Wiley & Sons, New York (1964).
- [71] M. J. Buerger: *Kristallographie*, 1. Ausgabe, Springer Verlag, Berlin, New York (1977).
- [72] G. H. Stout, L. H. Jensen: *X-Ray Structure Determination*, John Wiley & Sons, New York (1989).
- [73] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397.
- [74] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **104** (1992) 186.
- [75] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **74** (1991) 1245.
- [76] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- [77] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822.
- [78] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989) 165.

- [79] M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 9183.
- [80] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* (1993) 799.
- [81] A. Weiss, A. Witte, *Magnetochemie – Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim (1973).
- [82] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig (1999).
- [83] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13** (1958) 1.
- [84] P. Schmidt, M. Zhang-Preße, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2665.
- [85] H. Oppermann, H. Göbel, U. Petasch, *J. Thermal Anal.* **47** (1996) 575.
- [86] H. Oppermann, H. Göbel, *Solid State Ionics* **101–103** (1997) 1267.
- [87] T. Hahn, *International Tables For Crystallography*, Volume A, Space-Group Symmetry, Kluwer Academic Publishers, London (1996).
- [88] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18** (1976) 1.
- [89] H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **93** (1981) 44.
- [90] D. L. Rousseau, R. P. Baumann, S. P. S. Porto, *J. Raman Spekt.* **10** (1981) 253.
- [91] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart (1996).
- [92] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. C* **39** (1983) 1503.
- [93] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, O. Fischer, *Mat. Res. Bull.* **14** (1979) 1505.
- [94] J. Guillivec, H. Lestrat, D. Grandjean, *Acta Crystallogr. B* **24** (1982) 1968.
- [95] D. Bauer, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361** (1968) 259.
- [96] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Sec. Edt., Springer Verlag (1991).
- [97] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **568** (1989) 62.
- [98] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416** (1975) 65.
- [99] H. Oppermann, W. Reichelt, G. Krabbes, E. Wolf, *Kristall und Technik* **12** (1977) 919.

5.2 Rechenprogramme

- [P1] WinXpow: Programm zur Messung und Auswertung von Röntgenpulveraufnahmen, STOE & Cie., Darmstadt (1999)
- [P2] PCWin 2.3 Programm zur Manipulation von Kristallstrukturen und Berechnung der Röntgenbeugungsdiagramme, W. Kraus, G. Nolze, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (1999)
- [P3] IPDS-Software: Programmpaket zur Messung und Auswertung von IPDS-Daten, STOE & Cie., Darmstadt (1998)
- [P4] SAINT: Data Collection and Processing Software for the SMART System, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1995)
- [P5] X-SHAPE: Programm zur Optimierung der Kristallgestaltbeschreibung, STOE & Cie., Darmstadt (1998)
- [P6] X-RED: Programm zur Datenreduktion und Absorptionskorrektur für IPDS-Daten, STOE & Cie., Darmstadt (1998)
- [P7] SHELXS 97 Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G. Sheldrick, Univ. Göttingen (1997)
- [P8] SHELXL 97 Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, G. Sheldrick, Univ. Göttingen (1997)
- [P9] Analyse Voyager X-Ray Microanalysis and Digital Imaging, Noran Instruments System for Elektron Mikroskop, MiddletownWI. USA
- [P10] LMTO-ASA Das Stuttgart TB-LMTO-ASA Programm, Version 4.7., O. Jepsen, O. K. Andersen, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart (2000)
- [P11] Basin Basin, Version 2.3., M. Kohout, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (2001)
- [P12] TURBOMOLE V5 Electronic Structure Calculations on Workstation Computers, R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Universität Karlsruhe (1989)
- [P13] DIAMOND 2.1 Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn (1999)

- [P14] ORIGIN 5.0 Scientific Graphing and Data Analysis Program, Software,
Microcal Software Inc., Northampton MA USA (1998)
- [P15] GMIN 4.01 GMIN-Version 4.01 im Programmpaket TRAGMIN zur
Gleichgewichtsberechnung, G. Krabbes, W. Bieger, K.-H.
Sommer, T. Söhnel, IFW Dresden und TU Dresden (1994)

Tab. A1 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ bei 293(1) K.

Summenformel:	$\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$
Kristallsystem; Raumgruppe:	triklin; $P 1$ (Nr. 1)
Gitterparameter:	$a = 9,052(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89,88(2)^\circ$
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 1$
Berechnete Dichte:	$\rho = 7,00 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallabmessungen:	$0,15 \times 0,15 \times 0,11 \text{ mm}^3$
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 58,6^\circ$, $-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 10$, $-12 \leq l \leq 12$
Messmodus:	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\Delta\omega = 1^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor; numerische Absorptionskorrektur [P3, P5, P6]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 766 \text{ cm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren:	0,007 bis 0,461
Reflexanzahl:	6192
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte [P8]
Parameteranzahl:	232
Restelektronendichte:	+4,02 bis -4,31 e/\AA^3
Gütwerte der Verfeinerung:	$R1(4326 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,034$ $R1(\text{alle } F_o) = 0,062$ $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,063$

Tab. A2 Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$ bei 293(1) K. Die U_{eq} -Werte ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Die Ziffern in runden Klammern geben hier wie in den nachfolgenden Tabellen die Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle an.

Atom	Pos,	x	y	z	U_{eq}
Pt(1)	1a	0	0	0	95(1)
Bi(1)	1a	0,0398(5)	-0,0502(5)	-0,2939(5)	180(7)
Bi(2)	1a	-0,0482(5)	-0,2989(5)	0,0407(5)	180(6)
Bi(3)	1a	0,2954(5)	-0,0402(5)	0,0459(5)	190(7)
Bi(4)	1a	-0,2989(6)	0,0382(6)	-0,0463(5)	230(7)
Bi(5)	1a	0,0451(6)	0,2945(5)	-0,0421(6)	240(7)
Bi(6)	1a	-0,0415(6)	0,0443(5)	0,2916(5)	240(7)
Cl(1)	1a	0,019(2)	-0,349(2)	-0,263(2)	380(50)
Cl(2)	1a	0,352(2)	-0,062(2)	-0,252(2)	230(40)
Cl(3)	1a	0,077(3)	0,254(2)	-0,348(3)	320(50)
Cl(4)	1a	-0,251(2)	0,002(3)	-0,356(3)	340(50)
Cl(5)	1a	-0,349(2)	-0,254(2)	-0,023(2)	350(50)
Cl(6)	1a	0,259(3)	-0,345(2)	0,068(2)	280(40)
Cl(7)	1a	-0,066(3)	-0,255(3)	0,336(2)	350(40)
Cl(8)	1a	0,349(2)	0,266(2)	-0,013(3)	350(50)
Cl(9)	1a	0,255(3)	0,003(3)	0,352(2)	350(50)
Cl(10)	1a	-0,258(3)	0,347(3)	-0,067(3)	360(50)
Cl(11)	1a	-0,347(3)	0,073(3)	0,248(3)	400(50)
Cl(12)	1a	0,003(3)	0,349(2)	0,266(2)	340(50)
Bi(7a)	1a	0,4769(9)	-0,4638(8)	0,7240(7)	770(20)
Bi(7b)	1a	0,7280(9)	-0,5689(9)	0,5447(9)	830(20)
Bi(7c)	1a	0,2676(7)	-0,4779(9)	0,4430(9)	740(20)
Bi(7d)	1a	0,561(1)	-0,5305(7)	0,2708(7)	800(20)
Bi(7e)	1a	0,459(1)	-0,7364(9)	0,557(1)	800(20)
Bi(7f)	1a	0,548(1)	-0,2780(7)	0,470(1)	740(20)

Tab. A3 Koeffizienten U_{ij} ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) des Tensors des anisotropen Auslenkungsparameters der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Atome in $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt(1)	100(10)	90(10)	90(10)	30(10)	-40(10)	30(10)
Bi(1)	220(20)	200(20)	120(20)	-10(10)	-20(10)	20(10)
Bi(2)	270(20)	140(10)	120(10)	20(10)	10(10)	-30(10)
Bi(3)	200(10)	170(10)	200(10)	20(10)	10(10)	30(10)
Bi(4)	200(10)	250(20)	240(20)	-10(10)	-40(10)	-20(10)
Bi(5)	250(20)	150(10)	330(20)	30(10)	-10(10)	-10(10)
Bi(6)	320(20)	230(20)	170(20)	-10(10)	30(10)	10(10)
Cl(1)	570(70)	290(70)	270(70)	-40(10)	-20(10)	-20(10)
Cl(2)	300(80)	210(70)	290(50)	-20(20)	40(20)	20(20)
Cl(3)	630(80)	150(80)	190(60)	60(30)	-30(30)	-30(30)
Cl(4)	320(80)	530(80)	170(80)	20(20)	-110(60)	-20(20)
Cl(5)	250(70)	130(50)	690(50)	-30(30)	-40(30)	-50(30)
Cl(6)	320(80)	270(50)	250(80)	130(50)	20(20)	-40(30)
Cl(7)	520(70)	390(70)	150(70)	80(50)	160(60)	-10(10)
Cl(8)	250(60)	150(70)	650(70)	180(50)	80(50)	-60(50)
Cl(9)	200(80)	610(80)	240(60)	-40(30)	10(10)	60(40)
Cl(10)	260(70)	150(70)	660(70)	-120(60)	-250(60)	70(40)
Cl(11)	240(80)	670(80)	290(80)	-60(50)	70(40)	20(20)
Cl(12)	610(80)	200(80)	210(80)	-30(20)	10(10)	-200(70)
Bi(7a)	860(40)	830(40)	610(30)	-260(30)	-220(30)	-250(30)
Bi(7b)	790(40)	870(50)	830(40)	10(20)	-260(30)	300(30)
Bi(7c)	480(30)	870(50)	860(50)	280(40)	-230(30)	-240(30)
Bi(7d)	800(40)	830(50)	760(30)	-220(30)	210(30)	100(30)
Bi(7e)	790(30)	800(40)	800(50)	230(30)	110(30)	-270(20)
Bi(7f)	870(30)	480(30)	850(50)	-170(30)	300(30)	-160(30)

Tab. A4 Interatomare Abstände [\AA] Pt–Bi und Bi–Cl in $\text{Bi}_{12}\text{PtCl}_{12}$.

Pt(1)–Bi(1)	2,723(6)	Bi(1)–Cl(1)	2,73(3)	Bi(2)–Cl(1)	2,85(3)
–Bi(2)	2,765(6)	–Cl(2)	2,85(3)	–Cl(5)	2,82(3)
–Bi(3)	2,723(6)	–Cl(3)	2,82(3)	–Cl(6)	3,82(3)
–Bi(4)	2,760(6)	–Cl(4)	2,72(3)	–Cl(7)	2,71(3)
–Bi(5)	2,723(6)				
–Bi(6)	2,696(6)				
		Bi(3)–Cl(2)	2,75(3)	Bi(4)–Cl(4)	2,85(3)
		–Cl(6)	2,79(3)	–Cl(5)	2,69(3)
		–Cl(8)	2,83(3)	–Cl(10)	2,83(3)
		–Cl(9)	2,82(3)	–Cl(11)	2,72(3)
		Bi(5)–Cl(3)	2,81(3)	Bi(6)–Cl(7)	2,75(3)
		–Cl(8)	2,81(3)	–Cl(9)	2,77(3)
		–Cl(10)	2,80(3)	–Cl(11)	2,80(3)
		–Cl(12)	2,86(3)	–Cl(12)	2,79(3)

Tab. A5 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) bei 293(2) K.

Summenformel:	$\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$)
Kristallsystem; Raumgruppe:	rhomboedrisch; $R\bar{3}$ (Nr. 146)
Gitterparameter: hexagonal	$a_h = 12,612(1) \text{ \AA}$, $c_h = 15,917(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z:	$V_h = 2192,6(5) \text{ \AA}^3$; $Z = 3$
Berechnete Dichte:	$\rho = 6,81 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallabmessungen:	$0,14 \times 0,14 \times 0,02 \text{ mm}^3$
Messanordnung:	CCD Diffraktometer SMART (Siemens), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 58^\circ$, $-16 \leq h, k \leq 16$, $-20 \leq l \leq 21$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor; numerische Absorptionskorrektur [P4, P5, P6]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 718 \text{ cm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren:	0,008 bis 0,257
Reflexanzahl:	6128 gemessen; 2348 unabhängig
Gütwerte der Mittelung:	$R(\text{int}) = 0,053$; $R(\sigma) = 0,047$
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; Inversionszwilling [P8]
Zwillingsverhältnis:	3 : 2
Parameteranzahl:	82
Restelektronendichte:	+1,9 bis -1,9 $e/\text{\AA}^3$
Gütwerte der Verfeinerung:	$R1(2112 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,037$ $R1(\text{alle } F_o) = 0,043$ $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,048$

Tab. A6 Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$) bei 293(2) K. Die U_{eq} -Werte ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Pos.	k	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Rh(1)	3a	1	0	0	0	108(3)
Bi(1)	9b	1	0,19366(7)	0,13847(7)	0,0982(2)	178(2)
Bi(2)	9b	1	-0,19042(7)	-0,13858(8)	-0,1003(2)	203(2)
Bi(3)	9b	0,951(4)	0,1598(1)	0,1238(1)	0,5829(2)	327(3)
Bi(4)	9b	0,947(5)	-0,1545(1)	-0,1363(1)	-0,5774(2)	340(3)
Cl(1)	9b	1	0,3458(5)	0,0712(6)	0,0101(4)	290(10)
Cl(2)	9b	1	-0,3497(5)	-0,0912(6)	0,0002(4)	300(10)
Cl(3)	9b	1	0,1441(4)	-0,0581(4)	0,2057(3)	310(10)
Cl(4a)	9b	0,30(2)	-0,177(2)	0,080(2)	-0,188(2)	320(50)
Cl(4b)	9b	0,70(2)	-0,1944(7)	0,0881(7)	-0,1654(6)	310(20)
Cl(5)	3a	0,70(2)	0	0	-0,2352(6)	280(30)

Tab. A7 Koeffizienten U_{ij} ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) des Tensors des anisotropen Auslenkungsparameters der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Atome Ir(1) bis Cl(3) und Cl(5) in $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh(1)	115(5)	115(5)	115(5)	58(2)	0	0
Bi(1)	141(4)	176(4)	190(4)	61(3)	-45(3)	-31(3)
Bi(2)	173(4)	205(4)	201(4)	73(3)	-61(3)	-44(3)
Bi(3)	273(5)	352(6)	312(5)	124(5)	-101(4)	-69(4)
Bi(4)	323(6)	293(6)	368(6)	128(5)	-137(4)	-108(4)
Cl(1)	260(30)	390(30)	290(20)	210(20)	-10(20)	-40(20)
Cl(2)	190(30)	390(30)	320(20)	140(30)	-10(20)	-50(20)
Cl(3)	330(20)	330(20)	230(20)	130(20)	-150(20)	170(20)
Cl(5)	350(40)	350(40)	140(40)	170(20)	0	0

Tab. A8 Interatomare Abstände [\AA] in $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$ ($x = 0,30(2)$). Symmetrieparameter zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-y, x-y, z$; (ii) $y -x, -x, z$; (iii) $-y, x-y, z+1$; (iv) $y -x, -x, z+1$; (v) $-y, x-y, z-1$; (vi) $y -x, -x, z-1$.

Rh(1)–Bi(1)	2,682(2)	Bi(1)–Rh(1)	2,682(2)	Bi(2)–Rh(1)	2,679(2)
–Bi(1 ⁱ)	2,682(2)	–Cl(1)	2,828(6)	–Cl(1 ⁱⁱ)	2,876(6)
–Bi(1 ⁱⁱ)	2,682(2)	–Cl(2 ⁱⁱ)	2,832(6)	–Cl(2)	2,856(6)
–Bi(2)	2,679(2)	–Cl(3)	2,812(4)	–Cl(4a)	3,01(2)
–Bi(2 ⁱ)	2,679(2)	–Cl(3 ⁱ)	2,805(4)	–Cl(4a ⁱ)	2,86(2)
–Bi(2 ⁱⁱ)	2,679(2)			–Cl(4b)	3,064(7)
				–Cl(4b ⁱ)	2,894(7)
				–Cl(5)	3,039(6)
		Bi(3)–Bi(3 ⁱ)	3,172(2)	Bi(4)–Bi(3 ^v)	3,246(1)
		–Bi(3 ⁱⁱ)	3,172(2)	–Bi(3 ^{vi})	3,045(1)
		–Bi(4 ⁱⁱⁱ)	3,045(1)	–Bi(4 ⁱ)	3,196(2)
		–Bi(4 ^{iv})	3,246(1)	–Bi(4 ⁱⁱ)	3,196(2)

Tab. A9 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$) bei 293(2) K.

Summenformel:	$\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$)
Kristallsystem; Raumgruppe:	rhomboedrisch; $R\bar{3}$ (Nr. 146)
Gitterparameter: hexagonal	$a_h = 12,666(2) \text{ \AA}$, $c_h = 15,860(3) \text{ \AA}$
Zellvolumen; Z:	$V_h = 2203,5(5) \text{ \AA}^3$; $Z = 3$
Berechnete Dichte:	$\rho = 6,72 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallabmessungen:	$0,07 \times 0,04 \times 0,02 \text{ mm}^3$
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{AgK}\alpha) = 0,56087 \text{ \AA}$
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 51^\circ$, $-19 \leq h, k \leq 19$, $-24 \leq l \leq 24$
Messmodus:	$0^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$; $\Delta\phi = 0,8^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor; numerische Absorptionskorrektur [P3, P5, P6]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{AgK}\alpha) = 397 \text{ cm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren:	0,142 bis 0,541
Reflexanzahl:	8822 gemessen; 3748 unabhängig
Gütwerte der Mittelung:	$R(\text{int}) = 0,052$; $R(\sigma) = 0,079$
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte; Inversionszwilling [P8]
Zwillingsverhältnis:	1 : 1
Parameteranzahl:	89
Restelektronendichte:	+1,6 bis -1,8 e/ \AA^3
Gütwerte der Verfeinerung:	$R1(2112 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,030$ $R1(\text{alle } F_o) = 0,073$ $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,030$

Tab. A10 Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$) bei 293(2) K. Die U_{eq} -Werte ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Pos.	k	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Ir(1)	3a	1	0	0	0	88(1)
Bi(1)	9b	1	0,19383(9)	0,13884(9)	0,1004(1)	144(2)
Bi(2)	9b	1	-0,1927(1)	-0,1393(1)	-0,0980(1)	210(2)
Bi(3)	9b	0,745(5)	0,1516(2)	0,1226(2)	0,5862(1)	381(3)
Bi(4)	9b	1	-0,1607(1)	-0,1299(2)	-0,5733(1)	548(4)
Cl(1)	9b	1	0,3425(6)	0,0652(5)	0,0129(4)	210(10)
Cl(2)	9b	1	-0,3498(6)	-0,0903(6)	-0,0005(4)	280(10)
Cl(3)	9b	1	0,1415(7)	-0,0534(7)	0,2140(4)	410(20)
Cl(4a)	9b	0,77(1)	-0,1573(7)	0,0643(7)	-0,1939(5)	180(20)
Cl(4b)	9b	0,23(1)	-0,180(1)	0,092(1)	-0,171(1)	210(30)
Cl(5)	3a	0,23(1)	0	0	-0,225(1)	150(50)

Tab. A11 Koeffizienten U_{ij} ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) des Tensors des anisotropen Auslenkungsparameters der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Atome Ir(1) bis Cl(4b) in $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir(1)	88(1)	88(1)	88(1)	44(1)	0	0
Bi(1)	110(4)	144(5)	155(3)	15(2)	36(4)	-29(4)
Bi(2)	183(1)	221(5)	210(4)	90(5)	-40(4)	-22(4)
Bi(3)	407(7)	390(7)	341(5)	196(6)	-103(5)	-74(5)
Bi(4)	456(6)	501(7)	567(6)	149(5)	-108(5)	-99(6)
Cl(1)	170(10)	260(20)	220(20)	20(10)	30(10)	10(10)
Cl(2)	260(20)	320(20)	260(20)	150(20)	-10(10)	-60(20)
Cl(3)	430(30)	440(30)	300(20)	160(20)	70(20)	90(20)
Cl(4a)	180(20)	140(20)	160(30)	30(20)	-50(20)	40(20)
Cl(4b)	240(60)	210(60)	230(60)	-150(50)	-10(20)	-70(50)

Tab. A12 Interatomare Abstände [\AA] in $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ($x = 0,77(1)$).
Symmetrieoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-y, x-y, z$;
(ii) $y-x, -x, z$; (iii) $-y, x-y, z+1$; (iv) $y-x, -x, z+1$; (v) $-y, x-y, z-1$;
(vi) $y-x, -x, z-1$.

Ir(1)–Bi(1)	2,708(2)	Bi(1)–Ir(1)	2,708(2)	Bi(2)–Ir(1)	2,679(2)
–Bi(1 ⁱ)	2,708(2)	–Cl(1)	2,845(6)	–Cl(1 ⁱⁱ)	2,847(7)
–Bi(1 ⁱⁱ)	2,708(2)	–Cl(2 ⁱⁱ)	2,858(7)	–Cl(2)	2,823(7)
–Bi(2)	2,679(2)	–Cl(3)	2,828(7)	–Cl(4a)	2,830(7)
–Bi(2 ⁱ)	2,679(2)	–Cl(3 ⁱ)	2,860(7)	–Cl(4a ⁱ)	2,783(7)
–Bi(2 ⁱⁱ)	2,679(2)			–Cl(4b)	3,07(2)
				–Cl(4b ⁱ)	2,81(1)
				–Cl(5)	2,97(1)
		Bi(3)–Bi(31 ⁱ)	3,058(3)	Bi(4)–Bi(31 ^v)	3,116(2)
		–Bi(31 ⁱⁱ)	3,058(3)	–Bi(31 ^{vi})	3,117(2)
		–Bi(32 ⁱ)	3,058(3)	–Bi(32 ^v)	3,115(2)
		–Bi(32 ⁱⁱ)	3,058(3)	–Bi(32 ^{vi})	3,117(2)
		–Bi(4 ⁱⁱⁱ)	3,116(2)	–Bi(4 ⁱ)	3,241(3)
		–Bi(4 ^{iv})	3,117(2)	–Bi(4 ⁱⁱ)	3,241(3)

Tab. A13 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ bei 100(2) K.

Summenformel:	$\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$
Kristallsystem; Raumgruppe:	rhomboedrisch; $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterparameter:	$a = 8,959(3)$, $\alpha = 90,65(5)^\circ$
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 1$
Berechnete Dichte:	$\rho = 4,65 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallabmessungen:	$0,08 \times 0,07 \times 0,06 \text{ mm}^3$
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 57,9^\circ$, $-12 \leq h \leq 12$, $-11 \leq k \leq 12$, $-12 \leq l \leq 12$
Messmodus:	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\Delta\omega = 1^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor; numerische Absorptionskorrektur [P3, P5, P6]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 466 \text{ cm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren:	0,071 bis 0,154
Reflexanzahl:	5055 gemessen; 1272 unabhängig
Gütwerte der Mittelung:	$R(\text{int}) = 0,072$; $R(\sigma) = 0,051$
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte [P8]
Parameteranzahl:	43
Restelektronendichte:	+2,04 bis -3,35 $e/\text{\AA}^3$
Gütwerte der Verfeinerung:	$R1(1013 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,046$ $R1(\text{alle } F_o) = 0,068$ $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,093$

Tab. A14 Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$ bei 100(2) K. Die U_{eq} -Werte ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Pos,	k	x	y	z	U_{eq}
Pt(1)	1a	1	0	0	0	139(2)
Bi(3)	6f	1	-0,04236(5)	0,05277(5)	0,29704(5)	163(2)
Cl(1)	6f	1	0,2605(4)	0,0038(4)	0,3562(4)	236(6)
Cl(2)	6f	1	-0,3469(4)	0,0888(4)	0,2540(4)	222(6)
Bi(2a)	6f	0,333(1)	0,469(2)	0,246(2)	-0,396(2)	720(30)
Bi(2b)	2c	0,333(1)	0,365(2)	0,365(2)	-0,635(2)	730(60)

Tab. A15 Koeffizienten U_{ij} ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) des Tensors des anisotropen Auslenkungsparameters der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Atome in $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pt(1)	139(2)	139(2)	139(2)	-20(2)	-20(2)	-20(2)
Bi(1)	173(3)	175(3)	142(3)	-10(2)	-10(2)	-10(2)
Cl(1)	200(10)	330(20)	170(10)	-30(10)	-10(10)	10(10)
Cl(2)	200(10)	260(20)	210(10)	-20(10)	-10(10)	10(10)
Bi(2a)	630(50)	730(80)	780(80)	-170(60)	70(60)	70(60)
Bi(2b)	750(60)	750(60)	750(60)	-70(60)	-70(60)	-70(60)

Tab. A16 Interatomare Abstände [\AA] in $\text{Bi}_{6,67}\text{PtCl}_{12}$. Symmetrieoperatoren zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-x, -y, -z$; (ii) y, z, x ; (iii) $-y, -z, -x$; (iv) z, x, y ; (v) $-z, -x, -y$.

Pt(1)–Bi(1)	2,729(1)	Bi(1)–Cl(1)	2,799(3)	Bi(2a)–Bi(2b)	2,57(2)
–Bi(1 ⁱ)	2,729(1)	–Cl(1 ⁱⁱ)	2,768(3)	–Bi(2a ^{ix})	2,95(2)
–Bi(1 ⁱⁱ)	2,729(1)	–Cl(2)	2,774(4)	–Bi(2a ^{vii})	2,95(2)
–Bi(1 ⁱⁱⁱ)	2,729(1)	–Cl(2 ⁱⁱⁱ)	2,816(4)		
–Bi(1 ^{iv})	2,729(1)			Bi(2b)–Bi(2a)	2,57(2)
–Bi(1 ^v)	2,729(1)			–Bi(2a ^{vi})	2,57(2)
				–Bi(2a ^{viii})	2,57(2)

Tab. A17 Für die Auswertung der experimentellen Messkurven und zur Modellierung der Festkörper-Gasphasengleichgewichte verwendete thermodynamische Daten [87].

Verbindung	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(298)$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(450)$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}(550)$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^{\circ}(298)$ / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^{\circ}(450)$ / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^{\circ}(550)$ / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Bi}_{(\text{s})}$	0	4	7	57	67	73
$\text{BiCl}_{3(\text{s,l})}$	-379	-363	-326	177	219	291
$\text{BiCl}_{3(\text{g})}$	-266	-254	-246	357	390	407

Tab. A18 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ bei 293(1) K.

Summenformel:	$\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$
Kristallsystem; Raumgruppe:	tetragonal; $I4_1/a\ c\ d$ (Nr. 142; 2. Aufstellung)
Gitterparameter:	$a = 28,235(3)$, $c = 39,950(4)$ Å
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 64$
Berechnete Dichte:	$\rho = 6,06$ g cm ⁻³
Kristallabmessungen:	$0,18 \times 0,10 \times 0,02$ mm ³
Messanordnung:	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073$ Å
Messbereich:	$2\theta_{\text{max}} = 48,1^\circ$, $-32 \leq h, k \leq 32$, $-44 \leq l \leq 45$
Messmodus:	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$; $\Delta\omega = 1^\circ$
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor; numerische Absorptionskorrektur [P3, P5, P6]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 630$ cm ⁻¹
Transmissionsfaktoren:	0,028 bis 0,235
Reflexanzahl:	73064 gemessen; 6051 unabhängig
Gütwerte der Mittelung:	$R(\text{int}) = 0,112$; $R(\sigma) = 0,073$
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: F_o^2 -Werte [P8]
Parameteranzahl:	204
Restelektronendichte:	+3,53 bis -3,22 e/Å ³
Gütwerte der Verfeinerung:	$R1(4282 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,123$ $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,181$

Tab. A19 Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ bei 293(1) K. Die U_{eq} -Werte ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Die Atompositionen Bi(12A) bis Bi(15B) sind nur zu 50 % besetzt.

Atom	Pos.	x	y	z	$U_{\text{eq/iso}}$
Bi(1)	32g	0,47570(7)	0,01538(7)	0,05133(6)	300(5)
Bi(2)	32g	0,32843(8)	-0,17035(7)	0,10516(6)	329(5)
Bi(3)	32g	0,10277(8)	-0,07612(8)	0,11215(6)	378(6)
Bi(4)	32g	0,07055(9)	0,0864(1)	0,10970(7)	495(7)
Bi(5)	32g	0,27187(9)	0,2369(1)	0,04941(7)	497(7)
Bi(6)	16e	1/4	-0,1003(1)	0	620(10)
Bi(7)	32g	0,33548(9)	-0,0314(1)	0,00111(9)	633(9)
Bi(8)	32g	0,2532(1)	-0,0319(1)	0,06088(7)	626(8)
Bi(9)	32g	0,1946(1)	0,0576(1)	0,04193(9)	709(9)
Bi(10)	32g	0,3027(1)	0,0630(1)	0,0368(1)	870(10)
Bi(11)	16d	0	1/4	0,0623(1)	1120(20)
Bi(12A)	32g	-0,0005(3)	0,1632(2)	0,0168(2)	550(20)
Bi(13A)	32g	0,0847(2)	0,2281(3)	0,0153(2)	640(20)
Bi(14A)	32g	0,0698(2)	0,3031(2)	-0,0409(1)	420(10)
Bi(15A)	32g	0,0363(2)	0,1997(2)	-0,0575(2)	540(10)
Bi(12B)	32g	-0,0185(3)	0,1634(3)	0,0132(2)	700(20)
Bi(13B)	32g	0,0880(3)	0,2508(3)	0,0129(2)	770(20)
Bi(14B)	32g	0,0496(2)	0,2935(2)	-0,0570(2)	700(20)
Bi(15B)	32g	0,0555(2)	0,1859(2)	-0,0421(2)	640(20)
Cl(1)	32g	0,4244(5)	0,0703(5)	0,0177(4)	470(40)
Cl(2)	32g	0,3949(7)	-0,0066(7)	0,0812(6)	730(60)
Cl(3)	32g	0,0154(6)	-0,1016(6)	0,0795(5)	470(40)
Cl(4)	32g	0,4538(4)	-0,0484(4)	0,0013(3)	250(30)
Cl(5)	32g	0,3634(4)	-0,1330(4)	0,0556(4)	300(30)
Cl(6)	32g	0,2487(5)	-0,1576(4)	0,0731(3)	280(30)
Cl(7)	32g	0,1567(4)	0,2469(4)	0,0769(4)	250(30)
Cl(8)	16f	0,3236(4)	-0,0736(4)	1/8	250(40)
Cl(9)	16f	0,4252(4)	-0,1752(4)	1/8	280(40)
Cl(10)	32g	0,4074(8)	0,1342(7)	0,1139(6)	810(60)
Cl(11)	32g	0,1345(6)	-0,1091(6)	0,0555(5)	550(40)
Cl(12)	32g	0,2995(7)	0,0583(7)	0,1256(6)	690(50)
Cl(13)	32g	0,0893(5)	0,0117(5)	0,0717(4)	420(40)
Cl(14)	32g	0,4913(6)	-0,0922(6)	0,0785(5)	540(50)
Cl(15)	32g	0,1077(6)	0,1306(6)	0,0590(5)	610(50)
Cl(16)	16f	0,1679(5)	0,0821(5)	1/8	490(50)
Cl(17)	16f	0,0634(6)	0,1866(6)	1/8	560(60)
Cl(18)	32g	0,2519(5)	0,2482(5)	0,1218(4)	390(30)
Cl(19)	32g	0,2484(5)	0,1535(5)	0,0803(4)	350(30)
Cl(20)	32g	0,3460(7)	0,2425(7)	0,0808(5)	620(50)
Cl(21)	32g	0,188(1)	-0,210(1)	0,0061(8)	1090(90)
Cl(22)	32g	0,206(1)	0,187(1)	0,001(1)	1500(100)

Tab. A20 Koeffizienten U_{ij} ($/ 10^{-4} \text{ \AA}^2$) des Tensors des anisotropen Auslenkungsparameters der Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*]\}$ für die Atome Bi(1) bis Bi(11) in $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi(1)	250(10)	360(10)	290(10)	11(9)	-50(10)	60(10)
Bi(2)	360(10)	300(10)	330(10)	-4(9)	0(10)	20(10)
Bi(3)	440(10)	320(10)	370(10)	30(10)	40(10)	100(10)
Bi(4)	350(10)	700(20)	430(20)	80(10)	-10(10)	-60(10)
Bi(5)	340(10)	670(20)	480(20)	-100(10)	30(10)	50(10)
Bi(6)	800(30)	250(20)	810(30)	0	200(30)	0
Bi(7)	290(10)	730(20)	880(20)	140(10)	30(20)	-80(20)
Bi(8)	740(20)	880(20)	260(10)	110(20)	0(10)	90(20)
Bi(9)	580(20)	630(20)	920(20)	200(10)	250(20)	-200(20)
Bi(10)	740(20)	860(20)	1010(30)	-450(20)	290(20)	-590(20)
Bi(11)	1990(70)	1010(40)	350(30)	510(40)	0	0

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. M. Ruck für die Überlassung des interessanten Themas, seine wissenschaftliche Förderung, sein Vertrauen und stete Anteilnahme am Fortgang dieser Arbeit.

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Th. Doert und Dr. T. Söhnel für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, nicht nur bei Kristallographie- und Software-Problemen und Herrn Dr. P. Schmidt für die intensive Unterstützung der thermodynamischen Untersuchungen und darüber hinaus.

Ein großer Dank gebührt den Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie der TU Dresden, die mit ihrer uneingeschränkten Hilfsbereitschaft und Einsatzbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit und durch ihr aufgeschlossenes und freundliches Verhalten zur guten Arbeitsatmosphäre beitrugen. Besonders erwähnen möchte ich Frau J. Krug und Frau G. Kadner, denen ich für die experimentelle Mitarbeit danke. Frau H. Dallmann danke ich für die Durchführung der thermischen Analysen.

Herrn Dr. H. Borrmann (MPI Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) und Herrn Prof. J. Sieler (Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie) danke ich für Messungen am Einkristalldiffraktometer.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der elektrischen Leitfähigkeit wurden von Herrn Dr. W. Schnelle (MPI Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) und Herrn Dr. M. Doerr (TU Dresden, Institut für Angewandte Physik) durchgeführt, wofür ich mich sehr bedanke.

Herrn PD Dr. U. Schwarz (MPI Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) und Herrn DC M. Armbrüster (MPI Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) möchte ich für die ramanpektroskopischen Untersuchungen danken, Frau E. Kern (TU Dresden, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie) für die EDX-Analysen.

Dankenswerter Weise übernahmen Herr PD Dr. I. Krossing (Universität Karlsruhe (TH), Institut für Anorganische Chemie) und Herr Dr. M. Kohout die Berechnung der Schwingungsspektren und die quantenchemischen Rechnungen.

Ohne die unermüdliche Unterstützung durch meine Familie hätte ich die vorliegende Arbeit nicht anfertigen können. Deshalb danke ich meinem Vater, meiner Schwester und Edith herzlich für die stete vertrauensvolle Förderung während der zurückliegenden Jahre. Meinem Freund gehört mein ganzer Dank für sein Verständnis und seine Geduld.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Ruck im Zeitraum von August 2000 bis August 2004 angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 16. April 2003 an.

Dresden, den 24. 08. 2004

Silke Hampel