

**Neue Untersuchungen
an
Halogeniden
des
Titans und Hafniums**

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

vorgelegt von

Jan Arndt Beekhuizen

aus Leverkusen

Köln 2006

Köln 2006 Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von August 2004 bis September 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer durchgeführt.

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Meyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. U. Ruschewitz

Tag der mündlichen Prüfung: 5.12.2006

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zur Strukturchemie der „äußeren“ Übergangsmetalle Titan und Hafnium in Halogeniden zu leisten. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Darstellung niedervalenter Verbindungen, um die Einflüsse der verbleibenden d-Elektronen auf die magnetischen und optischen Eigenschaften zu untersuchen. Bei Synthesen im System A/Ti/X (A = Cs-Na; X = I-Cl) konnten erstmals die Verbindungen Cs₃Ti₂Br₉, Rb₃Ti₂Br₉ und Rb₃Ti₂Cl₉ dargestellt und die Strukturen anhand von Einkristallen aufgeklärt werden. Alle drei Verbindungen kristallisieren im Cs₃Cr₂Cl₉-Typ. Das charakteristische Strukturmotiv sind voneinander isolierte [Ti₂X₉]-Doppeloktaeder, die entlang [001] zu Strängen angeordnet sind. Aufgrund der vergleichbaren Gestalt eines „idealen“ Doppeloktaeders und der [Ti₂X₉]-Einheiten in den A₃Ti₂X₉-Verbindungen (A = Cs-K; X = Br-Cl) ließen sich repulsive Wechselwirkungen zwischen den Ti³⁺-Ionen ableiten. Magnetische Messungen an den A₃Ti₂Cl₉-Verbindungen (A = Cs-K) deuten auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Ti³⁺-Ionen bei tiefen Temperaturen hin. Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen zeigen eine breite Bande, die dem elektronischen Übergang ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ entspricht.

Die Verbindungen Cs₃TiCl₆, Rb₃TiCl₆ und Rb₃TiBr₆ kristallisieren in der Cs₃BiCl₆-Struktur. Die isolierten [TiX₆]-Oktaeder sind entlang [111] zu Schichten angeordnet. Über gruppentheoretische Betrachtungen lassen sich die A₃TiX₆-Verbindungen (A = Cs-Na; X = Br-Cl) vom kubischen Aristotypen Elpasolith (K₂NaAlF₆) ableiten. Thermoanalytische Untersuchungen bei den A₃TiCl₆-Verbindungen (A = Cs-Na) deuten auf Phasenübergänge bei höheren Temperaturen hin. Bei Absorptionmessungen konnten im Wellenzahlenbereich von 11200-13500 cm⁻¹ Doppelbanden beobachtet werden, die in erster Linie durch Aufspaltung der energetisch angeregten 2E_g -Niveaus entstehen. Der temperaturabhängige Verlauf des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} dieser Verbindungen deutet auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen bei tieferen Temperaturen (< 50 K) hin.

Bei Untersuchungen im System A/Hf/I (A = Cs-Na) konnte die Verbindung Hf_{0,86}I₃ (= HfI_{3,49}) in Form von Einkristallen erhalten werden. Diese Zusammensetzung stellt die obere Grenze einer nicht-stöchiometrischen Phase HfI_{3+x} (x = 0,2-0,5) dar. In der Struktur kommt es innerhalb der entlang [001] verlaufenden flächenverknüpften $\infty^1[\text{HfI}_{6/2}]$ -Oktaederstränge zur Ausbildung von zwei unterschiedlichen Hf-Trimeren mit Hf-Hf-Abständen von 306,7 pm und 318,2 pm.

Abstract

The aim of this research was to extend the structural chemistry of the “outer” transition metals titanium and hafnium in halides. The main emphasis was put on the synthesis of lower valent compounds, in order to examine the influence of the remaining d-electrons on the magnetic and optical properties.

Syntheses in the ternary system A/Ti/X (A = Cs-Na; X = I-Cl) resulted in the formation of crystalline Cs₃Ti₂Br₉, Rb₃Ti₂Br₉ and Rb₃Ti₂Cl₉. The determination of the structures was possible through single crystal x-ray diffractometry. All three compounds crystallize in the Cs₃Cr₂Cl₉-structure type. The characteristic features are isolated [Ti₂X₉] double-octahedra, which arrange chain-like along [001]. Since the geometry of an “ideal” double-octahedron and the A₃Ti₂X₉-compounds (A = Cs-K; X = Br-Cl) are comparable, one may assume repulsive interactions between the Ti³⁺-ions. Magnetic measurements of the A₃Ti₂Cl₉-compounds (A = Cs-K) indicate antiferromagnetic coupling between the Ti atoms at low temperatures. The absorption spectra of these compounds show a broad band, which can be assigned to the electronic transition ²T_{2g} → ²E_g.

The compounds Cs₃TiCl₆, Rb₃TiCl₆ and Rb₃TiBr₆ crystallize in the Cs₃BiCl₆-structure type. The isolated [TiX₆]-octahedra are arranged as planes perpendicular to (111). Concerning the group-subgroup relations, the A₃TiX₆-compounds (A = Cs-Na; X = Br-Cl) derive from the cubic aristotype elpasolite (K₂NaAlF₆). Thermoanalysis of the A₃TiCl₆-compounds (A = Cs-Na) gives evidence of solid-solid phase transitions at higher temperatures. Spectroscopic measurements resulted in double bands between 11200 cm⁻¹ and 13500 cm⁻¹, which are primarily obtained due to splitting of the excited ²E_g-states. The temperature-dependence of the magnetic moment μ_{eff} is most probably caused by weak antiferromagnetic interactions at lower temperatures (< 50 K).

Syntheses in the system A/Hf/I (A = Cs-Na) yielded single-crystals of Hf_{0.86}I₃ (= HfI_{3.49}). The composition of this compound marks the upper limit of a non-stoichiometric phase HfI_{3+x} (x = 0.2 - 0.5). Columns of face sharing octahedra ¹[HfI_{6/2}] run along [001]. Within these chains the formation of two different Hf trimers occurs, with Hf-Hf-distances of 306.7 pm und 318.2 pm, respectively.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Allgemeiner Teil	4
1. Grundlegende Arbeitstechniken	4
1.1 Die Argon-Handschuhbox	4
1.2 Lichtbogenschweißer	5
1.3 Vakuum-/Inertgasapparatur	6
1.4 Herstellung der Reaktionscontainer	6
2. Röntgenographische Untersuchungen	7
2.1. Pulveraufnahmen	8
2.2 Einkristallverfahren	10
3. Thermische Untersuchungen	13
4. Magnetische Untersuchungen	14
5. Optische Untersuchungen	15
6. Verwendete Chemikalien und Geräte	16
7. Verwendete Computerprogramme	17
III. Spezieller Teil	18
1. Halogenide des Titans	18
1.1 Allgemeines	18
1.2 Arbeitstechniken	20
2. Ternäre Halogenide des Titans	22
2.1 Verbindungen vom Typ A_2TiX_6	23
2.2 Verbindungen vom Typ $ATiX_3$	24
2.3 Verbindungen vom Typ $A_3Ti_2X_9$	26
2.3.1 Allgemeines	26
2.3.2 Strukturen der Enneahalogenoditanate(III)	27
2.3.3 Die Verbindungen $A_3Ti_2Br_9$ (A = Cs-Rb)	35
2.3.3.1 Darstellung	36
2.3.3.2 Strukturbeschreibung	36
2.3.4 Die Verbindungen $A_3Ti_2Cl_9$ (A = K-Cs)	45
2.3.4.1 Darstellung und Strukturbeschreibung von $Rb_3Ti_2Cl_9$	45
2.3.5 Vergleich der Verbindungen $A_3Ti_2Br_9$ (A = Cs, Rb) und $A_3Ti_2Cl_9$ (A = Cs-K)	49
2.3.6 Darstellung phasenreiner Proben von $A_3Ti_2Cl_9$ (A = Cs-K)	51

2.3.7 Magnetische Messungen	53
2.3.8 Optische Untersuchungen	55
2.3.9 Thermische Untersuchungen an $K_3Ti_2Cl_9$	57
2.3.10 Diskussion der Ergebnisse	58
2.4 Verbindungen vom Typ A_3TiX_6	59
2.4.1 Allgemeines	59
2.4.2 Die Verbindungen A_3TiCl_6 (A = Cs-Na)	66
2.4.3 Die Verbindungen A_3TiBr_6 (A = K-Cs)	80
2.4.3.1 Darstellung	80
2.4.3.2 Strukturbeschreibung	81
2.4.4 Magnetische Messungen	85
2.4.5 Thermisches Verhalten der A_3TiCl_6 -Verbindungen (A = Cs-Na)	88
2.4.6 Optisches Verhalten	91
2.4.7 Diskussion der Ergebnisse	93
2.5 Synthesen im System A/Ti/I	93
3. Halogenide des Hafniums	95
3.1 Allgemeines	95
3.2 Binäre Halogenide des Hafniums	97
3.2.1 Allgemeines	97
3.2.2 Darstellung von HfI_4	99
3.2.3 Ergebnisse der Untersuchung im System Hf/I	100
3.2.4 Die Verbindung $Hf_{0.86}I_3$	103
3.2.4.1 Einleitung	103
3.2.4.2 Darstellung und Strukturbestimmung	107
3.2.4.3 Strukturbeschreibung	108
3.3 Ternäre Halogenide des Hafniums	113
3.3.1 Allgemeines	113
3.3.2 Ergebnisse der Untersuchungen im System A/Hf/I	113
3.4 Versuche zur Darstellung von Hf-Clustern	116
IV. Zusammenfassung und Ausblick	117
IV. Literatur	126

I. Einleitung

In Zeiten des technologischen Fortschritts, zum Beispiel im Bereich der Informations- und Kommunikationstechnologie, ist man vor allem an der Entwicklung neuer Materialien mit speziellen Eigenschaften interessiert. Die Anforderungen, die dabei an die Materialien gestellt werden, wachsen in zunehmendem Maße, da die Wirtschaftlichkeit bei der Entwicklung neuer Produkte im Vordergrund steht. Es ist heute kaum mehr möglich, ein neues Material auf den Markt zu bringen, wenn die zugrunde liegenden Eigenschaften nicht bekannt sind. Die Steuerung bestimmter Eigenschaften durch gezieltes Design von funktionellen Materialien ist ein zentraler Aspekt wissenschaftlicher Forschung, sowohl in der Industrie, als auch an den Hochschulen. Um funktionelle Materialien, wie Halbleiter, Ionenleiter oder Supraleiter herzustellen, ist das Verständnis der Ursache für das Auftreten bestimmter Eigenschaften unabdingbar. Die Festkörperchemie, als Teilbereich der Materialwissenschaften, befasst sich gerade mit dem Prinzip von „Ursache und Wirkung“ auf atomarer Ebene. Die Aufklärung der atomaren Struktur ist dabei notwendig, wenn man die physikalischen Eigenschaften, sowohl mikroskopisch als auch makroskopisch, verstehen und in späteren Anwendungen nutzen möchte. Die zentrale Bedeutung der Festkörperchemie für die Entwicklung neuer Materialien besteht demnach in der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von kristallinen Festkörpern („Struktur-Eigenschafts-Beziehung“).

Die vorliegende Arbeit ist eingegliedert in den Sonderforschungsbereich 608 der DFG (Komplexe Übergangsmetallhalogenide mit Spin- und Ladungsfreiheitsgraden und Unordnung) im Teilbereich A2 (Halogenide der äußeren und inneren Übergangsmetalle). Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Strukturchemie der „äußeren“ Übergangsmetalle Titan und Hafnium mit Halogeniden zu leisten, sowie die erhaltenen Verbindungen bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Das Interesse liegt dabei vor allem auf der Darstellung niedervalenter Verbindungen, um die Einflüsse der verbleibenden d-Elektronen (M^{3+} : d^1 ; M^{2+} : d^2 für $M = \text{Ti, Hf}$) auf die magnetischen oder optischen Eigenschaften zu untersuchen.

Die Chemie der Übergangsmetalle wird geprägt durch das Auftreten unterschiedlich stabiler Oxidationsstufen. Dabei spielen die verbleibenden d-Elektronen am Metall eine entscheidende Rolle für die vielfältigen Struktur motive (Metall-Metall-Wechselwirkungen) als auch für die physikalischen Eigenschaften (z.B. Magnetismus). Die Elemente der 4. Nebengruppe (Ti, Zr und Hf) besitzen im Grundzustand (s^2d^2) zwei verfügbare d-Elektronen.

Bei den komplexen Halogeniden liegt vor allem Titan überwiegend in den Oxidationsstufen +2 (z.B. CsTiCl_3 [1]) und +3 (z.B. $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ [2]) vor. Es sind aber auch gemischtvalente Verbindungen des Titans bekannt, wie etwa $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{Br}_{12}$ [3], in der Titan sowohl zwei- als auch dreiwertig vorliegt. Eine gewisse Tendenz zur Ausbildung von Clustern findet man schon für Titan, beispielsweise in den Verbindungen $\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$ [4], mit $[\text{Ti}_3]$ -Clustereinheiten oder $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{OI}_{12}$ [5], in der quadratische $[\text{Ti}_4\text{O}]$ -Cluster vorliegen. Eine weitaus zahlreichere Clusterchemie findet man für Zirkonium [6-9]. Hier spielen die einfachen ternären Verbindungen, wie etwa $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{I}_9$ [10], nur eine untergeordnete Rolle im Vergleich zur großen Anzahl bekannter Clusterverbindungen. Man kennt mittlerweile eine Vielzahl unterschiedlicher Zr-Cluster, in denen oktaedrische $[\text{Zr}_6\text{Z}]$ -Clustereinheiten vorliegen. Diese Cluster werden durch Interstitiale Z stabilisiert, wobei Z ein Haupt- oder Nebengruppenelement sein kann. Der Einbau dieser Interstitiale scheint essentiell für die Stabilität dieser Verbindungen zu sein, da die Elektronen von Z zur Besetzung von bindenden Metall-Metall- und Metall-Z-Orbitalen beitragen. Diese Clustereinheiten sind in eine Matrix aus Halogenid eingebettet und können über diese auf unterschiedlichste Arten verknüpft werden.

Aufgrund des Einbaus von $4f^{14}$ -Elektronen beim Übergang von Zirkonium zum Hafnium ähneln sich beide Elemente in ihren Atom- und Ionenradien stark („Lanthanoiden-Kontraktion“) [11]. Hafnium besitzt dennoch die zweifache Masse von Zirkonium, was sich dementsprechend auch in der doppelt so großen Dichte von Hf gegenüber Zr widerspiegelt. In der Oxidationsstufe +4 ähneln sich die beiden Elemente auch in ihrem chemischen Verhalten, was der Grund dafür war, dass Hafnium erst 134 Jahre nach Zirkonium entdeckt wurde [11]. Bei den reduzierten Halogeniden des Zirkoniums und Hafniums findet man zum Teil auch Gemeinsamkeiten. Die binären Halogenide HfI_3 [12] und ZrI_3 [13] etwa gehören zu einer Klasse von Metalltrihalogeniden, die mit TiI_3 -Struktur [14] kristallisieren. Das dem Titan benachbarte Scandium bildet in ScI_3 [14] die BiI_3 -Struktur [15] aus, in der eine Vielzahl anderer Metalltrihalogenide kristallisieren. Der Unterschied zwischen beiden Strukturtypen liegt in der unterschiedlichen Besetzung der Oktaederlücken in der nur von Halogenid aufgestellten hexagonal-dichtesten Kugelpackung. Die Anzahl bekannter Hafniumhalogenide, vor allem in niedrigen Oxidationsstufen, ist jedoch sehr überschaubar. Die Strukturen der binären Halogenide des Hafniums sind nur teilweise bekannt und mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt worden. Einfache komplexe Halogenide des Hafniums sind etwa die Verbindungen vom Typ A_2HfX_6 [126] (A = Alkalimetall, X = Halogen), in denen Hafnium in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Daneben existieren in der Literatur keine

Angaben zu reduzierten, ternären Hafniumhalogeniden. Die Clusterchemie, in Analogie zu Zirkonium, ist bei Hafnium nur geringfügig ausgeprägt. In der Literatur findet man lediglich von *Corbett et. al.* [127] einige Versuche zur Darstellung von Hafniumclustern. Die Kenntnisse sind, im Vergleich zur ausgeprägten und gut charakterisierten Clusterchemie des Zirkoniums, nur sehr spärlich. Dies ist insofern verwunderlich, als sich Hafnium und Zirkonium, durch die bereits erwähnte Ähnlichkeit, in ihrem chemischen Verhalten eigentlich ähneln sollten. Deshalb war es ein Ziel dieser Arbeit, mit Hilfe des Systems A/Hf/Z/X (A = Cs-Na; Z = Interstitial; X = I-Cl) Clusterphasen zu erhalten und nachzuweisen. Weiter waren Versuche zur Darstellung von binären und ternären Halogeniden des Hafniums durchzuführen. Hierbei sollten vor allem die strukturellen Verhältnisse mittels röntgenographischen Untersuchungen geklärt werden und wenn möglich eine weitere Charakterisierung durch Messung der physikalischen Eigenschaften vorgenommen werden. Außerdem soll im Rahmen dieser Arbeit die Lücke strukturell noch nicht aufgeklärter, ternärer Titanhalogenide im System A/Ti/X (A = Cs-Na; X = I-Cl) geschlossen werden. Dabei ist der Schwerpunkt auf reduzierte Titanverbindungen gelegt worden, um eine Charakterisierung dieser Verbindungen durch Messung der physikalischen und optischen Eigenschaften zu ermöglichen. Alle hier durchgeführten Synthesen wurden auf festkörperchemischem Weg durchgeführt, wobei aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen in geschlossenen Systemen und unter Schutzgas gearbeitet wurde.

II. Allgemeiner Teil

1. Grundlegende Arbeitstechniken

1.1 Die Argon-Handschuhbox

Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in einer Handschuhbox durchgeführt, in der eine Argonatmosphäre herrscht (Abbildung 1).



Abb. 1: Argon-Handschuhbox

Die Handschuhbox besteht im Wesentlichen aus einem gasdichten Metallgehäuse und einer aus Plexiglas bestehenden Frontscheibe. In diese Scheibe sind über zwei Öffnungen Handschuhe eingebracht, die das Arbeiten innerhalb der Box ermöglichen.

Das Ein- und Ausbringen von Substanzen und Werkzeugen wird über ein Schleusensystem ermöglicht. Die einzubringenden Materialien werden dazu in der Schleuse, die mit einer Vakuumpumpe verbunden ist, eine gewisse Zeit evakuiert und anschließend mit Argon umspült, so dass sie weitgehend frei von Luft und Feuchtigkeit sind. Die Fuß-Pedale dienen zum Einstellen des Argondrucks in der Box, der etwa 2 bar beträgt, wenn nicht an der Box gearbeitet wird. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit, dass eventuell vorhandene, undichte

Stellen an den Handschuhen oder den Schleusen zum Einströmen von Luft oder Feuchtigkeit führt. Zudem sorgt ein permanentes Umwälzen der Argon-Atmosphäre über ein Filtersystem dafür, dass Sauerstoff- und Wassergehalt auf sehr geringem Niveau gehalten werden können (1-2 ppm). Eine in der Box befindliche Analysenwaage ermöglicht das genaue Einwiegen von feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen in dafür vorgesehene Reaktionscontainer. Zusätzlich befindet sich ein Polarisationsmikroskop in der Box, mit dessen Hilfe sich die Produkte genauer untersuchen lassen. Sind geeignete Einkristalle vorhanden, so werden diese unter dem Mikroskop mithilfe feiner Glasfäden in Markröhrchen entsprechender Größe (0,1 – 0,5 mm Durchmesser) eingebracht.

1.2 Lichtbogenschweißer

Die vorbereiteten Tantal- bzw. Niobampullen werden mithilfe eines Lichtbogens verschlossen. Die Schweißapparatur (Abbildung 2) besteht aus einem Stahlzylinder, in den zwei Elektroden angebracht sind.



Abb. 2: Lichtbogenschweißer [87]

An der waagrecht liegenden Elektrode ist eine Schraubvorrichtung aufmontiert, mit welcher die Ampullen fixiert und in den Zylinderraum eingebracht werden. Die Kammer wird für einige Zeit evakuiert und anschließend auf eine Heliumatmosphäre von 750 mbar gebracht.

Die zweite Elektrode ist senkrecht in die Kammer eingelassen und dient als bewegliche Schweißnadel. Legt man einen Strom von etwa 7 A an die Elektroden an, so zündet ein Lichtbogen, mit dessen Hilfe sich die Ampullen mühelos verschließen lassen.

1.3 Vakuum-/Inertgasapparatur

Die fertigen Ampullen werden zum Schutz vor weiterer Oxidation in Kieselglasampullen eingebracht. Dazu dient eine Apparatur aus Glasrohren, die über Schliffhähne verbunden sind, und an die eine Vakuumpumpe, sowie eine Argonvorratsflasche angeschlossen ist. Die Kieselglasampullen werden über einen „Quick-Fit“-Ansatz mit der Vakuumapparatur verbunden. Dieser besteht aus einem T-förmigen Glasrohr, welches am unteren Ende eine Schraubvorrichtung besitzt und oben mit einer Verschlusskappe versehen ist. Seitlich an das Glasrohr ist ein Schliffansatz angebracht, über den die Verbindung zur Vakuumapparatur hergestellt wird. Über eine Schraubkappe mit Gummidichtung kann das verjüngte Kieselglasrohr luftdicht an die Vakuumapparatur „gefittet“ werden. Mithilfe eines Knallgasbrenners lässt sich dann das evakuierte Kieselglasrohr an der verjüngten Stelle abschmelzen. Die Ampullen lassen sich auch mit Argon fluten, welches zuvor über Silicagel, Molekularsieb, Kaliumhydroxid, Phosphorpentoxid und heißem Titanschwamm getrocknet wurde.

1.4 Herstellung der Reaktionscontainer

Als Reaktionscontainer dienten in dieser Arbeit überwiegend Tantal- oder Niobampullen, die aus etwa 50 cm langen Metallrohren (Wandstärke: 0,4 mm, Durchmesser: 8 mm) gefertigt wurden. Dazu werden sie mit einem Metallschneider in etwa 4 bis 4,5 cm lange Stücke geschnitten und in einer Mischung aus 50 % konz. Schwefelsäure, 25 % konz. Salpetersäure und 25 % Flusssäure (40 %) gereinigt, wobei in erster Linie die Oxidschicht entfernt wird. Nach sorgfältigem Ausspülen mit Wasser werden die getrockneten Ampullen mit einem Schraubstock auf einer Breite von etwa 4 mm einseitig zusammengedrückt und daraufhin im Lichtbogenschweißer verschlossen. Nun werden die Ampullen ein zweites Mal gereinigt und über Nacht in die Argon-Handschuhbox eingeschleust.

In der Box werden die Ampullen mit gewünschten Mengen an Ausgangssubstanzen befüllt und mit einer Kneifzange grob verschlossen. Es hat sich gezeigt, dass ein Abknicken von etwa 30° des zusammengedrückten Endes der Ampulle zu einem besseren Verschluss führt. Die fertigen Ampullen können nun in der Lichtbogenschweißanlage verschlossen werden.

Zum Schutz vor weiterer Oxidation werden die Ampullen in Kieselglasrohre eingebracht. Dazu bringt man die Ampullen in einseitig zugeschmolzene Kieselglasrohre geeigneter Größe und verjüngt diese so, dass etwa 7- 8 cm große Kieselglasampullen entstehen. Über einen „Quickfit“-Ansatz werden die verjüngten Ampullen an die Vakuumapparatur gefittet und mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen.

2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt in der Größenordnung von Atomabständen in einem Kristall und kann daher zur Strukturaufklärung benutzt werden. Betrachtet man, unter Berücksichtigung elastischer Streuung, die Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter, so tritt nur dann Interferenz auf, wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind [88-89]. Am einfachsten denkt man sich den Kristall aus Ebenen zusammengesetzt, in denen die Atome angeordnet sind. Diese sogenannten Netzebenen haben einen konstanten Abstand d zueinander, wenn sie parallel liegen. Um das Prinzip der Interferenz anzuwenden und somit eine Reflexionsbedingung abzuleiten, betrachtet man eine Netzebenschicht mit dem Abstand d_{hkl} . Zur konstruktiven Interferenz kommt es, wenn zwei benachbarte Netzebenen die Röntgenstrahlen reflektieren und diese dann in gleicher Phase schwingen. Der Gangunterschied zwischen den beiden reflektierten Wellen ist also ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge (Abbildung 3). Dies ist dann der Fall, wenn die Braggsche Reflexionsbedingung (Gleichung 1) erfüllt ist:

$$n \lambda = 2 d \sin \vartheta \quad (1)$$

Die Zahl n ist eine ganze Zahl und wird auch als Ordnung der Interferenz bezeichnet. Mit d ist der Abstand der reflektierenden Netzebenen gemeint und ϑ stellt den Beugungswinkel, auch Glanzwinkel genannt, dar.

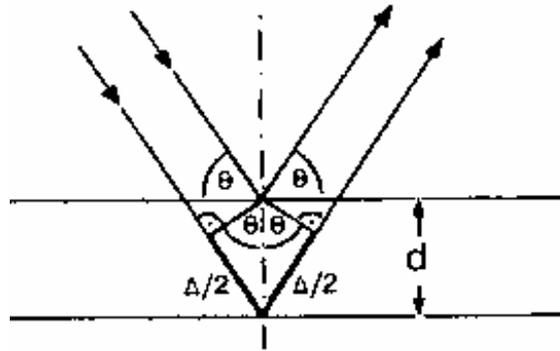


Abb. 3: Braggsche Reflexionsbedingung. Reflexion an parallelen Netzebenen im Abstand d .

Man kann sich leicht vorstellen, dass es schnell unübersichtlich wird, wenn man eine Mehrzahl von Netzebenen gleichzeitig darstellen will. Deshalb ist es einfacher, mit den eindimensionalen Flächennormalen zu arbeiten. Jede Netzebenenschar kann man so durch einen Vektor beschreiben, der die Richtung ihrer Flächennormalen und die Länge des Netzebenenabstands besitzt. Wenn man die Längen der Normalen reziprok zu den Netzebenenabständen wählt, so spannen die Endpunkte der Normalen wiederum ein Gitter auf, welches reziprokes Gitter genannt wird. Die reziproken Achsen stehen dabei senkrecht auf realen Ebenen und umgekehrt.

Bei der Messung von gebeugten Röntgenstrahlen ist eine genaue Intensitätsbestimmung erforderlich, um eine Aussage über die Art der im Kristall vorhandenen Atome und deren räumliche Anordnung zu treffen. Die bei der Ableitung der Reflexionsbedingungen als punktförmig angenommenen Atome müssen jedoch angepasst werden, da die Streuung der Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle erfolgt und diese eine gewisse räumliche Ausdehnung besitzt. Außerdem stellen die Atome keine ruhenden Punkte dar, da sie um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Die wesentlichen Faktoren, die bei der Intensitätsbestimmung berücksichtigt werden müssen, stellen dabei die Atomformfaktoren, Strukturformfaktoren und Auslenkungsparameter dar.

2.1. Pulveraufnahmen

Bei feinkristallinen Pulvern liegen genügend Teilchen in jeder Lage vor, um die Ausbildung von Interferenzen zu ermöglichen, und somit Reflexe zu erzeugen. Alle Netzebenen, die die Braggsche Beziehung erfüllen, beugen die auftreffenden Röntgenstrahlen. Es gibt eine Reihe

verschiedener apparativer Anordnungen für Pulveraufnahmen, die sich vor allem in der Präparatanordnung, aber auch in der Registrierung von Interferenzen unterscheiden.

Die Probe muss gründlich in einem Mörser zerrieben werden, um eine statistische Verteilung der feinen Kristallite zu gewährleisten. Man kann sie dann entweder auf einen Flächenträger aufbringen oder in eine Glaskapillare (\varnothing 0,3 mm) füllen. Da sämtliche Produkte in dieser Arbeit Luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurde ausschließlich mit Glaskapillaren gearbeitet, die bereits in der Glove-Box mithilfe eines Schweißdrahtes verschlossen werden konnten. Die Probe wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung untersucht und die entstehenden Beugungskegel mit einem Zählrohr detektiert. Durch langsame Rotation der Probe können verschiedene Winkel zum einfallenden Röntgenstrahl eingestellt werden. In Abbildung 4 ist ein Pulverdiffraktometer zu sehen. In den eindimensionalen Pulverdiffraktogrammen erhält man die Reflexintensitäten aufgetragen gegen 2θ , woraus man eine Vielzahl von Informationen erhält. Zum einen lässt sich prüfen, ob eine Verbindung phasenrein vorliegt. Dazu vergleicht man das gemessene Pulverdiffraktogramm mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm oder mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Datenbanken. Auch lassen sich mithilfe eines Pulverdiffraktogramms einer phasenrein vorliegenden Verbindung die aus Einkristalldaten ermittelten Zellkonstanten verfeinern. Unter günstigen Voraussetzungen lassen sich aus Pulverdaten mit der Rietveld-Methode sogar Kristallstrukturen direkt bestimmen. Bei temperaturabhängigen Pulveraufnahmen lassen sich darüber hinaus Aussagen über etwaige Phasenübergänge oder Zersetzungen treffen. Dafür wird ein Graphit-Ofen als Aufsatz verwendet, mit dem die Probe gleichmäßig erhitzt werden kann. Für temperaturabhängige Pulveraufnahmen sind zudem Kieselglas-Kapillaren notwendig.



Abb.4: Pulverdiffraktometer [87]

2.2 Einkristallverfahren

Um die Struktur einer Verbindung genau und vollständig aufzuklären verwendet man am besten Einkristallmethoden. Dazu muss aus dem jeweiligen Ansatz ein geeigneter Kristall ausgewählt und unter dem Mikroskop mit einem Glasfaden in ein Markröhrchen entsprechender Größe gebracht werden. Die Größe des Röhrchens sollte so gewählt sein, dass sich der Kristall nicht mehr bewegen kann, um nicht während der Messung zu verrutschen. Bei luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen empfiehlt es sich, das Markröhrchen in der Handschuhbox zuzuschmelzen, was mit einem elektrischen Glühdraht gelingt. Zur Prüfung der Kristallqualität wird mithilfe einer Laue-Aufnahme ein Beugungsbild auf einer Bildplatte (Image Plate) erzeugt, welche mit Eu^{2+} -dotiertem BaBrF beschichtet ist. Die auftreffenden Röntgenquanten erzeugen Farbzentren, die durch strahlungsinduzierte Oxidation von Eu^{2+} zu Eu^{3+} entstehen (Elektronen-Loch-Paare). Diese werden von einem Neodym-YAG-Laser ausgelesen, und man erhält ein Beugungsmuster des Kristalls, welches Aussagen über die Güte des Kristalls zulässt. Ein für gut empfundener Kristall kann daraufhin mit einem Image Plate Diffraction System (IPDS) untersucht werden (Abbildung 5). Dafür wird der Einkristall auf eine drehbare Achse montiert, die senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl liegt. Die Information der gebeugten Röntgenstrahlen wird hier ebenfalls auf einer Image Plate gespeichert und ausgelesen. Diese kann durch einfache Bestrahlung mit weißem Licht wieder gelöscht werden, und eine zweite Aufnahme kann durchgeführt werden, wobei der Kristall in einem bestimmten Winkel weitergedreht wird. Zur Zellkonstantenbestimmung reicht die Aufnahme von wenigen Bildern meist aus, so dass hier schnell geprüft werden kann, ob es sich um eine bereits bekannte Verbindung handelt

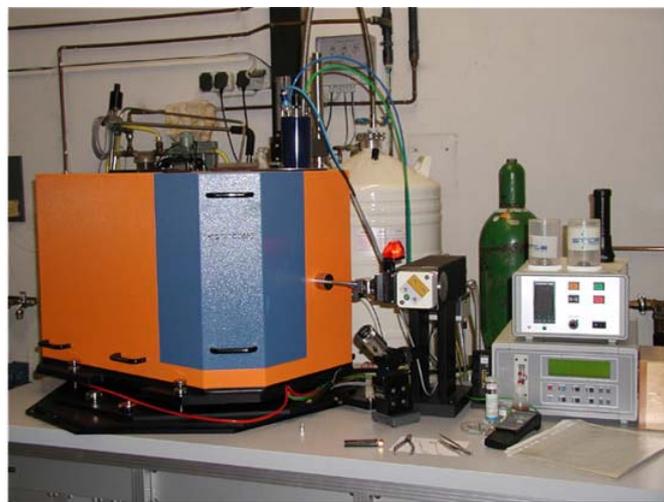


Abb.5: Image Plate Diffraction System [87]

Die Grundlage zur Aufklärung der Struktur stellt die von *Laue* und *Bragg* gefundene Beziehung zwischen den ermittelten Intensitäten I_0 der Reflexe im Beugungsmuster und der Anordnung der Atome im Kristall [88].

$$I_o(hkl) = |F_{hkl}|^2 \quad \text{mit } F_{hkl} = \text{Strukturfaktor, } hkl = \text{Miller'sche Indizes} \quad (2)$$

Zur Bestimmung der Kristallstruktur ist es notwendig, die Lagen aller Atome in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle zu ermitteln. Aus den gemessenen Reflexintensitäten muss die Elektronendichteverteilung im Kristall und somit die Anordnung der Atome bestimmt werden. Der kohärente Röntgenstrahl wird durch die dreidimensional periodische Elektronendichtefunktion in Einzelwellen $F_0(hkl)$ zerlegt, was mathematisch gesehen einer Fouriertransformation entspricht. Das erhaltene Beugungsbild ist somit als Fourier-transformierte des Kristalls zusehen. Wenn man alle Einzelwellen kennt, so lässt sich durch Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion ermitteln. Man muss also die Strukturfaktoren F_0 mit ihren Phasen kennen. Gleichung 3 gibt die Elektronendichte für jeden Punkt XYZ in der Elementarzelle an.

$$\rho_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hX + kY + lZ)} \quad (3)$$

Daraus ergibt sich:

$$\rho_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \{\cos[2\pi(hX + kY + lZ)] + i \sin[2\pi(hX + kY + lZ)]\} \quad (4)$$

Das Problem bei der Bestimmung der Struktur ist jedoch, dass man aus den Messungen nur die Intensitäten der Reflexe bestimmt. Da die Reflexintensitäten dem Quadrat des Strukturfaktors proportional sind, ist nur die Amplitude der Streuwelle bekannt, nicht jedoch ihre Phase. Die Phaseninformation und somit die Lageinformation der Atome ist verloren gegangen.

$$I_o(hkl) = |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i\varphi} \quad (5)$$

Eine Möglichkeit zur Lösung des Phasenproblems stellen die sogenannten „Direkten Methoden“ dar. Sie nutzen Zusammenhänge zwischen den Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und den Phasen aus. Von grundlegender Bedeutung ist die von Sayre aufgestellte Gleichung:

$$F_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h', k-k', l-l'} \quad (6)$$

Aus dieser Gleichung kann man ablesen, dass sich der Strukturfaktor eines Reflexes hkl aus der Summe der Strukturfaktoren aller Reflexpaare berechnen lässt, wenn deren Indices sich zu denen des gesuchten Reflexes addieren. Über statistische Zusammenhänge lassen sich so Beziehungen zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices finden. Die Atomlagen werden auch hier über eine Fouriersynthese der Strukturfaktoren ermittelt.

Die erhaltenen Atomlagen stellen ein Strukturmodell auf, welches hinsichtlich der Übereinstimmung zwischen aus diesem Modell berechneten Strukturfaktoren und den tatsächlich beobachteten Intensitäten überprüft werden muss. Ein Zuverlässigkeitsfaktor, auch R-Wert (R = residual) genannt, gibt Auskunft über das Maß der Übereinstimmung:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (7)$$

(F_0 beobachteter Strukturfaktor, F_c berechneter Strukturfaktor)

Der „Goodness of Fit“-Wert (S) gibt die Güte der Übereinstimmung des beobachteten und berechneten Strukturmodells unter Berücksichtigung der Strukturfaktoren an. Dieser Wert sollte im Bereich von eins liegen.

$$S = \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{m - n} \quad \text{mit } m = \text{Zahl der Reflexe, } n = \text{Zahl der Parameter} \quad (8)$$

Eine wichtige Angabe ist die des äquivalenten Auslenkungsparameters (U_{eq}), der die thermische Schwingung der Atome berücksichtigt.

$$U_{eq} = 1/3 \cdot [U_{22} + 1/\sin^2\beta \cdot (U_{11} + U_{33} + 2U_{12}\cos\beta)] \quad (9)$$

3. Thermische Untersuchungen

Um Substanzen auf ihr thermisches Verhalten hin zu untersuchen, lassen sich verschiedene thermoanalytische Verfahren durchführen, bei denen die Substanzen einem gezielten Temperaturprogramm unterworfen und die Veränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur oder Zeit erfasst werden. Dadurch können verschiedene physikalische Größen wie Schmelz-, Siede- oder Zersetzungspunkte abgeleitet werden. Hat man es mit einem Einkomponentensystem zu tun, so können auch Fest-fest-Phasenübergänge ermittelt werden, die je nach Art des Übergangs exotherm oder endotherm verlaufen können. Das erhaltene Signal unterscheidet sich dabei durch das Vorzeichen. Das Prinzip bei der **Differenzthermoanalyse (DTA)** beruht auf einem Vergleich der zu ermittelnden Substanz mit einer Referenz, die über den gesamten Temperaturverlauf konstant bleiben muss. Beide werden in einem Ofen dem gleichen Temperaturprogramm unterworfen, und die Differenz der Temperaturen zwischen ihnen wird ermittelt. Bei Phasenübergängen erster Ordnung ändert sich die Temperatur der Substanz über diesen Zeitraum nicht und es entsteht eine Temperaturdifferenz, die sich in einem Signal in der Temperaturkurve widerspiegelt. Oft findet man die DTA direkt gekoppelt mit der **Thermogravimetrie (TG)**. Mithilfe der DTA/TG lässt sich der Massenverlust einer Substanz bestimmen. Damit lassen sich vor allem bei Substanzen, die über mehrere Stufen abgebaut werden können, wichtige Aussagen treffen. Zusätzlich zur DTA/TG lässt sich auch noch ein Massenspektrometer anschließen, mit welchem die exakte Zusammensetzung der abgespaltenen Gruppe ermittelt werden kann. Mithilfe der **Differential Scanning Calorimetry (DSC)** lassen sich thermodynamische Größen quantitativ erfassen. Der Unterschied zur DTA besteht darin, dass keine Referenz mehr benötigt wird, da der Wärmestrom gemessen wird, der erforderlich ist, um eine bestimmte Heizrate aufrecht zu erhalten. Durch Integration lassen sich Enthalpieänderungen direkt berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden DSC-Messungen durchgeführt, um mögliche strukturelle Veränderungen in Form von Phasenübergängen zu untersuchen. Dazu wurden die phasenreinen Substanzen fein gemörsert und in der Ar-Box etwa 10 mg in kleine Al-Tiegel eingewogen, die mit einer Presse verschlossen wurden. Die Messungen erfolgten unter Ar-Strom, um eine Oxidation und Zersetzung der Proben zu vermeiden.

4. Magnetische Untersuchungen

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen konnten zum Teil phasenrein erhalten werden, was eine Voraussetzung für die Untersuchung des magnetischen Verhaltens einer Substanz ist. Mithilfe eines SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)-Magnetometers lässt sich die magnetische Suszeptibilität χ einer Substanz bestimmen. Daraus lassen sich dann weitere Größen, wie das effektive magnetische Moment μ_{eff} berechnen.

Ein supraleitender Magnet erzeugt im SQUID ein sehr gleichmäßiges Magnetfeld. Die ebenfalls supraleitenden Detektionsspulen koppeln mit dem magnetischen Moment der Probe, sodass ein Strom induziert wird, der in diesen Spulen sehr genau gemessen werden kann. Die in ein homogenes magnetisches Feld der Stärke H eingebrachte Substanz erfährt eine Magnetisierung M . Der dimensionslose Proportionalitätsfaktor zwischen diesen Größen M und H ist die magnetische Suszeptibilität χ .

$$M = \chi \cdot H \quad (10)$$

Meistens gibt man jedoch die molare magnetische Suszeptibilität, χ_m an.

$$\chi_m = \chi \cdot V_m \quad (11)$$

Das Vorzeichen der magnetischen Suszeptibilität lässt bereits erkennen, ob eine Substanz diamagnetisch (negatives Vorzeichen) oder paramagnetisch ist (positives Vorzeichen). Da alle Substanzen aufgrund abgeschlossener Schalen einen diamagnetischen Anteil besitzen, muss auf diesen bei paramagnetischen Stoffen korrigiert werden. Aus der molaren magnetischen Suszeptibilität lässt sich bei paramagnetischen Stoffen das effektive magnetische Moment μ_{eff} bestimmen, aus dem man Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen zwei Metallzentren mit ungepaarten Elektronen ziehen kann.

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3RT \cdot \chi_m}{N_A^2}} \quad (12)$$

5. Optische Untersuchungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte UV/VIS-Spektroskopie stellt eine Möglichkeit dar, die elektronischen Zustände der Übergangsmetalle zu bestimmen. Dazu wird Licht der Wellenlänge λ von 180 bis 800 nm (55.000 bis 12.500 cm^{-1} Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$)) durch die Probe geleitet und die auftretende Absorption der elektromagnetischen Welle gemessen. Die Energiedifferenzen zwischen den elektronischen Zuständen liegen im UV/VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums, sodass aufgrund der Lage der Absorptionsbanden im UV-VIS-Spektrum auf die Energie des elektronischen Übergangs geschlossen werden kann.

$$\Delta E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (13)$$

Die Lage der Energieniveaus der Orbitale wird durch das umgebende Ligandenfeld bestimmt. Im Falle eines oktaedrischen Ligandenfelds (O_h -Symmetrie), welches im Rahmen dieser Arbeit bei allen Verbindungen näherungsweise vorliegt, findet eine Aufspaltung der im Grundzustand der Atome entarteten fünf d-Orbitale in drei energetisch tiefer liegende t_{2g} -Orbitale und zwei energetisch höher liegende e_g -Orbitale statt. Die Stärke der Aufspaltung und somit die Energie des d-d-Übergangs hängt in erster Linie vom Ligandenfeld ab. Die möglichen Übergänge zwischen den Energieniveaus werden jedoch durch verschiedene Auswahlregeln eingeschränkt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen stellen d^1 -Systeme dar, für die es im Prinzip nur einen möglichen d-d-Übergang gibt. Durch Verzerrung der Oktaeder-Symmetrie können jedoch die energetisch tieferliegenden Niveaus eine zusätzliche Aufspaltung erfahren, wodurch weitere Übergänge ermöglicht werden. Eine mögliche Verzerrung der Oktaedersymmetrie wird durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufen, der eine Aufspaltung der ${}^2T_{2g}$ -Zustände zur Folge hat, welche sich im UV-Vis-Spektrum zumeist in einer Schulter bemerkbar machen, da die Energiedifferenzen durch die Jahn-Teller-Verzerrung meist nicht sehr groß sind. Die d-d-Übergänge sind paritätsverboten, und man erhält meist breite Banden von schwacher bis mittlerer Intensität im UV-VIS-Spektrum.

6. Verwendete Chemikalien und Geräte

Tab.1: Verwendete Chemikalien

Titan-Blech, 99,9 %	Fluka AG, Buchs/CH
Titan(III)-chlorid, $TiCl_3$, 98 %	Aldrich
Titan(IV)-bromid, $TiBr_4$, 98 %	Aldrich
Titan(IV)-iodid, TiI_4 , sublimiert	
Hafnium(IV)-chlorid, $HfCl_4$, 98 %	Aldrich
Hafnium(IV)-bromid, $HfBr_4$, 99,99 %	Aldrich
Natriumchlorid, $NaCl$, 99 %	Merck
Kaliumchlorid, KCl , 99,9%	Merck
Rubidiumchlorid, $RbCl$, 99,9	Merck
Cäsiumchlorid, $CsCl$, 99 %	Aldrich
Natriumbromid, $NaBr$ 99%	Merck
Kaliumbromid, KBr , 99 %	Merck
Rubidiumbromid, $RbBr$, 99, 9%	Merck
Cäsiumbromid, $CsBr$, 99%	Merck
Cäsiumiodid, CsI , 99 %	Aldrich
Tantalrohr	Plansee, Reuthe
Niobrohr	Plansee, Reuthe
Helium, Reinheit 4.6	Linde AG, Hannover
Argon, Reinheit 4.8	Linde AG, Hannover
Natrium, 99 %	Aldrich
Kalium	Aldrich
Rubidium	Alfa-Aesar
Cäsium	Aldrich
Hf-Folie, Hf-Pulver (2-3 % Zr nominal)	Alfa-Aesar
Iod, I_2 (sublimiert)	Merck
Aluminium, 99,5 %	Aldrich
Barium, 99 %, destilliert	Aldrich
Strontium, 99 %, destilliert	Aldrich
Calcium, 99 %	Merck

Tab. 2.: Verwendete Geräte

Argon-Glove-Box	Braun, Garching, D
Lichtbogenschweißgerät	Eigenbau/Universität Gießen
Image-Plate-Diffraction-System, IPDS I	Stoe & Cie, Darmstadt, D
Image-Plate-Diffraction-System, IPDS II	Stoe & Cie, Darmstadt, D
Pulverdiffraktometer, $\theta/2\theta$ STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt, D
DSC, 204 F1	Fa. Netzsch, Selb, D
UV/IR, CARY 05E	Fa. Varian, Palo Alto, CA., USA
SQUID	Fa. Cryogenic

7. Verwendete Computerprogramme

STOE WIN X-POW [90]

Programm zur Auswertung und graphischen Darstellung von Pulverdaten.

SHELXS-97 [91]

Programm zur Strukturlösung unter Verwendung von direkten oder Pattersonmethoden.

SHELXL-97 [92]

Programm zur Strukturverfeinerung mithilfe von Differenz- Fourier- Synthesen, least squares Berechnungen und Wichtungsfunktion.

STOE X- SHAPE [93]

Programm zur Optimierung der Einkristallgestalt und zur Durchführung einer Absorptionskorrektur

STOE X- RED [94]

Programm zur Datenreduktion und Absorptionskorrektur

Diamond 3.1 [95]

Programm zur visuellen Darstellung der Kristallstruktur

III. Spezieller Teil

1. Halogenide des Titans

1.1 Allgemeines

Die binären Halogenide mit Titan in den Oxidationsstufen +II, +III und +IV sind allesamt strukturell aufgeklärt und charakterisiert worden. Man findet in den Titan(II)-halogeniden [18-24] das Auftreten zweier unterschiedlicher Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur [25]. Bei ausreichend hohen Temperaturen kristallisieren die Verbindungen TiX_2 ($X = Cl-I$) allesamt im CdI_2 -Typ [26]. In dieser Struktur bilden die Halogenatome eine hexagonal-dichteste Kugelpackung aus, wobei die Ti^{2+} -Ionen die Hälfte der Oktaederlücken besetzen. Bei hinreichend tiefen Temperaturen, zum Teil bereits bei Raumtemperatur (TiI_2), durchlaufen diese Verbindungen eine reversible Phasenumwandlung, um durch Ausbildung von Ti-Ti-Bindungen in einen anderen Strukturtyp überzugehen. Durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität konnte eine deutliche Verringerung des magnetischen Moments beobachtet werden, was die Bildung von diskreten Ti-Ti-Bindungen bestätigt [25]. Die Bildung der dabei entstehenden $[Ti_3]X_{13}$ -Clustereinheiten lässt sich als zweidimensionale Peierlsverzerrung auffassen. Dieselben Clustereinheiten trifft man auch in den Verbindungen Ti_7X_{16} ($X = Cl, Br$) [4] an. Die Hochtemperaturphasen der Titan(II)-halogenide sind leicht durch Abschrecken in Eiswasser, nach kurzem Tempern bei hohen Temperaturen ($> 700\text{ °C}$), in reiner Form zugänglich.

Anders sieht es bei den Titan(III)-halogeniden aus. Diese lassen sich nicht so einfach in reiner Form darstellen, da alle Titan(III)-halogenide der Form TiX_3 ($X = Cl-I$) bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ($> 250\text{ °C}$) in TiX_2 und TiX_4 disproportionieren [27]. Dennoch gelang die Darstellung reiner Pulverproben, um daraus die Strukturen der Trihalogenide zu verfeinern [28, 29]. Die Struktur der Titan(III)-halogenide lässt sich aus einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung von X ableiten, in der Titan $1/3$ der Oktaederlücken besetzt, sodass es zur Ausbildung von flächenverbrückten $[TiX_{6/2}]$ -Oktaedersträngen kommt. Wie bei den Titan(II)-halogeniden existieren auch von den dreiwertigen Halogeniden des Titans zwei unterschiedliche Modifikationen. Anhand von Einkristalluntersuchungen an TiI_3 [25] konnte eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung bei Raumtemperatur gefunden werden. Die

Tieftemperaturmodifikation von TiI_3 kristallisiert demnach isotyp zu ZrI_3 [119], in welcher Metall-Metall-Einfachbindungen vorliegen. Das Aufeinanderrücken der Ti-Atome innerhalb der hexagonalen $[\text{TiI}_{6/2}]$ -Stränge lässt sich als eindimensionale Peierlsverzerrung auffassen. Als Hochtemperaturform wird TiI_3 als ein eigener Strukturtyp beschrieben, in dem die Ti-Ti-Abstände äquidistant sind und der bereits von *v. Schnering* [31] beschrieben wurde. Im Fall von TiBr_3 und TiCl_3 konnten zwei unterschiedliche Modifikationen gefunden werden, die nicht durch eine reversible Phasenumwandlung ineinander überführbar sind. Für α - TiBr_3 [32] und α - TiCl_3 [33] konnte anhand von Einkristalluntersuchungen die BiI_3 -Struktur [15] nachgewiesen werden. Bei Temperaturen um 180 K für α - TiBr_3 bzw. 220 K für α - TiCl_3 wird eine Phasenumwandlung in eine niedersymmetrische Variante beobachtet [24, 34]. Die Struktur von β - TiBr_3 konnte erst durch *Gloger* [25] anhand von Einkristallen bestimmt werden. Demnach kristallisiert β - TiBr_3 isotyp zur Tieftemperaturform von TiI_3 mit ZrI_3 -Struktur [119]. Eine Phasenumwandlung analog zu TiI_3 ist auch für β - TiBr_3 zu erwarten [25]. Die Struktur von β - TiCl_3 konnte von *Natta et. al.* [35] isotyp zur Hochtemperaturform von TiI_3 indiziert werden.

Auch bei den ternären Halogeniden des Titans sind bereits eine Reihe von Untersuchungen in dem System A/Ti/X ($\text{A} = \text{Cs-Na}$, $\text{X} = \text{I-Cl}$) durchgeführt worden, wobei eine große Anzahl verschiedener Strukturen erhalten wurde. Eine ausführliche Diskussion stabiler Verbindungsklassen, die auch im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurden, findet in Kapitel 1.3 statt. Die Verbindungen $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Cl}_8$ [36], $\text{Na}_5\text{Ti}_3\text{Cl}_{12}$ [37] und Na_2TiCl_4 [38] im System Na/Ti/Cl sollen an dieser Stelle nur erwähnt werden, da vergleichbare Verbindungen mit den schwereren Alkalimetallen nicht erhalten werden konnten. Eine ausführliche Diskussion dieser Verbindungen findet man bei *Hinz* [37]. Mit $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{Br}_{12}$ [3] konnte eine Verbindung erhalten werden, in der Titan gemischtvalent in den Oxidationsstufen +2 und +3 in Form einer linearen $[\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{2+}\text{-Ti}^{3+}]$ -Einheit vorliegt, die gemäß $[\text{Ti}_3\text{Br}_{12}]$ aus drei flächenverknüpften $[\text{TiBr}_6]$ -Oktaedern aufgebaut ist. Diese Verbindung stellt somit den Übergang von dimeren $[\text{Ti}_2\text{X}_9]$ -Einheiten (flächenverbrückte Doppeloktaeder) der $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{X}_9$ -Verbindungen (Kapitel 1.3.3) zu linearen Ketten von flächenverbrückten Oktaedern der Form ${}^\infty[\text{TiX}_{6/2}]$, wie sie in den ATiX_3 -Verbindungen zu finden sind, dar (Kapitel 2.2). Isolierte $[\text{TiX}_6]$ -Oktaeder findet man zum Beispiel in den Verbindungen der Zusammensetzung A_2TiX_6 und A_3TiX_6 , mit Titan in den Oxidationsstufen +4 bzw. +3 (Kapitel 2.1 und 2.4). Die bereits bei den binären Halogeniden ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung diskreter Ti-Ti-Bindungen findet man auch in den Verbindungen $\text{KTi}_4\text{Cl}_{11}$ [39] und CsTi_2Cl_7 [40]. In $[\text{Ti}_6\text{C}]\text{Cl}_{14}$ [41] liegt ein $[\text{Ti}_6]$ -

Oktaeder als zentrale Clustereinheit vor, das durch Kohlenstoff zentriert ist. Diese Anordnung erinnert an die ausgeprägte Clusterchemie des schwereren Homologen Zirkonium.

1.2 Arbeitstechniken

Bei den hier beschriebenen Synthesen handelt es sich um Festkörperreaktionen, die entweder in geschlossenen Metall- oder Kieselglasampullen durchgeführt wurden. Die Beschaffenheit der Metallampullen muss so gewählt werden, dass sie zum einen den hohen Reaktionstemperaturen gewachsen sind und zum anderen nicht mit den eingesetzten, oft aggressiven Edukten reagieren. Die eingesetzten Metallhalogenide sind allgemein sehr reaktionsfreudig, und so hat es sich gezeigt, dass zur Durchführung der hier beschriebenen Synthesen vor allem Tantal- oder Niobampullen geeignet sind [42] (siehe II.1.1.4).

Wenn bei Umsetzungen keine Reduktionen oder Oxidationen nötig sind, man also eine Reaktion aus zwei binären Verbindungen durchführen möchte, eignen sich als Reaktionscontainer auch Kieselglasampullen. Bei diesen muss jedoch beachtet werden, dass sie einen nicht unerheblichen Anteil Sauerstoff mit in die Reaktion einbringen können. Um dies zu vermeiden, können die verjüngten Kieselglasampullen vorher unter Vakuum ausgeheizt werden. Oft entstehen aber bei hohen Reaktionstemperaturen, gerade bei den Titanhalogeniden, mit Ausnahme von TiI_4 , die Oxidhalogenide TiOCl [43] und TiOBr [44]. Trotzdem können die ternären Chlorotitanate A_3TiCl_6 und $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ problemlos in Kieselglasampullen dargestellt werden (Kapitel 2.3 und 2.4).

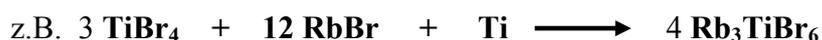
Im Prinzip lassen sich die hier beschriebenen Reaktionen auf drei verschiedene Syntheserouten zurückführen:

Umsetzung der Titanhalogenide TiBr_4 , TiI_4 und TiCl_3

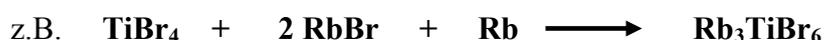
(1) mit binären Alkalimetallhalogeniden (AX)



(2) mit Ti und den Alkalimetallhalogeniden (Synproportionierung)



(3) mit den elementaren Alkalimetallen (Metallothermische Reduktion)



Welcher Weg für die gezielte Darstellung einer Verbindung der geeignete ist, lässt sich vorher nicht immer genau sagen, sodass zum Vergleich meist alle drei Wege beschrritten wurden. Der

erste Weg ist aufgrund der schwierigen Darstellung phasenreiner Proben von TiBr_3 und TiI_3 , für Umsetzungen mit käuflich erhältlichem TiCl_3 (siehe Kapitel 1) am besten geeignet.

Die präparierten Reaktionsansätze können in einem Röhrenofen (Eigenbau, Universität zu Köln), welcher mit einem Temperaturregler (Fa. Eurotherm) verbunden ist, einem gezielten Temperaturprogramm unterworfen werden. Durch Variation der Auf- und Abkühlraten, Reaktionstemperaturen und Temperzeiten lassen sich sehr unterschiedliche Temperaturverläufe einstellen, und es kann so gezielt Einfluss auf den Reaktionsverlauf einer Synthese genommen werden. Um eine Verbindung gezielt phasenrein darzustellen, kann die Reaktion bei einer bestimmten Temperatur direkt durch Abschrecken der Ampulle in einem Wasserbad unterbrochen werden. Die Phase, die bei der jeweiligen Temperatur am stabilsten ist, kann somit eingefroren werden („Quenching“). Diese Methode wurde in dieser Arbeit bei der Darstellung phasenreiner Proben der Verbindungen vom Typ A_3TiCl_6 und $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ angewandt.

Um Einkristalle von Hochtemperaturphasen zu erhalten, kann man die Reaktion ebenfalls durch Abschrecken bei diesen Temperaturen unterbrechen, um dann bei niedrigeren Temperaturen einen Temperprozess folgen zu lassen. So lassen sich nach längerer Temperatur geeignete Einkristalle züchten. Oft genügt es jedoch auch, durch rasches Abkühlen (99 °C/h) Einkristalle zu erhalten, wie es im Falle der Verbindungen $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ ($\text{A} = \text{Cs-Rb}$) in dieser Arbeit der Fall war. Um den Stabilitätsbereich einer Verbindung (Phase) zu ermitteln, können Phasendiagramme des betrachteten Systems erstellt werden.

2. Ternäre Halogenide des Titans

Im Bereich der komplexen Übergangsmetallhalogenide findet man eine Vielzahl von Verbindungen, in welchen das Übergangsmetall oktaedrisch von Halogeniden umgeben ist. Dies resultiert aus den meist hexagonalen Kugelpackungen, die von den Halogeniden (im Falle ternärer Verbindungen auch unter Einbeziehung der Alkalimetalle) ausgebildet werden. Durch die unterschiedlichen Möglichkeiten bei der Besetzung von Oktaederlücken, die ausschließlich von Halogenid aufgespannt werden, eröffnet sich ein breites Spektrum an möglichen Strukturmotiven. Oktaederverknüpfung über Ecken, Kanten oder Flächen ermöglicht zudem die Bildung von diskreten Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen den $[MX_6]$ -Oktaedern. In Kapitel 1.1 wurden bereits die wichtigsten komplexen Halogenide des Titans erwähnt, auf die nun in den folgenden Kapiteln explizit eingegangen wird. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den in dieser Arbeit neu dargestellten Vertretern von Verbindungen des Typs A_3TiX_6 und $A_3Ti_2X_9$.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden nur ternäre Verbindungen des Titans mit Alkalimetallen ($A = Na-Cs$) und Halogenen ($X = Cl-I$) betrachtet, obgleich der Begriff „ternäre Halogenide“ auch solche mit anderen Kationen einschließt. In dieser Arbeit wurde auch versucht, anstatt der einwertigen Alkalimetalle, die zweiwertigen Erdalkalimetalle (Ea) einzusetzen. Wie bereits früher von *Gloger* [25] beschrieben, konnten auch in dieser Arbeit keine ternären Phasen, etwa der Zusammensetzung $EaTiX_6$, erhalten werden. Stattdessen bildeten sich nur die reduzierten, binären Titanhalogenide TiX_3 und TiX_2 meist neben den Erdalkalimetallhalogeniden. Die metallothermische Reduktion mit elementaren Erdalkalimetallen bei hohen Temperaturen führte nur zu den binären Phasen. Der Grund dafür ist wohl in der höheren Stabilität der binären Phasen zu suchen, die sich im Fall der zweiwertigen Erdalkalimetalle in höheren Gitterenthalpien widerspiegelt, im Vergleich zu den einwertigen Alkalimetallhalogeniden. Nebenprodukte bei hohen Reaktionstemperaturen waren häufig die Oxidhalogenide Ea_4OX_6 [45-46] der Erdalkalimetalle, welche in Form von Einkristallen erhalten wurden. Der Sauerstoff ist dabei wahrscheinlich über Verunreinigungen der Edukte oder der Ampullenwand des Tantal-Containers in die Ansätze gelangt. Dass die unerwünschte Kontaminierung mit Sauerstoff auch zu neuen interessanten Verbindungen führen kann, soll hier nur am Beispiel von $K_4Ti_4OI_{12}$ [5] erwähnt werden.

2.1 Verbindungen vom Typ A_2TiX_6

Mit Titan in der Oxidationsstufe +4 kennt man die Verbindungen der Zusammensetzung A_2TiX_6 . Das charakteristische Strukturmotiv stellen voneinander isolierte $[TiX_6]^{2-}$ -Oktaeder dar. Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung der binären Komponenten ($TiX_4 + 2AX$) bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Die Verbindungen kristallisieren weitgehend kubisch in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ in der sogenannten K_2PtCl_6 -Struktur [47]. Die Halogenide bilden zusammen mit den Alkalimetallen eine kubisch-dichteste Kugelpackung aus. Die Ti^{4+} -Ionen besetzen die Hälfte der Oktaederlücken, die nur von Halogeniden aufgespannt werden. Dabei bleiben in jeder zweiten Zwischenschicht die Oktaederlücken unbesetzt, während in der darauf folgenden Schicht wiederum alle Oktaederlücken mit Titanatomen aufgefüllt sind. Daraus resultieren Schichten von isolierten $[TiX_6]^{2-}$ -Oktaedern (Abb.7).

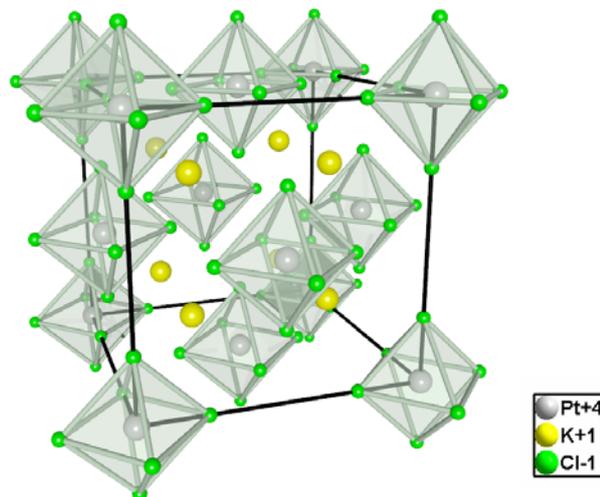


Abb. 6: Elementarzelle von K_2PtCl_6 . Perspektivische Darstellung.

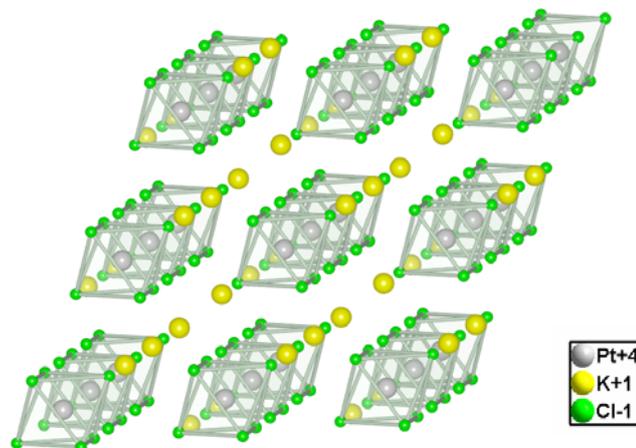


Abb. 7: Perspektivische Darstellung der Schichten von isolierten $[PtCl_6]^{2-}$ -Oktaedern in der Kristallstruktur von K_2PtCl_6 .

Die Kalium-Ionen sind von 12 Chloridionen umgeben, und es resultiert die für dichteste Kugelpackungen charakteristische kuboktaedrische Umgebung. Die isolierten $[\text{TiX}_6]^{2-}$ -Oktaeder sind weit voneinander entfernt, sodass keine direkten Metall-Metall Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren auftreten. In Rb_2TiCl_6 [48] etwa beträgt der Abstand zwischen zwei Titanzentren 701,6(2) pm.

2.2 Verbindungen vom Typ ATiX_3

Bei Synthesen in dem System A/Ti/X (A = Cs-K und X = I-Cl) erhält man oft Verbindungen der Zusammensetzung ATiX_3 in Form von langen schwarzen Nadeln oder Plättchen. Diese Verbindungen des zweiwertigen Titans treten bevorzugt auf, wenn bei hohen Temperaturen gearbeitet und sehr langsam abgekühlt wird. Somit stellen sie die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilsten, ternären Titanhalogenide dar. Die Verbindungen ATiX_3 (A = K-Cs, X = Cl-I) sind deshalb bereits seit längerer Zeit bekannt, dennoch gelang es erst vor kurzem die fehlenden Verbindungen strukturell an Einkristallen aufzuklären [49]. Die Strukturen der ATiX_3 -Verbindungen lassen sich alle von der hexagonalen Perowskit-Struktur (CsNiCl_3 [50]) ableiten. Als gemeinsames Strukturmotiv liegen eindimensionale Stränge flächenverknüpfter $[\text{TiX}_6]$ -Oktaeder vor, gemäß der Niggli-Schreibweise ${}^1_{\infty}[\text{TiX}_{6/2}]$. Diese Stränge sind wiederum von sechs weiteren Strängen hexagonal umgeben und entlang der kristallographischen c-Achse (001) angeordnet. Die Alkalimetallionen besetzen die Kub- bzw. Antikuboktaedrischen Lücken (KZ 12) und halten die Stränge zusammen. Eine niedersymmetrische Verzerrungsvariante des CsNiCl_3 -Typs stellt die Struktur von KNiCl_3 [51] dar. In der KNiCl_3 -Struktur kristallisiert z.B. KTiCl_3 [25], während RbTiCl_3 [52] noch in der CsNiCl_3 -Struktur vorliegt. Der Grund hierfür lässt sich in dem ungünstigen Ionenradienverhältnis von Kalium- und Chlorid-Ionen ($r(\text{K}^+)/r(\text{Cl}^-)$) und dem damit verbundenen unterschiedlichem Koordinationsbedürfnis, im Vergleich zur Rubidiumverbindung finden. In der hexagonal-dichtesten Packung von Rb^+ und Cl^- kommt es zu einer optimalen Raumerfüllung, wenn die Rb^+ -Ionen genau von 12 Cl^- -Ionen umgeben sind, wie es eine unverzerrte hexagonale Packung verlangt. Die K^+ -Ionen sind für eine optimale Raumerfüllung dieser Lücken im Fall von KTiCl_3 jedoch zu klein. Daher kommt es zu einer Verzerrung der Chloridpackung, um die Koordinationszahl des Kaliums zu erhöhen. Dies geht einher mit einer Verringerung der Koordinationszahl von 12 (im Falle unverzerrter Packung) auf 11 für KTiCl_3 . Dadurch kommt es zusätzlich zu einer Verzerrung in der Anordnung der ${}^1_{\infty}[\text{TiX}_{6/2}]$ -Oktaderstränge zueinander, die sich durch eine Verdrehung um 26°

und eine Verschiebung entlang [001] um eine $2/3$ Oktaederlänge bemerkbar macht (Abb. 8) [25]. Dieser Symmetrieverlust äußert sich durch den Übergang von der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (RbTiCl_3) in die niedersymmetrische, azentrische Raumgruppe $P6_3$ (KTiCl_3). Beide Raumgruppen stehen in einer direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Auch in den Gitterparametern lässt sich der Zusammenhang zwischen den beiden Strukturen finden: $a(\text{KNiCl}_3\text{-Typ}) = \sqrt{3} \cdot a(\text{CsNiCl}_3\text{-Typ})$. Durch den Übergang in den niedriger symmetrischen KNiCl_3 -Typ erhält man also eine Superzelle mit einer um den Faktor $\sqrt{3}$ längeren a-Achse. Aus den experimentellen Daten lassen sich Aussagen über das Auftreten des jeweiligen Strukturtyps treffen, wenn man die Ionenradienverhältnisse $r(\text{A}^+)/r(\text{X}^-)$ gegen das Verhältnis $r(\text{Ti}^{2+})/r(\text{X}^-)$ aufträgt [49]. Es hat sich gezeigt, dass bei einem Verhältnis von 1 und darüber der CsNiCl_3 -Typ auftritt. Bei kleineren Verhältnissen tritt bevorzugt die KNiCl_3 -Struktur auf. Der Ti-Ti-Abstand innerhalb der Oktaederstränge liegt für RbTiCl_3 bei 300,0 pm und stellt damit im Vergleich zu Rb_2TiCl_6 (701,6 pm), Rb_3TiCl_6 (708,3 pm) und $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ (314,6 pm) den kürzesten Ti-Ti-Abstand zwischen den stets oktaedrisch umgebenen Titanzentren dar (Kapitel 1.3.4 und 1.3.3).

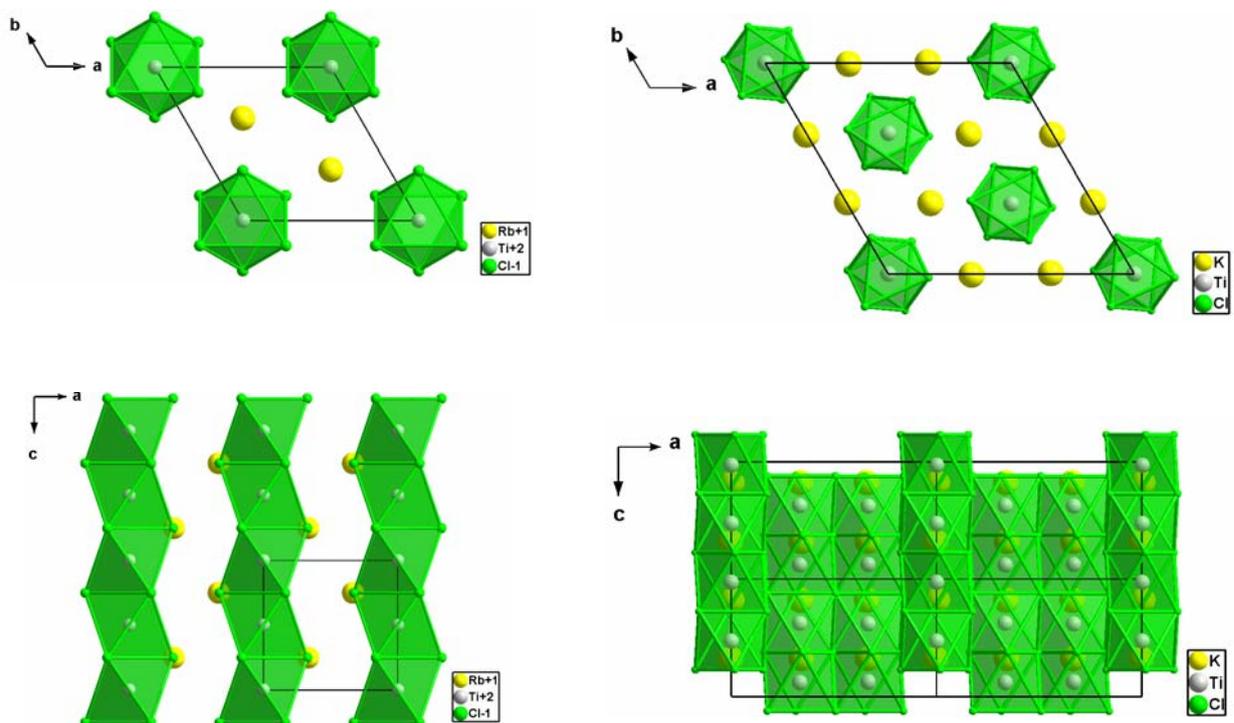


Abb. 8: Oben links: Elementarzelle von RbTiCl_3 . Blick entlang [001]. Unten links: Anordnung der $[\text{TiX}_6]^{2-}$ -Oktaederstränge in RbTiCl_3 entlang [001]. Oben rechts: Elementarzelle von KTiCl_3 . Blick entlang [001]. Unten rechts: Anordnung der $[\text{TiX}_6]^{2-}$ -Oktaederstränge in KTiCl_3 entlang [001].

2.3 Verbindungen vom Typ $A_3Ti_2X_9$

2.3.1 Allgemeines

Die Verbindungen vom Typ $A_3Ti_2X_9$ ($A = Cs-K$, $X = Br-Cl$) stellen eine weitere Klasse ternärer Halogenide des Titans dar. In den Enneahalogenodititanaten liegt Titan in der Oxidationsstufe + 3 vor (d^1 -System). Das zentrale Strukturmotiv sind voneinander isolierte flächenverknüpfte Doppeloktaeder $[Ti_2X_9]^{3-}$. Diese Verbindungsklasse ist bereits für eine Vielzahl von Übergangsmetallen M sowie Hauptgruppenelementen bekannt und eingehend charakterisiert worden. Auch von den im Periodensystem benachbarten Elementen Scandium und Vanadium sind mit $Cs_3Sc_2Cl_9$ [53] und $Cs_3V_2Cl_9$ [54] bereits Vertreter dieses Typs dargestellt worden.

Bei den Verbindungen der Zusammensetzung $A_3M_2X_9$ sollte man, wie bei den $ATiX_3$ -Verbindungen, ebenfalls ein Auftreten unterschiedlicher Strukturvarianten innerhalb dieser Reihe erwarten, wenn man das Ionenradienverhältnis $r(A^+)/r(X^-)$ als ausschlaggebend für das Auftreten dieser Strukturen ansieht (siehe Kapitel 2.2). Die Verbindungen vom Typ $A_3Ti_2X_9$ oder allgemein $A_3M_2X_9$ mit $M =$ Übergangsmetall lassen sich nämlich ebenfalls von der Familie der Perowskite ableiten, wobei unterschiedliche Stapelvarianten oder andere Defekte die verschiedenen Strukturtypen bedingen. Man unterscheidet dabei den kubischen Perowskit ($CaTiO_3$ [55]) vom hexagonalen Perowskit ($CsNiCl_3$ [50]), in welchem auch die meisten Verbindungen vom Typ $ATiX_3$ [50] (mit $A = Cs-Na$ und $X = I-Cl$) kristallisieren, auf die im vorigen Kapitel bereits näher eingegangen wurde. Für Titan konnten von *Gloger* mit $K_3Ti_2Cl_9$ [25] und *Hinz* mit $Cs_3Ti_2Cl_9$ [2] bereits zwei Enneachlorodititanate einkristallin dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Die beiden Verbindungen kristallisieren nicht isotyp. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von K^+ und Cs^+ ergeben sich zwei verschiedene Strukturtypen, auf welche später noch detailliert eingegangen wird. $K_3Ti_2Cl_9$ kristallisiert in der sog. $K_3W_2Cl_9$ -Struktur ($P6_3/m$) [56], während $Cs_3Ti_2Cl_9$ im $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typ ($P6_3/mmc$) [58] vorliegt. Die in dieser Arbeit erstmals anhand von Einkristallen bestimmten Strukturen von $Cs_3Ti_2Br_9$, $Rb_3Ti_2Br_9$ sowie $Rb_3Ti_2Cl_9$ kristallisieren ebenfalls in der $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Struktur. Die Verbindungen $A_3Ti_2Cl_9$ mit $A = Cs-K$ konnten zudem röntgenographisch phasenrein dargestellt werden, um magnetische und optische Untersuchungen durchzuführen (Kapitel 2.3.7 und 2.3.8). Um die Beschreibung der verschiedenen Strukturvarianten innerhalb der Klasse der $A_3M_2X_9$ -Verbindungen einzugrenzen, sollen an dieser Stelle nur die bei den Titanverbindungen gefundenen Strukturtypen eingehend beschrieben werden. Alle anderen

Varianten in dieser Verbindungsklasse stellen Verzerrungsvarianten dar und lassen sich von den hier beschriebenen Strukturen ableiten [60].

2.3.2 Strukturen der Enneahalogenodititanate(III)

Der kubische Perowskit CaTiO_3 (3H-Typ) kristallisiert in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Die Ca^{2+} -Ionen bilden zusammen mit den O^{2-} -Ionen eine kubisch-dichteste Kugelpackung aus. Die dabei entstehenden hexagonalen Schichten der Zusammensetzung $[\text{CaO}_3]$ sind gemäß der Stapelfolge ABC angeordnet. Anstatt die Schichtenfolge explizit zu beschreiben, kann man auch das *Jagodzinski*-Symbol [58] verwenden. Für die Stapelung im kubischen Fall ABC ergibt sich das Symbol c (cubic) für jede Schicht. Bei der hexagonalen Variante AB verwendet man das Symbol h (hexagonal). So lassen sich an späterer Stelle einfacher Vergleiche ziehen und die Strukturen besser beschreiben. Bei der Beschreibung von einfachen Kugelpackungen sollte man sich in Erinnerung rufen, dass für jedes die Kugelpackung aufbauende Atom genau eine Oktaederlücke (OL) sowie zwei Tetraederlücken (TL) vorhanden sind, wobei die Tetraederlücken in unserer Betrachtung vorerst keine Rolle spielen, da die Metallionen nur die größeren Oktaederlücken besetzen. In CaTiO_3 sind nur ein Viertel aller OL mit Ti^{4+} besetzt sind. Die Ti^{4+} -Ionen besetzen dabei alle OL, die nur von O^{2-} aufgespannt werden, um energetisch ungünstige, abstoßende Wechselwirkungen bei der Besetzung von OL, die von Ca^{2+} -Ionen mit aufgestellt werden, zu vermeiden. Durch die festgelegte Stapelfolge c ergeben sich so allseits eckenverknüpfte $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder, die ein dreidimensionales Netzwerk aufspannen.

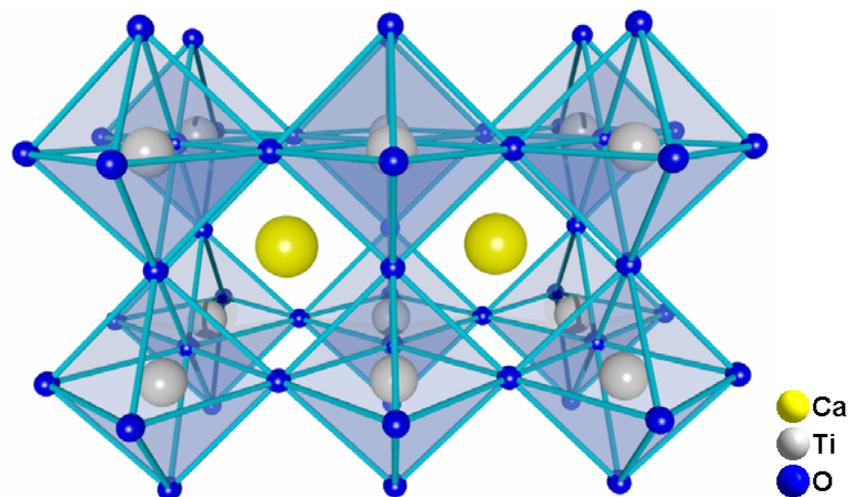


Abb. 9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CaTiO_3 .

Der hexagonale Perowskit CsNiCl_3 (2H-Typ) kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Cäsium-Ionen bilden zusammen mit den Chlorid-Ionen eine hexagonal-dichteste Kugelpackung in der Weise aus, dass Cs^+ ausschließlich von Cl^- umgeben sind, um abstoßende Wechselwirkungen zu minimieren. Die so entstehenden hexagonalen Schichten der Zusammensetzung $[\text{CsCl}_3]$ sind dementsprechend gemäß h gestapelt. Auch in dieser Struktur werden aus elektrostatischen Gründen nur die OL mit Ni^{2+} besetzt, die ausschließlich von Chloridionen aufgespannt werden. Der Unterschied zum kubischen Perowskit liegt in der Verknüpfung der Oktaeder. Aufgrund der Stapelabfolge AB (h) bilden sich ausschließlich Ketten von flächenverknüpften $[\text{NiCl}_6]$ -Oktaedern aus, welche wiederum hexagonal entlang $[001]$ angeordnet sind (siehe Kapitel 2.2).

In Analogie zu den Perowskiten lassen sich auch die Enneahalogenide des Titans beschreiben, indem man die Strukturen der $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{X}_9$ -Verbindungen über die Stapelfolgen der hexagonalen $[\text{AX}_3]$ -Schichten beschreibt. Der Bezug zu den Strukturen der Perowskite wird deutlich, wenn man die Summenformel der ATiX_3 -Verbindungen verdreifacht:



Durch Verdreifachung der Elementarzelle in $[001]$ -Richtung gelangt man von den ATiX_3 -Verbindungen mit Perowskit-Struktur zu den Strukturen der $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{X}_9$ -Verbindungen, wenn nur $2/3$ der ausschließlich von Halogenid aufgespannten OL besetzt werden. Damit werden von den insgesamt vorhandenen OL nur $1/6$ mit Ti^{3+} besetzt. Dies geschieht in der Art, dass alle OL frei bleiben, die an kubische Schichten c angrenzen. Die Stapelsequenz der $[\text{AX}_3]$ -Schichten (Abb. 10) in der Elementarzelle von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ ist demgemäß ABACBC, $(\text{hcc})_2$ (Abb. 11). Die Ti-X-Abstände sollten für die $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{X}_9$ -Verbindungen mit Titan in der Oxidationsstufe +3 kleiner sein, als in den ATiX_3 -Verbindungen mit zweiwertigem Titan. Aufgrund des kleineren Ionenradius von Ti^{3+} und nur einseitiger Flächenverknüpfung in den Doppeloktaedern ist auch ein Unterschied in den X-Ti-X Winkeln der Oktaeder zu erwarten. In Abbildung 12 ist ein Vergleich der Elementarzellen von CsNiCl_3 und $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ dargestellt, wobei die Elementarzelle von CsNiCl_3 um den Faktor 3 entlang der $[001]$ -Achse vergrößert wurde.

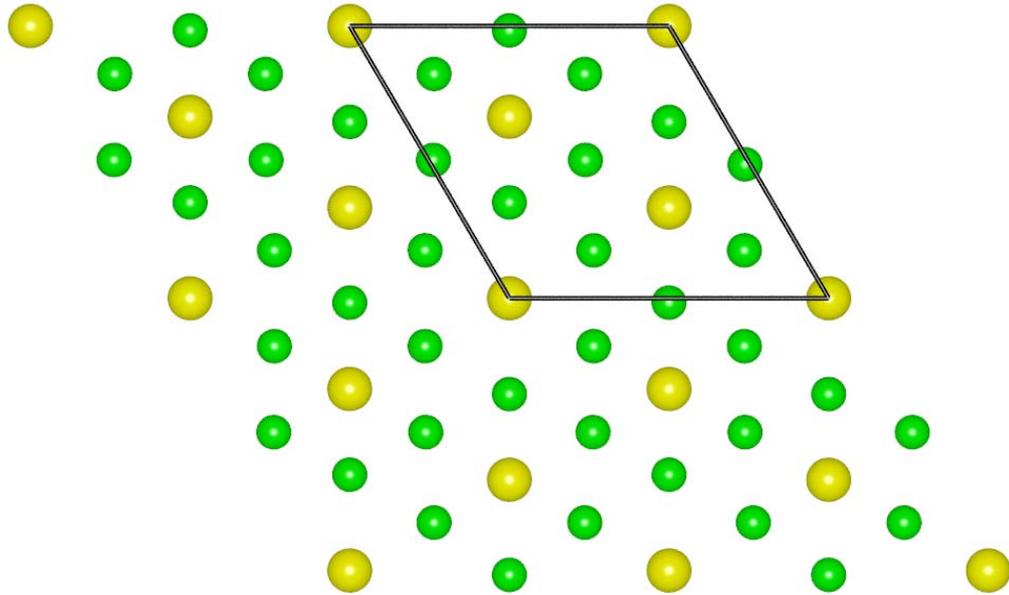


Abb. 10: Darstellung einer hexagonalen Schicht der Zusammensetzung $[AX_3]$ im $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Strukturtyp. (gelb: Cs^+ ; grün: Cl^-).

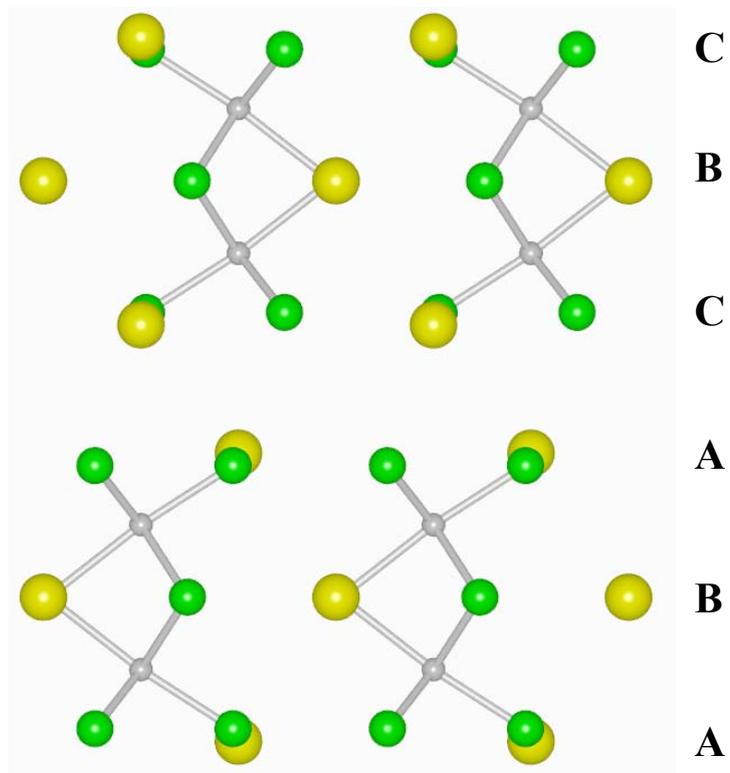


Abb. 11: Stapelfolge der hexagonalen Schichten $[AX_3]$ in Verbindungen des $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typs. Stapelfolge ABACBC (hcc) in Richtung $[001]$.

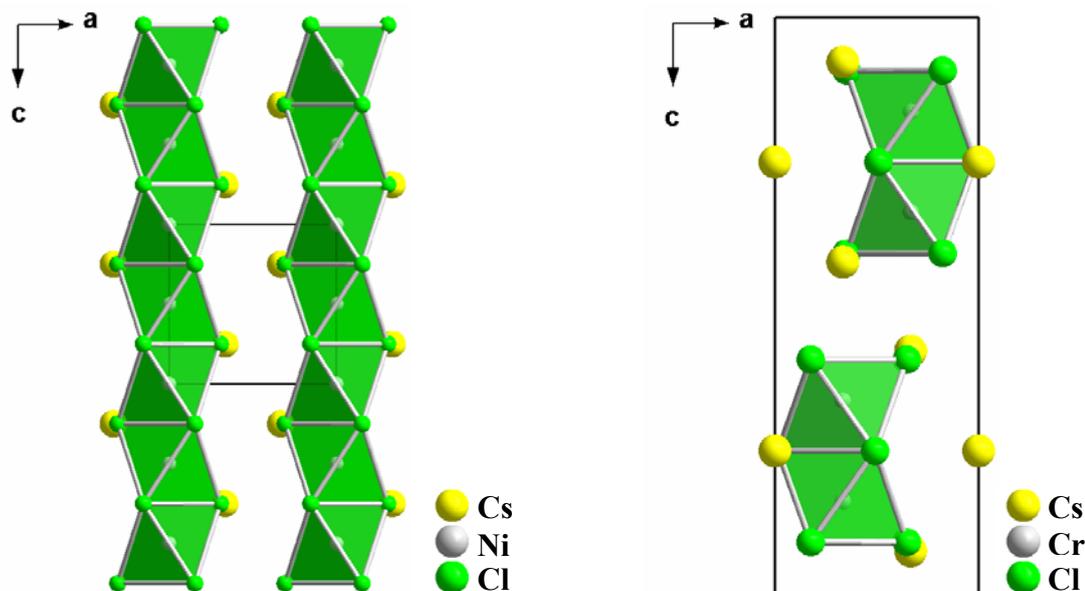


Abb. 12: Links: Darstellung der verdreifachten Elementarzelle von CsNiCl_3 .
Rechts: Elementarzelle von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$.

Die flächenverknüpften Oktaederstränge entlang $[001]$ werden derart „aufgebrochen“, dass jede dritte Oktaederlücke unbesetzt bleibt und somit „nur“ noch isolierte, flächenverknüpfte Doppeloktaeder übrig bleiben. Dabei bleiben genau die OL unbesetzt, die zwischen zwei c -Schichten liegen. Die hexagonale Stapelung der $[\text{MX}_3]$ - Schichten muss jedoch erhalten bleiben, um weiterhin flächenverknüpfte Oktaeder ausbilden zu können.

Die Gründe für das Auftreten unterschiedlicher Strukturtypen bei den $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{X}_9$ -Verbindungen sind elektrostatischer Natur, da sich nur bei annähernd gleich großen „Kugeln“ ideale, unverzerrte Kugelpackungen ausbilden können. Betrachtet man gleich geladene Kationen innerhalb einer Hauptgruppe, so nimmt der Ionenradius von oben nach unten bei gleicher Koordinationszahl zu. So ist es auch verständlich, dass bei gleichem Anion und Zentralatom eine Verzerrung des Packungsgerüsts auftritt, wenn die Kationengröße variiert wird. Diese Verzerrung führt zwangsläufig zu einer Erniedrigung der Symmetrie. Dabei kann es vorkommen, dass durch den Wegfall einfacher Symmetrieelemente nur kleine Unterschiede in der Struktur auftreten, sodass das Strukturmotiv der flächenverknüpften Doppeloktaeder weitgehend erhalten bleibt. Im Falle der Enneachlorodititanate liegt solch eine Verzerrung vor, wenn man von $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$, welches im $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typ kristallisiert, zu $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ übergeht, das in der $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ -Struktur vorliegt. In $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ [56] liegen ebenfalls isolierte Doppeloktaeder vor, die entlang $[001]$ zu Strängen angeordnet sind. Die Schichten der Zusammensetzung $[\text{KCl}_3]$ sind ebenfalls gemäß $(\text{hcc})_2$ entlang $[001]$ gestapelt, wie es auch für

$\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ der Fall ist. Der einzige Unterschied liegt in der Ausrichtung der $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Einheiten zueinander (Abb. 13). Um die Koordination von K^+ besser abzusättigen, sind die Doppeloktaeder zueinander um etwa $5,78^\circ$ entlang der dreizähligen Achse (C_3) verdreht.

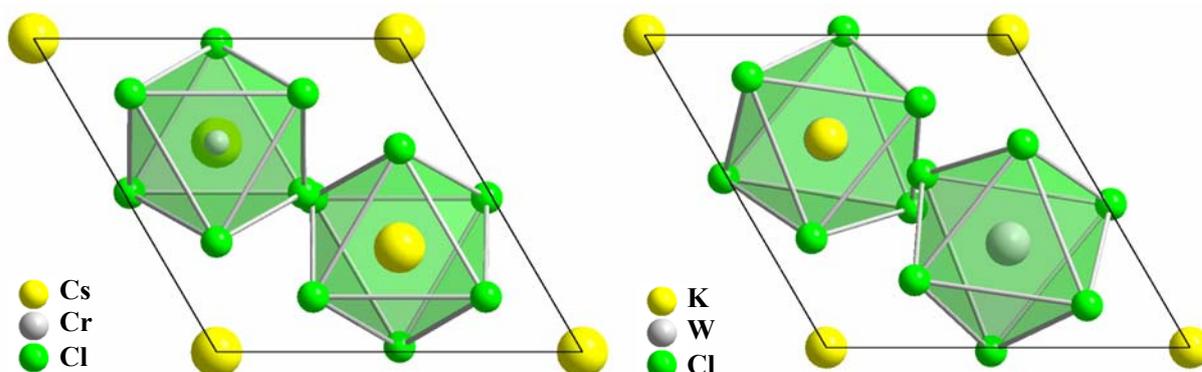


Abb. 13: Elementarzellen von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ (links) und $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ (rechts). Blick entlang $[001]$.

Durch die Verdrehung der Oktaeder um die C_3 -Achse kommt es zum Wegfall der Spiegelebene senkrecht zu (201) , welcher einhergeht mit einer Erniedrigung der Punktgruppensymmetrie von $\bar{6}m2$ im Falle von $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ auf $\bar{6}$ für $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$. Der Wegfall dieser Symmetrieelemente stellt einen translationengleichen Übergang vom Index zwei (t_2) von der Raumgruppe $P6_3/mmc$ ($\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$) nach $P6_3/m$ ($\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$) dar. Die Raumgruppe $P6_3/m$ ist eine Untergruppe von $P6_3/mmc$ dar. Für die Doppeloktaeder bleibt die D_{3h} -Symmetrie jedoch erhalten. Einen weiteren Unterschied zwischen diesen beiden Strukturtypen findet man, wenn man die Ausrichtung der Metallzentren innerhalb der Doppeloktaeder zueinander vergleicht. Für den $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ -Typ charakteristisch sind stark anziehende M-M-Wechselwirkungen, die sich in einem kurzen W-W-Abstand von 241 pm bemerkbar machen, der einer W-W-Dreifachbindung entspricht (Abb.15) [61]. In der $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Struktur lassen sich dagegen repulsive Wechselwirkungen finden [61]. Die Auslenkung der Metallatome findet aus den Oktaedermitten zu der Ebene der terminalen Chloridionen (X_t) statt (Abb.15), wobei der Cr-Cr-Abstand 312 pm beträgt.

Die Vorhersage über die Art der Metall-Metall-Wechselwirkungen ist schwierig, wenn man nur die Strukturdaten der Verbindungen zur Verfügung hat. Eine qualitative Beschreibung lässt jedoch die Betrachtung der Gestalt des $[\text{M}_2\text{X}_9]$ -Doppeloktaeders zu, mit deren Hilfe man ein Modell zur Abschätzung der Metall-Metall-Wechselwirkung im Hinblick auf sich abstoßende oder anziehende Metallzentren machen kann [59]. Dazu müssen bestimmte geometrische Parameter betrachtet werden, die unabhängig von der AX-Matrix sind, um

vergleichende Betrachtungen heranzuführen. Die Verschiebung der Metallzentren aus den Oktaedermitten im Vergleich zu einem unverzerrten, idealen Doppeloktaeder ist dabei ausschlaggebend. Ein „ideales“ Doppeloktaeder mit gemeinsamer Fläche besitzt D_{3h} -Symmetrie (Abb. 14).

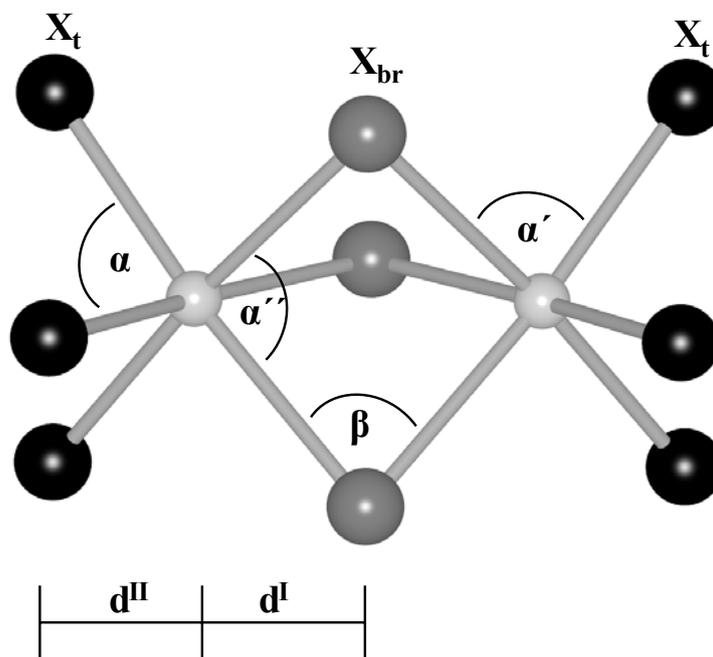


Abb. 14: Darstellung eines „idealen“ flächenverknüpften Doppeloktaeders.

Im diesem Doppeloktaeder müssen sowohl die Abstände der Metallzentren zu den terminalen Halogenatomen (X_t) als auch zu den verbrückenden Halogenatomen (X_{br}) gleich sein [59]. Eine weitere geometrische Bedingung ist, dass die Winkel X_t -M- X_t (α), X_t -M- X_{br} (α') und X_{br} -M- X_{br} (α'') alle 90° und die Winkel M- X_{br} -M (β) genau $70,53^\circ$ betragen. Die Abstände d stellen den senkrechten Abstand des Metallatoms in der Oktaedermitte zu den von drei Atomen aufgespannten Dreiecksflächen des umgebenden Oktaeders dar. Im idealen Doppeloktaeder liegt das Metallatom exakt im Oktaederzentrum, was einem Verhältnis der Abstände d^I zu d^{II} von genau eins entspricht ($d^I/d^{II} = 1$). Anhand dieses Verhältnisses, in Korrelation mit den Winkeln α und β ist es möglich, eine aus rein geometrischen Betrachtungen erstellte Vorhersage über die Art der Metall-Metall-Wechselwirkungen innerhalb dieser Doppeloktaeder zu treffen [59]. Natürlich kann man in die Betrachtung auch weitere geometrische Parameter mit einbeziehen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Parameter mit dem Wert für d^I/d^{II} und den eben genannten Winkeln korrelieren [60]. Weiterhin soll erwähnt bleiben, dass die mögliche Ausbildung eines „idealen“ flächenverknüpften Doppeloktaeders keinerlei chemische oder physikalische Gründe hat, demnach auch keinen energetisch begünstigten Zustand darstellt. Dieses Modell soll hier nur

als Referenz zur Beurteilung der Metallwechselwirkungen, mithilfe der abgeleiteten Parameter dienen.

Für repulsive Wechselwirkungen ergibt sich ein d^I/d^{II} -Verhältnis von größer als eins ($d^I/d^{II} > 1$). Man erwartet deshalb eine Zunahme des Winkels α ($\alpha > 90^\circ$), gleichzeitig aber auch eine Abnahme von α'' ($\alpha'' < 90^\circ$). Dadurch resultiert ein größerer Winkel β , der nun über $70,53^\circ$ liegen sollte ($\beta > 70,53^\circ$). Umgekehrtes erwartet man im Fall attraktiver Wechselwirkungen. Dabei bleibt immer zu beachten, dass sich die Metallatome der Oktaederzentren in flächenverknüpften Oktaedern generell näher kommen, als es bei Kanten- oder Eckenverknüpfung der Fall ist. Das führt nun dazu, dass unabhängig von der Elektronenkonfiguration der Metalle, stets repulsive Wechselwirkungen unterlagert sind, die sich aus der Coulomb-Abstoßung zwischen den positiv geladenen Metallzentren und der Abstoßung sich überlappender Elektronenhüllen ergeben. Man erwartet demnach stärker abweichende Werte von eins bei sich abstoßenden Metallzentren ($d^I/d^{II} > 1$), als bei anziehenden Wechselwirkungen ($d^I/d^{II} < 1$). Die in der Literatur gefundenen Werte von 0,89 bis 1,62 bestätigen diese Annahme. Die größten d^I/d^{II} -Verhältnisse sollten demnach bei stark positiv geladenen Metall-Ionen auftreten, die keine Elektronen mehr zur Ausbildung diskreter M-M-Bindungen bereitstellen können. Unbeachtet dabei bleibt jedoch, inwiefern weitere Wechselwirkungen, etwa mit den benachbarten Doppeloktaedern, die magnetischen und elektronischen Zustände der Metallzentren beeinflussen. So findet man bei Verbindungen, in denen aus elektronischen Gründen keine Bindungen aufgebaut werden können (z.B. bei $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [60]), dass es zu einer starken Dehnung der Doppeloktaeder kommt, was sich in einem d^I/d^{II} -Verhältnis von größer eins widerspiegelt (1,29). Dies würde die eben genannten geometrischen Überlegungen bestätigen. Andererseits müssten demnach die größten attraktiven Wechselwirkungen bei Verbindungen auftreten, in denen mehrere ungepaarte d-Elektronen vorliegen, vor allem bei 4d- und 5d-Elementen mit räumlich weiter ausgedehnten d-Orbitalen (im Falle von Übergangsmetallen als Zentralatome). Diese Überlegungen beziehen sich allein auf den Einfluss des Metallatoms selbst auf die Ausbildung von M-M-Wechselwirkungen. Einen wichtigen Einfluss auf die Gestalt des Doppeloktaeders und damit der M-M-Abstände besitzt jedoch die umgebende AX-Matrix. Dabei spielen vor allem die Größe der A^+ -Ionen und die Polarisierbarkeiten der X^- -Ionen eine entscheidende Rolle.

In einem oktaedrischen Ligandenfeld erwartet man eine Aufspaltung der fünf im kugelsymmetrischen Feld entarteten d-Niveaus des Übergangsmetalls in drei energetisch tiefer liegende t_{2g} - und zwei energetisch höher liegende e_g - Niveaus. Die einfache Besetzung der drei energetisch niedriger liegenden t_{2g} -Niveaus führt dann bei d^3 -Konfiguration zu einem

größtmöglichen Energiegewinn. In den Anionen $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ und $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ liegen Doppeloktaeder mit d^3 -Konfiguration vor, man würde also im Prinzip hier aus elektronischen Gründen die kürzesten M-M-Abstände und damit die kleinsten d^I/d^{II} -Verhältnisse erwarten. Für $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ lässt sich ein d^I/d^{II} -Verhältnis von 0,9 und, wie bereits oben erwähnt, ein W-W-Abstand von 240,2 pm ermitteln, was einer Dreifachbindung entspricht. Dies konnte über Messungen der magnetischen Suszeptibilität χ , welche keine ungepaarten Elektronen im Grundzustand erkennen ließen, bestätigt werden [61]. In $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ [62] liegt der Wert für das d^I/d^{II} -Verhältnis bei 0,98, was im Vergleich zum idealen Doppeloktaeder nur einen kleinen attraktiven Anteil vermuten lässt. Vergleicht man diesen Wert jedoch mit Werten von Verbindungen, in denen keine bindenden Wechselwirkungen auftreten ($d^I/d^{II} \geq 1,2$), so lassen sich doch bindende Anteile vermuten, was ebenfalls durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigt werden konnte [63]. Da das für $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ [58] ermittelte d^I/d^{II} -Verhältnis bei 1,23 liegt, treten repulsive Wechselwirkungen auf, welche sich für die Cr^{3+} -Ionen (d^3) in einem fast temperaturunabhängigen Paramagnetismus bemerkbar machen [61]. Der Grund für repulsive Wechselwirkungen liegt hier, neben den bereits genannten Gründen, wohl darin, dass sich die 3d-Orbitale wesentlich näher am Atomkern befinden, als die weiter ausgedehnten 4d- und 5d-Orbitale. Dadurch kann es nicht zu einer genügenden Überlappung der Atomorbitale kommen, wie es bei Mo und besonders bei W der Fall ist, und damit nicht zur Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung. Da die Metallatome räumlich jedoch relativ nahe beieinander liegen, lassen sich bei tieferen Temperaturen magnetische Wechselwirkungen erwarten. Ein Vergleich der geometrischen Verhältnisse bei den Verbindungen des Titans findet sich in Kapitel 2.3.5.

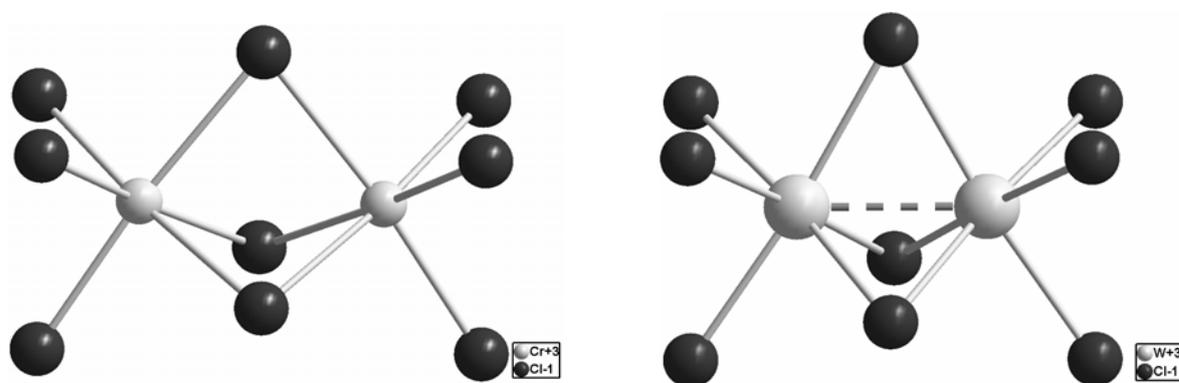


Abb. 15: Ausrichtung der Metallatome innerhalb der Doppeloktaeder $[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{3-}$. Links: $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ in $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$. Rechts: $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ in $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ (W-W-Dreifachbindung gestrichelt angedeutet).

Es ist aber auch möglich, dass es zum Auftreten eines Strukturtyps kommt, in dem keine flächenverknüpften Doppeloktaeder auftreten. Als Beispiel sei hier $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ [64] genannt, welches orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* kristallisiert. Zwar liegen auch in $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ dichtest-gepackte $[\text{CsCl}_3]$ -Schichten vor, die gemäß $(\text{hcc})_2$ gestapelt sind, jedoch treten hier, im Gegensatz zu $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [60], nur eckenverknüpfte Oktaeder auf. Der Grund liegt in der leichteren Polarisierbarkeit des größeren Iodid-Anions, welche dazu führt, dass die Bi^{3+} -Ionen sich im flächenverknüpften Doppeloktaeder weiter voneinander entfernen können, als es bei den Chlorid-Anionen der Fall wäre. Dadurch lassen sich die ausschließlich repulsiven Wechselwirkungen verringern, die aufgrund der elektronischen Situation ($6s^2$) dominieren. Durch Ausbildung eckenverknüpfter Oktaeder in $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ werden die abstoßenden Kräfte, aufgrund der geometrisch bedingten, größeren räumlichen Entfernung der Metallatome, minimiert.

Da die Strukturen der $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ -Verbindungen sich nicht sehr stark voneinander unterscheiden, wäre es denkbar, dass die niedersymmetrischen Varianten bei höheren Temperaturen eine Phasenumwandlung durchlaufen, um in höhersymmetrische Modifikationen überzugehen. Eine solche Phasenumwandlung findet man z.B. bei KTiCl_3 (Kapitel 2.2) oder bei den Verbindungen vom Typ A_3TiX_6 , die in Kapitel 2.4 besprochen werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte mithilfe thermischer Analysen eine Phasenumwandlung bei $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ beobachtet werden (Kapitel 2.3.9).

2.3.3 Die Verbindungen $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ (A = Cs-Rb)

Durch thermische Untersuchungen in dem System A/Ti/Br (A = Cs-Rb) konnten von *Korol'kov et al.* neben Verbindungen der Zusammensetzung ATiBr_3 und A_3TiBr_6 , auch die Verbindungen $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ und $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ [66] gefunden werden, welche später anhand von röntgenographischen Pulveruntersuchungen als isotyp zu $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ [57] kristallisierend beschrieben wurden [67]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Strukturen nun anhand von Einkristalldaten aufgeklärt werden. Die Untersuchungen von *Ehrlich et al.* im System KBr/TiBr_3 ergaben keine Hinweise auf die Existenz von $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$. Als einzige ternäre Verbindung mit Titan in der Oxidationsstufe +3 konnte nur K_3TiBr_6 gefunden werden [68]. Trotz einiger Darstellungsversuche konnte auch in dieser Arbeit keine Phase der Zusammensetzung $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ nachgewiesen werden. In den meisten Fällen erhielt man nur KTiBr_3 [25]. Die Ansätze in Kieselglasampullen, die bei den analogen Chloriden erfolgreich waren, führten hier lediglich zu den binären Phasen TiBr_2 und TiBr_3 neben KBr , wobei die Bildung von TiOBr [44] ebenfalls bevorzugt auftritt.

2.3.3.1 Darstellung

Die Verbindungen Cs_3TiBr_6 und Rb_3TiBr_6 lassen sich durch Umsetzungen nach folgender Reaktionsgleichung darstellen:



Ausgehend von 0,2 g TiBr_4 werden entsprechende Mengen an CsBr (RbBr) eingewogen und in einem Achatmörser innig zerrieben. Titan wird in Form von kleinen, etwa 4 mm langen Chips dem Reaktionsansatz zugegeben. Als Reaktionscontainer dienen Ta-Ampullen von etwa 5 cm Länge. Die in Kieselglas eingeschmolzenen Ta-Ampullen werden in einen Röhrenofen gegeben und folgendem Temperaturverlauf unterzogen:

{Aufheizen auf 687°C ($\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$: 676°C); Haltezeit 240 h, Abkühlen auf RT mit 99°C/h}. Die hohen Abkühlraten wurden gewählt, da sich bei kleinen Abkühlraten stets die thermodynamisch stabilen ATiBr_3 -Verbindungen bildeten. Ein Einfluss auf die Kristallqualität durch schnelles Abkühlen konnte nicht festgestellt werden. Das weitere Vorgehen erfolgt wie in Kapitel 1.1 beschrieben. Beide Verbindungen kristallisieren in Form rötlich-schwarzer Stäbchen. An Luft zersetzen sie sich rasch über violette Zwischenstufen zu einem weißen Pulver.

2.3.3.2 Strukturbeschreibung

$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ und $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ kristallisieren hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr.194) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle isotyp zu $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ [57]. Die Visualisierung der Strukturen erfolgt anhand der Kristallstruktur von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$. Eine perspektivische Darstellung zeigt die Lage der Doppeloktaeder in der Elementarzelle dieser Verbindungen (Abb. 18). Der unverzerrte $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typ lässt sich durch Betrachten der Anordnung der Doppeloktaeder zueinander in der Elementarzelle mit Blickrichtung [001] erkennen (Abb. 19). Die zwei kristallographisch unterscheidbaren Cäsiumatome sind von jeweils 12 Bromatomen annähernd kuboktaedrisch (Cs1) bzw. antikuboktaedrisch (Cs2) umgeben (Abb. 16). Die weiteren Angaben zu Strukturbestimmung, sowie Bindungslängen und -winkel lassen sich den Tabellen 4-11 entnehmen.

Für Cs1 stammen von den 12 koordinierenden Bromid-Ionen jeweils 4 von einer gemeinsamen $[\text{Ti}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Einheit, wobei zwei davon jeweils terminale (X_t) und verbrückende (X_{br}) Bromide darstellen. Somit nimmt Cs1 Einfluss auf die Gestalt von drei $[\text{Ti}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -

Einheiten, da es sich in der Ebene der verbrückenden Bromide (Br2) befindet (Abb. 16). Die gemittelten Cs1-Br-Abstände sind mit 381,5 pm deutlich kürzer als die gemittelten Cs2-Br-Abstände von 387,8 pm. Die Koordinationssphäre von Cs2 wird von vier $[\text{Ti}_2\text{Br}_9]^{3-}$ -Einheiten aufgespannt, die jeweils über eine Oktaederfläche koordinieren (Abb. 16). Dabei beträgt der Cs2-Br2-Abstand zu den drei in einer Ebene liegenden, verbrückenden Bromid-Ionen 404,6 pm, wodurch das Antikuboktaeder um Cs2 entlang $[001]$ gestreckt wird und Cs2 etwas aus der Ebene der 6 terminalen Bromid-Ionen (Br1) geschoben wird.

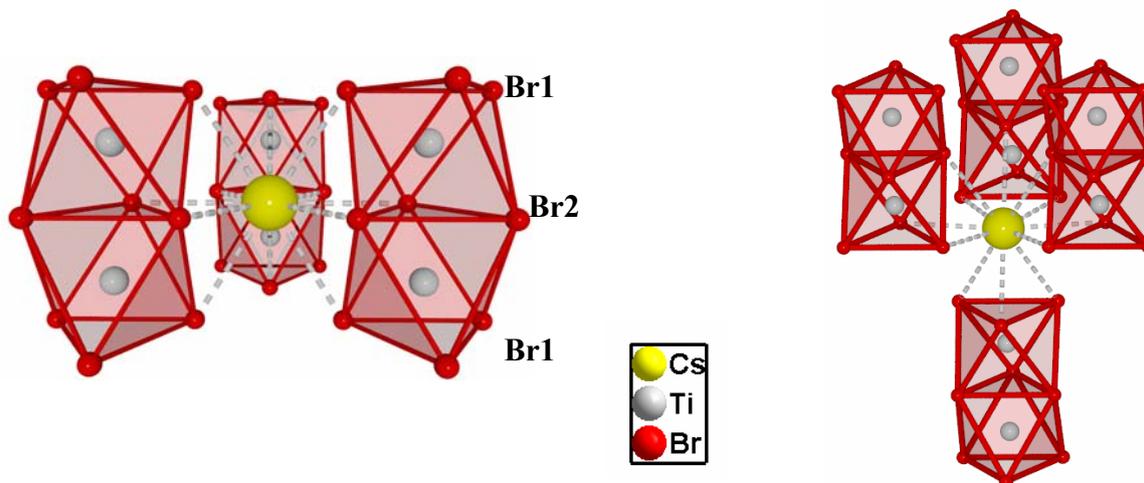


Abb. 16: Koordinationssphäre von Cs1 (links) und Cs2 (rechts) in Cs₃Ti₂Br₉.
Perspektivische Darstellung.

Die unterschiedliche Koordinationsgeometrie der beiden Cs⁺-Ionen wird durch ihre Lage in verschiedenen Schichten bestimmt. Cs1 bildet mit den verbrückenden Bromid-Ionen (Br2) eine $[\text{Cs1}(\text{Br2})_3]$ -Schicht aus und ist von zwei $[\text{Cs2}(\text{Br1})_3]$ -Schichten umgeben. Somit befindet sich Cs1 in einer h-Schicht, während Cs2 in einer c-Schicht liegt. Die Ti³⁺-Ionen liegen somit in den Oktaederlücken, die von c- und h-Schichten aufgespannt werden, wobei die gemeinsame Oktaederfläche einer h-Schicht angehört. Daraus ergibt sich entlang $[001]$ die Stapelsequenz c-M-h-M-c-c-M-h-M-c (Abb.17).

Für Rb₃Ti₂Br₉ sind die gemittelten Rb-Br-Abstände aufgrund des kleineren Ionenradius von Rb⁺ entsprechend kleiner ($\bar{d}(\text{Rb1-Br}) = 374,1$ pm; $\bar{d}(\text{Rb2-Br}) = 380,5$ pm). Dies hat wiederum zur Folge, dass die Ti-Br2-Abstände im Falle von Rb₃Ti₂Br₉ kürzer sind, wodurch sich auch die Titanzentren näher kommen.

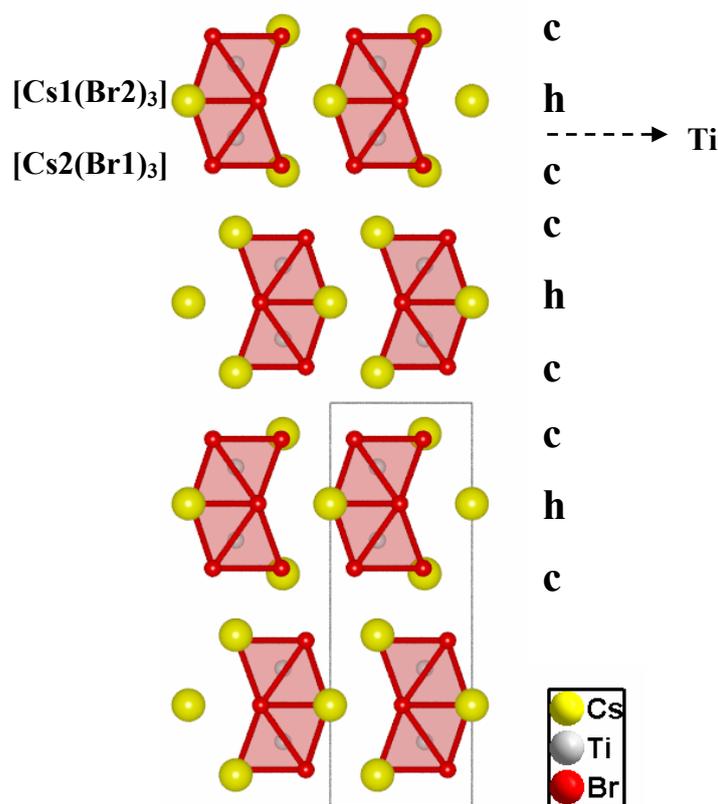


Abb. 17: Anordnung der $[Ti_2Br_9]^{3-}$ -Doppeloktaeder in der Kristallstruktur von $Cs_3Ti_2Br_9$. Blick entlang $[010]$.

Die für den $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typ gefundenen repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren führen bei $Cs_3Ti_2Br_9$ und $Rb_3Ti_2Br_9$ zu Ti-Ti-Abständen von 345,05 pm bzw. 336,6 pm. Die für Ti-Ti-Einfachbindungen in Ti_7Cl_{16} [4] ermittelten Abstände sind mit 295 pm deutlich kürzer, sodass hier keine direkten Ti-Ti-Bindungen zu erwarten sind. Durch die in Kapitel 2.3.2 gemachten Überlegungen zur Gestalt des Doppeloktaeders und den daraus resultierenden Schlussfolgerungen lassen sich anhand der in Tabelle 3 angegebenen Parameter weitere Abschätzungen über die Art der Wechselwirkungen in $Cs_3Ti_2Br_9$ und $Rb_3Ti_2Br_9$ machen.

Tab. 3: Beobachtete Parameter in der $[Ti_2Br_9]^{3-}$ -Einheit von $Cs_3Ti_2Br_9$ und $Rb_3Ti_2Br_9$.

Verbindung	d^{II}/pm	d^I/pm	d^I/d^{II}	$\beta/^\circ$	$\alpha/^\circ$	$\alpha''/^\circ$
$Cs_3Ti_2Br_9$	132,42	172,52	1,30	79,52	94,74	83,47
$Rb_3Ti_2Br_9$	133,11	168,29	1,26	77,84	94,34	84,71

Für ein unverzerrtes, ideales Doppeloktaeder ergibt sich ein d^I/d^{II} -Verhältnis von eins. Bei repulsiven Wechselwirkungen wächst dieses Verhältnis entsprechend an und man erwartet Werte, die über eins liegen. In $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ beträgt das d^I/d^{II} -Verhältnis 1,23 und es liegen keinerlei bindende Wechselwirkungen zwischen den Cr^{3+} -Zentren vor [61]. Die für $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ und $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ beobachteten Werte von 1,3 und 1,26 entsprechen dieser Größe, sodass man bei beiden Verbindungen von repulsiven Wechselwirkungen ausgehen kann. Der größere Wert für $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ korrespondiert mit dem längeren Ti-Ti-Abstand im Vergleich zur Rubidiumverbindung. Der Grund für die unterschiedlichen Ti-Ti-Abstände liegt im größeren Platzanspruch des Cäsium-Ions und den daraus resultierenden größeren Cs-Br-Abständen. Dadurch werden die hexagonalen $[\text{CsBr}_3]$ -Schichten entlang $[001]$ aufgeweitet, und es kommt zu einer größeren Separation der h- und c-Schichten, korrelierend mit einer Verlängerung der kristallographischen c-Achse. Dies führt zu einer Dehnung der Doppeloktaedereinheit, welche sich in dem größeren Winkel β ($\text{M-X}_{\text{br}}-\text{M}$) von $79,52^\circ$ bemerkbar macht im Vergleich zu $77,84^\circ$ bei $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$. Beide Winkel liegen damit deutlich über dem Winkel von $70,53^\circ$, der für das „ideale“ Doppeloktaeder charakteristisch ist und bestätigen die erwartete Tendenz bei repulsiver Wechselwirkung der Metallzentren [59] (Kapitel 2.3.2). Genauso verhält es sich mit dem Winkel α'' , welcher für beide Verbindungen deutlich kleiner als 90° und für $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ aufgrund des längeren Ti-Ti-Abstands kleiner ist. Der Einfluss des unterschiedlichen Alkalimetalls auf den Winkel α ($\text{X}_i-\text{M}-\text{X}_i$) ist nur gering, was sich dann auch in den kaum unterschiedlichen Ti-Br1-Abständen in beiden Verbindungen widerspiegelt. Die Ti-Br2-Abstände korrespondieren in $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ (269,7 pm) und $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ (267,8 pm) sehr gut mit den gemittelten Ti-Br-Abständen in CsTiBr_3 (268,3 pm) und RbTiBr_3 (267,5 pm), in welchen flächenverknüpfte Oktaederketten vorliegen (Kapitel 1.3.2). Die kürzeren Ti-Br1-Abstände sind somit auch eine direkte Folge der unbesetzten Cl⁻-Oktaederlücke innerhalb der Dimerenstränge entlang $[001]$, wodurch die terminalen Br1-Ionen nur von einem Ti^{3+} -Ion angezogen werden und sich so stark kovalente Bindungsanteile ausbilden können.

Um den Einfluss des Alkalimetalls auf die Gestalt des Doppeloktaeders und damit die Tendenz zur Ausbildung von Metall-Metall-Wechselwirkungen zu beurteilen, benötigt man eine weitere Vergleichsreihe mit Titan als Zentralatom. Diese konnte für die Verbindungen $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ ($\text{A} = \text{Cs-K}$) erstellt werden, wobei mit der Variation des Halogenid-Ions ein weiterer Einflussfaktor diskutiert werden kann (Kapitel 2.3.5). Die Ergebnisse der Messungen der magnetischen Suszeptibilität für die Verbindungen $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$, um die gemachten Schlussfolgerungen bei der Diskussion über Ti-Ti-Wechselwirkungen zu belegen, finden sich in Kapitel 2.3.7.

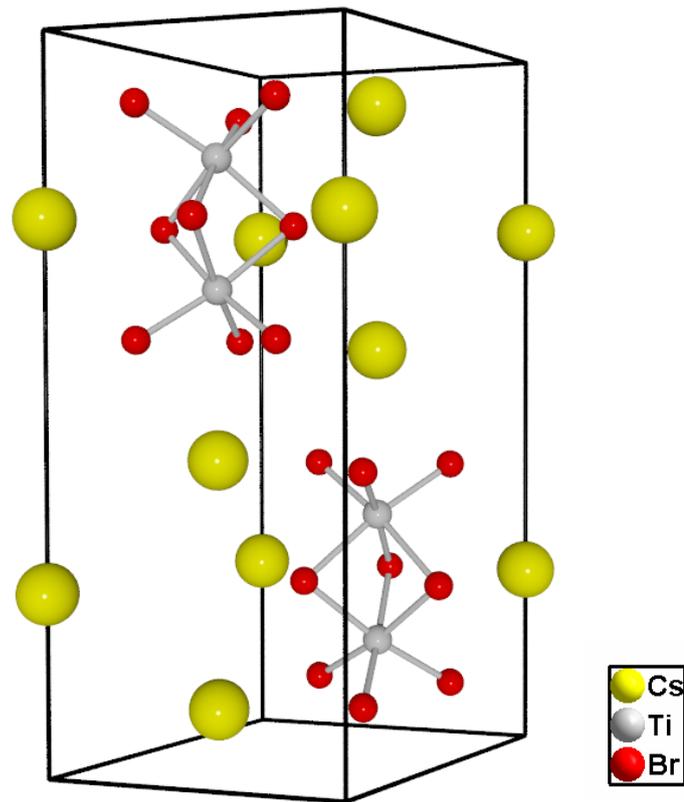


Abb. 18: Elementarzelle von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$. Perspektivische Darstellung.

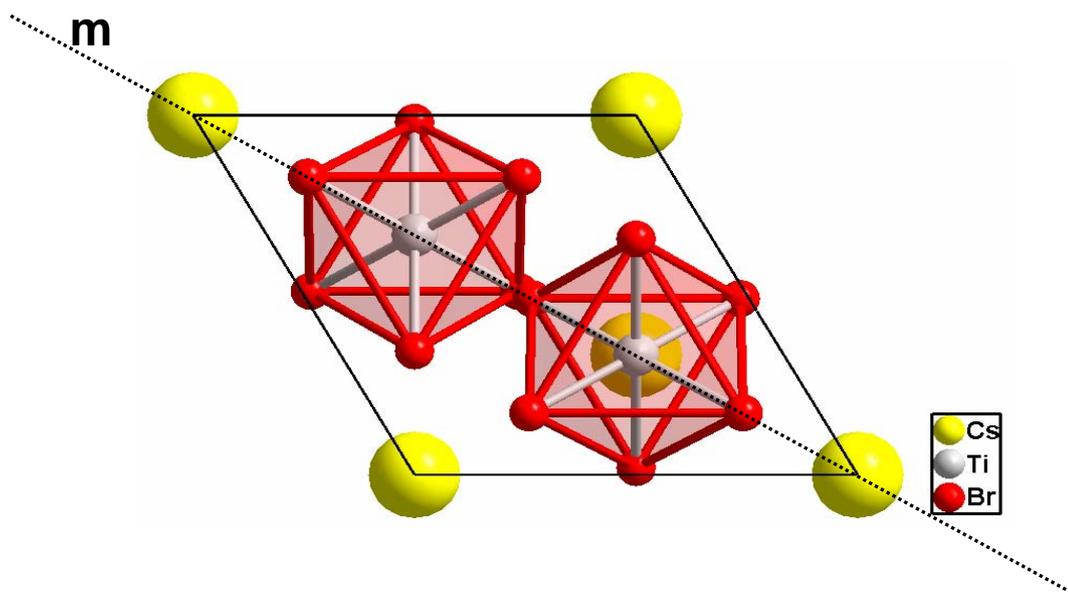


Abb. 19: Elementarzelle von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$. Blick entlang $[001]$.

Tab. 4: Kristallographische Daten von Cs₃Ti₂Br₉.

Summenformel	Cs ₃ Ti ₂ Br ₉
Temperatur/K	293(2)
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P6₃/mmc</i> (Nr.194)
Gitterkonstanten/pm	a = 764,0(2) c = 1902,1(5)
Zellvolumen/10 ⁶ pm ³	961,4(3)
Z	2
Dichte/gcm ⁻³	4,193
Diffraktometer	IPDS I (STOE Darmstadt)
Verwendete Strahlung	Mo-K α , λ = 71,07 pm
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient, μ /mm ⁻¹	25,1
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
F(000)	1048
Scanbreite	3,8 < 2 θ < 56,92°
Detektorabstand/mm	60
Belichtungszeit/min; Bilder	8; 100
Rotationswinkel, ω -Inkremente	0° ≤ ω ≤ 200, φ = 0° $\Delta\omega$ = 2° -8 < h < 9
Indexbereiche	-9 < k < 8 -23 < l < 23
Zahl gemessener Reflexe	7154
Symmetrieunabhängig	406
beobachtet	299
R _{int}	0,1015
Goodness of fit	0,992
R-Werte [<i>I</i> >2sigma(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0404, wR ₂ = 0,0698
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0,0602, wR ₂ = 0,0758

Tab. 5: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm²] von Cs₃Ti₂Br₉.

<i>Atom</i>	<i>Lage</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Cs1	2b	0	0	3/4	0,03184
Cs2	4f	1/3	1/3	0,57636	0,03614
Ti	4f	1/3	1/3	0,65931	0,02386
Br1	6h	-0,49011	0,01992	3/4	0,02563
Br2	12k	-0,17226	0,17226	0,58975	0,03153

Tab. 6: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] für Cs₃Ti₂Br₉.

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Cs1	0,02745	0,02745	0,04069	0,000	0,000	0,01373
Cs2	0,03484	0,03484	0,03886	0,000	0,000	0,01742
Ti	0,02038	0,02038	0,03061	0,000	0,000	0,01024
Br1	0,02545	0,01876	0,03056	0,000	0,000	0,00933
Br2	0,03274	0,03274	0,03525	-0,00312	0,00312	0,02094

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in Cs₃Ti₂Br₉.

<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>	<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>
Ti-Ti	345,05(9)	Cs1-Br1	382,22(6) (6x)
Ti-Br1	251,0(2) (3x)	Cs2-Br2	381,0(1) (3x)
Ti-Br2	269,7(2) (3x)	Cs2-Br2	382,90(7) (6x)
Cs1-Br2	380,7(1) (6x)	Cs2-Br1	404,6(1) (3x)
Br1-Ti-Br1	94,34(7)	Br2-Ti-Br2	84,71(7)
Br1-Ti-Br2	90,27(2)	Br2-Ti-Br1	173,20(9)

Tab. 8: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$.

Summenformel	$\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$
Temperatur/K	293(2)
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr,194)
Gitterkonstanten/pm	$a = 749,3(1)$ $c = 1871,3(4)$
Zellvolumen/ 10^6pm^3	909.9(3)
Z	2
Dichte/ gcm^{-3}	3,910
Diffraktometer	IPDS I (STOE Darmstadt)
Verwendete Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient, μ/mm^{-1}	28,6
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
F(000)	940
Scanbreite	$3,14 < 2\theta < 52,98^\circ$
Detektorabstand/mm	60
Belichtungszeit/min; Bilder	5; 100
Rotationswinkel, ω -Inkremente	$0^\circ \leq \omega \leq 200$, $\varphi = 0^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$
Indexbereiche	$-8 < h < 9$ $-9 < k < 8$ $-23 < l < 23$
Zahl gemessener Reflexe	8254
Symmetrieunabhängig beobachtet	402 256
R_{int}	0,1064
Goodness of fit	0,994
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0375$, $wR_2 = 0,0794$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0707$, $wR_2 = 0,0924$

Tab. 9: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm²] von Rb₃Ti₂Br₉.

<i>Atom</i>	<i>Lage</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Rb1	2b	0	0	1/4	0,0570(7)
Rb2	4f	2/3	1/3	0,0714(1)	0,0637(5)
Ti	4f	1/3	2/3	0,1601(3)	0,0403(7)
Br1	6h	0,4939(1)	0,5061(1)	1/4	0,0445(4)
Br2	12k	0,1701(3)	0,3401(1)	0,0889(5)	0,0534(4)

Tab. 10: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] für Rb₃Ti₂Br₉.

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Rb1	0,0493(9)	0,0493(9)	0,0723(6)	0,0000	0,0000	0,0247(5)
Rb2	0,0633(7)	0,0633(7)	0,0644(2)	0,0000	0,0000	0,0317(4)
Ti	0,0360(9)	0,0360(9)	0,0491(4)	0,0000	0,0000	0,0180(4)
Br1	0,0460(6)	0,0460(6)	0,0494(7)	0,0000	0,0000	0,0290(6)
Br2	0,0568(5)	0,0416(6)	0,0567(6)	-0,0093(5)	-0,0046(3)	0,0208(3)

Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in Rb₃Ti₂Br₉.

<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>	<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>
Ti-Ti	336,6(5)	Rb1-Br1	374,73(6) (6x)
Ti-Br1	250,3(2) (3x)	Rb2-Br2	367,3(2) (3x)
Ti-Br2	267,8(2) (3x)	Rb2-Br2	376,11(6) (6x)
Rb1-Br2	373,5(1) (6x)	Rb2-Br1	402,5(2) (3x)
Br1-Ti-Br1	94,34(7)	Br2-Ti-Br2	84,71(7)
Br1-Ti-Br2	90,27(2)	Br2-Ti-Br1	173,20(9)

2.3.4 Die Verbindungen $A_3Ti_2Cl_9$ (A = K-Cs)

Im System A/Ti/Cl (A = Cs-K) wurden bereits diverse thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt, in denen auch Verbindungen der Zusammensetzung $A_3Ti_2Cl_9$ (A = Cs-K) gefunden werden konnten, wobei röntgenographische Untersuchungen nur an polykristallinen Pulvern durchgeführt wurden [81-83]. Die Strukturen der Verbindungen $K_3Ti_2Cl_9$ [25] und $Cs_3Ti_2Cl_9$ [2] konnten später mit Hilfe röntgenographischer Einkristalluntersuchungen verfeinert werden. Darüber hinaus konnten im Falle von $Cs_3Ti_2Cl_9$ durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität χ weitere Erkenntnisse über die Art der Ti-Ti-Wechselwirkungen gewonnen werden [65]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten alle drei Verbindungen phasenrein dargestellt und mittels magnetischen und optischen Untersuchungsmethoden charakterisiert werden. $Rb_3Ti_2Cl_9$ konnte zudem erstmals anhand von Einkristallen röntgenographisch untersucht und die Struktur aus den ermittelten Daten gelöst und verfeinert werden.

2.3.4.1 Darstellung und Strukturbeschreibung von $Rb_3Ti_2Cl_9$

Die Darstellung von $Rb_3Ti_2Cl_9$ gelingt durch Umsetzung von $TiCl_3$ und $RbCl$ im molaren Verhältnis 2:3 in einer Kieselglasampulle. Die Reaktion erfolgt bei einer Temperatur von $680^\circ C$ über die Dauer von 240 Stunden. Man erhält grüne Kristalle in Form kleiner Stäbchen oder hexagonaler Plättchen. Unter dem Mikroskop wurde ein für gut empfundener Kristall in ein Markröhrchen (0,1 mm) gebracht und seine Qualität mittels Laueaufnahmen geprüft. Mit Hilfe des IPDS I konnte ein Intensitätsdatensatz erstellt werden und die Struktur über die Anwendung direkter Methoden (SHELXS-97) und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL-98) gelöst werden. Die Kristallstruktur von $Rb_3Ti_2Cl_9$ wurde auf der Basis von 237 symmetrieunabhängigen Reflexen ($I > 2\sigma_I$) bis zu den Gütefaktoren $R_1 = 3,9\%$ und $wR_2 = 6,6\%$ verfeinert.

$Rb_3Ti_2Cl_9$ kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, isotyp zu $Cs_3Cr_2Cl_9$ [57]. Der Ti-Ti-Abstand liegt mit 314,5(1) pm wie zu erwarten zwischen jenem in $Cs_3Ti_2Cl_9$ [2] ($P6_3/mmc$) mit 321,5(2) pm und $K_3Ti_2Cl_9$ [25] ($P6_3/m$) mit 310,51(4) pm. Der kürzere Ti-Ti-Abstand im Vergleich zu $Cs_3Ti_2Cl_9$ ist die Folge von Packungseffekten, da sich die $[AlCl_3]$ -Schichten, bei Stapelung gemäß $(hcc)_2$ entlang [001] ($Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typ), im Falle des kleineren Rb^+ näher kommen können. Die Besetzung der OL dreier übereinander liegender Schichten mit Ti^{3+} ergibt dann die charakteristischen $[Ti_2Cl_9]$ -Doppeloktaeder, die in allen drei Verbindungen vorliegen. Der kurze Ti-Ti-Abstand

in $K_3Ti_2Cl_9$ hängt auch damit zusammen, dass die Verbindung in der niedersymmetrischen Raumgruppe $P6_3/m$ im $K_3W_2Cl_9$ -Typ [56] kristallisiert, für den attraktive Wechselwirkungen charakteristisch sind. Die Gründe für den kürzeren Ti-Ti-Abstand in $Rb_3Ti_2Cl_9$ (314,5 pm) im Vergleich zum Bromid $Rb_3Ti_2Br_9$ (336,5 pm) sind sterischer Natur. Der größere Ionenradius für das Bromidanion bedingt eine längere Ti-Br-Bindung innerhalb des Doppeloktaeders $[Ti_2Br_9]$. Dadurch können sich die Ti-Atome nicht so nah kommen, wie es im Chlorid der Fall ist. Die Ti-Cl2 Abstände von 251,2 pm zu den verbrückenden Chloridionen in $Rb_3Ti_2Cl_9$ sind mit den gemittelten Ti-Cl-Abständen von 250,9 pm in $RbTiCl_3$ [52] vergleichbar. Lediglich die kurzen Abstände von Ti zu den terminalen Chloridionen (Cl1) von 234,1 pm zeigen die Auslenkung der Ti-Atome innerhalb des Oktaeders an. Die gemittelten Rb2-Cl-Abstände von 361,3 pm sind ebenfalls mit jenen in $RbTiCl_3$ [1] von 361 pm vergleichbar. Lediglich die kürzeren gemittelten Rb1-Cl-Abstände von 354,2 pm deuten auf eine unterschiedliche Stapelung der hexagonalen $[RbCl_3]$ -Schichten hin. Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sowie ausgewählte Atomabstände und -winkel lassen sich den Tabellen 12-15 entnehmen.

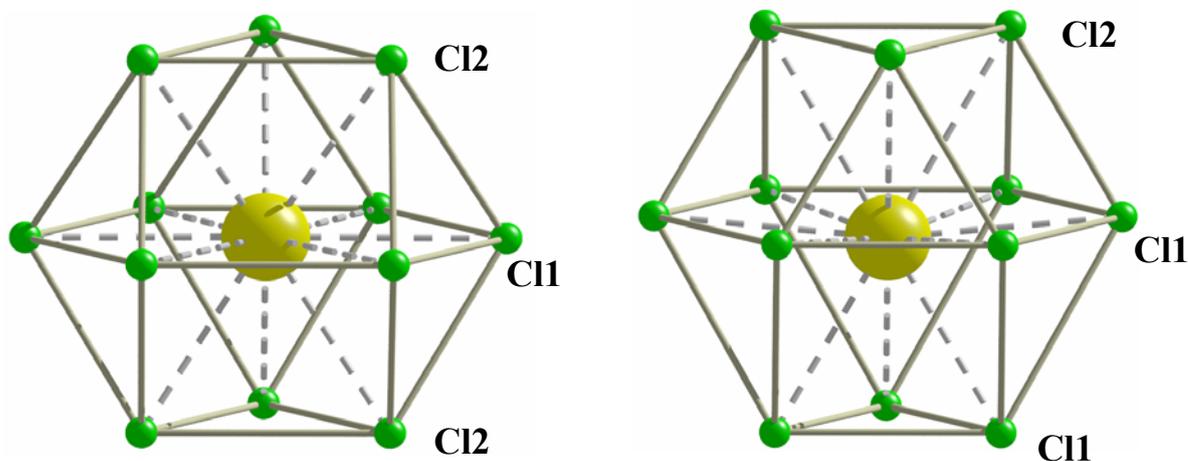


Abb. 20: Kuboktaedrische Koordination von Cl^- um Rb1 (links) und antikuboktaedrische Koordination um Rb2 (rechts).

Tab. 12: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$.

Summenformel	$\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$
Temperatur/K	293(2)
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr.194)
Gitterkonstanten/pm	$a = 711,9(1)$ $c = 1764,7(3)$
Zellvolumen/ 10^6pm^3	774,7(2)
Z	2
Dichte/ gcm^{-3}	1,606
Diffraktometer	IPDS I (STOE Darmstadt)
Verwendete Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient, μ/mm^{-1}	4,968
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
F(000)	348
Scanbreite	$6,6 < 2\theta < 53,92^\circ$
Detektorabstand/mm	60
Belichtungszeit/min; Bilder	5; 100
Rotationswinkel, ω -Inkrement	$0^\circ \leq \omega \leq 200$, $\varphi = 0^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$
Indexbereiche	$-8 < h < 9$ $-9 < k < 8$ $-22 < l < 22$
Zahl gemessener Reflexe	5557
Symmetrieunabhängig	301
Beobachtet	237
R_{int}	0,0668
Goodness of fit	1,101
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0288$, $wR_2 = 0,0632$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0390$, $wR_2 = 0,0657$

Tab. 13: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm²] von Rb₃Ti₂Cl₉.

<i>Atom</i>	<i>Lage</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Rb1	2b	0	0	1/4	0,0350(4)
Rb2	4f	1/3	-1/3	0,42741(6)	0,0404(3)
Ti	4f	-1/3	1/3	0,3391(2)	0,0222(4)
Cl1	6h	-0,0159(3)	0,4921(2)	1/4	0,0263(4)
Cl2	12k	0,3445(2)	0,1722(1)	0,4093(8)	0,0349(4)

Tab. 14: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] für Rb₃Ti₂Cl₉.

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Rb1	0,0302(5)	0,0302(5)	0,0445(7)	0,0000	0,0000	0,0151(2)
Rb2	0,0409(4)	0,0409(4)	0,0393(6)	0,0000	0,0000	0,0204(2)
Ti	0,0208(5)	0,0208(5)	0,0251(9)	0,0000	0,0000	0,0104(3)
Cl1	0,0186(8)	0,0289(7)	0,0281(7)	0,0000	0,0000	0,0093(4)
Cl2	0,0256(7)	0,0389(6)	0,0357(8)	0,0047(3)	0,0095(6)	0,0128(4)

Tab. 15: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in Rb₃Ti₂Cl₉.

<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>	<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>
Ti-Ti	314,6(3)	Rb1-Cl2	356,12(4) (6x)
Ti-Cl1	234,1(2) (3x)	Rb2-Cl1	350,0(2) (3x)
Ti-Cl2	251,1(2) (3x)	Rb2-Cl1	357,49(2) (6x)
Rb1-Cl1	352,3(2) (6x)	Rb2-Cl2	380,0(2) (3x)
Cl1-Ti-Cl1	94,60 (7)	Cl2-Ti-Cl2	84,92(6)
Cl1-Ti-Cl2	90,03(3)	Cl2-Ti-Cl1	173,15(8)

2.3.5 Vergleich der Verbindungen $A_3Ti_2Br_9$ ($A = Cs, Rb$) und $A_3Ti_2Cl_9$ ($A = Cs-K$)

Die in Kapitel 2.3.2 dargestellten Überlegungen zur Beurteilung der M-M-Wechselwirkungen in den $[M_2X_9]$ -Doppeloktaedern lassen für die Enneahalogenodititanate(III) aufgrund der hohen Ionenladung des Ti^{3+} -Ions, sowie der geringen räumlichen Ausdehnung der 3d-Orbitale, repulsive Kräfte erwarten. In Tabelle 16 sind die ermittelten geometrischen Parameter der $A_3Ti_2X_9$ -Verbindungen aufgelistet, die zur Beurteilung der Ti-Ti-Wechselwirkungen angeführt werden können. Darunter sind die gleichen Parameter für die beiden Verbindungen $K_3W_2Cl_9$ und $Cs_3Cr_2Cl_9$ aufgelistet, in denen bindende bzw. abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren auftreten, und die den Strukturen der Enneahalogenodititanate(III) zu Grunde liegen.

Tab. 16: Berechnete Parameter in der $[Ti_2X_9]^{3-}$ -Einheit für $A_3Ti_2X_9$.

Verbindung	M-M/pm	d^{II} /pm	d^I /pm	d^I/d^{II}	$\beta/^\circ$	$\alpha/^\circ$	$\alpha''/^\circ$
$Cs_3Ti_2Br_9$	345,1	132,42	172,52	1,30	79,52	94,74	83,47
$Rb_3Ti_2Br_9$	336,6	133,11	168,29	1,26	77,84	94,34	84,71
$Cs_3Ti_2Cl_9$ [2]	321,5	123,16	160,76	1,31	79,10	95,01	83,78
$Rb_3Ti_2Cl_9$	314,5	123,83	157,27	1,27	77,57	94,61	84,93
$K_3Ti_2Cl_9$ [25]	310,5	124,77	155,26	1,24	76,89	94,28	85,42
$Cs_3Cr_2Cl_9$ [58]	311,9	127,3	156,0	1,23	76,40	93,28	85,81
$K_3W_2Cl_9$ [57]	240,1	135,43	120,47	0,89	58,11	91,33	98,42

Ein Vergleich der d^I/d^{II} -Verhältnisse zeigt eine deutliche Auslenkung der Ti^{3+} -Ionen aus den Oktaedermitten zu den in einer Ebene liegenden terminalen Halogenid-Ionen (X_t) an. Die gefundenen Werte sind dabei für alle Verbindungen mit 1,24 bis 1,30 größer als in $Cs_3Cr_2Cl_9$, was den erwarteten Schluss zulässt, dass bei allen Verbindungen repulsive Kräfte zwischen den Ti^{3+} -Ionen herrschen. Dies bestätigt auch ein Vergleich der Winkel $M-X_{br}-M$ (β), der im unverzerrten Doppeloktaeder, in welchem die Metalle exakt in den Oktaedermitten liegen, genau $70,53^\circ$ beträgt. Bei einer Dehnung der $[Ti_2X_9]$ -Einheit entlang $[001]$, welcher einer Elongation des Ti-Ti-Abstands entspricht, muss dieser Winkel größer werden. Die gefundenen Werte liegen bei $76,89^\circ$ bis $79,52^\circ$. Umgekehrt verhält es sich auch mit dem Winkel $X_{br}-M-X_{br}$ (α''), der bei einer Elongation des Ti-Ti-Abstandes kleiner als 90° werden sollte. Die gefundenen Werte liegen zwischen $83,47^\circ$ und $85,42^\circ$. Die geringsten Abweichungen findet man für den Winkel X_t-M-X_t (α), der auch in $K_3W_2Cl_9$ größer als 90°

ist. Der Einfluss des Packungsgerüsts scheint für α am geringsten zu sein, was sich auch in den kaum veränderten Ti- X_T -Abständen bei Variation des Alkalimetalls bemerkbar macht ($K_3Ti_2Cl_9$: 234,1 pm; $Rb_3Ti_2Cl_9$: 234,3 pm; $Cs_3Ti_2Cl_9$: 234,7 pm). Eine eindeutige Tendenz in den Ti-Ti-Abständen findet man jedoch bei Variation des Alkalimetalls. Mit zunehmendem Radius von A^+ wird der Ti-Ti-Abstand größer. Der Grund dafür liegt, wie bereits für die Bromide erwähnt, in der Aufweitung der Schichtabstände entlang [001] mit zunehmendem Radius von A^+ , wodurch die h-Schichten (verbrückende X-Atome) stärker von den c-Schichten (terminale X-Atome) entfernt werden. Das führt dazu, dass die genau zwischen diesen beiden Schichten liegenden Ti^{3+} -Ionen weiter voneinander entfernt werden, bei gleichzeitig unveränderten Ti- X_T -Abständen aufgrund stark kovalenter Bindungsanteile. Diesem packungsbedingten Effekt entgegen wirken lediglich starke Bindungskräfte zwischen den Metallionen, wie ein Vergleich der W-W-Abstände in $K_3W_2Cl_9$ (240 pm) und $Cs_3W_2Cl_9$ (249 pm) zeigt [84].

Der Einfluss des Halogens auf die Metallabstände wird bei den Titanverbindungen deutlich. Mit zunehmendem Radius von X^- vergrößert sich auch der M-M-Abstand, wobei das d^I/d^{II} -Verhältnis praktisch unverändert bleibt, wie der Vergleich dieser Werte von $Rb_3Ti_2Cl_9$ (1,27) mit $Rb_3Ti_2Br_9$ (1,26) deutlich macht. Die Gründe sind, wie im vorigen Kapitel erwähnt, überwiegend sterischer Natur. Aufgrund längerer Ti-Br-Abstände entfernen sich die Ti^{3+} -Ionen weiter voneinander im Vergleich zum Chlorid, wobei die Winkel sich jedoch kaum ändern, sodass sich das d^I/d^{II} -Verhältnis nahezu unverändert zeigt.

Der Einfluss der unterschiedlichen Polarisierbarkeiten des Anions beim Übergang vom Chlorid zum Bromid macht sich, neben den sterisch bedingten längeren Ti-Br-Abständen, kaum bemerkbar. Der Effekt sollte stärker ausgeprägt sein bei den Iodiden, die für Titan bislang nicht dargestellt werden konnten. Man kennt jedoch $Cs_3Zr_2I_9$ [10], welches im $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typ kristallisiert. Der Zr-Zr-Abstand liegt bei 312,9(4) pm und kann als σ -Bindung zwischen den Zr^{3+} -Zentren (d^1) aufgefasst werden. Das d^I/d^{II} -Verhältnis beträgt 1,04 und deutet damit anziehende Wechselwirkungen an. Die Bindungskräfte wirken hier der Separation der Zr-Ionen entgegen, die im Prinzip für den $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typ nicht zu bindenden Wechselwirkungen führen sollte. Die höhere Polarisierbarkeit der Iodid-Ionen ermöglicht in diesem Fall ein Aufeinanderzurücken der Metallzentren und trägt somit zur Stabilität dieser Verbindung bei. Bindende Wechselwirkungen würde man deshalb auch für $Cs_3Hf_2I_9$ aufgrund der räumlich weiter ausgedehnten 5d-Orbitale erwarten, in Analogie zur Reihe Cr, Mo, W (Kapitel 3). Es bleibt festzuhalten, dass mit diesem Modell zwar eine qualitative Vorhersage

der Metall-Wechselwirkungen möglich ist. Um genaue Aussagen treffen zu können, sind aber weitere physikalische Messungen nötig.

2.3.6 Darstellung phasenreiner Proben von $A_3Ti_2Cl_9$ ($A = Cs-K$)

Die Verbindungen $Cs_3Ti_2Cl_9$, $Rb_3Ti_2Cl_9$ und $K_3Ti_2Cl_9$ konnten im Rahmen dieser Arbeit röntgenographisch phasenrein dargestellt werden. Dazu wurde das eingesetzte $TiCl_3$ vorher durch Sublimation gereinigt und die Alkalimetallhalogenide im Röhrenofen unter „dynamischem“ Vakuum bei 250 °C getrocknet. Die Reaktionen erfolgten in Kieselglasampullen, welche durch Ausheizen unter Vakuum von größeren Spuren Wasser und Sauerstoff befreit wurden. Um größere Mengen für die verschiedenen weiteren Untersuchungen zu erhalten, lassen sich die Ansätze ohne weiteres im Gramm-Maßstab durchführen.



Kieselglasampullen von etwa 8 cm Länge und einem Durchmesser von 9 mm wurden mit den entsprechenden Mengen der homogenisierten Substanzen beladen und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff an der Vakuumlinie abgeschmolzen. Die fertigen Ampullen wurden anschließend einem bestimmten Temperaturverlauf unterzogen. Dieser unterscheidet sich bei den Ansätzen nur in der jeweiligen Reaktionstemperatur T_{Rkt} , die in etwa den Schmelztemperaturen der Zielverbindungen entspricht ($K_3Ti_2Cl_9$: 574°C; $Rb_3Ti_2Cl_9$: 671°C; $Cs_3Ti_2Cl_9$: 705°C):

{ \longrightarrow Aufheizen auf T_{Rkt} mit 15 °C/h; \longrightarrow 240 h Tempern \longrightarrow Abschrecken in Wasser}

Die Ampullen werden nach der Reaktion mit Hilfe eines Glasschneiders in der Handschuhbox vorsichtig geöffnet und in einem Mörser homogenisiert. Mithilfe des Pulverdiffraktometers STADI P (Mo- K_{α}) wurden von allen Proben Pulverdiffraktogramme erstellt, und mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen verglichen. Eine Übereinstimmung aller Reflexlagen zeigt an, dass die gemessene Probe, innerhalb der Fehlergrenzen der röntgenographischen Untersuchung, aus einer homogenen Phase besteht. In Abb. 21 sind die entsprechenden Pulverdiffraktogramme zu sehen. Die Übereinstimmungen zeigen an, dass alle Verbindungen in ausreichender Menge röntgenographisch phasenrein darstellbar sind. Im Falle von $K_3Ti_2Cl_9$ machen sich jedoch leichte Textureffekte und ein breiterer Untergrund bemerkbar.

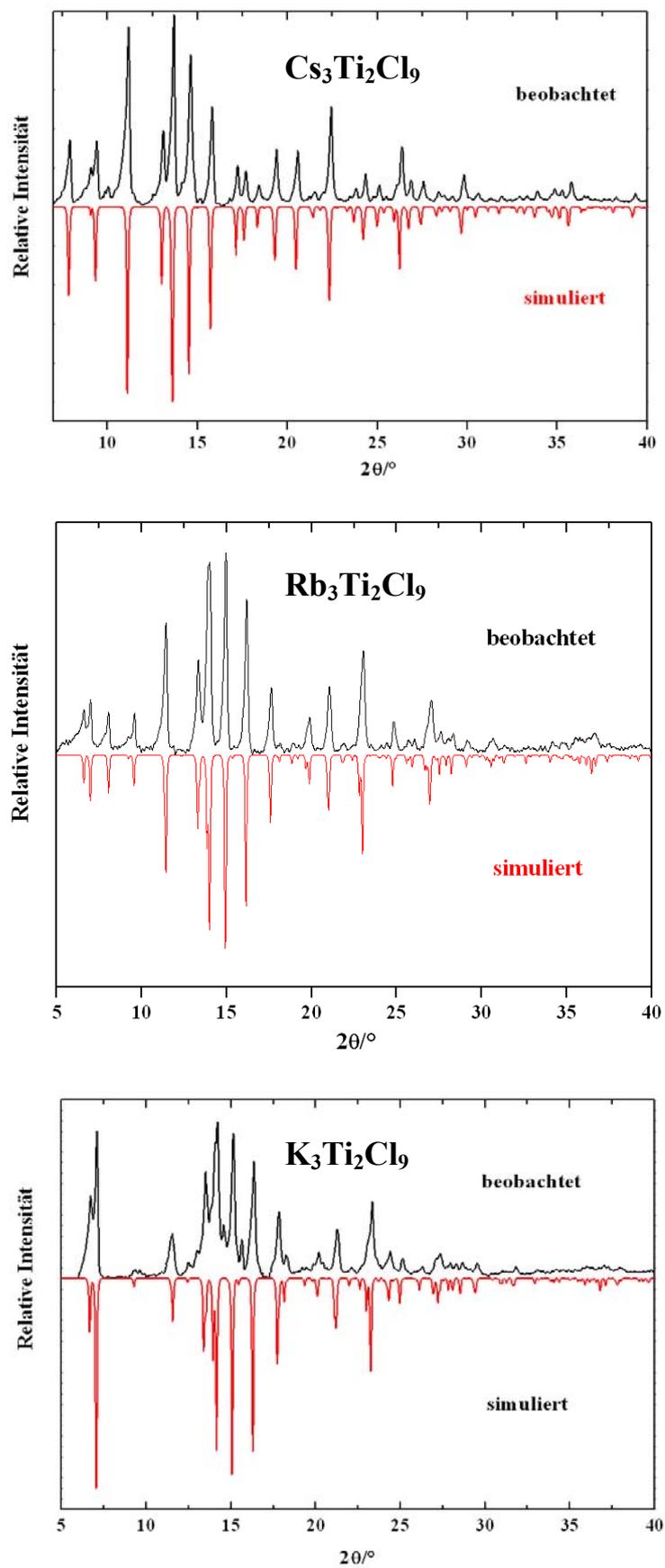


Abb. 21: Beobachtete und simulierte Pulverdiffraktogramme von $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ (oben), $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ (Mitte) und $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ (unten).

2.3.7 Magnetische Messungen

Für die Verbindungen $A_3Ti_2Cl_9$ ($A = Cs-K$) konnte mithilfe eines SQUID-Magnetometers die magnetische Suszeptibilität χ in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Feldstärke von 1 Tesla (10000 Oe) gemessen werden. Da alle drei Verbindungen eine ähnliche Struktur aufweisen, sollten die erhaltenen Ergebnisse vergleichbar sein und eventuell den Einfluss des Ti-Ti-Abstandes auf die elektronischen Zustände der Ti^{3+} -Zentren erkennen lassen. Die Messergebnisse für $Cs_3Ti_2Cl_9$ sind in Abb. 22 wiedergegeben. Der Temperaturverlauf der molaren magnetischen Suszeptibilität in Abb. 22 (links oben) lässt auf den ersten Blick keine Anzeichen für eine langreichweitige magnetische Ordnung erkennen, sondern erscheint Curie-Weiss-artig. Bei relativ hohen Temperaturen, d.h. um Raumtemperatur, erscheint ein Maximum, welches höchstwahrscheinlich auf eine magnetische Verunreinigung in der Probe zurückzuführen ist. Der Temperaturverlauf der reziproken magnetischen Suszeptibilität (Abb. 22 rechts oben) zeigt ein temperaturunabhängiges Verhalten zwischen 50 K und 250 K. Bei etwa 35 K fällt die Kurve steil ab und zeigt damit kein Curie-Weiss-Verhalten. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} zeigt ein stark temperaturabhängiges Verhalten und deutet damit zunehmende Wechselwirkungen im Bereich niedriger Temperaturen an. Bei Raumtemperatur liegt der Wert bei etwa 1,9 und damit leicht oberhalb des Bereichs experimentell erhaltener Werte für Verbindungen des dreiwertigen Titans (1,7-1,8) [96]. Das nach der „spin-only“-Formel berechnete effektive magnetische Moment für ein d^1 -Ion beträgt 1,73. Mit abnehmender Temperatur verringert sich auch das effektive magnetische Moment, was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hindeutet. Der Kurvenverlauf von χT gegen T (links unten) entspricht dem für antiferromagnetisch koppelnde Ti^{3+} -Ionen [65]. Ähnliches Verhalten ist auch für $Rb_3Ti_2Cl_9$ und $K_3Ti_2Cl_9$ zu sehen. Hier lassen sich die erhöhten Werte von μ_{eff} bei Raumtemperatur auf eventuelle Ungenauigkeiten bei den Einwaagen oder Verunreinigungen mit Ti^{2+} -Ionen zurückführen, die aufgrund der d^2 -Konfiguration ein höheres effektives magnetisches Moment zu Folge hätten. Weitreichende kooperative Effekte konnten für die Verbindungen nicht gefunden werden. *Briat et al.* [65] konnten durch magnetische Messungen an Einkristallen von $Cs_3Ti_2Cl_9$ stark antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Ti^{3+} -Zentren finden, welche an polykristallinen Pulvern und theoretischen Berechnungen von *Drillon* [97] bestätigt wurden.

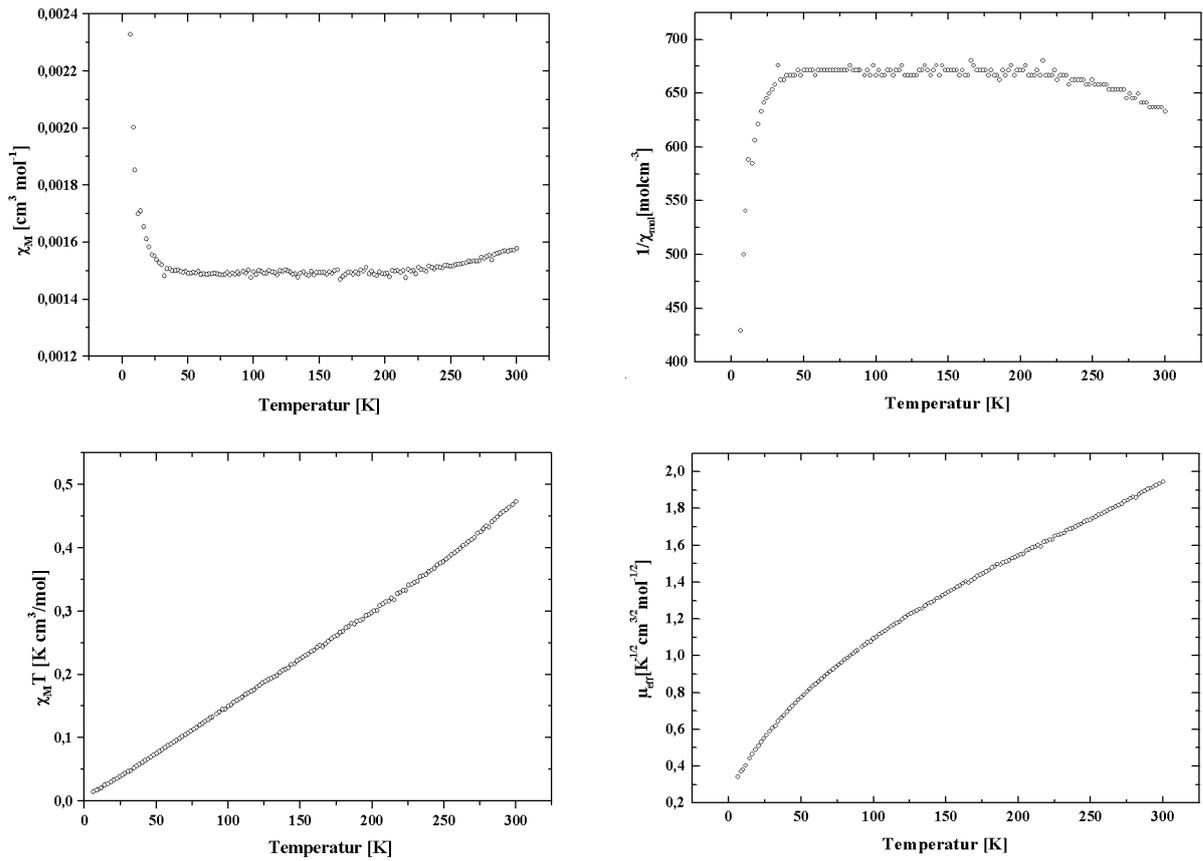


Abb. 22: Magnetische Messungen an $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$.

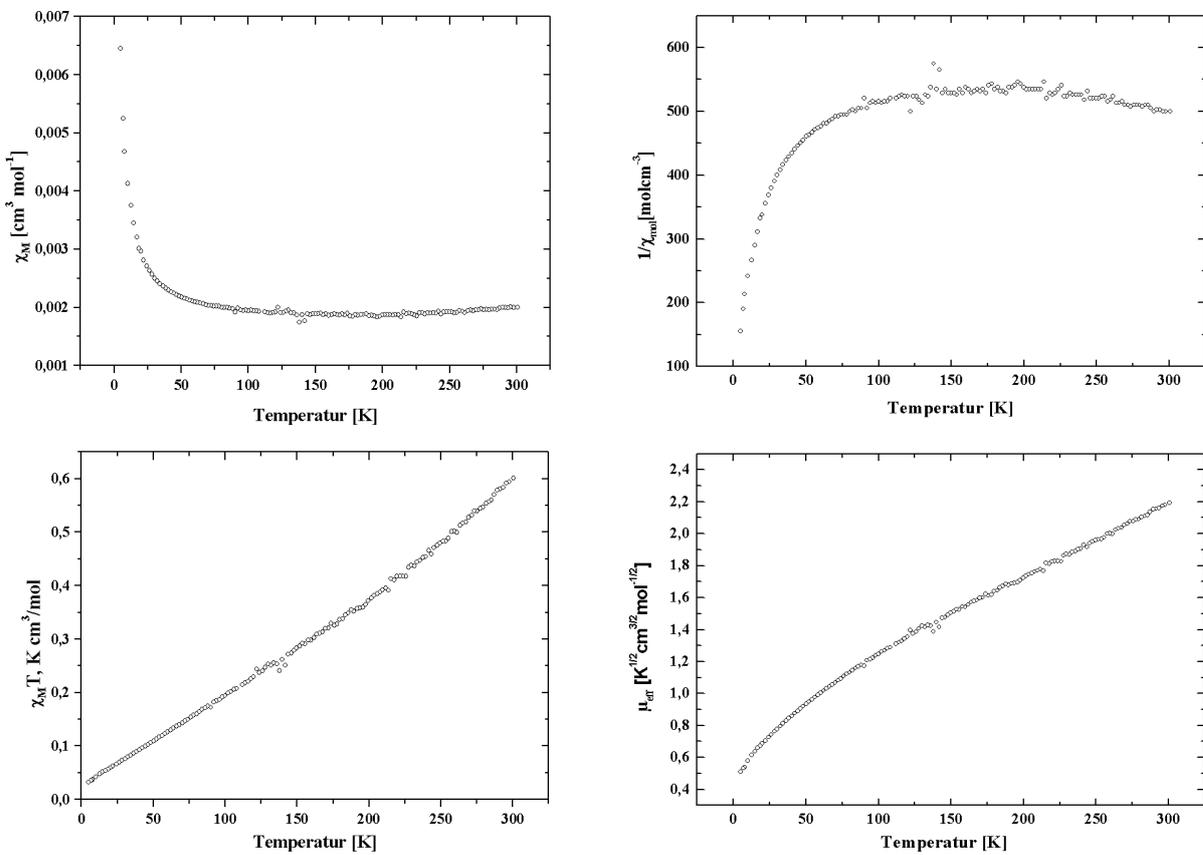


Abb. 23: Magnetische Messungen an $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$.

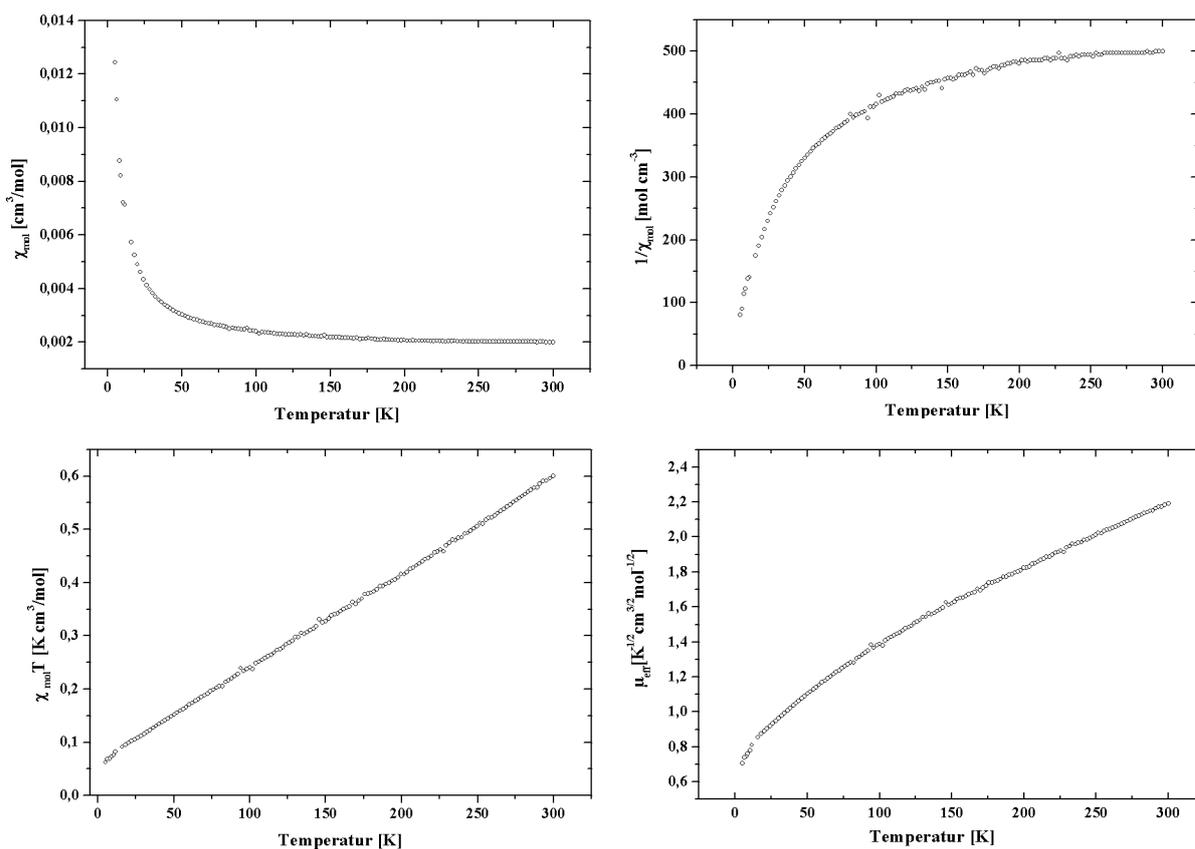


Abb. 24: Magnetische Messungen an $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$.

2.3.8 Optische Untersuchungen

An Proben der Verbindungen $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ ($\text{A} = \text{Cs-K}$) wurden Absorptionsspektren im Bereich von 20000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. In diesem Bereich liegen für gewöhnlich die elektronischen Übergänge der d-Elektronen. Für Ti^{3+} erwartet man im oktaedrischen Ligandenfeld (O_h) eine Aufspaltung der im Grundzustand des freien Ions entarteten fünf 3d-Orbitale (${}^2\text{D}$ -Grundzustand) in zwei Sätze von Orbitalen, die auf der Energieskala tiefer (t_{2g} -Niveaus) bzw. höher (e_g -Niveaus) liegen. Der Grundzustand des Ti^{3+} -Ions lässt sich durch Angabe des Termsymbols ${}^2\text{T}_{2g}$ beschreiben. Eine Anregung des Übergangs ${}^2\text{T}_{2g} \longrightarrow {}^2\text{E}_g$ entspricht in erster Näherung der Energiedifferenz zwischen den t_{2g} - und e_g -Niveaus, wenn man die Jahn-Teller-Verzerrung vernachlässigt, die eine weitere Aufspaltung der t_{2g} -Niveaus zur Folge hat. Bei den Enneahalogenoditanaten(III) treten zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Spins der Ti-Zentren in den Doppeloktaedern auf. Die Doppeloktaeder sind über 700 pm voneinander entfernt und können somit als voneinander isoliert betrachtet werden können. Spin-Bahn-Kopplungen müssen in Betracht gezogen und die energetischen Zustände der Ti^{3+} -Ionen können nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet werden. Dies

führt zu weiteren Aufspaltungen der einzelnen Terme, die mit komplexen Hamilton-Operatoren näherungsweise berechnet werden können. Dadurch sind zusätzliche elektronische Übergänge möglich, die sich am einfachsten anhand von Einkristallen mithilfe entsprechender Messmethoden ermitteln lassen [65]. In dieser Arbeit wurden die VIS/NIR-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Verbindungen wurden aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit in KBr-Presslingen eingebettet. Die erhaltenen Absorptionsbanden sind in Tab. 31 zu sehen. Die Verschiebung des Bandenmaximums zu kleineren Wellenzahlen mit zunehmender Größe des Alkalimetalls ist auf die unterschiedlichen Polarisierbarkeiten der Alkalimetall-Ionen zurückzuführen („Rotschift“). Mithilfe von Absorptionsmessungen an $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ -Einkristallen konnte von *Briat et al.* bei 14200 cm^{-1} ebenfalls eine breite Absorptionsbande beobachtet werden. Weitere Aussagen über den Einfluss des Ti-Ti-Abstands auf die Bandenlagen können jedoch nicht vorgenommen werden.

Tab. 31: Beobachtete Absorptionsbanden bei den $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ -Verbindungen
(A = Cs-Na) in cm^{-1} .

	$\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$	$\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$	$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$
${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$	14950	14450	14265

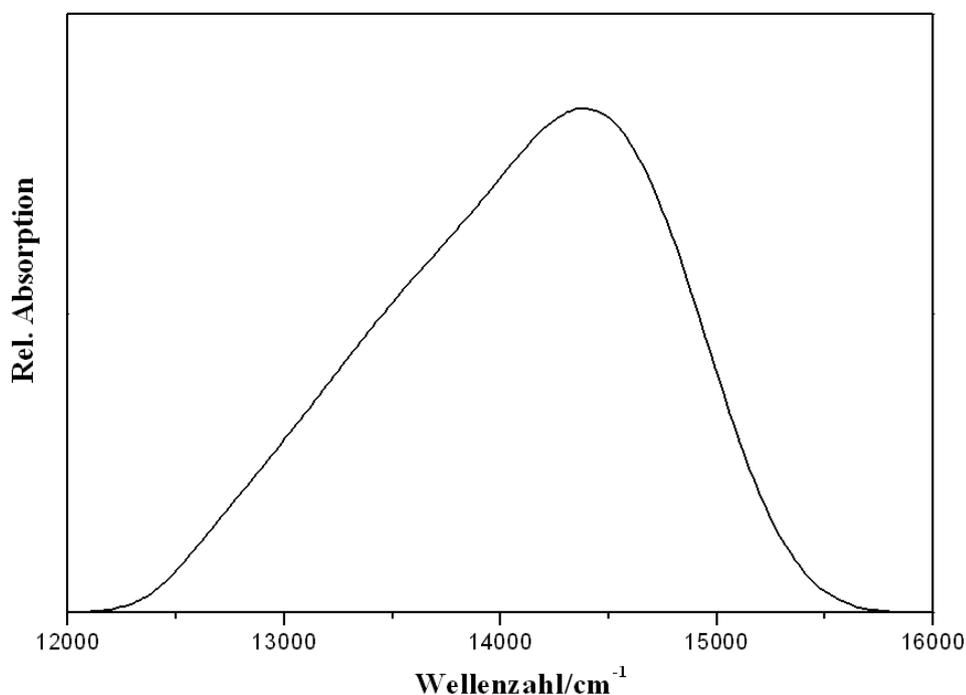


Abb.25: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ im Wellenzahlenbereich von 12000 cm^{-1} bis 16000 cm^{-1} .

2.3.9 Thermische Untersuchungen an $K_3Ti_2Cl_9$

Mithilfe der Differential-Scanning-Calometrie (DSC) wurde das thermische Verhalten von $K_3Ti_2Cl_9$ im Bereich von 0 bis 450°C untersucht. Dazu wurden etwa 10 mg Substanz in einen Al-Tiegel eingewogen und in der Ar-Box mit einem Deckel verschlossen. Die Probe wurde dann im Ar-Gegenstrom in die Reaktionskammer eingebracht. Bei einer konstanten Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ und einem Ar-Strom von $20\text{ ml}/\text{min}$ wurde die Probe auf 450°C gebracht und anschließend mit einer Abkühlrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ wieder auf Raumtemperatur. Die erhaltene DSC-Kurve ist in Abb. 26 zu sehen.

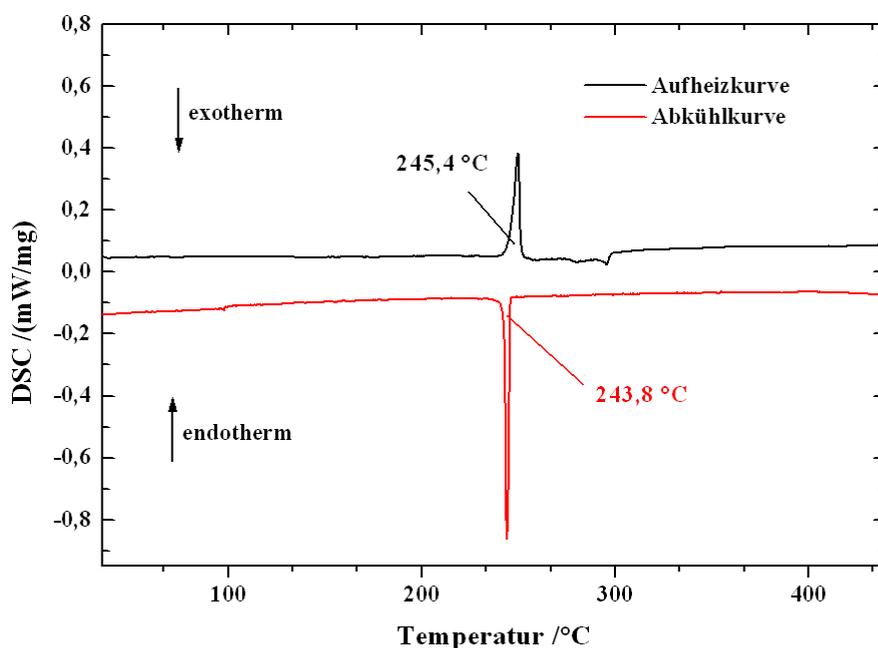


Abb. 26: Auftragung des DSC-Signals gegen die Temperatur von $K_3Ti_2Cl_9$. Heizrate $5^\circ\text{C}/\text{min}$. (schwarz: Aufheizkurve, rot: Abkühlkurve).

Bei einer Temperatur von $245,4^\circ\text{C}$ tritt in der Aufheizkurve ein deutlicher endothermer Effekt auf, der sich über 4°C erstreckt. Im weiteren Verlauf der Basislinie treten kleinere Effekte auf, die wahrscheinlich von geringen Verunreinigungen stammen. In der Abkühlkurve verschwinden diese jedoch gänzlich. Es tritt beim Abkühlen bei $242,8^\circ\text{C}$ ein exothermer Effekt auf, sodass eine Reversibilität des beobachteten thermischen Effekts gegeben ist. Die Hysterese ist mit weniger als 3°C nur gering. Die Bande ist deutlich schärfer als in der Aufheizkurve und deutet auf einen Phasenübergang erster Ordnung hin, der über ein kurzes Zeitintervall abläuft. Die Enthalpien der Übergänge, die durch Integration des Signals erhalten werden können, liegen mit $16,1\text{ J}/\text{g}$ (endothermes Signal) und $19,6\text{ J}/\text{g}$ etwas auseinander. Der Grund könnte in Verunreinigungen der Probe liegen. Für den Übergang vom $K_3W_2Cl_9$ -Typ

($P6_3/m$) in den $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typ ($P6_3/mmc$) ist lediglich eine Rotation der Doppeloktaeder um die C_3 -Achse notwendig, weshalb dieser Phasenübergang auch in nur einem Schritt ablaufen könnte. Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit keine temperaturabhängigen Pulveraufnahmen mehr („in-situ-Pulverdiffraktometrie“) durchgeführt werden, mit deren Hilfe man diesen Phasenübergang hätte klassifizieren können.

2.3.10 Diskussion der Ergebnisse

In dieser Arbeit sind die Strukturen der Verbindungen $Cs_3Ti_2Br_9$, $Rb_3Ti_2Br_9$ und $Rb_3Ti_2Cl_9$ erstmals anhand von Einkristallen aufgeklärt worden. Alle drei Verbindungen kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ im $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typ [58]. Trotz zahlreicher Darstellungsversuche konnte keine Verbindung der Zusammensetzung $K_3Ti_2Br_9$ erhalten werden. Aufgrund geometrischer Betrachtungen der isolierten $[Ti_2X_9]^{3-}$ -Doppeloktaeder in den Kristallstrukturen wurden für alle drei Verbindungen repulsive Wechselwirkungen zwischen den Ti-Zentren ermittelt. Die Ti^{3+} -Ionen sind aus den Oktaedermitten zu den terminalen Halogenid-Ionen hin ausgelenkt. Dabei wird die Auslenkung mit zunehmender Größe des Alkalimetalls in den Verbindungen stärker, was sich unmittelbar in den Ti-Ti-Abständen widerspiegelt. Durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei den Verbindungen $A_3Ti_2Cl_9$ ($A = Cs-K$), die im Rahmen dieser Arbeit phasenrein dargestellt worden sind, werden diese Ergebnisse bestätigt, da alle drei Verbindungen bei Raumtemperatur paramagnetisch sind und der Wert von μ_{eff} den berechneten Wert von 1,73 B.M. annimmt. Mit abnehmender Temperatur tritt eine zunehmende antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Ti^{3+} -Ionen auf, die sich in einer Abnahme von μ_{eff} bemerkbar macht. Außerdem konnten von den Chloriden Absorptionsspektren (UV/VIS) aufgenommen werden, um die elektronischen d-d-Übergänge im oktaedrischen Ligandenfeld zu charakterisieren. Es wurden Absorptionen im Bereich von 14200 bis 14950 cm^{-1} in Form breiter Banden erhalten, die den Übergang ${}^2T_{2g} \longrightarrow {}^2E_g$ widerspiegeln. Mittels thermoanalytischer Untersuchung (DSC) ist für $K_3Ti_2Cl_9$ [25] ein Phasenübergang beobachtet worden. $K_3Ti_2Cl_9$ ($P6_3/m$) kristallisiert in der niedersymmetrischen Variante der $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Struktur im $K_3W_2Cl_9$ -Typ [56]. Der Grund liegt im ungünstigen Ionenradienverhältnis von K^+ zu Cl^- . Ein Phasenübergang bei höheren Temperaturen in den $Cs_3Cr_2Cl_9$ -Typ ($P6_3/mmc$) ist aufgrund der Symmetrie-Beziehung zwischen $P6_3/mmc$ und $P6_3/m$ wahrscheinlich. Die DSC-Kurve zeigt einen scharfen endothermen Effekt bei 245,4 °C, der auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hindeutet. Durch temperaturabhängige Messungen an Pulvern oder Einkristallen müsste dieser Übergang zu charakterisieren sein.

2.4 Verbindungen vom Typ A_3TiX_6

2.4.1 Allgemeines

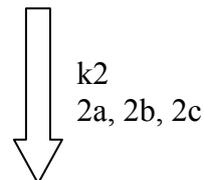
Die Hexahalogenotitanate(III) der Alkalimetalle A_3TiX_6 stellen eine weitere Klasse von reduzierten, ternären Titanhalogeniden mit Titan in der Oxidationsstufe +3 (d^1 -System) dar. Die Verbindungen A_3TiX_6 ($A = Cs-Na$, $X = Cl-Br$) sind zum Teil schon länger Bestandteil von Untersuchungen gewesen, wobei die Zusammensetzung durch thermische Analysen ermittelt und die Strukturen anhand von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen zum Teil verfeinert werden konnten [57, 66-68]. Jedoch findet man in der Literatur bis heute, außer bei den Verbindungen Na_3TiCl_6 [69] und K_3TiCl_6 [69], keinerlei röntgenographische Einkristalluntersuchungen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Beitrag zur Strukturaufklärung geleistet werden, indem die Strukturen der Verbindungen Rb_3TiCl_6 , Cs_3TiCl_6 und Rb_3TiBr_6 röntgenographisch anhand von Einkristallen aufgeklärt werden konnten. Außerdem konnten in der Reihe A_3TiCl_6 ($A = Na-Cs$) alle Verbindungen phasenrein dargestellt und mittels optischer und magnetischer Methoden sowie thermischer Analysen weiter charakterisiert werden. Das gemeinsame Strukturmotiv bei diesen Verbindungen sind voneinander isolierte $[TiX_6]^{3-}$ -Oktaeder, die sich in unterschiedlich geordneter Weise zu Schichten anordnen. Um die Strukturen der A_3TiX_6 -Verbindungen vergleichend zu beschreiben, können gemeinsame Verwandtschaften zu höhersymmetrischen Strukturen genutzt werden, die als Basisstrukturen (Aristotypen) angesehen werden können. Ausgehend von einer solchen Basisstruktur lassen sich alle vorkommenden Strukturvarianten ableiten, wobei eine direkte Symmetriebeziehung im Sinne einer direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehung [98] nicht zwingend erforderlich ist. Bereits in früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass Verbindungen der Zusammensetzung A_3MX_6 ($M = Metall$) bei hohen Temperaturen in höher symmetrische Modifikationen übergehen. In einigen Fällen konnte die Hochtemperaturmodifikation dieser Verbindungen mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen charakterisiert werden [71]. Bei der Hochtemperaturform handelt es sich um den kubischen Elpasolith-Typ (K_2NaAlF_6 , $Fm\bar{3}m$) [71]), der als Derivatstruktur (Hettotyp) des kubischen Perowskits ($SrTiO_3$, $Pm\bar{3}m$) angesehen werden kann. Die Klasse der mit Elpasolith-Struktur kristallisierenden Verbindungen ist groß [85]. Die allgemeine Schreibweise der Elpasolithe ($A_2^{+1}B^{+1}M^{3+}X_6$) deutet die großen Variationsmöglichkeiten in den Zusammensetzungen innerhalb dieser Verbindungsklasse an. Die Ionenradienverhältnisse haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur, und daher treten auch bei den

Elpasolithen, wie bei den Perowskit-Strukturen, Verzerrungsvarianten niedrigerer Symmetrie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (sowie Druck und Temperatur) auf. Es konnte gezeigt werden, dass einige hexagonale Elpasolithe bei hohem Druck in kubische Modifikationen übergehen, wobei eine allgemeine Einteilung der Stabilitätsbereiche hexagonaler oder tetragonaler Verzerrungsvarianten über die Angabe des Toleranzfaktors t möglich ist [86].

Bei einigen Vertretern der A_3MCl_6 -Verbindungen konnte gezeigt werden, dass sie in Abhängigkeit von der Temperatur mehrere reversible Phasenumwandlungen durchlaufen, bis sie in den kubischen Elpasolith-Typ übergehen [70]. So gehen etwa die Verbindungen $(NH_4)_3YCl_6$ und K_3YCl_6 ab etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$ zuerst in den Cs_3BiCl_6 -Typ [72] über, bevor sie bei höheren Temperaturen eine weitere Phasenumwandlung durchlaufen, um in den Elpasolith-Typ überzugehen. Der Cs_3BiCl_6 -Typ konnte auch für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen Cs_3TiCl_6 , Rb_3TiCl_6 und Rb_3TiBr_6 als bei Raumtemperatur stabilste Modifikation nachgewiesen werden. Die Untersuchungen zum thermischen Verhalten dieser Verbindungen finden sich in Kapitel 2.4.5. Da die Elpasolith-Struktur für viele A_3MX_6 -Verbindungen die stabilste Hochtemperaturmodifikation ist, lässt sie sich als Basisstruktur für diese Verbindungsklasse ansehen. Die Gemeinsamkeit der K_2NaAlF_6 -Struktur mit den, in dieser Arbeit untersuchten Hexahalogenotitanaten(III) A_3TiX_6 ($A = Cs, Na$, $X = Br, Cl$) soll als Grundlage bei der Beschreibung der verschiedenen Strukturvarianten dienen. Im kubischen Elpasolith, K_2NaAlF_6 ($Fm\bar{3}m$) bilden die $6F^-$ -Ionen zusammen mit den $2K^+$ -Ionen eine kubisch-dichteste Kugelpackung aus. Die dadurch entstehenden Schichten der Zusammensetzung $[KF_3]$ sind entlang $[111]$ gemäß ABCA gestapelt (Abb. 28). Zwischen diesen Schichten besetzen Na und Al alternierend und geordnet $2/8$ der Oktaederlücken und somit alle, die nur von Fluoridionen aufgespannt werden (Abb. 29). Dadurch entsteht ein dreidimensionales Netzwerk von allseits eckenverknüpften $[AlF_6]$ - und $[NaF_6]$ -Oktaedern. Ein Zusammenhang zur Struktur des idealen kubischen Perowskits ($SrTiO_3$) wird deutlich, wenn man die Summenformel von $SrTiO_3$ verdoppelt: $Sr_2Ti_2O_6$. In K_2NaAlF_6 nehmen somit K und F die Positionen von Sr bzw. O ein, welche im $SrTiO_3$ ebenfalls Schichten der Zusammensetzung $[SrO_3]$ ausbilden. Mit Na^+ und Al^{3+} besetzen nun jedoch zwei Ionen unterschiedlicher Größe die Oktaederlücken, die in $SrTiO_3$ nur von Ti^{4+} besetzt sind. Dadurch kommt es zu einer leichten Verzerrung der Symmetrie. Die Ti-Lage (1a) im Perowskit ($Pm\bar{3}m$) spaltet in die symmetrieunabhängigen Lagen (4a) und (4b) im Elpasolith ($Fm\bar{3}m$) auf. Dadurch können die Oktaedermitten abwechselnd von zwei unterschiedlichen Atomen besetzt werden. Die Lagesymmetrie ($m\bar{3}m$) bleibt jedoch erhalten. Die Punktlage der

Sr-Atome bleibt ebenfalls erhalten, jedoch verringert sich ihre Lagesymmetrie. Durch die Symmetrieverringung der O-Lage im SrTiO_3 von $4/m\bar{m}m$ ($3d$ in $Pm\bar{3}m$) nach $4m.m$ ($24e$ in $Fm\bar{3}m$) in K_2NaAlF_6 ergibt sich ein freier Ortsparameter x für die Positionen der Fluor-Atome. Dieser ermöglicht mit $[\text{AlF}_6]$ und $[\text{NaF}_6]$ nun die Anordnung zweier unterschiedlich großer Oktaeder in K_2NaAlF_6 . $Fm\bar{3}m$ (K_2NaAlF_6) stellt eine Untergruppe von $Pm\bar{3}m$ (SrTiO_3) dar. Beide Verbindungen stehen somit in einer direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Durch einen klassengleichen Übergang vom Index 2 gelangt man von der kubischen Perowskit-Struktur (SrTiO_3) zur kubischen Elpasolith-Struktur (K_2NaAlF_6). Um die Translations-Symmetrie beizubehalten, müssen dabei alle drei kristallographischen Achsen verdoppelt werden.

Atom	Punktlage	Symmetrie	x	y	z
Sr	$1b$	$m\bar{3}m$	1/2	1/2	1/2
Ti	$1a$	$m\bar{3}m$	0	0	0
O	$3d$	$4/m\bar{m}m$	1/2	0	0



Atom	Punktlage	Symmetrie	x	y	z
K	$8c$	$\bar{4}3m$	1/4	1/4	1/4
Al	$4a$	$m\bar{3}m$	0	0	0
Na	$4b$	$m\bar{3}m$	1/2	1/2	1/2
F	$24e$	$4m.m$	0,219	0	0

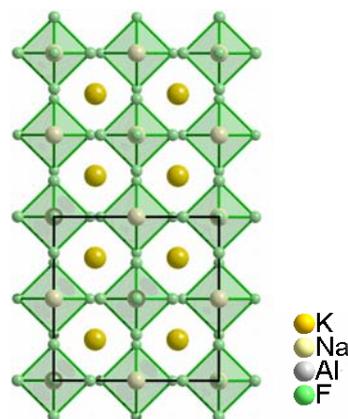


Abb. 27: Elementarzelle in der Kristallstruktur von K_2NaAlF_6 .

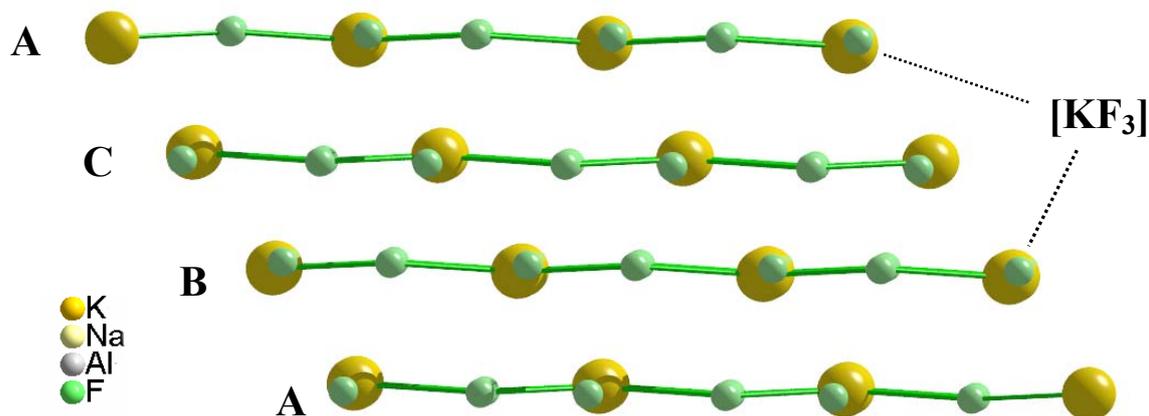


Abb. 28: Stapelung der hexagonalen $[KF_3]$ -Schichten gemäß ABCA entlang $[111]$.

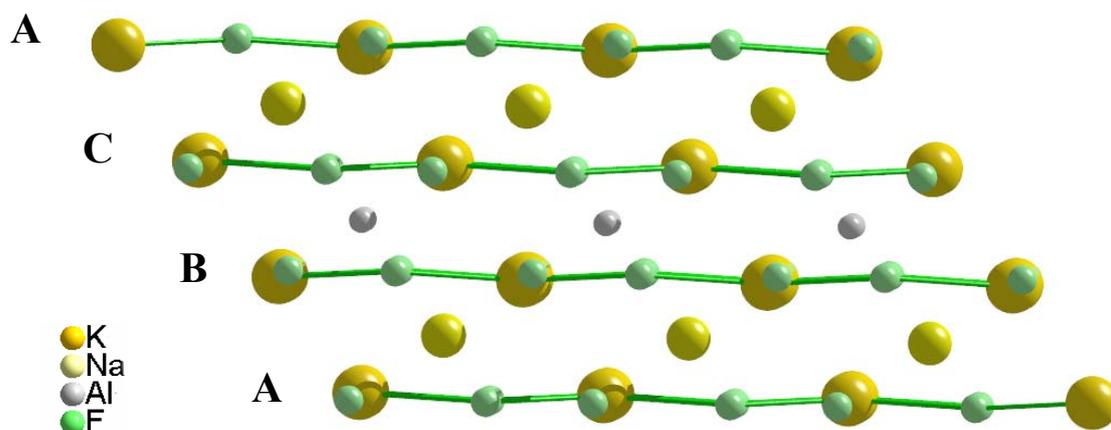


Abb. 29: Alternierende Besetzung der Cl^- -Oktaederlücken mit Na und Al.

Für die Ausbildung der Elpasolith-Struktur bei den A_3MX_6 -Verbindungen im Bereich hoher Temperaturen müssen thermische Effekte (höhere Ionenbeweglichkeiten) verantwortlich sein. Durch Vergleiche unterschiedlicher Vertreter der Elpasolith-Familie (A_2BMX_6) ließen sich Zusammenhänge in den Ionenradienverhältnissen finden, über die man die Strukturen der Verbindungen unabhängig von ihrer Zusammensetzung den einzelnen Elpasolith-Varianten zuordnen kann [86]. Daraus ließen sich allgemeine Aussagen zu Art und Größe der beteiligten Ionen ableiten, die zur Bildung der verschiedenen Elpasolith-Varianten führen. So tritt die Bildung des kubischen Elpasoliths bevorzugt auf, wenn die Ionen, die das Gerüst der kubischdichtesten Kugelpackung ausbilden, etwa den gleichen Ionenradius besitzen ($r(A^+) \approx r(X^-)$). Außerdem müssen die Kationen B^+ kleiner sein als die Kationen A^+ , um eine Verzerrung des idealen Packungsgerüsts zu vermeiden ($r(A^+) > r(B^+)$), da unterschiedliche kristallographische Lagen besetzt werden. Im Falle der A_3MX_6 -Verbindungen sind die Kationenradien A^+ und B^+ gleich groß ($A = B$), und so kommt es zwangsläufig zu einer Verzerrung des „idealen“

Packungsgerüsts. Diese Verzerrung ist umso ausgeprägter, je größer der Ionenradienunterschied zwischen A^+ und X^- ist. Eine Abschätzung, welche Verzerrungsvarianten unter bestimmten Bedingungen auftreten, kann mithilfe des von *Goldschmidt* [73] aufgestellten Toleranzfaktors t gemacht werden, der nach dem Modell harter Ionenkugeln für Perowskitverbindungen (AMX_3) berechnet wurde.

$$t = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \frac{r(A) + r(X)}{r(M) + r(X)}$$

Der Wert $t = 1$ ergibt sich aus geometrischen Betrachtungen nur für die ideale kubische Struktur ($SrTiO_3$). *Babel* [74] konnte anhand ternärer Fluoride zeigen, dass bei Werten von 1 bis 0,82 der Perowskit-Typ vorliegt. Für kleinere Werte als 0,82 treten verschiedene Verzerrungsvarianten auf, die vor allem durch unterschiedliche Oktaederverdrehungen gekennzeichnet sind. Bei Werten von $t > 1$ treten zunehmend hexagonale Varianten auf, in denen es zur Ausbildung von flächenverknüpften Oktaedern kommt. Dieses rein qualitative Modell, welches nur von reinen Ionenverbindungen ausgeht und weitere Wechselwirkungen vernachlässigt, kann auch auf Verbindungen der Elpasolith-Familie (A_2BMX_6) angewendet werden. Der dafür modifizierte Toleranzfaktor t' berechnet sich nach:

$$t' = \frac{\sqrt{2} \cdot [r(A) + r(X)]}{r(B) + r(M) + 2r(X)}$$

Für die Verbindungen der Zusammensetzung A_2BCrCl_6 [75] wurden bei Werten von $t' = 1$ bis 0,86 sowohl kubische als auch hexagonale bzw. tetragonale Varianten der Elpasolith-Struktur gefunden. Für kleinere Werte von t' treten dann mit dem K_3MoCl_6 -Typ [76], welcher auch für K_3TiCl_6 [69] gefunden wurde, stärker verzerrte Varianten auf. Eine genauere Abschätzung über die Stabilitätsbereiche der einzelnen Strukturtypen lässt sich mit diesem Modell zwar nicht machen, da andere Wechselwirkungen, wie die Ausbildung kovalenter Bindungen oder die Polarisierbarkeiten der Anionen, nicht berücksichtigt werden. Jedoch kann man den Toleranzfaktor als grobe Richtgröße verwenden, um abzuschätzen, welcher Strukturtyp bei gegebener Zusammensetzung in einem adäquaten System stabil sein sollte.

Alternativ zur Beschreibung der unterschiedlichen Strukturen über dichtest-gepackte Schichten der Zusammensetzung $[AX_3]$, lassen sich die Strukturen der Elpasolith-Familie und deren Verzerrungsvarianten auch über die Art der $[MX_6]$ -Oktaederstapelung beschreiben [72].

Die $[\text{MX}_6]$ -Oktaeder sind zwar voneinander isoliert, jedoch entlang bestimmter Orientierungen in der Kristallstruktur zu Schichten angeordnet. In Abhängigkeit von der jeweiligen Verzerrung existieren unterschiedliche Stapelvarianten dieser Schichten, wobei die Oktaeder sich vor allem in ihrer Orientierung zueinander unterscheiden. Der Elpasolith-Typ kann somit als eine kompakte Stapelung von dichtest-gepackten $[\text{MX}_6]$ -Oktaederschichten angesehen werden, die einer ABC-Stapelung für kubisch-dichteste Kugelpackungen entspricht. Die Alkalimetalle besetzen dabei die Lücken, die von den $[\text{MX}_6]$ -Oktaedern aufgespannt werden, welche man, je nach Anzahl der koordinierenden Oktaedereinheiten ebenfalls als Oktaeder- bzw. Tetraederlücken auffassen kann.

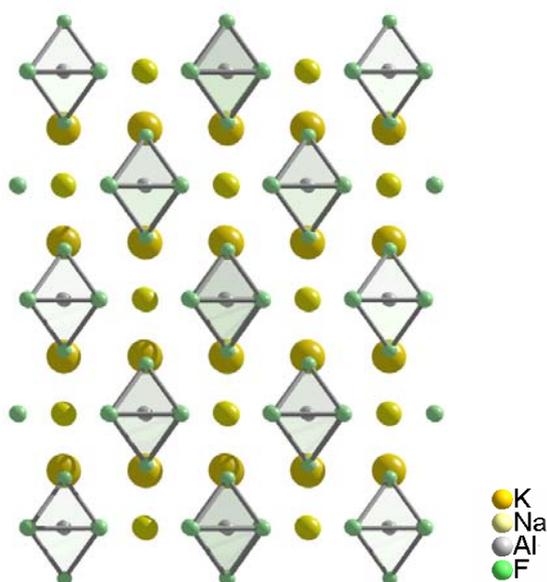


Abb. 30: Stapelung der $[\text{AlF}_6]$ -Oktaeder in der Kristallstruktur von K_2NaAlF_6 .

In K_2NaAlF_6 ist Kalium von zwölf Fluoridionen umgeben (Kuboktaeder), wobei jeweils drei Fluoridionen von einer gemeinsamen $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Oktaederfläche stammen. Das Kalium-Ion befindet sich somit in einer, von vier $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Oktaedern aufgespannten, Tetraederlücke (Abb. 31). Der Winkel Al-K-Al entspricht dabei exakt dem Tetraederwinkel von $109,4^\circ$. Natrium besetzt nach dieser Beschreibung die Oktaederlücken, wonach jedes der 6 F^- -Ionen von einem anderen $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Oktaeder stammen muss. Die Koordination erfolgt damit über die Ecken der Oktaeder. Die Al-Na-Al-Winkel betragen 90° bzw. 180° („Oktaederwinkel“).

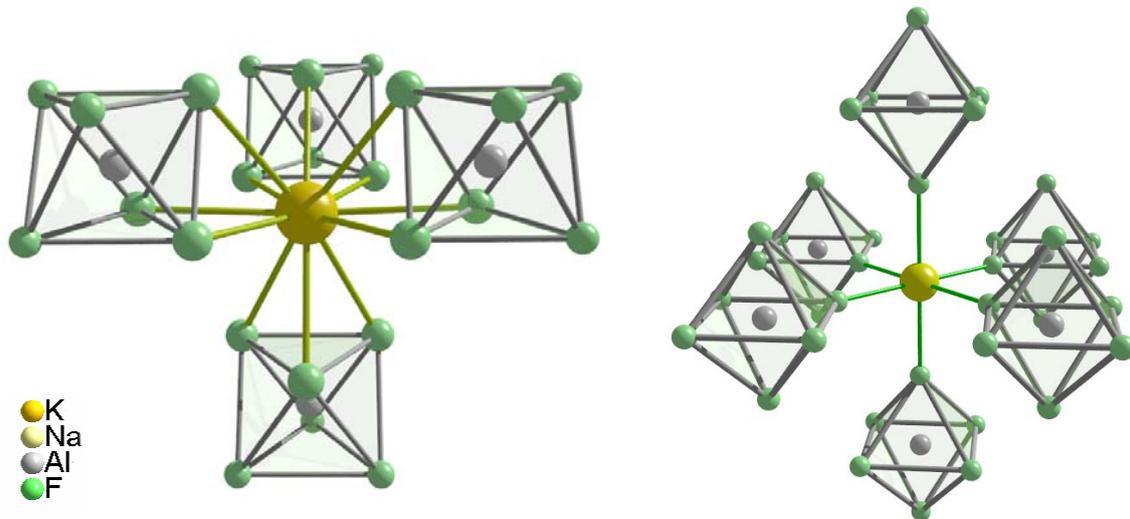


Abb. 31: Umgebung der K^+ - (links) und Na^+ -Ionen (rechts) in der Kristallstruktur von K_2NaAlF_6 .
 Kalium (KZ 12) ist tetraedisch von 4 $[AlF_6]$ -Oktaedern umgeben (flächenverknüpft).
 Natrium (KZ 6) ist oktaedrisch von 6 $[AlF_6]$ -Einheiten umgeben (eckenverknüpft).

Bei den unterschiedlichen Verzerrungen der annähernd dichtesten Kugelpackungen von A^+/X^- bilden sich die $[AX_3]$ -Schichten nicht mehr vollständig aus. Eine Beschreibung der A_3TiX_6 -Strukturen über die Anordnung dieser $[AX_3]$ -Schichten im direkten Vergleich zur Elpasolith-Struktur, die man als Aristotyp für diese Verbindungsklasse ansehen kann, ist daher nicht immer möglich. Die Beschreibung über die Stapelvarianten der $[MX_6]$ -Oktaeder bietet den Vorteil, die verschiedenen Strukturen ausschließlich über das bei allen Vertretern der A_3MX_6 -Verbindungen auftretende Strukturmotiv isolierter Oktaedereinheiten zu beschreiben. Dabei kommt es nur auf die Stapelsequenz der unterschiedlichen Schichten von $[MX_6]$ -Oktaedern an, welche meist um einen bestimmten Winkel zueinander verdreht sind.

An dieser Stelle werden nur die Strukturen der Trialkalihexahalogenotitanate(III) vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt worden sind oder die bereits dargestellt werden konnten. Für eine Zusammenfassung der verschiedenen Strukturvarianten innerhalb der Klasse der A_3MX_6 -Verbindungen sei auf entsprechende Literaturstellen verwiesen [72-76]. Darüber hinaus sind bei den A_3TiCl_6 -Verbindungen ($A = Cs-Na$) weitergehende Untersuchungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse der Messungen der magnetischen Suszeptibilität und des thermischen Verhaltens, sowie die Auswertung des Absorptionsverhaltens werden in anschließenden Kapiteln besprochen.

2.4.2 Die Verbindungen A_3TiCl_6 (A = Cs-Na)

Durch die abnehmenden Ionenradien in der Reihe $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+$ sollten innerhalb der Gruppe der A_3TiX_6 -Verbindungen verschiedene Strukturtypen auftreten. Na_3TiCl_6 konnte bereits von *Hinz* [37] dargestellt und die Struktur anhand eines Einkristalls aufgeklärt werden. Demnach kristallisiert Na_3TiCl_6 monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle im Kryolith-Typ (Na_3AlF_6 [78]). Die Kristalle besitzen eine hellgelbe Farbe. In dieser Struktur bilden Na1 und Ti ein Raumnetz eckenverknüpfter $[TiCl_6]$ - und $[Na(1)Cl_6]$ -Oktaeder aus (Abb. 32). Die Na2-Ionen entsprechen im Hinblick auf die Elpasolith-Struktur („ Na_2NaAlF_6 “) den A^+ -Ionen und müssten somit die kuboktaedrischen Lücken (KZ 12) besetzen, die von vier Oktaedern aufgespannt werden. Da Na^+ jedoch zu klein ist, um diese Lücken vollständig auszufüllen, kommt es zu einer Verkippung der umliegenden Oktaeder, um die Koordinationssphäre von Na2 besser abzusättigen. Die Koordinationszahl für Na2 verringert sich dadurch von 12 (im „idealen“ Elpasolith-Typ) auf 6+2 (Abb. 32). Eine Verwandtschaft zur Struktur des kubischen Elpasoliths ist anhand der Stapelung der $[TiCl_6]$ -Oktaeder noch zu erkennen. Die Schichten der Zusammensetzung $[Na(2)Cl_3]$ bilden im Prinzip noch die kubisch-dichteste Kugelpackung aus. Durch die Verkippung der $[Na(1)Cl_6]$ - und $[TiCl_6]$ -Oktaeder gelangt man jedoch vom kubischen Elpasolith zum niedersymmetrischen Kryolith-Typ. Die Raumgruppe $P2_1/n$ (Na_3AlF_6) stellt zudem eine Untergruppe von $Fm\bar{3}m$ (K_2NaAlF_6) dar, die man durch verschiedene translationen- und klassengleiche Übergänge erhält. Die Ti-Cl-Abstände sind mit 242,43-243,88 pm nicht mehr äquivalent wie in einem unverzerrten Oktaeder. Aufgrund der d^1 -Konfiguration kommt es im oktaedrischen Ligandenfeld zu einer Aufspaltung der einfach besetzten t_{2g} -Niveaus im Sinne einer Jahn-Teller-Verzerrung.

Eine alternative strukturelle Möglichkeit zum Kryolith-Typ, in dem die Na^+ -Ionen zwei verschiedene Koordinationssphären aufweisen, wäre der aufgefüllte $LiSbF_6$ -Typ, welcher für Na_3GdCl_6 [78] gefunden wurde. In diesem bilden die Cl-Ionen alleine eine hexagonal-dichteste Kugelpackung aus, während alle Na^+ -Ionen in Oktaederlücken sitzen. Dabei werden zwei der sechs Oktaederlücken regulär mit Na^+ und Gd^{3+} besetzt, die restlichen zwei Natrium-Ionen besetzen statistisch verteilt die vier übrigen Oktaederlücken, gemäß $Na_{4/2}(NaGd)Cl_6$. Die Gründe für die Ausbildung der Kryolith-Struktur bei Na_3TiCl_6 müssen demnach im Verhältnis von $r(Na^+)/r(Ti^+)$ liegen. In Kapitel 2.4.1 wurde erwähnt, dass die Ausbildung der Elpasolith-Struktur dann begünstigt ist, wenn $r(A^+) > r(B^+) > r(M)$ ist. Da der Ionenradius von Ti^{3+} (67 pm [142]) kleiner ist als der von Gd^{3+} (105 pm [142]) ist die Bildung einer

Elpasolith-Struktur (fcc) günstiger, welche im Kryolith-Typ, wie oben beschrieben, noch annähernd vorhanden ist. Na_3TiCl_6 besitzt zudem eine gute Na^+ -Ionenleitfähigkeit [37], wie sie für die ebenfalls mit Kryolith-Struktur kristallisierenden Verbindungen Na_3MCl_6 (M = Seltenerdmetall) gefunden werden konnte [79].

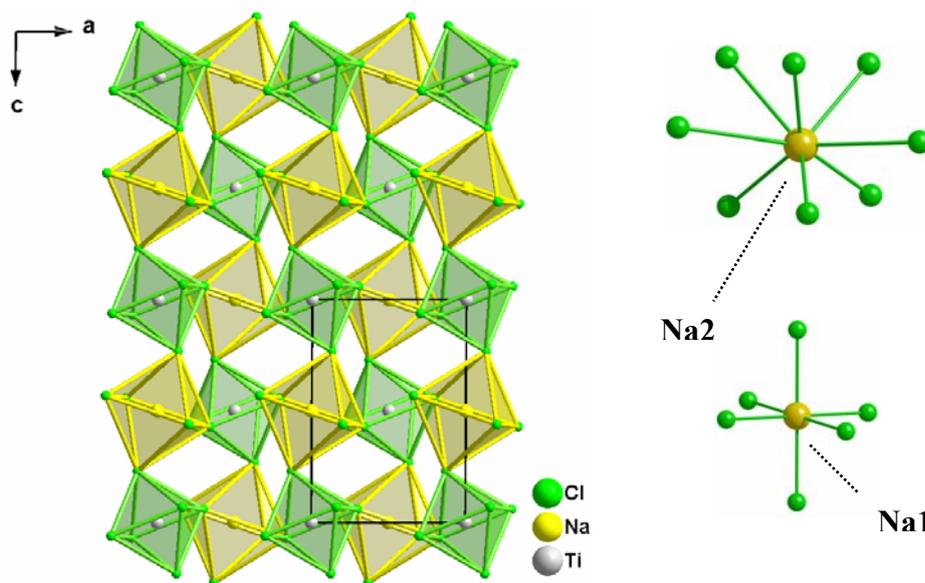


Abb. 32: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Na_3TiCl_6 (ohne Na2). Blick entlang [010].
Koordinationspolyeder für Na(1) [KZ 6] (unten) und Na(2) [KZ 6+2] (oben).

K_3TiCl_6 wurde von *Gloger* [25] durch Umsetzung von TiCl_3 mit KCl in einer Tantalampulle (600°C) in Form von zitronengelben Einkristallen erhalten. K_3TiCl_6 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit K_3MoCl_6 -Struktur [77]. Auch in dieser Struktur liegen isolierte $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder vor. Im Gegensatz zu Na_3TiCl_6 besetzen die Titanatome jedoch zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen ($2b$ und $2c$). Dies ermöglicht es, dass die $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder zueinander verdreht sein können, um die Koordinationssphäre der Kalium-Ionen besser abzusättigen. Die $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder sind entlang [111] in Form einer verzerrt kubisch-dichtesten Kugelpackung gestapelt (Abb. 33). Die Raumgruppen von K_3TiCl_6 und Na_3TiCl_6 stehen ebenfalls in einem direkten gruppentheoretischen Zusammenhang. Die Raumgruppe $P2_1/c$ stellt eine isomorphe Obergruppe zur Raumgruppe $P2_1/n$ dar, d.h. sie gehört zum gleichen Raumgruppentyp.

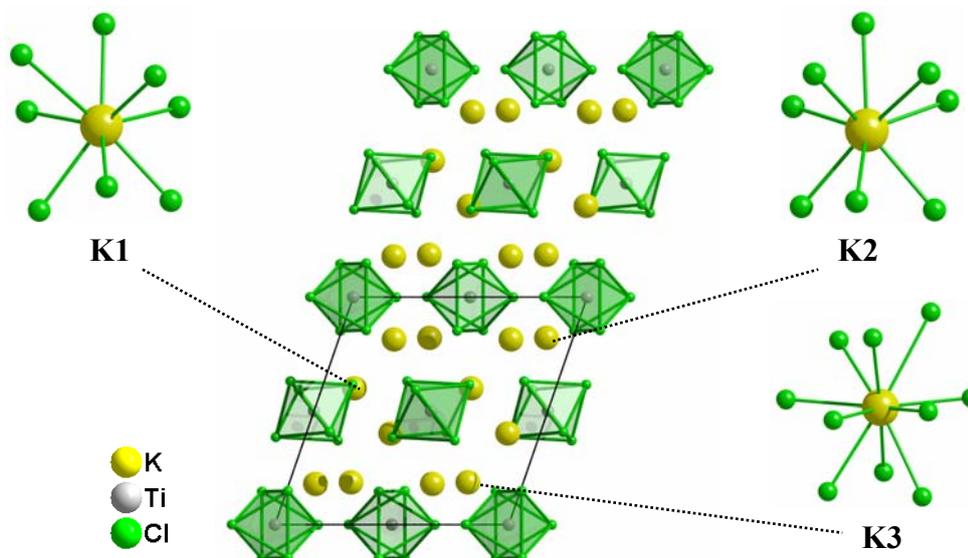


Abb. 33: Darstellung der Kristallstruktur von K_3TiCl_6 . Koordinationspolyeder der drei kristallographisch unterschiedlichen Kaliumatome. [Blick entlang 010].

In der Struktur von K_3TiCl_6 lassen sich, aufgrund der Verzerrung des [K/Cl]-Gerüsts, drei kristallographisch unterschiedliche Kalium-Ionen finden. K1 und K2 sind von acht Chlorid-Ionen umgeben, die ein verzerrtes zweifach überkappedes trigonales Prisma bilden. K3 besitzt die Koordinationszahl zehn, wobei ein stark verzerrtes, zweifach überkappedes quadratisches Prisma ausgebildet wird. Der Grund für das Auftreten der K_3MoCl_6 -Struktur liegt in dem ungünstigen Ionenradienverhältnis von K^+ zu Cl^- , welches bereits bei $K_3Ti_2Cl_9$ [25] und $KTiCl_3$ [25] erwähnt wurde. Die Kalium-Ionen sind zu groß für die Besetzung der Oktaederlücken, wie sie in der Kryolith-Struktur vorliegen. Damit weicht K_3TiCl_6 in einen Strukturtyp aus, indem die Kalium-Ionen weder die für Elpasolithe typische kuboktaedrische Koordination (KZ 12) besitzen, noch die für die Kryolith-Struktur charakteristische oktaedrische Koordination. Die Titan(III)-Ionen sind als Resultat dieser unterschiedlich verzerrten Kaliumkoordinationen nicht mehr äquivalent, sondern in Form zweier $[TiCl_6]^{3-}$ -Oktaeder zueinander um einen Winkel von 45° verdreht [25].

2.4.2.1 Die Verbindungen Rb_3TiCl_6 und Cs_3TiCl_6

2.4.2.2 Darstellung

Rb_3TiCl_6 und Cs_3TiCl_6 wurden durch Umsetzung von TiCl_3 mit RbCl (CsCl) im Verhältnis 1:3 in evakuierten Kieselglasampullen bei einer Temperatur von 780°C (760°C) erhalten.



Beide Verbindungen kristallisieren in Form gelber Kristalle, die einen unregelmäßigen Habitus aufweisen. Von geeigneten Einkristallen wurde auf dem IPDS I ein Intensitätsdatensatz erstellt, und die Struktur mittels oben genannter Programme gelöst und verfeinert. Die im Achatmörser zerriebenen Kristalle ergeben ein hellgelbes Pulver, welches sich an der Luft über violette Zwischenstufen zu einem weißen Rückstand zersetzt.

2.4.2.3 Strukturbeschreibung

Rb_3TiCl_6 und Cs_3TiCl_6 kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle isotyp zu Cs_3BiCl_6 [72]. Das für diese Verbindungsklasse charakteristische Motiv isolierter $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder findet man bei diesen Verbindungen in Form von zwei Titan(III)-Ionen, die auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen liegen ($4d$ und $4e$). Die $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder sind um 45° gegeneinander verdreht und entlang $[111]$ zu Schichten angeordnet. Diese Anordnung findet man im Prinzip auch in der Struktur von K_3TiCl_6 (K_3MoCl_6 -Typ). Die Alkalimetall-Ionen in Cs_3TiCl_6 und Rb_3TiCl_6 liegen in Form stark verzerrter Koordinationspolyeder vor. Dabei sind (A)1 ($\text{A} = \text{Rb, Cs}$) und (A)2 von acht Chlorid-Ionen umgeben, die wiederum ein stark verzerrtes, zweifach überkapptes trigonales Prisma aufspannen. (A)3 besitzt die Koordinationszahl 11, wobei das Koordinationspolyeder stark an ein Antikuboktaeder (KZ 12) erinnert, dem ein Ligand in der 6-Ring Ebene fehlt (Abb. 34). Die gemittelten Cs3-Cl-Abstände von 377 pm liegen dementsprechend in der Größenordnung gemittelter Cs-Cl-Abstände, die man für kuboktaedrische Koordination, etwa in CsTiCl_3 [52] mit 371 pm, erwartet ($\bar{d}(\text{Rb3-Cl}) = 365$ pm, RbTiCl_3 [52]: 361 pm). Die gemittelten Cs1-Cl- und Cs2-Cl-Abstände von 353 bzw. 348 pm entsprechen der kleineren Koordinationszahl von acht ($\bar{d}(\text{Rb1-Cl}) = 334$ pm; $\bar{d}(\text{Rb2-Cl}) = 337$ pm). Im Prinzip lassen sich die unterschiedlichen

Umgebungen der A^+ -Ionen in Analogie zur Beschreibung der Verhältnisse im Elpasolith (Kapitel 2.4.1) erklären. Die A^+ -Ionen besetzen wiederum die Oktaeder- bzw. Tetraederlücken, die von $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ -Oktaedern definiert werden. Dabei besetzen A(2) und A(3) die Tetraederlücken, A(1) die Oktaederlücken. Der Unterschied zum kubischen Elpasolith-Typ liegt darin, dass die umgebenden Oktaeder nicht mehr äquivalent sind, sondern um einen Winkel von 45° zueinander verdreht sind. Die „Tetraederlücke“, in der sich A(3) befindet, wird von drei $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6]$ -Oktaedern und einem $[\text{Ti}_1\text{Cl}_6]$ -Oktaeder aufgespannt, wobei das $[\text{Ti}_1\text{Cl}_6]$ -Oktaeder nur noch über eine Kante und nicht mehr über eine Fläche koordiniert ist. Dadurch verringert sich die Koordinationszahl für A(3) von 12 auf 11 im Vergleich zur „idealen“ Koordination, die man für K in K_2NaAlF_6 bei Besetzung der Tetraederlücke, die von vier äquivalenten $[\text{AlF}_6]$ -Oktaedern aufgespannt wird, findet. Das Auftreten unterschiedlicher Koordinationszahlen bei der Besetzung „gleichartiger“ Lücken von 8 für A(2) und 11 für A(3) liegt ebenfalls an der unterschiedlichen Ausrichtung der koordinierenden Oktaeder zueinander. Die Koordinationssphäre von A(2) wird von drei $[\text{Ti}_1\text{Cl}_6]$ -Oktaedern und einem $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6]$ -Oktaeder aufgespannt, also genau umgekehrt zu A(3). Dabei koordiniert das $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6]$ -Oktaeder über eine Fläche (analog zu K_2NaAlF_6) während $[\text{Ti}_1\text{Cl}_6]$ nur über Kanten bzw. Ecken koordiniert. Die Anordnung der $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6]$ -Oktaederschichten lässt somit noch eine Verwandtschaft zum kubischen Aristotypen K_2NaAlF_6 erkennen (Abb. 35).

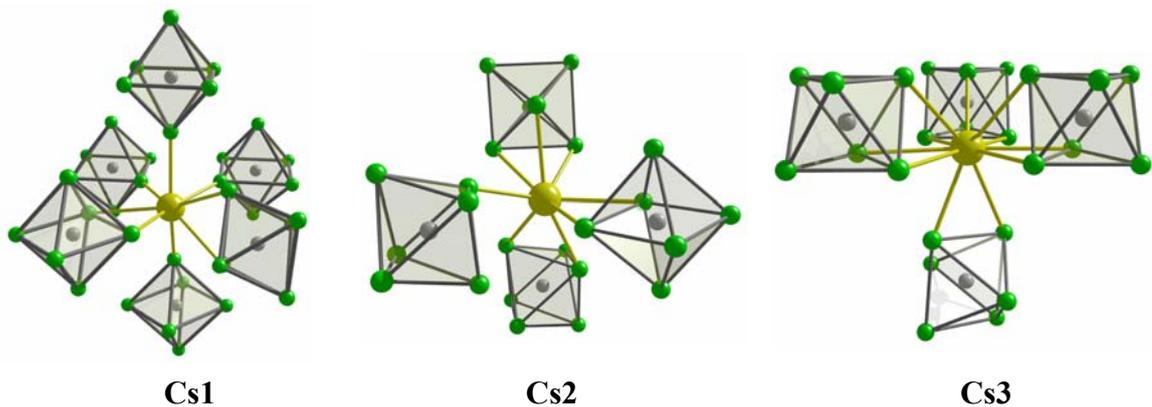


Abb. 34: Koordinationspolyeder der Cäsium-Ionen in der Kristallstruktur von Cs_3TiCl_6 .
(Cs1(KZ: 8), Cs2 (KZ: 8), Cs3 (KZ: 11)).

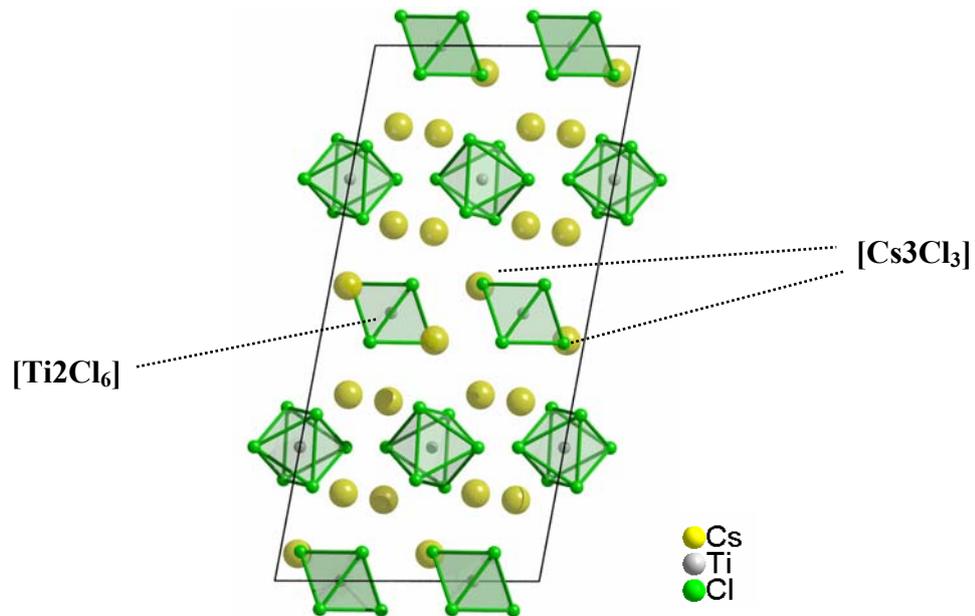


Abb. 35: Elementarzelle von Cs_3TiCl_6 . Blick entlang $[010]$.

Die $[\text{Cs}_3\text{Cl}_3]$ -Schichten spiegeln somit noch die kubische Anordnung der $[\text{KF}_3]$ -Schichten in K_2NaAlF_6 wider. Darauf folgen nun aber Schichten, die nicht mehr der kubischen $[\text{AX}_3]$ -Zusammensetzung entsprechen. Die daraus für den Cs_3BiCl_6 -Typ resultierende Stapelfolge der $[\text{TiCl}_6]$ -Oktaederschichten (ABA'B'A) ist in Abb. 36 dargestellt. Man erkennt die verschiedenen Schichten anhand unterschiedlicher Verkippungen und Auslenkungen der Oktaeder zueinander. Die Schichten A bzw. A' entsprechen der kubischen Anordnung.

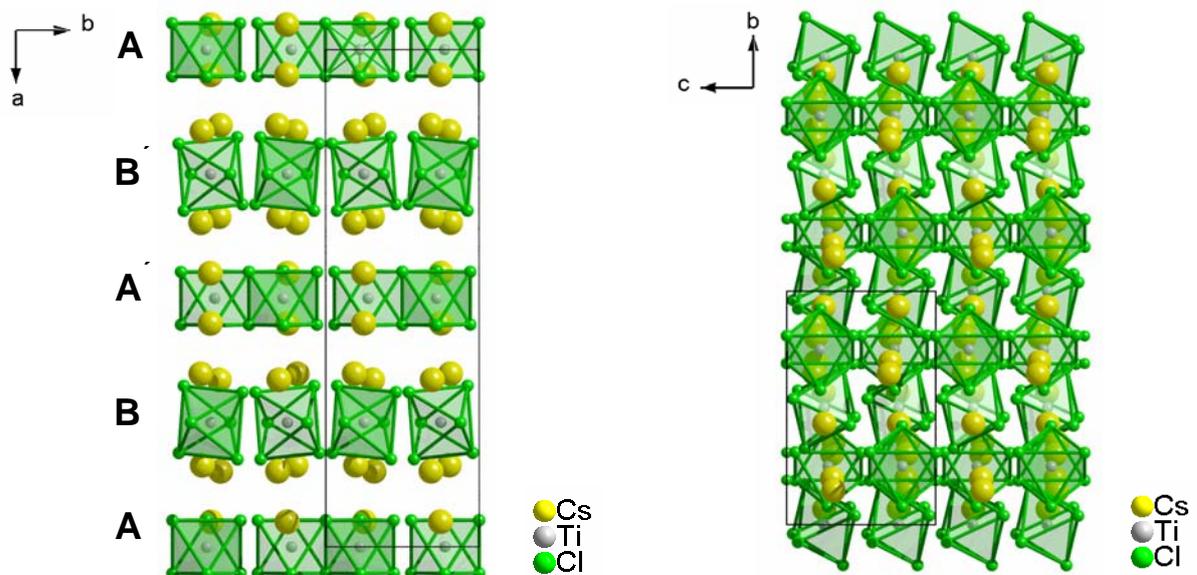


Abb. 36: Darstellung der Schichtenfolge von $[\text{TiCl}_6]$ -Oktaedern in den Kristallstrukturen von A_3TiCl_6 (A = Rb, Cs) am Beispiel von Cs_3TiCl_6 . Blick entlang $[001]$ bzw. $[100]$.

Eine Verwandtschaft der Cs_3BiCl_6 -Struktur mit der Struktur von K_3MoCl_6 wird auch deutlich, wenn man die Elementarzellen der Verbindungen K_3TiCl_6 und Cs_3TiCl_6 vergleicht (Abb.37).

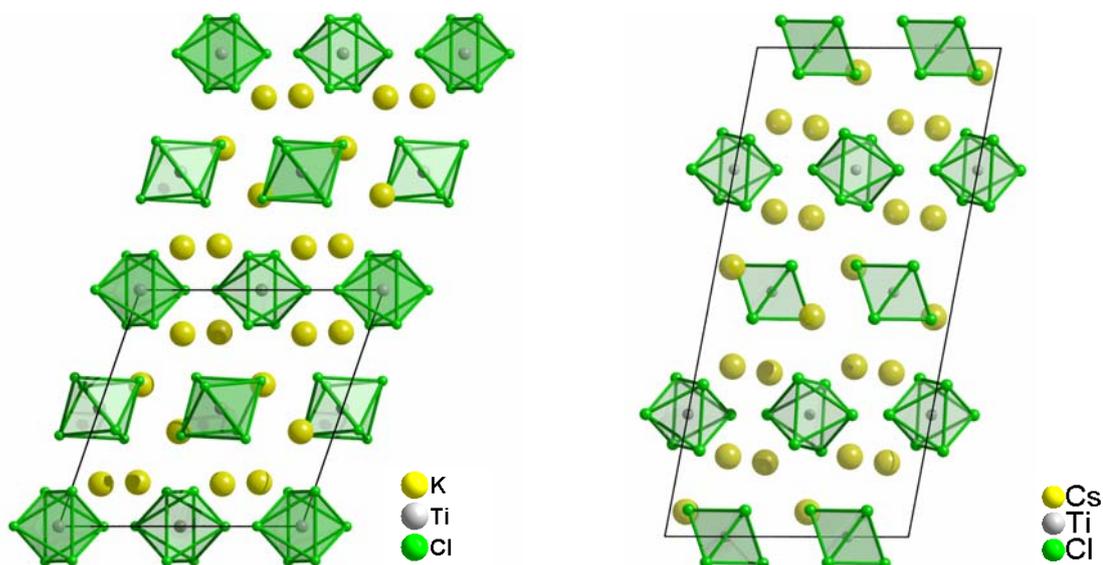


Abb. 37: Elementarzellen von K_3TiCl_6 (links) und Cs_3TiCl_6 (rechts). Blick entlang $[010]$.

Im Prinzip handelt es sich bei der Cs_3TiCl_6 -Struktur ($C2/c$) um eine Variante der K_3TiCl_6 -Struktur ($P2_1/c$) mit verdoppelter a -Achse. Dies steht im Einklang damit, dass die Raumgruppe $P2_1/c$ eine Untergruppe von $C2/c$ darstellt, die durch einen klassengleichen Übergang vom Index 2 unter Wegfall der C -Zentrierung und Halbierung der a -Achse entsteht. Ein Vergleich der Gitterkonstanten der A_3TiCl_6 -Verbindungen ist in Tab. 17 aufgeführt. Die zunehmenden Verzerrungen führen in den Strukturen zu einer Vergrößerung der Elementarzellen, die sich in den kristallographischen a -Achsen widerspiegelt (monokline Aufstellung).

Tab. 17: Gitterparameter [pm] der A_3TiCl_6 -Verbindungen.

	Na_3TiCl_6	K_3TiCl_6	Rb_3TiCl_6	Cs_3TiCl_6
a	668,0(8)	1261,6(2)	2523,8(4)	2635,9(5)
b	709,1(6)	751,3(8)	770,2(2)	793,4(1)
c	981,4(1)	1210,7(2)	1246,7(2)	1278,8(2)
$\beta/^\circ$	90,31(2)	108,30(2)	100,11(2)	100,48(1)

Die gemittelten Ti-Cl-Abstände in Cs_3TiCl_6 (243,7 pm) und Rb_3TiCl_6 (243,8 pm) sind fast identisch, was aufgrund der gleichen Verzerrung in der $[\text{TiCl}_6]$ -Oktaederausrichtung zu erwarten ist. Die Unterschiede liegen lediglich in der größeren Spanne der Ti-Cl-Abstände, die in Rb_3TiCl_6 mit Abständen von 239,8-246,4 pm größer ist. Für K_3TiCl_6 liegt die Varianz in den Ti-Cl-Abständen mit 239,9-248,5 pm in vergleichbarer Größenordnung, was als Indiz für die Ähnlichkeit beider Strukturen gewertet werden kann. Die geringsten Unterschiede in den Ti-Cl-Abständen findet man für Na_3TiCl_6 mit 242,4-243,9 pm. Dies liegt daran, dass Titan in der Kristallstruktur nur eine kristallographische Punktlage besetzt. Die Verzerrung des Oktaeders und die damit verbundenen Unterschiede in den Bindungslängen werden durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufen. In K_2NaAlF_6 sind die Al-F-Abstände in den $[\text{AlF}_6]$ -Oktaedern identisch.

Um die Abweichung von der idealen kubischen Elpasolith-Struktur zu bestimmen, kann man die Toleranzfaktoren t' heranziehen (Kapitel 2.4.1). Diese lassen sich mit den tabellierten effektiven Ionenradien nach *Shannon* [142] berechnen. Die Werte von t' sind in Tab. 18 aufgelistet. Die Toleranzfaktoren liegen mit Werten zwischen 0,79 und 0,82 in dem Bereich, bei dem man stärkere Verzerrungen ausgehend von der „idealen“ Elpasolith-Struktur erwartet [75, 86]. Die drei Raumgruppen der vier Verbindungen stehen in einem gruppentheoretischem Zusammenhang und stellen Hettotypen der Raumgruppe des kubischen Elpasoliths ($Fm\bar{3}m$) dar. Allein aus den Werten von t' lassen sich die verschiedenen Strukturtypen nicht erklären. Die Kryolith-Struktur, in der Na_3TiCl_6 bei Raumtemperatur kristallisiert, zeigt eigentlich die geringsten strukturellen Abweichungen von der Elpasolith-Struktur, dennoch ist der Toleranzfaktor von Na_3TiCl_6 am kleinsten. Hier wird deutlich, dass bei der Berechnung von t' lediglich die effektiven Ionenradien herangezogen werden. Kovalente Bindungsanteile sowie Polarisierbarkeiten der Ionen werden nicht berücksichtigt. Um die kubische Elpasolith-Struktur bei den Hexachlorotitanaten(III) zu erhalten, müssen die Kationen variiert werden, damit die Bedingung $A > B$ erfüllt wird (Kapitel 2.4.1). Für $\text{Rb}_2\text{NaTiCl}_6$ ergibt sich $t' = 0,94$ und es bildet sich die kubische Elpasolith-Struktur aus [150].

Tab.18: Toleranzfaktoren t' der A_3TiCl_6 -Verbindungen.

	Na_3TiCl_6	K_3TiCl_6	Rb_3TiCl_6	Cs_3TiCl_6
t'	0,79	0,79	0,81	0,82

Weitere Lageparameter, thermische Auslenkungsfaktoren sowie ausgewählte Atomabstände und -winkel von Cs_3TiCl_6 und Rb_3TiCl_6 lassen sich den Tabellen 19-26 entnehmen.

Tab. 19: Kristallographische Daten von Cs₃TiCl₆.

Summenformel	Cs ₃ TiCl ₆
Temperatur/K	293(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten/pm	a = 2635,9(5) b = 793,40(9); $\beta = 100.48(2)^\circ$ c = 1278,8(2)
Zellvolumen/10 ⁶ pm ³	2629,8(3)
Z	8
Dichte/gcm ⁻³	1,665
Diffraktometer	IPDS I (STOE Darmstadt)
Verwendete Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient, μ/mm^{-1}	4,999
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
F(000)	1156
Scanbreite	$3,14 < 2\theta < 54^\circ$
Detektorabstand/mm	100
Belichtungszeit/min; Bilder	5; 90
Rotationswinkel, ω -Inkrement	$0^\circ \leq \omega \leq 180$, $\varphi = 0^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$
Indexbereiche	$-33 < h < 33$ $-10 < k < 10$ $-16 < l < 16$
Zahl gemessener Reflexe	17149
Symmetrieunabhängig beobachtet	2867 1695
R _{int}	0,0997
Goodness of fit	0,932
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0484, wR ₂ = 0,1121
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0,0886, wR ₂ = 0,1265

Tab. 20: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm²] von Cs₃TiCl₆.

<i>Atom</i>	<i>Lage</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Cs1	8f	0,3481(3)	0,1861(6)	0,8542(6)	0,0479(2)
Cs2	8f	0,1641(3)	0,1947(1)	0,8027(1)	0,0509(2)
Cs3	8f	0,4496(3)	0,2477(1)	0,5669(7)	0,0611(3)
Ti1	4d	1/4	1/4	1/2	0,0364(6)
Ti2	4e	0	0,2231(4)	3/4	0,0369(6)
Cl1	8f	0,2503(2)	0,3787(4)	0,6733(2)	0,0445(6)
Cl2	8f	0,4467(1)	0,5002(4)	0,8090(3)	0,0505(7)
Cl3	8f	0,4469(3)	-0,0571(4)	0,8106(3)	0,0519(7)
Cl4	8f	0,4454(1)	0,2746(4)	1,0771(2)	0,0522(7)
Cl5	8f	0,3240(2)	0,0753(5)	0,5754(3)	0,0623(9)
Cl6	8f	0,3111(3)	0,5420(5)	0,9610(3)	0,0675(1)

Tab. 21: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] für Cs₃TiCl₆.

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Cs1	0,0446(4)	0,0476(5)	0,0511(5)	-0,0039(3)	0,0078(3)	0,0054(3)
Cs2	0,0417(4)	0,0531(5)	0,0601(5)	0,0064(4)	0,0149(3)	0,0045(3)
Cs3	0,0578(5)	0,0707(6)	0,0570(5)	-0,0107(4)	0,0165(4)	-0,0105(4)
Ti1	0,0326(1)	0,0371(2)	0,041(1)	0,0004(12)	0,008(1)	-0,001(1)
Ti2	0,0331(1)	0,0415(2)	0,037(1)	0,000	0,009(1)	0,000
Cl1	0,0436(3)	0,0486(2)	0,044(2)	-0,003(1)	0,012(1)	-0,004(1)
Cl2	0,0421(4)	0,0512(2)	0,060(2)	0,011(1)	0,013(3)	-0,004(1)
Cl3	0,0462(2)	0,0505(2)	0,0604(2)	-0,0084(2)	0,0139(1)	0,007(1)
Cl4	0,0424(1)	0,072(2)	0,0411(2)	-0,001(4)	0,0035(1)	-0,0005(1)
Cl5	0,0575(2)	0,071(2)	0,0557(2)	0,0024(2)	0,0022(1)	0,0229(2)
Cl6	0,087(2)	0,063(2)	0,057(2)	0,0057(2)	0,0280(2)	0,0357(2)

Tab. 22: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in Cs₃TiCl₆.

<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>	<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>
Ti1 -Cl6 (2x)	242,0(3) (2x)	Ti2 -Cl4 (2x)	240,9(3) (2x)
-Cl1 (2x)	243,9(3) (2x)	-Cl3 (2x)	244,9(3) (2x)
-Cl5	244,3(3) (2x)	-Cl2 (2x)	246,2(3) (2x)
Cs1 -Cl6	335,8(3)	Cs2 -Cl1	335,0(3)
-Cl3	336,8(3)	-Cl5	337,6(3)
-Cl1	348,8(3)	-Cl2	338,6(4)
-Cl4	353,1(3)	-Cl4	337,9(3)
-Cl5	354,0(3)	-Cl6	351,6(3)
-Cl2	361,4(4)	-Cl6	351,7(4)
	365,5(4)	-Cl3	375,1(4)
	371,9(3)		360,6(3)
Cs3 -Cl2	352,7(3)	Cs3 -Cl4	359,9(3)
	370,1(4)		379,5(4)
	384,6(4)		414,8(3)
-Cl5	360,3(4)	-Cl3	359,9(3)
-Cl6	401,9(5)		376,6(3)
			395,5(4)
Cl6-Ti1-Cl6	180,0(1)	Cl6-Ti1-Cl5	92,6(1)
Cl5-Ti1-Cl1	89,5(1)	Cl6-Ti1-Cl1	90,5(1)
Cl4-Ti2-Cl4	179,1(2)	Cl4-Ti2-Cl2	90,2(1)
Cl2-Ti2-Cl3	91,3(1)	Cl4-Ti2-Cl3	90,3(1)

Tab. 23: Kristallographische Daten von Rb_3TiCl_6 .

Summenformel	Rb_3TiCl_6
Temperatur/K	293(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)
Gitterkonstanten/pm	$a = 2523,8(4)$ $b = 770,2(2); \beta = 100.12(2)^\circ$ $c = 1247,0(3)$
Zellvolumen/ 10^6pm^3	2386,3(8)
Z	8
Dichte/ gcm^{-3}	1,439
Diffraktometer	IPDS I (STOE Darmstadt)
Verwendete Strahlung	$\text{Mo-K } \alpha$, $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient, μ/mm^{-1}	7,078
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
F(000)	940
Scanbreite	$3,54 < 2\theta < 54^\circ$
Detektorabstand/mm	60
Belichtungszeit/min; Bilder	6; 100
Rotationswinkel, ω -Inkremente	$0^\circ \leq \omega \leq 200$, $\varphi = 0^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ $-31 < h < 31$
Indexbereiche	$-9 < k < 9$ $-15 < l < 15$
Zahl gemessener Reflexe	10096
Symmetrieunabhängig beobachtet	2540 1369
R_{int}	0,1764
Goodness of fit	0,939
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0686$, $wR_2 = 0,1398$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1308$, $wR_2 = 0,1613$

Tab. 24: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm²] von Rb₃TiCl₆.

<i>Atom</i>	<i>Lage</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Rb1	8f	0,16333(6)	0,8097(2)	0,3014(1)	0,0297(4)
Rb2	8f	0,15310(6)	0,3152(2)	0,1465(1)	0,0288(4)
Rb3	8f	0,05040(8)	0,2522(2)	0,4328(2)	0,0472(5)
Ti1	4e	0,0000	0,7818(4)	0,2500	0,0166(7)
Ti2	4d	0,2500	0,2500	0,5000	0,0145(6)
Cl1	8f	0,0555(2)	0,5579(5)	0,3147(3)	0,0329(8)
Cl2	8f	0,0559(1)	0,7776(5)	0,4266(3)	0,0317(8)
Cl3	8f	0,0562(1)	1,0145(5)	0,1934(3)	0,0327(8)
Cl4	8f	0,1849(2)	0,0384(5)	0,5361(3)	0,0370(9)
Cl5	8f	0,2499(1)	0,1187(4)	0,3205(3)	0,0253(7)
Cl6	8f	0,1744(2)	0,4369(5)	0,4225(3)	0,0368(9)

Tab. 25: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] für Rb₃TiCl₆.

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Rb1	0,0281(8)	0,0217(7)	0,0405(8)	-0,0038(6)	0,0091(6)	-0,0032(6)
Rb2	0,0296(8)	0,0215(7)	0,0346(8)	-0,0034(5)	0,0037(5)	0,0043(6)
Rb3	0,044(1)	0,055(1)	0,0447(9)	-0,0179(8)	0,0150(7)	-0,0141(8)
Ti1	0,018(2)	0,018(2)	0,014(1)	0,000	0,004(1)	0,000
Ti2	0,018(2)	0,012(1)	0,013(1)	0,001(1)	0,002(1)	-0,002(1)
Cl1	0,032(2)	0,028(2)	0,038(2)	0,009(1)	0,004(2)	-0,010(1)
Cl2	0,029(2)	0,047(2)	0,017(1)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
Cl3	0,026(2)	0,028(2)	0,045(2)	0,016(1)	0,010(2)	-0,002(1)
Cl4	0,051(3)	0,028(2)	0,035(2)	0,001(1)	0,014(2)	-0,023(2)
Cl5	0,031(2)	0,021(1)	0,023(1)	-0,004(1)	0,003(1)	-0,005(1)
Cl6	0,040(2)	0,030(2)	0,038(2)	0,003(1)	0,002(2)	0,013(2)

Tab. 26: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in Rb₃TiCl₆.

<i>Atome</i>		<i>Abstand</i>	<i>Atome</i>		<i>Abstand</i>
Ti1	-Cl2	239,8(3) (2x)	Ti2	-Cl4 (2x)	241,2(3) (2x)
	-Cl1	244,6(4) (2x)		-Cl6 (2x)	244,9(4) (2x)
	-Cl3	246,4(4) (2x)		-Cl5 (2x)	245,7(3) (2x)
Rb1	-Cl5	321,2(4) 323,0(4)	Rb2	-Cl1	319,6(4)
	-Cl3	321,4(4)		-Cl4	321,6(4)
	-Cl6	323,4(4)		-Cl5	333,3(4) 335,7(4)
	-Cl2	336,7(4)		-Cl2	341,8(3)
	-Cl4	337,7(4) 363,9(4)		-Cl3	349,1(4)
	-Cl1	344,6(4)		-Cl6	350,2(4) 351,6(4)
Rb3	-Cl3	340,3(4) 352,7(5) 382,5(5)	Rb3	-Cl2	346,1(4) 365,9(4) 405,0(4)
	-Cl1	345,4(4) 367,1(4) 390,2(4)		-Cl4	378,8(5)
	-Cl6	346,0(5)			
	Cl2-Ti1-Cl2	178,4(2)		Cl2-Ti1-Cl3	91,3(1)
	Cl2-Ti1-Cl1	90,8(1)		Cl3-Ti1-Cl1	91,5(1)
	Cl4-Ti2-Cl4	180,0(1)		Cl4-Ti2-Cl5	90,0(1)
	Cl4-Ti2-Cl6	92,2(1)		Cl5-Ti2-Cl6	90,4(1)

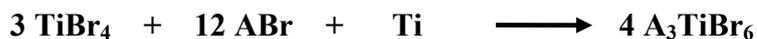
2.4.3 Die Verbindungen A_3TiBr_6 (A = K-Cs)

Durch thermische Analysen sowie röntgenographische Pulveruntersuchungen in dem System A/Ti/Br (A = Cs, Rb) von *Korol'kov* [66-67] wurden, neben weiteren ternären Verbindungen, auch die kongruent schmelzenden Verbindungen der Zusammensetzung Cs_3TiBr_6 und Rb_3TiBr_6 nachgewiesen. Durch Indizierung von Debye-Scherrer-Aufnahmen kamen *Kozhina* und *Korol'kov* [67] zu dem Ergebnis, dass beide Verbindungen isotyp in der Raumgruppe $P6_3mc$ kristallisieren. *Ehrlich et al.* [68] fanden in dem binären System KBr/TiBr₃ die bei 672 °C schmelzende Verbindung K_3TiBr_6 als einzige ternäre Phase. Eine röntgenographische Untersuchung wurde nicht vorgenommen. Im System Na/Ti/Br konnten bis heute keine ternären Phasen dargestellt werden [80].

Mit der Darstellung von Einkristallen der Verbindung Rb_3TiBr_6 und anschließender Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten die Strukturen nun genau aufgeklärt werden.

2.4.3.1 Darstellung

Die Hexabromotitanate(III) der Alkalimetalle K, Rb und Cs lassen sich durch Synproportionierung von $TiBr_4$ mit Ti-Pulver in einer Schmelze des Alkalimetallbromids herstellen.



Einkristalle von Rb_3TiBr_6 wurden durch Umsetzungen in Tantalampullen bei einer Reaktionstemperatur von 670°C erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 240 h wurden die Ansätze mit einer Abkühlrate von 35 °C/h auf Raumtemperatur gebracht. Die Verbindungen kristallisieren in Form rötlich-schwarzer Kristalle mit unregelmäßigem Habitus. An der Luft zersetzen sie sich rasch zu einem weißen Rückstand. Es stellte sich als schwierig heraus, geeignete Einkristalle zu finden. Oft waren die Kristalle von schlechter Qualität. Trotzdem konnte von einem geeigneten Einkristall ein Intensitätsdatensatz erstellt werden und die Kristallstruktur von Rb_3TiBr_6 auf der Basis von 1388 symmetrieunabhängigen Reflexen ($I > 2\sigma_I$) bis zu den Gütefaktoren $R_1 = 6,77\%$ und $wR_2 = 12,86\%$ verfeinert werden. Die stärkere Tendenz zur Disproportionierung von $TiBr_3$, im Vergleich zu $TiCl_3$, und die hohe thermodynamische Stabilität der $ATiBr_3$ -Verbindungen bei Raumtemperatur erschweren zudem die Bildung dieser Verbindungen. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass trotz zahlreicher Darstellungsversuche keine geeigneten Einkristalle von Cs_3TiBr_6 und K_3TiBr_6

erhalten wurden. Von *Kozhina* [67] wird selbiges Problem auf die höhere Stabilität der Verbindung $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ in dem System $\text{CsBr}/\text{TiBr}_3$ zurückgeführt. Außerdem können Phasenübergänge beim Abkühlvorgang zum Auftreten von Mehrlingskristallen führen, die eine Strukturbestimmung erheblich erschweren.

2.4.3.2 Strukturbeschreibung

Rb_3TiBr_6 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle isotyp zu Cs_3BiCl_6 [72]. Die von *Kozhina* anhand von Pulvermessungen erhaltene hexagonale Symmetrie konnte damit nicht bestätigt werden [67]. Die Daten zur Strukturbestimmung, Lageparameter und thermische Auslenkungsparameter sowie ausgewählte Atomabstände und -winkel lassen sich den Tabellen 27-30 entnehmen.

Die beiden $[\text{TiBr}_6]$ -Oktaeder sind bedingt durch die Lage zwischen verschiedenen $[\text{Rb}/\text{Br}]$ -Schichten unterschiedlich stark verzerrt, was sich sowohl in den Bindungswinkeln als auch Bindungslängen widerspiegelt. Die gemittelten Ti-Br-Abstände liegen mit 259,3 pm in der gleichen Größenordnung wie in $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ ($\bar{d}(\text{Ti}-\text{Br}) = 259,0$ pm). Durch den geringeren Radienunterschied von Rb^+ und Br^- liegt der berechnete Toleranzfaktor t' von 0,84 etwas über dem von Rb_3TiCl_6 (0,81). Ein Phasenübergang in eine verzerrte kubische Elpasolith-Modifikation ist deshalb schon bei niedrigen Temperaturen denkbar und könnte ein Grund für die Schwierigkeit sein, geeignete Einkristalle zu erhalten. In den Pulverdiffraktogrammen konnte man stets noch andere reduzierte Phasen nachweisen, was vielleicht der Grund für die hexagonale Indizierung bei Rb_3TiBr_6 von *Kozhina* war.

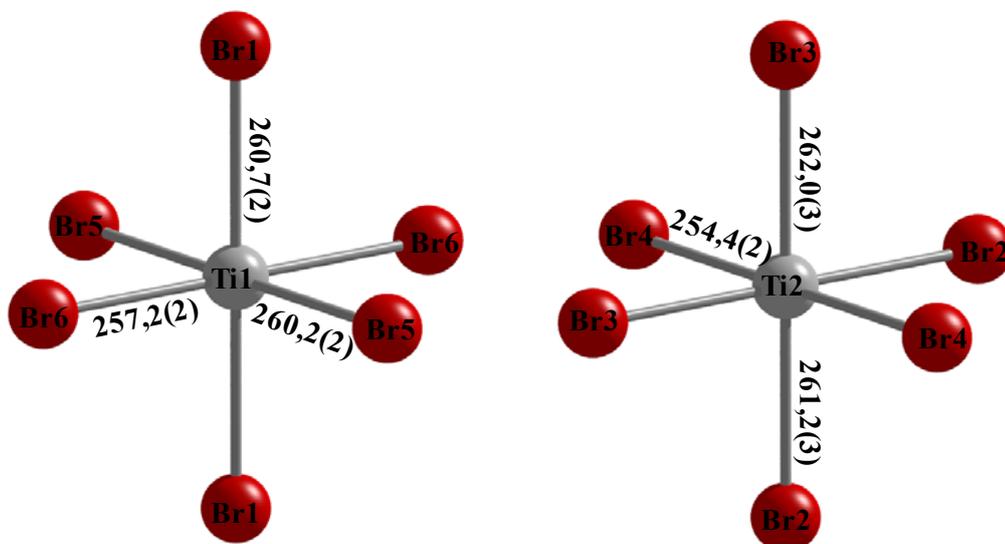


Abb. 38 : Darstellung der zwei kristallographisch unterschiedlichen $[\text{TiBr}_6]$ -Oktaeder in Rb_3TiBr_6 . Bindungslängen in pm.

Tab. 27: Kristallographische Daten von Rb_3TiBr_6 .

Summenformel	Rb_3TiBr_6
Temperatur/K	293(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr.15)
Gitterkonstanten/pm	$a = 2648,5(3)$ $b = 808,1(1); \beta = 99,86(1)^\circ$ $c = 1304,2(2)$
Zellvolumen/ 10^6pm^3	2750,0(6)
Z	8
Dichte/ gcm^{-3}	1,893
Diffraktometer	IPDS I (STOE Darmstadt)
Verwendete Strahlung	$\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient, μ/mm^{-1}	14,278
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
F(000)	1372
Scanbreite	$5,28 < 2\theta < 53^\circ$
Detektorabstand/mm	60
Belichtungszeit/min; Bilder	12; 100
Rotationswinkel, ω -Inkrement	$0^\circ \leq \omega \leq 200$, $\varphi = 0^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$
Indexbereiche	$-16 < h < 16$ $-10 < k < 10$ $-31 < l < 31$
Zahl gemessener Reflexe	11153
Symmetrieunabhängig beobachtet	2782 1388
R_{int}	0,1732
Goodness of fit	0,858
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0677$, $wR_2 = 0,1286$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1273$, $wR_2 = 0,1468$

Tab. 28: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm²] von Rb₃TiBr₆.

<i>Atom</i>	<i>Lage</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Rb1	8f	0,7996(2)	0,1869(2)	0,16204(7)	0,0323(5)
Rb2	8f	0,5678(2)	-0,2534(3)	-0,05058(9)	0,0580(7)
Rb3	8f	0,6467(2)	0,6815(2)	0,15457(7)	0,0332(5)
Ti1	4d	1/4	1/4	1/2	0,0177(9)
Ti2	4e	0	0,2154(5)	3/4	0,0199(9)
Br1	8f	0,6826(1)	0,3814(2)	0,25003(7)	0,0273(4)
Br2	8f	0,6837(2)	0,4434(2)	0,05649(8)	0,0394(5)
Br3	8f	0,6923(2)	-0,0205(2)	0,05695(7)	0,0367(5)
Br4	8f	0,9287(2)	0,2213(3)	0,05637(8)	0,0374(5)
Br5	8f	0,9224(2)	0,5576(2)	0,17422(8)	0,0372(5)
Br6	8f	0,5353(9)	0,0389(2)	0,18238(9)	0,0398(5)

Tab. 29: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] für Rb₃TiCl₆.

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Rb1	0,044(1)	0,0281(9)	0,025(1)	0,0009(7)	0,0081(8)	0,0010(8)
Rb2	0,0581(2)	0,075(2)	0,044(2)	-0,018(1)	0,016(1)	-0,027(1)
Rb3	0,044(1)	0,0278(9)	0,027(1)	-0,0039(7)	0,0048(8)	0,0042(8)
Ti1	0,023(2)	0,013(2)	0,017(2)	-0,001(2)	0,003(2)	0,001(2)
Ti2	0,022(2)	0,020(2)	0,018(2)	0,000	0,0049(18)	0,000
Br1	0,028(1)	0,0265(8)	0,0278(1)	-0,0018(7)	0,0060(8)	-0,0034(7)
Br2	0,050(2)	0,037(1)	0,030(1)	-0,0123(8)	0,0054(9)	0,0112(9)
Br3	0,053(1)	0,035(1)	0,024(1)	0,0021(8)	0,0112(9)	-0,0168(9)
Br4	0,025(1)	0,0616(2)	0,024(1)	0,0054(9)	-0,0002(8)	-0,0013(9)
Br5	0,039(2)	0,034(1)	0,036(1)	-0,0144(8)	0,0019(9)	-0,0052(8)
Br6	0,036(1)	0,037(1)	0,048(1)	-0,0228(9)	0,013(1)	0,0005(9)

Tab. 30: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in Rb₃TiBr₆.

<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>	<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>
Ti1 -Br6	257,2(2) (2x)	Ti2 -Br4 (2x)	254,4(2) (2x)
-Br5	260,2(2) (2x)	-Br2 (2x)	261,2(3) (2x)
-Br1	260,7(2) (2x)	-Br3 (2x)	262,0(3) (2x)
Rb1 -Br3	334,3(3)	Rb2 -Br3	356,4(3) 367,9(3) 403,0(4)
-Br1	337,4(3) 338,4(2)	-Br5	363,5(3)
-Br5	338,7(3)	-Br2	360,1(2) 385,5(4) 408,7(4) 362,5(3)
-Br4	351,6(3)	-Br4	384,0(3) 424,8(3)
-Br6	353,5(3) 377,3(3)	-Br6	392,3(4)
-Br2	359,8(2)		
Rb3 -Br2	333,4(3)	Rb3 -Br4	359,6(3)
-Br6	337,0(3)	-Br5	361,7(3) 368,3(3)
-Br1	346,8(3) 347,6(3)	-Br3	365,6(3)
Br6-Ti1-Br6	180,0(1)	Br6-Ti1-Br1	90,11(6)
Br6-Ti1-Br5	92,79(7)	Br5-Ti1-Br1	89,49(6)
Br4-Ti2-Br4	177,8(2)	Br4-Ti2-Br2	90,6(1)
Br4-Ti2-Br3	91,54(9)	Br3-Ti2-Br2	91,58(6)

2.4.4 Magnetische Messungen

Für die Verbindungen A_3TiCl_6 ($A = Cs-Na$) konnten die magnetischen Suszeptibilitäten χ über einen Temperaturbereich von 3-300 K bei einer Feldstärke $H = 1 \text{ T}$ (10000 Oe) gemessen werden. Die pulverförmigen Proben werden dazu in spezielle Glaskapillaren eingeschmolzen, um sie vor Luft und Feuchtigkeit zu schützen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 39-42 dargestellt.

Die Strukturen der Verbindungen weisen eine große Ähnlichkeit auf, die sich auch in ihren magnetischen Verhalten widerspiegeln sollte. Die Ti^{3+} -Ionen (d^1) sind bei allen Verbindungen über 700 pm voneinander isoliert. Der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität χ lässt bei keiner Verbindung weitreichende kooperative Effekte vermuten und kann als Curie-Weiss-artig beschreiben werden. Die reziproke magnetische Suszeptibilität $1/\chi$ lässt sich oberhalb 50 K annähernd linear beschreiben, was ebenfalls Curie-Weiss-Verhalten bestätigt. Alle vier Verbindungen zeigen ein temperaturabhängiges Verhalten des effektiven magnetischen Moments, welches bei Raumtemperatur mit den berechneten „spin-only“-Werten von Ti^{3+} (1,73 B.M.) ganz gut übereinstimmt. Für die Verbindungen A_2BTiCl_6 ($A = Cs, Rb$; $B = K, Na$), welche kubische Varianten der A_3TiCl_6 -Verbindungen darstellen, konnte ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten von μ_{eff} beobachtet werden [150]. Die Abweichungen der beobachteten μ_{eff} -Werte von den berechneten Werten bei tiefen Temperaturen lassen auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen unterhalb von 50 K schließen. Bei den Verbindungen Rb_3TiCl_6 und K_3TiCl_6 erkennt man im Temperaturverlauf von χT und μ_{eff} gegen T einen linearen Verlauf, der bei 20 K bzw. 15 K eine Unstetigkeit aufweist. Zu tieferen Temperaturen ist der Verlauf beider Kurven wesentlich steiler. Der Grund könnte im Auftreten von Ordnungszuständen liegen, bei denen sich die Spins der zueinander verdrehten Ti^{3+} -Ionen ordnen. Für die genaue Aufklärung dieses Phänomens sind jedoch weitere physikalische Messungen erforderlich. Insgesamt lässt sich jedoch keine Abhängigkeit der Magnetisierung von den unterschiedlichen Packungsvarianten der $[TiCl_6]^{3-}$ -Oktaeder erkennen.

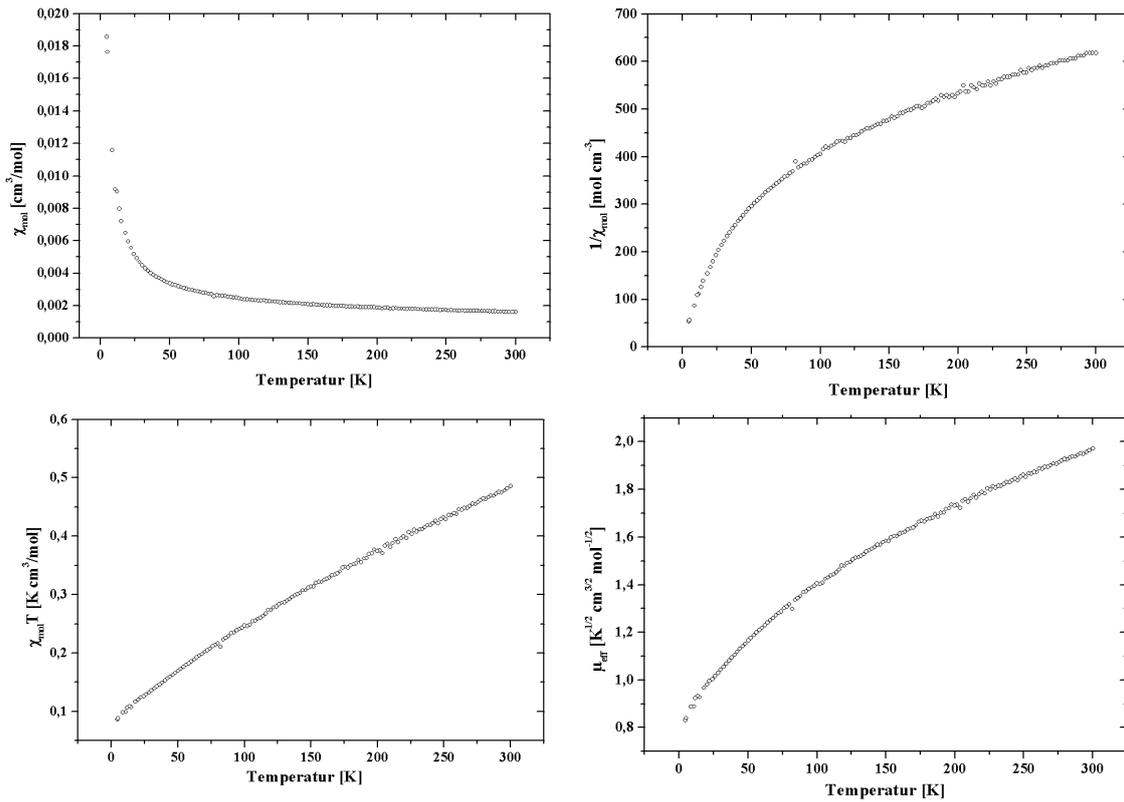


Abb. 39: Magnetische Messungen an Cs_3TiCl_6 .

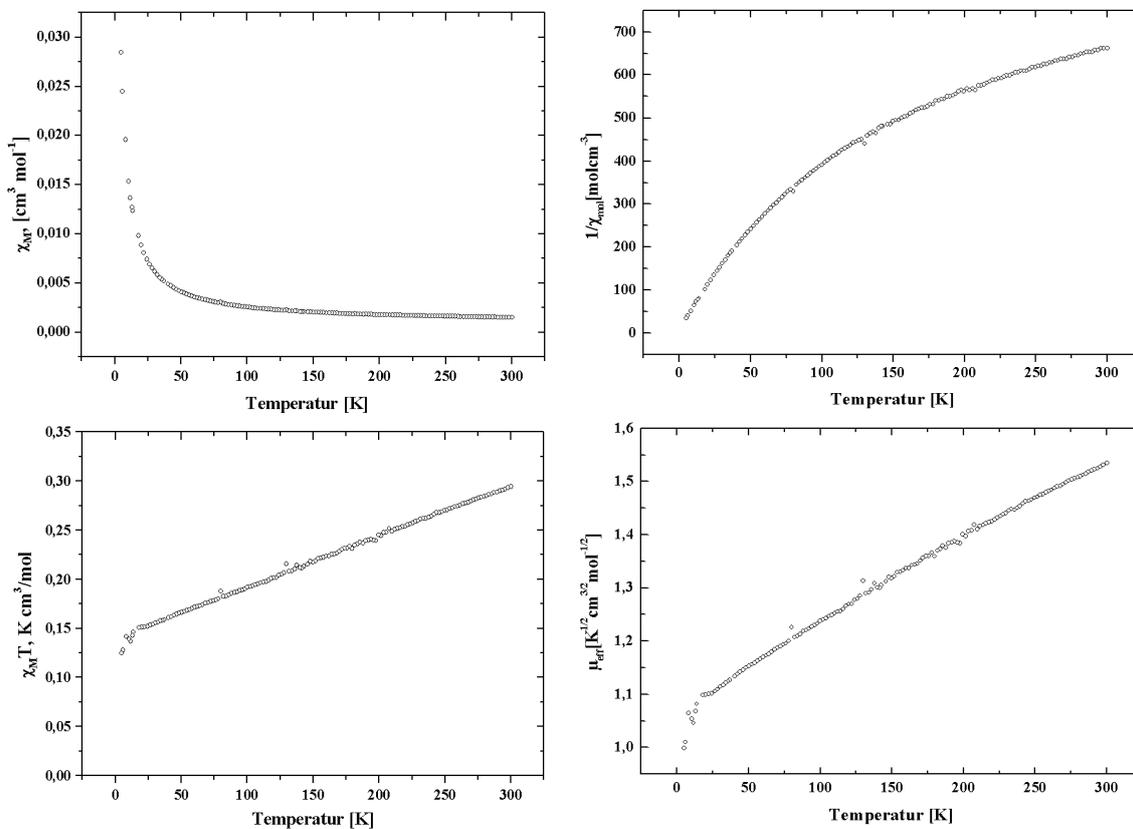


Abb. 40: Magnetische Messungen an Rb_3TiCl_6 .

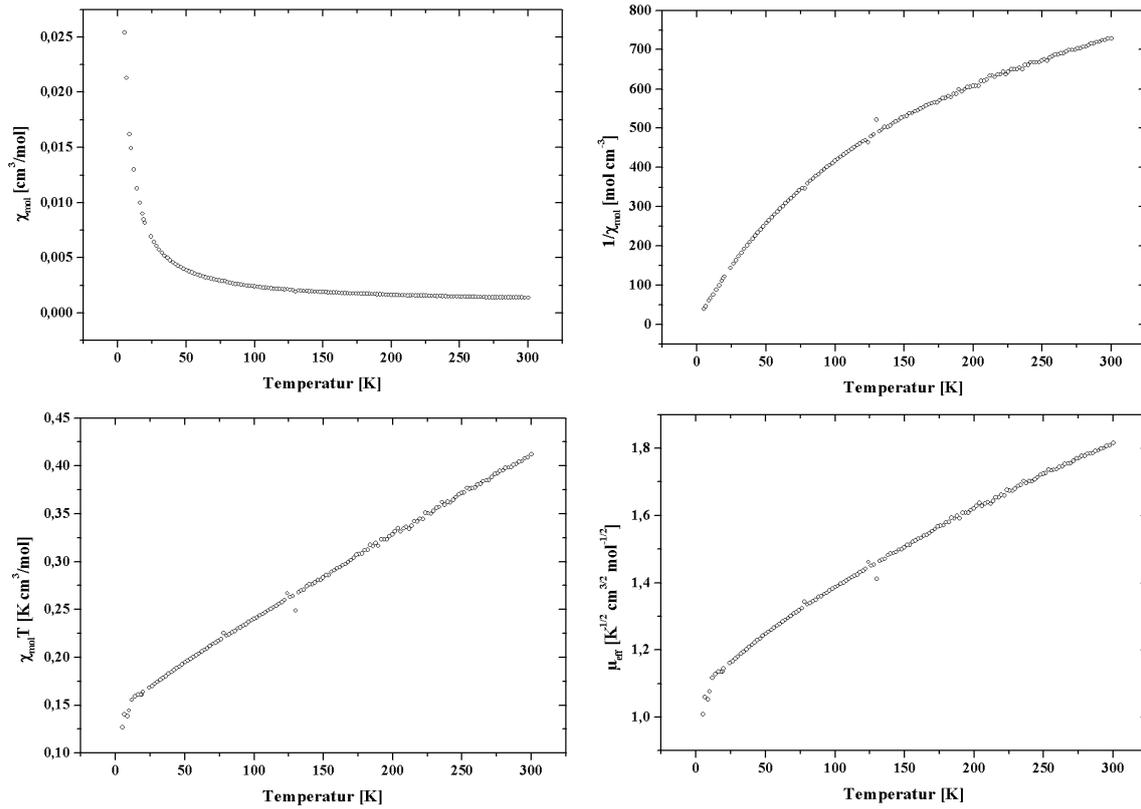


Abb. 41: Magnetische Messungen an K_3TiCl_6 .

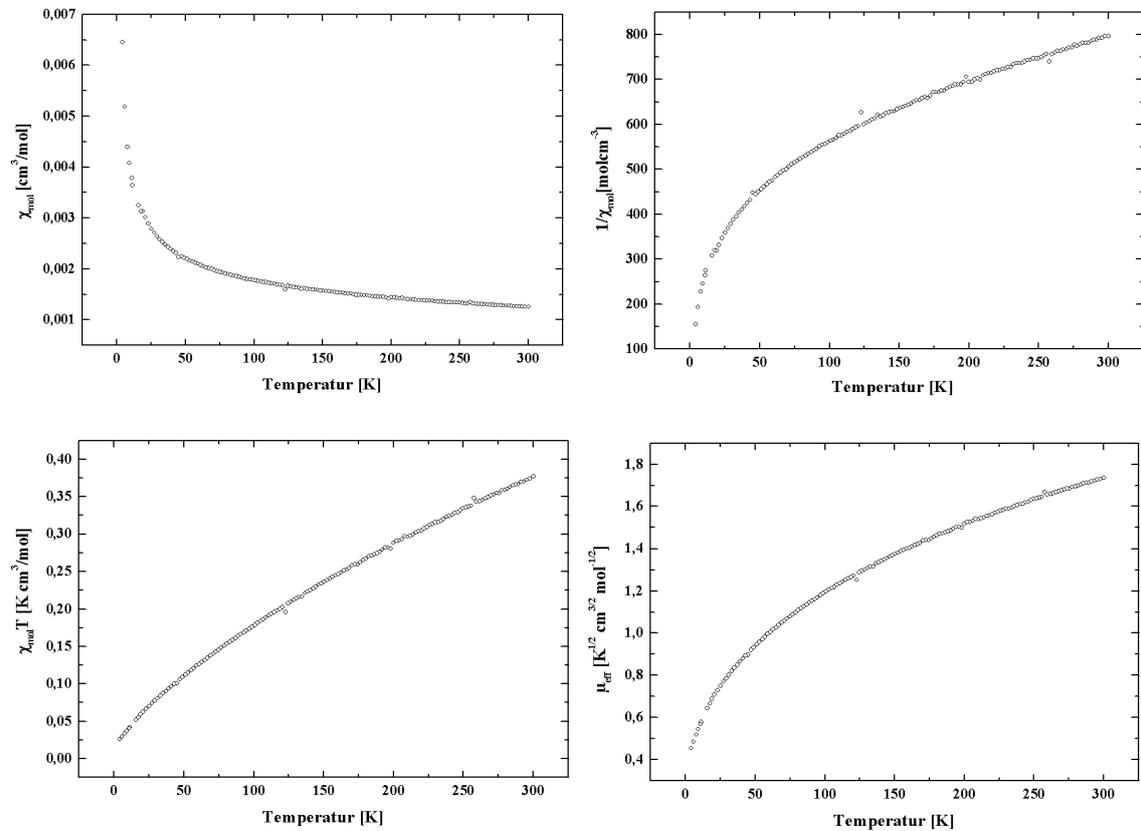


Abb. 42: Magnetische Messungen an Na_3TiCl_6 .

2.4.5 Thermisches Verhalten der A_3TiCl_6 -Verbindungen (A = Cs-Na)

Mithilfe von DSC-Messungen konnte das thermische Verhalten der Chloride A_3TiCl_6 in einem Temperaturbereich von 0 bis 450°C untersucht werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen, die sich alle vom kubischen Aristotypen Elpasolith (K_2NaAlF_6 , $Fm\bar{3}m$) ableiten lassen, sind Phasenübergänge bei höheren Temperaturen denkbar, an deren Ende der Elpasolith-Typ als Hochtemperaturphase stehen sollte. Bei allen Verbindungen lassen sich in den DSC-Kurven thermische Effekte erkennen, die man als Phasenübergänge klassifizieren kann (Abb. 43-46). Die Schmelzpunkte der Verbindungen liegen weit oberhalb von 500°C, genau wie die Schmelzpunkte der Alkalimetallhalogenide. $TiCl_3$ zersetzt sich oberhalb 450°C in $TiCl_2$ und $TiCl_4$ [27]. Für Cs_3TiCl_6 erkennt man in der 1. Aufheizkurve einen deutlichen endothermen Effekt bei 343,9°C, der beim 2. Aufheizvorgang etwas früher einsetzt (336,0°C). Diese Hysterese von 7,9°C lässt sich durch bessere Homogenisierung und vergleichbare Korngrößen nach dem 1. Abkühlvorgang begründen. Die Abkühlkurve zeigt einen exothermen Effekt bei 336,9°C und damit eine Hysterese zum endothermen Effekt des 2. Aufheizvorgangs von nur 1°C. Dieser thermische Effekt ist also reversibel. Die Enthalpien der Übergänge lassen sich direkt durch Integration der Signale erhalten. Für den exothermen und endothermen Effekt liegen die Enthalpien nahe beieinander (18 J/g und 20 J/g). Bei dem Phasenübergang handelt es sich wahrscheinlich um den Übergang vom Cs_3BiCl_6 -Typ ($C2/c$) [72] in den kubischen Elpasolith-Typ [71]. Für Cs_3YCl_6 und Rb_3YCl_6 [70], welche ebenfalls in der Cs_3BiCl_6 -Struktur kristallisieren, findet man ausschließlich den endothermen Phasenübergang Cs_3BiCl_6 -Typ \longrightarrow Elpasolith-Typ im Temperaturbereich von 0°C -500°C, der bei 405°C bzw. 390°C bei diesen Verbindungen einsetzt.

Für Rb_3TiCl_6 liegt der endotherme Übergang in der Aufheizkurve bei etwas niedrigerer Temperatur (310,6°C), wobei auch hier eine geringe Hysterese zwischen den Temperaturen des endothermen und exothermen Effekts (303,6°C) zu finden ist. Die kleinen anhängenden Schultern der Signale lassen sich nicht eindeutig erklären, könnten aber auf einen Übergang 2.Ordnung hindeuten, der sich zumeist über einen gewissen Zeitraum hinzieht und so die Signale verbreitert. Die Enthalpien der beiden Übergänge sind vergleichbar, jedoch mit 11,2 J/g für den endothermen Effekt und 10,4 J/g beim Abkühlen kleiner als bei Cs_3TiCl_6 . Der Grund dafür könnte im unterschiedlichen Ionenradienverhältnis von A^+ zu Cl^- liegen, das für Rb_3TiCl_6 näher bei eins liegt und somit eine geringere Abweichung von der „idealen“ kubischen Packung ($r(A^+) = r(X^-)$) bei höheren Temperaturen auftreten sollte. Bei dem

betrachteten Phasenübergang müssen die Oktaeder zueinander verdreht werden und sich gleich ausrichten. Der Anstieg der Basislinie lässt sich vermutlich auf Verunreinigungen zurückführen.

Für K_3TiCl_6 lassen sich zwei thermische Effekte ausmachen, die auf zwei Phasenübergänge hindeuten. Der erste endotherme Effekt in der Aufheizkurve liegt bei $246,0^\circ C$ und das entsprechende exotherme Signal in der Abkühlkurve mit einer Hysterese von $6,3^\circ C$ versetzt bei $239,7^\circ C$. Die Bande für den exothermen Effekt ist außerordentlich scharf, was auf einen Phasenübergang 1. Ordnung hindeuten würde. Die Bande für den zweiten endothermen Effekt liegt in der Aufheizkurve bei $403,6^\circ C$ und beim Abkühlen als exothermer Effekt bei $402,8^\circ C$, was nur eine geringe Hysterese von weniger als $1^\circ C$ bedeutet und für einen reversiblen Vorgang spricht. Die beiden Banden sind deutlich breiter, was eher auf einen Übergang zweiter Ordnung schließen lässt. Man findet, wie auch bei C_3TiCl_6 und Rb_3TiCl_6 , eine Schulter bei diesen Banden, wobei die Signalstärke in etwa dem vermuteten Übergang Cs_3BiCl_6 -Typ \longrightarrow Elpasolith-Typ bei diesen Verbindungen entspricht. Dies könnte auch den ersten scharfen Peak erklären, der für K_3TiCl_6 den Übergang vom K_3MoCl_6 -Typ ($P2_1/c$) [76] in den Cs_3BiCl_6 -Typ bedeuten würde. Der strukturelle Zusammenhang zwischen den beiden Raumgruppen wurde bereits in Kapitel 2.4.2.2 erläutert. Die notwendigen Veränderungen in der Struktur sind bei diesem Phasenübergang nur gering und würden die schmale Signalbreite und die niedrigere Temperatur im Vergleich zum zweiten thermischen Signal erklären. Diese qualitativen Deutungen würden für K_3TiCl_6 somit zuerst einen Übergang von der K_3MoCl_6 -Struktur in die Cs_3BiCl_6 -Struktur und einen zweiten Phasenübergang von der Cs_3BiCl_6 -Struktur in die Elpasolith-Struktur nahe legen. Für K_3YCl_6 findet man ähnliche Verhältnisse, wobei nicht ganz geklärt ist, ob es sich bei der Raumtemperaturmodifikation um den K_3MoCl_6 -Typ handelt, da eine Indizierung der Pulverdiffraktogramme zusätzliche Reflexe erkennen ließ [70].

Bei Na_3TiCl_6 erkennt man wiederum nur einen endothermen Effekt in der Aufheizkurve, der bereits bei $153,0^\circ C$ einsetzt und im zweiten Aufheizvorgang keiner Hysterese unterliegt. Anders sieht es in den Abkühlkurven aus, in denen man eine deutliche Verschiebung der exothermen Signale erkennt, wobei die 2. Abkühlkurve näher am korrespondierenden endothermen Signal liegt, was im Prinzip auf die unterschiedliche Vorbehandlung der Proben zurückzuführen ist. Bei diesem reversiblen Übergang könnte es sich um die Ausbildung der HT-Form des Kryolith-Typs ($Immm$) [143] handeln, da Na_3TiCl_6 bei Raumtemperatur im Kryolith-Typ ($P2_1/n$) [77] kristallisiert. Genauere Aussagen sind mit den DSC-Messungen alleine nicht möglich.

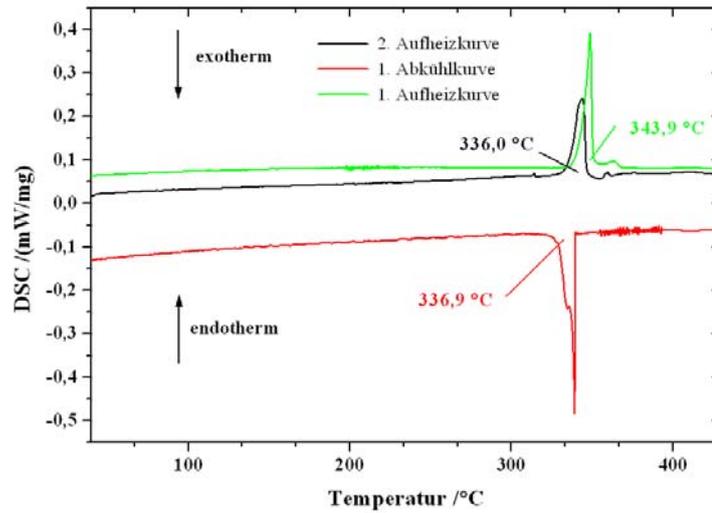


Abb. 43: Auftragung des DSC-Signals gegen die Temperatur für Cs_3TiCl_6 .

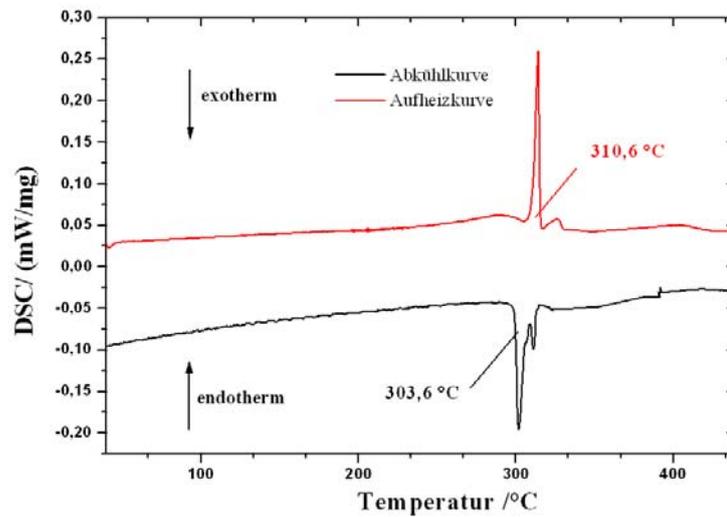


Abb. 44: Auftragung des DSC-Signals gegen die Temperatur für Rb_3TiCl_6 .

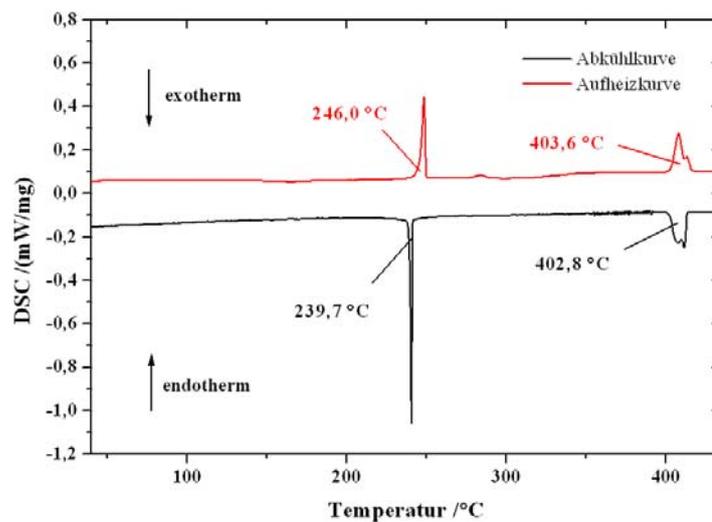


Abb. 45: Auftragung des DSC-Signals gegen die Temperatur für K_3TiCl_6 .

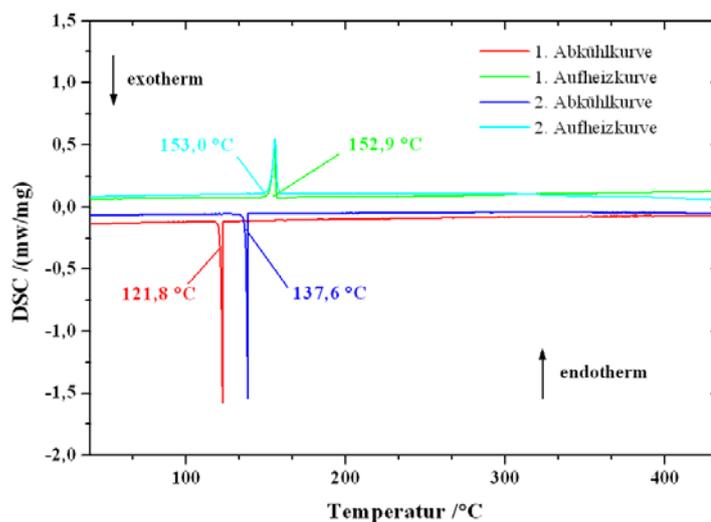


Abb. 46: Auftragung des DSC-Signals gegen die Temperatur für Na_3TiCl_6 .

2.4.6 Optisches Verhalten

Von den Verbindungen A_3TiCl_6 ($\text{A} = \text{Cs-Na}$) wurden Absorptionsspektren im Wellenzahlenbereich von 20000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Da die $[\text{TiCl}_6]$ -Oktaeder in diesen Verbindungen voneinander isoliert sind, kann man die Aufspaltung der d-Niveaus (^2D -Grundzustand) in einem oktaedrischen Ligandenfeld mit O_h -Symmetrie zu Grunde legen. Der Grundzustand der t_{2g}^1 -Konfiguration wird mit dem Termsymbol $^2\text{T}_{2g}$ bezeichnet. Aufgrund der Symmetrie dieser Orbitale findet eine Wechselwirkung nur zu den besetzten p_π -Orbitalen der Chlorid-Liganden statt. Der T_{2g} -Zustand lässt sich somit als π -antibindend bezeichnen. Der angeregte Zustand $^2\text{E}_g$ lässt sich als antibindende Kombinationen von σ -Orbitalen der Chlorid-Ionen und den d-Orbitalen des Ti^{3+} -Ions ansehen. In den Verbindungen A_2BTiCl_6 ($\text{A} = \text{Cs, Rb}$; $\text{B} = \text{K, Na}$) konnte gezeigt werden, dass die π -Wechselwirkungen der T_{2g} -Zustände mit den Chlorid-Liganden viel schwächer sind als die σ -antibindenden Wechselwirkungen der E_g -Niveaus [150]. Die $^2\text{E}_g$ -Niveaus sind nicht entartet, da mit den e_g -Normalschwingungen Wechselwirkungen auftreten. Die gefundene Aufspaltung ΔE der $^2\text{E}_g$ -Zustände von 1400 cm^{-1} ist im Spektrum anhand einer Doppelbande zu erkennen. Die von *Reinen et al.* beobachteten Absorptionen liegen im Bereich von 11900 cm^{-1} ($\pm 200 \text{ cm}^{-1}$) und sind entsprechend ΔE in zwei Banden aufgespalten ($\pm 1400 \text{ cm}^{-1}$). Analoge Wechselwirkungen liegen auch für den T_{2g} -Grundzustand vor, sind aber aufgrund des π -Charakters dieser Orbitale wesentlich schwächer. Die statische Jahn-Teller Aufspaltung der einfach besetzten T_{2g} -Zustände wird dadurch überlagert und ist auch bei sehr tiefen Temperaturen nicht im Spektrum zu sehen. Die aufgrund von Packungseffekten bedingte

unterschiedliche Verzerrung der $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ -Oktaeder in den Strukturen der A_3TiCl_6 -Verbindungen ($\text{A} = \text{Cs-Na}$) hat direkten Einfluss auf die Größe der Aufspaltung der ${}^2\text{E}_g$ -Zustände. Durch die unterschiedlichen Polarisierbarkeiten der Alkalimetalle werden die antibindenden σ -Wechselwirkungen der ${}^2\text{E}_g$ -Zustände zu den Chloriden beeinflusst. Dies führt zu einer Abnahme der Aufspaltung ΔE von Cs zu Na und äußert sich in einer Verschiebung der Bandenlage zu kleineren Wellenzahlen. Die bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen ergaben für die A_3TiCl_6 -Verbindungen ($\text{A} = \text{Cs-Na}$) Absorptionen im Bereich von 11000 cm^{-1} bis 13500 cm^{-1} . Man erhält Doppelbanden, wobei die kleinere Bande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist (Abb. 47). Für K_3TiCl_6 und Rb_3TiCl_6 konnten keine aufgelösten Doppelbanden beobachtet werden. Die breiten Absorptionsbanden erstrecken sich über einen Bereich von $11200\text{-}13300 \text{ cm}^{-1}$. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen dennoch eine gute Übereinstimmung der Bandenlagen mit den A_2BTiCl_6 -Verbindungen, die kubische Elpasolith-Varianten der A_3TiCl_6 -Verbindungen darstellen [150].

Tab.31: Beobachtete Absorptionsbanden bei den A_3TiCl_6 -Verbindungen ($\text{A} = \text{Cs-Na}$)

${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$	Na_3TiCl_6	K_3TiCl_6	Rb_3TiCl_6	Cs_3TiCl_6
Bande	13140	11200-13500	11200-13500	13250
Schulter	11510	-	-	11180

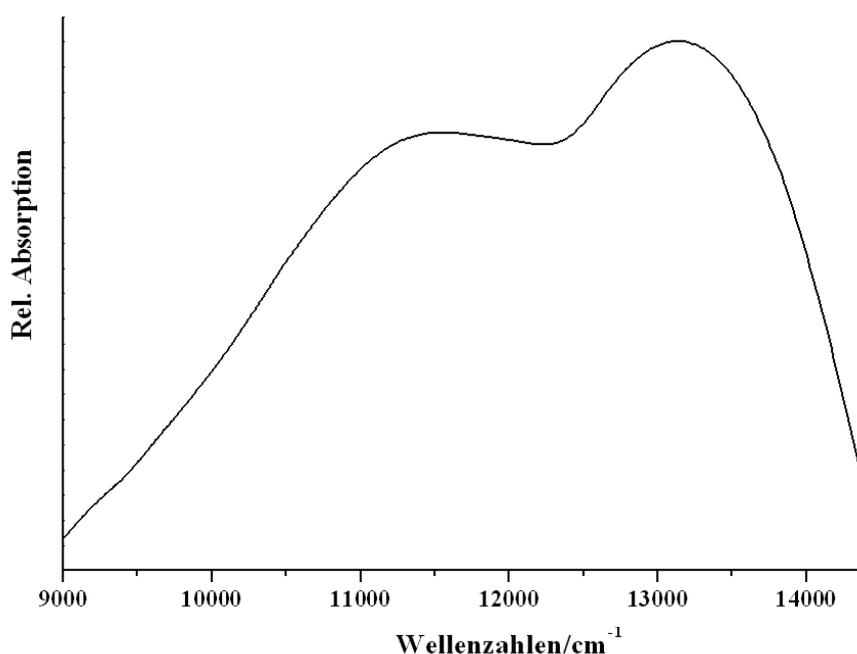


Abb. 47: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von Na_3TiCl_6 im Wellenzahlenbereich von $9000\text{-}14500 \text{ cm}^{-1}$.

2.4.7 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Strukturen der Hexahalogenotitanate(III) der Alkalimetalle, Cs_3TiCl_6 , Rb_3TiCl_6 sowie Rb_3TiBr_6 erstmals anhand von Einkristallen aufgeklärt worden. Dabei sind strukturelle Zusammenhänge gefunden und zum Teil mittels gruppentheoretischer Betrachtungen erläutert worden. Den Aristotyp dieser Verbindungen stellt der kubische Elpasolith (K_2NaAlF_6) dar und allen Verbindungen gemeinsam sind isolierte $[\text{TiX}_6]^{3-}$ -Oktaeder. Die unterschiedlichen Strukturvarianten werden durch die Ionenradienverhältnisse $r(\text{A}^+)/r(\text{X}^-)$ bestimmt. Der Toleranzfaktor t' gibt die Abweichung vom „idealen“ Elpasolith-Typ an. Von den Chloriden A_3TiCl_6 ($\text{A} = \text{Cs-Na}$) konnten zudem magnetische Messungen durchgeführt werden, die auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen im Bereich tiefer Temperaturen deuten. Außerdem kann mithilfe thermischer Analyse (DSC) gezeigt werden, dass alle Verbindungen bei höheren Temperaturen Phasenübergänge durchlaufen, wobei eine genaue Charakterisierung der Phasen nicht vorgenommen werden konnte. Die Absorptionsspektren der Verbindungen weisen im Bereich von $11000\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$ eine Doppelbande auf, die dem beobachteten elektronischen d-d-Übergang (${}^2\text{T}_{2g} \longrightarrow {}^2\text{E}_g$) für das d^1 -System im oktaedrischen Ligandenfeld zugeordnet werden kann. Das Auftreten von Doppelbanden ist in erster Linie auf starke Schwingungswechselwirkungen der angeregten ${}^2\text{E}_g$ -Niveaus zurückzuführen, die dadurch eine stärkere Aufspaltung erfahren, als die ${}^2\text{T}_{2g}$ -Grundzustände.

2.5 Synthesen im System A/Ti/I

Im System A/Ti/I ($\text{A} = \text{Cs-Na}$) wurden zahlreiche Synthesen zur Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{I}_9$ und A_3TiI_6 unternommen. Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Verbindungen dieser Art erhalten werden. Die hohe Polarisierbarkeit des „weichen“ Iodid-Anions ist wohl ein Grund dafür, dass in allen Fällen nur die offenbar thermodynamisch stabilen ATi_3 -Verbindungen erhalten worden sind (Kapitel 2.2), in denen Titan in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen und die begünstigte Ausbildung von Ti-Ti-Bindungen durch leicht polarisierbare Anionen zeigen sich auch anhand der Bildung von $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{OI}_{12}$ [5] und $\text{Rb}_4\text{Ti}_4\text{OI}_{12}$ [144], welche bei einigen Ansätzen fast phasenrein erhalten werden konnten (Abb. 48). Der Sauerstoff wird wohl durch Verunreinigungen der Edukte oder des Ampullenmaterials in die Ta-Container gelangt sein. Die Ausbildung von Ti-Ti-Bindungen

unter Beteiligung der d-Orbitale sollte in der weichen Iodmatrix begünstigt sein. Dies zeigt auch das Auftreten weiterer Iodide mit Ti-Ti-Bindungen, wie $\text{CsTi}_{4.3}\text{I}_{11}$ [109] oder CsTi_2I_7 [145], in diesem System. Vergleichbare Verhältnisse findet man auch beim benachbarten Scandium, wo die Verbindung $\text{Cs}_3\text{Sc}_2\text{I}_9$ [146] dargestellt werden konnte, wobei für Sc^{3+} keine d-Elektronen mehr für eine Bindung zur Verfügung stehen. Dennoch kennt man von Scandium zahlreiche Clusterphasen, wobei die $[\text{Sc}_6]$ -Oktaeder meist durch Interstitiale stabilisiert sind.

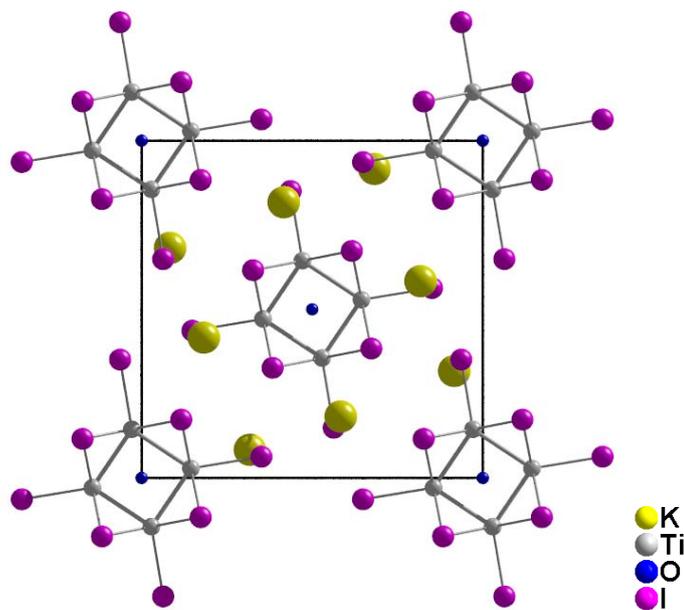


Abb. 48: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{OI}_{12}$ [5] mit isolierten $\{\text{Ti}_4\text{O}\}$ -Clustereinheiten. Blick entlang $[001]$.

3. Halogenide des Hafniums

3.1 Allgemeines

Als ein Element der 4. Nebengruppe sollte Hafnium generell befähigt sein, ebenso wie die leichteren Homologen Titan und Zirkonium, binäre Halogenide der Form HfX , HfX_2 , HfX_3 und HfX_4 zu bilden, wobei die Monohalogenide („ TiX “) des Titans nicht bekannt sind. Die Halogenide des zwei- und dreiwertigen Titans und Zirkoniums sind mittlerweile alle strukturell charakterisiert und hinsichtlich der Bildung diskreter Metall-Metall-Wechselwirkungen weiter untersucht worden. Es konnte gezeigt werden, dass es bei tiefen Temperaturen sowohl bei den Halogeniden des zwei- als auch dreiwertigen Halogeniden Titans, zur Ausbildung von diskreten Metall-Metall-Bindungen kommt (Kapitel 1.1). Für Hafnium ist bisher nur die Struktur von HfI_4 [81] anhand von Einkristallendaten aufgeklärt worden.

In den vorherigen Kapiteln wurde ein Überblick über die Vielzahl ternärer Titanhalogenide gegeben. Die strukturelle Vielfalt dieser Verbindungen spiegelt den unterschiedlichen Einfluss des Ionenradienverhältnisses von A^+ zu X^- und die Möglichkeit zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen auch bei den frühen 3d-Übergangsmetallen wider. Geht man vom Titan eine Periode tiefer zum Zirkonium, so ist die Anzahl bekannter ternärer Zirkoniumhalogenide doch sehr überschaubar. Neben den einfachen A_2ZrX_6 -Verbindungen [48, 100] ($\text{A} = \text{Cs-K}$; $\text{X} = \text{I-Cl}$) finden sich lediglich die Verbindung $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{I}_9$ [10], welches isotyp zu $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ kristallisiert, und $\text{AZr}_6\text{I}_{14}$ ($\text{A} = \text{Cs-Na}$) [101-102]. Darüber hinaus konnten von *Corbett et. al.* eine Vielzahl von Clusterverbindungen des Zirkoniums dargestellt werden, die alle der Reihe $\text{A}_m[\text{Zr}_6\text{X}_{12}\text{Z}]\text{X}_n$ (mit $\text{A} = \text{Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Selten-Erdmetall}$; $\text{X} = \text{Cl, Br oder I}$; $0 \leq n, m \leq 6$) angehören. Die zentrale Baueinheit dieser Verbindungen stellen $[\text{Zr}_6]$ -Oktaeder dar, in deren Oktaedermitten interstitielle Atome Z eingebaut sind (Abb. 49). Die Palette der als Interstitiale Z verwendeten Atome reicht von H [103], über Elemente der Hauptgruppen wie B, C [104] oder P [105] bis zu den Übergangsmetallen Cr, Mn, Fe, Co oder Ni [106]. Innerhalb dieser Verbindungen liegen die Clustereinheiten über Halogenatome verbrückt vor. Die Stabilitäten der verschiedenen Cluster beruhen, neben den elektronischen Verhältnissen, wohl auch auf dem stabilisierenden Einfluss der Zr-Z-Wechselwirkung. Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt, existieren auch von Titan Verbindungen mit diskreten Ti-Ti-Bindungen. In den Verbindungen $\text{KTi}_4\text{Cl}_{11}$ [107], CsTi_2Cl_7 [108], $\text{CsTi}_{4,3}\text{I}_{11}$ [109] beispielsweise liegen als zentrale Clustereinheiten $[\text{Ti}_3]$ -

Dreiecke vor. Von Hafnium sind bis heute nur die ternären Verbindungen vom Typ A_2HfX_6 bekannt [11]. Durch *Corbett et al.* [111] konnten im System A/Hf/Z/Cl (A = Alkalimetall, Z = Interstitial) einige Clusterphasen in Form von Pulvern erhalten werden, die durch Vergleiche mit bekannten Zr-Verbindungen, isotyp verfeinert werden konnten. Die Verbindungen der Zusammensetzung $Na_{0.8}Hf_6Cl_{15}B$ und $Na_{0.76}Hf_6Cl_{15}B$ konnten anhand von Einkristallen bestimmt werden. Die Bandbreite dargestellter Hf-Cluster ist im Vergleich zu Zr gering, obwohl zahlreiche Versuche mit unterschiedlichsten Interstitialen durchgeführt wurden [111]. Bis heute lassen sich in der Literatur keine reduzierten, ternären Halogenide des Hafniums finden. Clusterphasen von Hafnium mit Bromid oder Iodid sind nicht bekannt. Diese Gründe und das Fehlen von Einkristalldaten der weiteren, binären Hafniumhalogenide führten dazu, neben den systematischen Untersuchungen im System A/Ti/X, weitere Untersuchungen von binären und ternären Halogeniden des Hafniums vorzunehmen. Dabei beschränkte man sich in erster Linie auf Iodide, da HfI_4 durch die direkte Synthese aus den Elementen am einfachsten zugänglich ist. Außerdem sollte gerade das Iodid-Anion am ehesten in der Lage sein, Verbindungen in niederen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Zudem wurden zahlreiche Syntheseveruche mit dem Ziel unternommen, erstmalig Clusterphasen des Hafniums mit Iodid oder Bromid darzustellen und zu charakterisieren. Aufgrund der zahlreich vorhandenen Zr-Cluster wurden die Ansätze mit Hf oftmals in Analogie zum Zr-System gewählt, wobei zumeist die Reaktionstemperaturen variiert wurden. Die präparativen Arbeitsmethoden sind bereits in Kapitel 1.2 erläutert wurden.

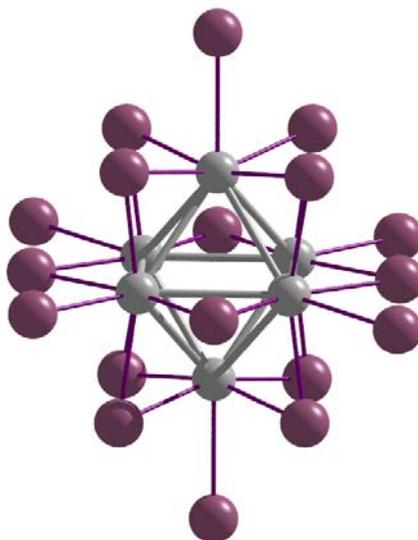


Abb. 49: Darstellung einer $[Zr_6X_{18}]$ -Clustereinheit mit 18 Anionen über den 12 Kanten und 6 Ecke des $[Zr_6]$ -Oktaeders, entsprechend der Eulerschen Beziehung $E + F = K + 2$ für ein Oktaeder ($6 + 8 = 12 + 2$). Die Verknüpfung der Einheiten kann über Ecken und Kanten erfolgen.

3.2 Binäre Halogenide des Hafniums

3.2.1 Allgemeines

Die ersten Versuche zur Darstellung reduzierter Hafniumhalogenide wurden 1947 von *Schumb and Morehouse* [112] veröffentlicht. Darin beschreiben die Autoren die Synthese von HfBr_3 , in analoger Weise zum bereits 1931 von *Young* dargestellten ZrBr_3 [113], ohne jedoch röntgenographische Untersuchungen durchzuführen. *Young* konnte ZrBr_3 durch Reduktion von ZrBr_4 in einem „Heiß-kalten Rohr“ unter Wasserstoffatmosphäre mit elementarem Aluminiumspänen gewinnen. Die Aufbereitung erfolgte durch Sublimation von unverbrauchtem ZrBr_4 und AlBr_3 [113]. Erst 1956 konnte durch *Larsen and Leddy* [114] die Synthese von Hafniumtrihalogeniden vereinfacht werden, indem die Tetrahalogenide (HfX_4) mit elementarem Hafnium bei höheren Temperaturen in Kieselglasampullen umgesetzt wurden. Mit dieser Methode erhielt man hohe Ausbeuten der Trihalogenide HfX_3 ($X = \text{Cl-I}$), welche mithilfe von röntgenographischen Pulvermethoden charakterisiert wurden. Außerdem gaben sie an, dass die Trihalogenide des Hafniums, im Falle des Iodids und Bromids, die einzigen reduzierten Phasen darstellen. Die Existenz von HfI_2 und HfBr_2 wurde aufgrund eines angenommenen Phasengleichgewichts bei 700°C ausgeschlossen. In späteren Arbeiten wurde gezeigt, dass die auf analoge Weise hergestellten Hafniumtrihalogenide noch einen gewissen Anteil an elementarem Hf enthielten [115]. *Baker and Janus* konnten HfI_3 nach eigenen Angaben durch Reduktion von HfI_4 mit Aluminiumpulver bei 385°C in Kieselglasampullen darstellen [116]. Das erhaltene „ HfI_3 “ enthielt jedoch noch Anteile an nicht verbrauchtem Aluminium.

Eine genauere Charakterisierung der Verhältnisse wurde später durch intensive Untersuchungen am System HfI_4/Hf von *Struss and Corbett* [117] vorgenommen. Durch röntgenographische Untersuchungen sowie analytische Bestimmungen des Hf-Gehalts durch Titration mit EDTA konnte gezeigt werden, dass zwischen Hf und HfI_3 keine weiteren reduzierten Phasen im Gleichgewicht vorliegen. Es existiert jedoch zwischen HfI_3 und HfI_4 eine nicht-stöchiometrische Phase mit der ermittelten Zusammensetzung von HfI_{3+x} ($x = 0,2-0,5$). $\text{HfI}_{3,5}$ stellt dabei die obere Grenze dieser Phasen dar. Der Temperaturbereich, in welchem die ermittelten Phasen stabil sind, liegt zwischen 475°C und 575°C . Die Reduktion verläuft sehr langsam, sodass längere Temperzeiten notwendig waren. Dadurch konnten jedoch geeignete Pulverdiffraktogramme erhalten werden, die mehr Reflexe aufwiesen, als bei früheren Arbeiten beobachtet. Diese deuteten auf eine Überstruktur hin, in welcher die a-

und c-Parameter im Vergleich zu der von *Dahl et al.* [115] gefundenen Elementarzelle, verdoppelt ($a = 2a_0$) bzw. vervierfacht ($c = 4c_0$) sind. Die von *Dahl et al.* [115] aus Pulverdaten ermittelte Struktur wurde ebenfalls durch *Struss and Corbett* [117] bestätigt, jedoch mit zunehmender Abweichung bei Erreichen des Phasenlimits von $\text{HfI}_{3,5}$. Demnach liegen in HfI_3 , wie auch in TiI_3 -II [31], hexagonal-dichtest gepackte Schichten von Γ vor. Zwischen all diesen Schichten sind $1/3$ der Oktaederlücken mit $\text{Hf}^{\beta+}$ besetzt, sodass lineare Ketten von flächenverknüpften $[\text{HfI}_6]$ -Oktaedern entstehen, gemäß ${}^1_{\infty}[\text{HfI}_{6/2}]$. Die Lücken zwischen diesen Ketten sind unbesetzt. Durch Auffüllen dieser Lücken mit Alkalimetallionen würde man zu den in Kapitel 1.3.2 besprochenen Verbindungen vom Typ ATiX_3 gelangen. Einkristalluntersuchungen an ZrI_3 [119] konnten eine Analogie zur angenommenen HfI_3 -Struktur aber nicht bestätigen. ZrI_3 kristallisiert in der RuBr_3 -Struktur [135], in der die Zr-Zr-Abstände nicht mehr äquidistant sind, da es zu einer, als eindimensionale Peierlsverzerrung aufzufassenden Ausbildung von diskreten Zr-Zr- σ -Bindungen innerhalb der Ketten, mit Zr-Zr-Abständen von $317,2(2)$ pm, kommt [8]. Ein Phasenübergang von der ZrI_3 -Struktur in eine, der Hochtemperaturmodifikation von TiI_3 entsprechende Phase mit äquidistanten Zr-Zr-Abständen konnte für ZrI_3 nicht gefunden werden. Mittlerweile wurden von Zr eine Vielzahl unterschiedlicher Phasen im nichtstöchiometrischen Bereich ZrX_{3+x} ermittelt, welche zum Teil anhand von Einkristalldaten verfeinert wurden [138].

Gezielte Synthesen im System HfCl_4/Hf führten zu reduzierten Phasen mit nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen im Bereich von HfCl - HfCl_3 [120]. Die Existenz eines Monochlorids der exakten Zusammensetzung HfCl wurde von *Troyanov* [121] ermittelt, und die Struktur anhand weiterer röntgenographischer Untersuchungen später von *Troyanov* [122] und *Corbett* [123] verfeinert. Die Struktur besteht aus dichtest-gepackten Schichten von Hf und Cl, wobei jeweils eine Schicht nur aus Atomen der gleichen Sorte aufgebaut ist. Die Schichtenfolge ist dabei genau wie bei ZrBr [124] und besteht aus einer X-Hf-Hf-X Schichtenanordnung, welche sich in Richtung der kristallographischen c-Achse wiederholt. Dabei kommt es zur Ausbildung von Hf-Hf-Doppelschichten, die auch für die Monohalogenide des Zr charakteristisch sind [120]. Die Existenz der zweiwertigen Halogenide des Hafniums (HfX_2) konnte auch bis heute nicht belegt werden. Zwar findet man in der Literatur Angaben zu auftretenden Gleichgewichten, die eine Disproportionierung von HfBr_2 in Hf-Metall und HfBr_4 vorhersagen [112], jedoch sind bislang keine röntgenographischen Untersuchungen bekannt, die eine Existenz dieser Verbindungen belegen. Im Folgenden soll nun über die Ergebnisse berichtet werden, die im Rahmen dieser Arbeit bei den Darstellungsversuchen niedervalenter Hafniumhalogenide erhalten wurden.

3.2.2 Darstellung von HfI₄

Die Darstellung von HfI₄ erfolgt durch direkte Umsetzung von Hf-Pulver (2-3 % Zr nominal) mit elementarem Jod (sublimiert). Als Reaktionscontainer dient eine 15 cm lange Kieselglasampulle, welche nach etwa 10 cm eine Verjüngung besitzt. Durch Gasphasentransport lässt sich das entstehende HfI₄ somit in der zweiten Reaktionskammer leicht von überschüssigem Hf-Pulver trennen. Das sehr feine Hf-Pulver wird in der Box in die Ampulle eingewogen und die entsprechende Menge an zuvor fein gemörsertem Iod im Ar-Gegenstrom an der Vakuumlinie zugegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kann die Ampulle leicht unter Vakuum abgeschmolzen werden. Bei einer Reaktionstemperatur von 400°C beträgt die Reaktionszeit 48 Stunden. Das orange-gelbe Produkt wird in der Handschuhbox pulverisiert und anschließend bei etwa 200°C durch Sublimation von überschüssigem Iod befreit. Der Schmelzpunkt von HfI₄ liegt bei 440°C. In Abb. 49 ist ein Vergleich der beobachteten und aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramme von HfI₄ zu sehen. Die gute Übereinstimmung aller Reflexlagen zeigt, dass HfI₄ röntgenographisch phasenrein erhalten werden konnte (Abb.50).

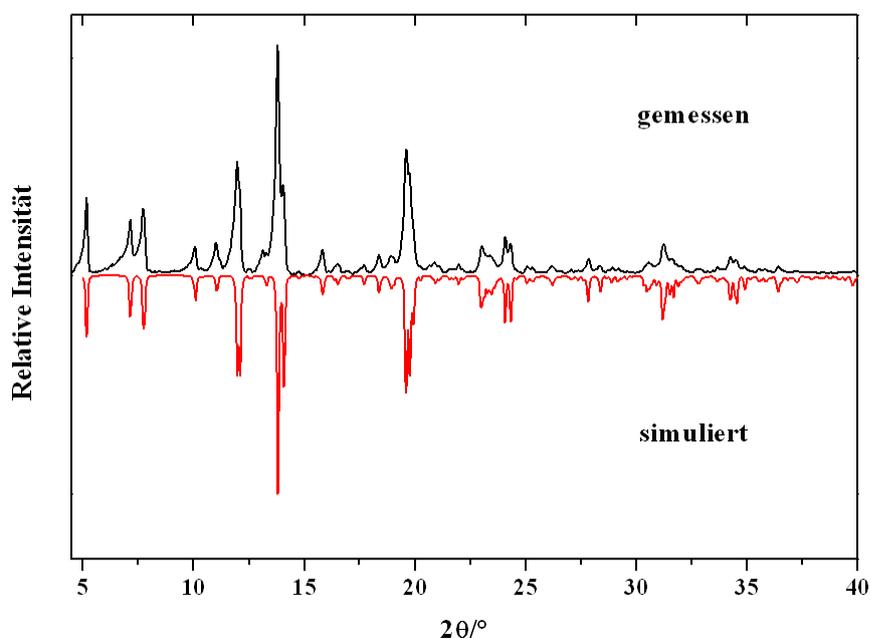
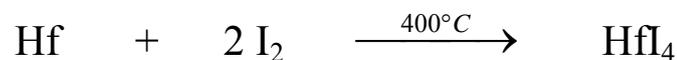


Abb. 50: Pulverdiffraktogramm von HfI₄ (schwarz: gemessen; rot: simuliertes HfI₄ [81]).

3.2.3 Ergebnisse der Untersuchung im System Hf/I

Die Ansätze wurden allesamt in Tantal-Ampullen nach den in Kapitel 1.1 beschriebenen Methoden durchgeführt. Die Syntheseveruche in Kieselglasampullen führten meist zu starken Verunreinigungen der Produkte mit HfO_2 , welches dabei sogar in einkristalliner Form erhalten werden konnte. Diese Beobachtungen konnten auch von *Corbett* [117] gemacht werden, wobei ein nicht näher charakterisiertes Oxidiodid des Hafniums als intermediäres Produkt angenommen wird. Aufbauend auf die bereits in der Einleitung erwähnten Erkenntnisse bei der Bildung von Hafniumtrihalogeniden, sind die Reaktionsbedingungen verändert worden. Dies geschah zum einen durch Erhöhung der Reaktionstemperaturen und Haltezeiten, zum anderen durch Auswahl verschiedener Reduktionsmittel. Das Arbeiten bei höheren Temperaturen erfolgte unter Berücksichtigung des hohen Dampfdrucks von HfI_4 , der bei zu großen Aufheizraten zu einem Riss in der Wand der Ta-Ampullen führt [117]. Durch diese meist nicht sichtbaren Lecks in der Containerwand diffundiert noch nicht reagiertes HfI_4 in die Kieselglasampulle und wird damit der Reaktion entzogen. Dies konnte durch kleine Aufheizraten und eingeschobene Haltezeiten bei niedrigeren Temperaturen vermieden werden, da gewisse Anteile von HfI_4 so bereits vor Erreichen der höheren Reaktionstemperaturen reduziert worden sind. Durch Umsetzung von HfI_4 mit Alkalimetallen (Cs-Na) konnte, neben den sich bildenden Alkalimetallhalogeniden AX, auch eine HfI_3 -Phase erhalten werden (Abb. 51). Eine Abtrennung durch Sublimation war jedoch nicht möglich, da sich HfI_3 dabei zersetzt.

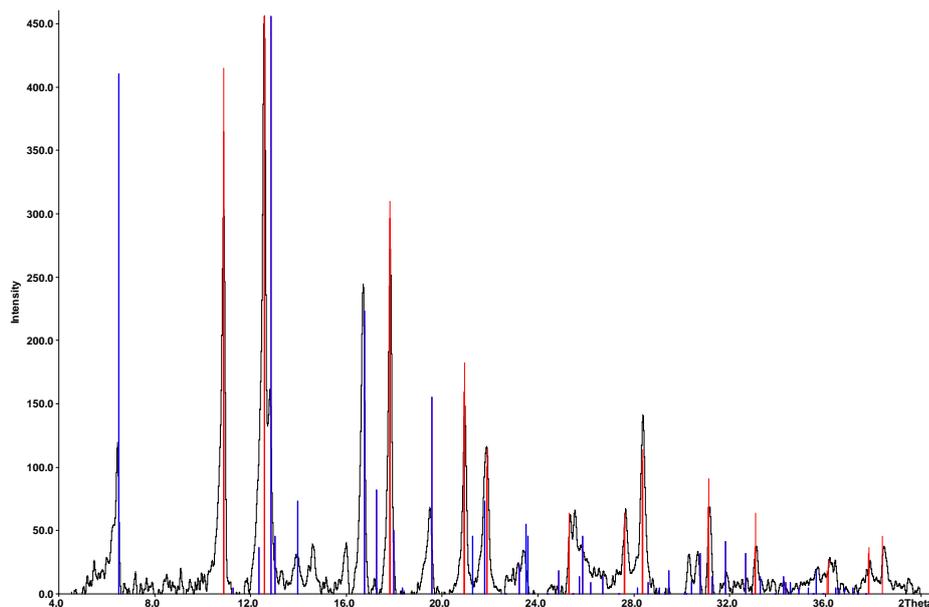


Abb. 51: Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes von $\text{HfI}_4 + \text{Na}$. (schwarz: beobachtet; rot: simuliertes NaI [140]; blau: simuliertes HfI_3 [115])

Daneben wurden auch Verbindungen der Zusammensetzung A_2HfI_6 [126] gebildet (Kapitel 2.1.2.2), die gerade im Fall von Cs eine hohe Stabilität aufweisen und oftmals phasenrein erhalten werden konnten.

Die Reduktion von HfI_4 mit den Erdalkalimetallen ($Ea = Ba-Mg$) liefert unterschiedliche Ergebnisse. Zum einen konnte ebenfalls HfI_3 , neben den Erdalkalimetallhalogeniden EaX_2 , erhalten werden. Es kam aber gerade bei höheren Temperaturen ($> 600^\circ C$) oft zur Bildung von Oxidhalogeniden der Form Ea_4OI_6 [45, 46]. Bei zu tiefen Temperaturen ($< 400^\circ C$) ist keine merkliche Umsetzung beobachtet worden. Eine ternäre Phase der Form $EaHfI_6$ konnte nicht erhalten werden. Die Gründe dürften, ähnlich wie bei Titan (Kapitel 2), in der höheren Stabilität der binären Phasen gegenüber möglichen ternären Verbindungen liegen.

Bei der direkten Umsetzung von HfI_4 mit Bor oder Kohlenstoff konnte keine merkliche Reaktion beobachtet werden. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur ($> 800^\circ C$) hat zu keiner merklichen Reaktion geführt. Setzt man HfI_4 in Gegenwart von Hf-Chips mit B um, so erhält man gerade bei höheren Temperaturen, neben kleinen Anteilen von HfI_3 und nicht umgesetztem HfI_4 , HfB_2 [141] als Hauptphase. Dieses setzt sich auf dem Hf-Chip ab und entzieht somit Hf weiteren Reduktionsvorgängen, da HfB_2 eine hohe thermische Stabilität aufweist und eine Diffusion durch diese Schicht erschwert wird (Abb. 52).

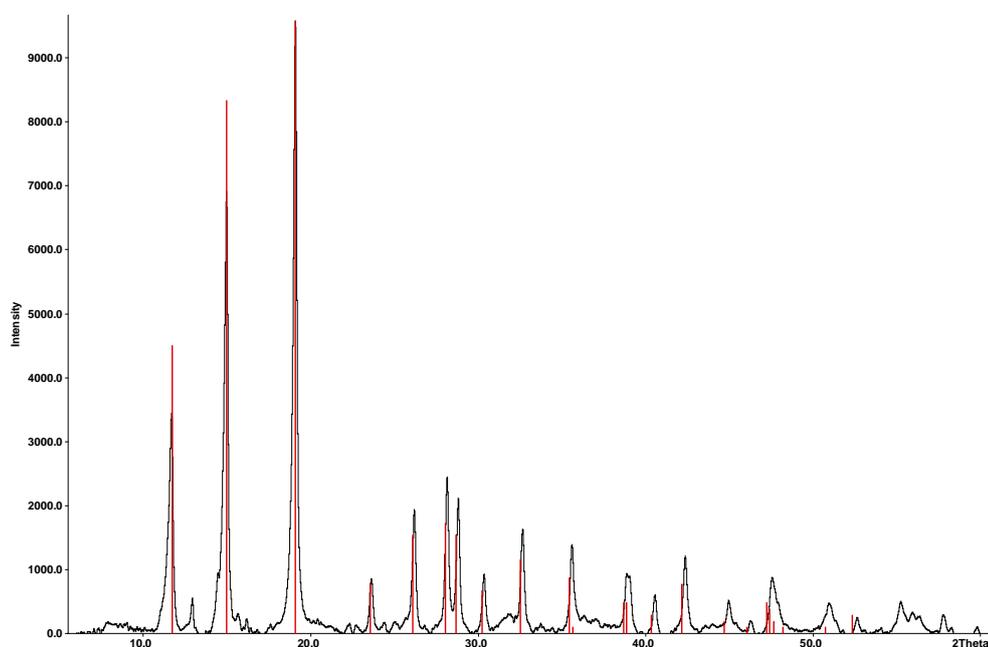


Abb. 52: Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes von $HfI_4 + Hf + B$.
(schwarz: beobachtet; rot: simuliertes HfB_2 [141])

Ähnliche Beobachtungen lassen sich auch bei der Reaktion von HfI_4 und Al bei Anwesenheit von elementarem Hafnium machen. Das sich bildende $HfAl_3$ [125] setzt sich auf dem Hf-

Metall ab und schützt dieses regelrecht vor weiterer Reaktion. Ein Problem, das auch von *Corbett* beschrieben wurde [117]. Die Bildung solcher Phasen wurde auch bei der direkten Umsetzung von HfI_4 mit Aluminium beobachtet [117]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stellt somit die Diffusion von Hf durch diese Schichten dar und könnte auch ein Grund dafür sein, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten im Allgemeinen sehr niedrig sind und die Umsetzungen häufig unvollständig waren. Dennoch konnten bei der Reaktion von HfI_4 mit Al-Metall schwarz-glänzende Kristalle erhalten werden. Die röntgenographische Einkristalluntersuchung ergab die Zusammensetzung $\text{HfI}_{3,49}$, was dem Erreichen des von *Corbett* beschriebenen oberen Limits der nichtstöchiometrischen Phase, von $\text{HfI}_{3,2}$ - $\text{HfI}_{3,5}$ schon sehr nahe kommt. Angaben zur Darstellung und Strukturbestimmung von $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ ($\text{HfI}_{3,49}$) finden sich in Kapitel 3.2.4. Die erhaltenen Kristalle stellen zugleich auch eine Ausnahme dar, denn bei den meisten Ansätzen konnten keine Einkristalle erhalten werden. Die Proben lagen meist in Form von inhomogenen Pulvern vor, wobei die Reaktionen oft unvollständig waren, obwohl teilweise Reaktionszeiten von 8 Wochen gewählt wurden.

Neben den beschriebenen Umsetzungen mit HfI_4 sind ebenso Versuche mit HfBr_4 und HfCl_4 durchgeführt worden. Auch hier kommt man zu ähnlichen Ergebnissen, wobei die Reaktionen stets unvollständig waren, trotz höherer Reaktionstemperaturen und längerer Haltezeiten. Meist fanden sich in den Ansätzen Gemische unterschiedlicher Phasen neben nicht umgesetzten Tetrahalogeniden. Die Probleme bei hohen Temperaturen waren die gleichen wie oben erwähnt. Im Fall von HfBr_4 war ein Arbeiten oberhalb 600°C durch auftretende Risse in der Ampullenwand nur bedingt möglich. Hochtemperaturansätze von HfCl_4 und HfBr_4 mit elementarem Hf-Metall oder Al bei Temperaturen von 1400°C führten nicht zu neuen Phasen. Leider konnten weder Einkristalle von geeigneter Qualität noch reine Pulverproben bei diesen Umsetzungen erhalten werden. Dieses Problem stellt die zentrale Hürde beim Versuch dar, neue Phasen in diesem System zu erhalten und zu charakterisieren. Obwohl sich Hafnium in seiner vierwertigen Stufe ähnlich wie Zirkonium verhält, findet man bei den reduzierten Halogeniden Unterschiede. Die Lanthanidenkontraktion bewirkt demnach nur, dass große Ähnlichkeiten bei Verbindungen des Hafniums und Zirkoniums mit vierwertigen Kationen Zr^{4+} und Hf^{4+} auftreten. Die verbleibenden 5d-Elektronen des Hafniums, in seiner drei- ($5d^1$) und zweiwertigen ($5d^2$) Stufe, scheinen einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung ternärer Halogenide zu besitzen. Für das Auftreten der nichtstöchiometrischen Phase HfI_{3+x} könnten demnach elektronische Effekte verantwortlich sein. Eine Aussage darüber lässt sich nur durch quantenchemische Berechnungen machen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

3.2.4 Die Verbindung $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$

3.2.4.1 Einleitung

Bei den Metalltrihalogeniden MX_3 ($M = \text{Übergangsmetall}$, $X = \text{Halogen}$) bilden die X -Atome allein die hexagonal-dichteste Kugelpackung aus. In der Elementarzelle der hexagonal-dichtesten Kugelpackung (hcp) befinden sich zwei Kugeln, zwei Oktaederlücken sowie vier Tetraederlücken. Die Raumgruppe ist $P6_3/mmc$. Um ein Drittel der Oktaederlücken zu besetzen, muss die Elementarzelle der hcp mindestens um den Faktor 3 vergrößert werden. Bei Verdreifachung der Elementarzelle kommt es zum Abbau von Translationssymmetrie und somit zu einem klassengleichen Übergang vom Index 3 [98]. Die verschiedenen Untergruppen und somit möglichen Strukturtypen lassen sich durch Aufstellen von sogenannten *Bärnighausen*-Stammbäumen [131] ermitteln, in denen mithilfe von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen Symmetrieverwandtschaften zwischen verschiedenen Strukturen abgeleitet werden können. Da es bei niedersymmetrischen Raumgruppen jedoch zu einer beliebig großen Anzahl von Verzerrungsvarianten kommen kann, ist es nicht immer einfach, eine direkte Strukturverwandtschaft abzuleiten. Bei den Übergangsmetalltrihalogeniden müssen $1/3$ der Oktaederlücken besetzt werden, wozu es generell eine große Anzahl an Möglichkeiten gibt. Das Symmetrieprinzip in der Kristallchemie begrenzt dabei die Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten der Atome in der Kristallstruktur einerseits, wonach möglichst hochsymmetrische Anordnungen von Atomen bevorzugt sind und die Atome einer Sorte möglichst wenig unterschiedliche Punktlagen einnehmen. Andererseits spielen übergeordnete Effekte eine Rolle, die durch die chemische Beschaffenheit der Metallatome gesteuert werden (Metall-Metall-Wechselwirkungen).

Die Besetzung der Oktaederlücken der hexagonal-dichtesten Kugelpackung von Γ wird in den MI_3 -Verbindungen vor allem auf zwei Arten bewerkstelligt. Füllt man in jeder zweiten Zwischenschicht die Oktaederlücken zu $2/3$, so gelangt man zur BiI_3 -Struktur [15]. Die Struktur von BiI_3 lässt sich als geordnete Defektvariante des CdI_2 -Typs [132] auffassen, da in der Struktur Schichten von kantenverknüpften $[\text{BiI}_6]$ -Oktaedern vorliegen gemäß $\frac{2}{3}[\text{BiI}_{6/2}]$. Die Schichten werden wiederum nur durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten (Abb. 54). Vertreter des BiI_3 -Typs sind beispielsweise die Verbindungen der 3. Nebengruppe ScI_3 [14] und YI_3 [133].

Füllt man in jeder Zwischenschicht $1/3$ der Oktaederlücken mit Metallatomen, sodass Ketten von flächenverknüpften Oktaedern entstehen, gelangt man zur Struktur von TiI_3 ($P6_3/mcm$)

[14]. Die Oktaederstränge, ${}^1_{\infty}[\text{TiI}_6/2]$, sind entlang [001] angeordnet und von sechs weiteren Strängen hexagonal umgeben, sodass nur Dispersionskräfte zwischen ihnen auftreten (Abb. 53). Dies ist auch ein Grund dafür, dass die Kristalle in Form langer Nadeln anfallen, die durch geringste mechanische Beanspruchung in weitere dünne Nadeln aufspalten, was eine Kristallstrukturuntersuchung bei diesen Verbindungen erschwert. Durch die Flächenverknüpfung kommen sich die Metallzentren im TiI_3 -Typ räumlich sehr nah, sodass schon früh auf ausgeprägte Metall-Metall-Wechselwirkungen hingewiesen wurde.

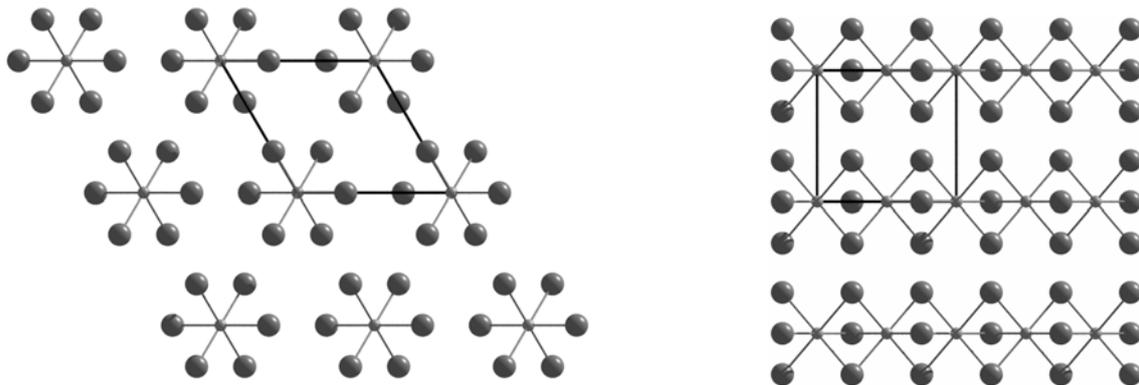


Abb. 53: Anordnung der Oktaederketten bei Verbindungen mit TiI_3 -Struktur.

Links: Blick entlang [001], rechts: Blick entlang [010].

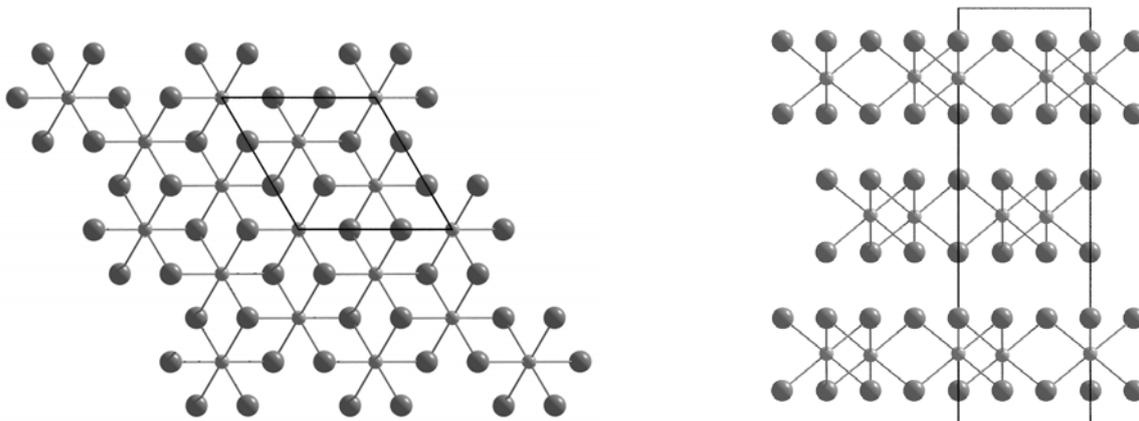


Abb. 54: Anordnung der $[\text{MX}_6]$ -Oktaeder bei Verbindungen mit BiI_3 -Struktur.

Links: Blick entlang [001], rechts: Blick entlang [010].

Fortan wurden Verbindungen mit TiI_3 -Struktur als Modellsysteme für 1-dimensionale Metalle betrachtet [115]. Die vermuteten starken M-M-Wechselwirkungen für Verbindungen mit TiI_3 -Struktur wurden durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität belegt, wobei die geringen Werte bei einigen Verbindungen für diskrete M-M-Einfachbindungen sprachen, die

jedoch in der Raumgruppe $P6_3/mcm$ aus Gründen der Symmetrie nicht möglich sind [134]. Zunächst konnten die M-M-Bindungen nicht mittels röntgenographischer Methoden bewiesen werden, jedoch deuteten schwache Überstrukturreflexe auf eine vervierfachte Elementarzelle hin [31]. Erst 1968 konnte anhand der Struktur von $RuBr_3$ [135] gezeigt werden, dass die Überstrukturreflexe nicht die Bedingungen einer trigonalen Lauegruppe erfüllten, sondern auf eine orthorhombische Zelle mit der Laue-Symmetrie $mmm (D_{2h})$ hinweisen. Die Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe $Pmnm$ erlaubt die Ausbildung von [M-M]-Paaren, die sich innerhalb der Oktaederstränge ausbilden können. Die vorgetäuschte hexagonale Pseudozelle der Laue-Symmetrie $6/mmm$ lässt sich somit nur den intensivsten Reflexen zuordnen. Die hexagonale Metrik bei der Anordnung der Oktaederstränge bleibt der Verfeinerung in $Pmnm$ erhalten, da durch die Lage des Inversionszentrums ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) die beiden Oktaederketten ($x = \frac{1}{4}$ und $x = \frac{3}{4}$) ineinander überführt werden, sodass die Paarbildung lediglich innerhalb der Ketten zu Abweichungen von der hexagonalen Modifikation führt. Zwischen den Raumgruppen $P6_3/mcm$ und $Pmnm$ besteht eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung, wodurch sich auch das Auftreten von verzwilligten Kristallen erklären lässt [118].



Auch TiI_3 selbst ist dimorph und der Phasenübergang findet nur leicht oberhalb Raumtemperatur statt. Die Ti-Ti-Abstände in der Hochtemperaturform (TiI_3 -II) sind mit 325,1(3) pm äquidistant [31]. Unterhalb von Raumtemperatur macht sich die Ausbildung von $[Ti_2]$ -Dimeren in Abständen von 309,6(2) pm und 339,6(2) pm bemerkbar [25].

Von ZrI_3 [119] kennt man nur die $RuBr_3$ -analoge Modifikation. Die kurzen Zr-Zr-Abstände innerhalb der Ketten von 317,2(2) pm können als Zr-Zr- σ -Bindungen aufgefasst werden, die von den beiden d-Elektronen ausgebildet wird. Die längeren Abstände von 350,7(2) pm zwischen den Dimeren lassen sich dementsprechend als anti-bindende Wechselwirkungen verstehen. Einen vergleichbaren Zr-Zr-Abstand von 318,5 pm findet man auch in ZrI_2 [137], in welchem Zick-Zack-Ketten von Zr-Atomen vorliegen. Ein Problem bei der Bestimmung der Struktur von ZrI_3 ist das Auftreten eines nicht-stöchiometrisch zusammengesetzten Bereichs zwischen ZrI_3 und ZrI_4 mit dem oberen Phasenlimit von $ZrI_{3,5}$ [138], der eine Unterbesetzung auf einer der Zr-Lagen zur Folge hat. Die Struktur der Verbindung $ZrI_{3,4}$ konnte anhand eines Einkristall gelöst und in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ verfeinert werden [139], wobei aufgrund der Unterbesetzung in einer Zirkoniumlage ($ZrI_{3,4} = Zr_{0,881}I_3$) eine Verzerrung der Symmetrie auftreten sollte, die zu einer Überstruktur führen würde. Eine

Phase der Zusammensetzung $ZrI_{3,43}$ konnte auch von *Daake* [138] ermittelt werden. Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung ergab, dass die Gitterparameter c und a bei hexagonaler Aufstellung der Zelle mit zunehmendem x in ZrI_{3+x} , größer bzw. kleiner wurden. Bei den Untersuchungen traten zunehmend Überstrukturreflexe vor allem bei Erreichen der oberen Phasengrenze von $ZrI_{3,5}$ auf. Die Lösung in der Raumgruppe des hexagonalen Aristotypen der TiI_3 -Struktur, $P6_3/mmc$, schließt diese Reflexe nicht mit ein.

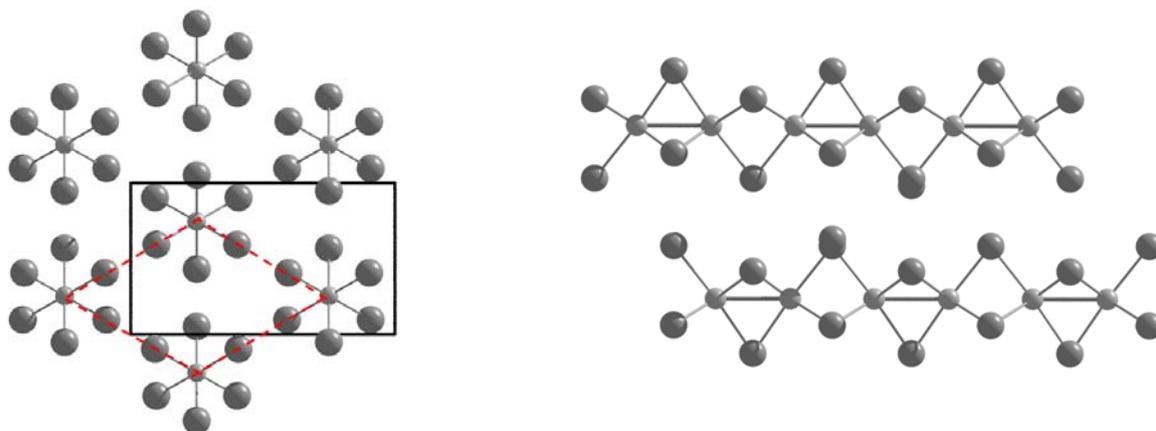
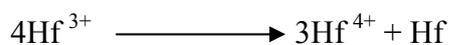


Abb. 55: Tieftemperaturform von $RuBr_3$. Beziehung zwischen der hexagonalen Pseudozelle (rot, Projektion [001]) und der orthorhombischen Aufstellung (schwarz, Projektion entlang [010]). Ausbildung von diskreten M-M-Bindungen (1-D-Peierls-Verzerrung)

Es wird angenommen, dass sich die nicht-stöchiometrische Phasen mit der Zusammensetzung HfI_{3+x} ($x = 0,2-0,5$) aufgrund partieller Oxidation von Hf^{3+} zu Hf^{4+} unter Hf-Metall-Abscheidung innerhalb der Ketten bildet (Abb. 56).



Das würde dann, im Vergleich zur „exakten“ Zusammensetzung HfI_3 , zu einer Unterbesetzung in den Hafniumlagen führen, wodurch sich innerhalb der Ketten Fehlstellen ausbilden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stellt die Diffusion des Metalls an die Oberfläche dar [117].

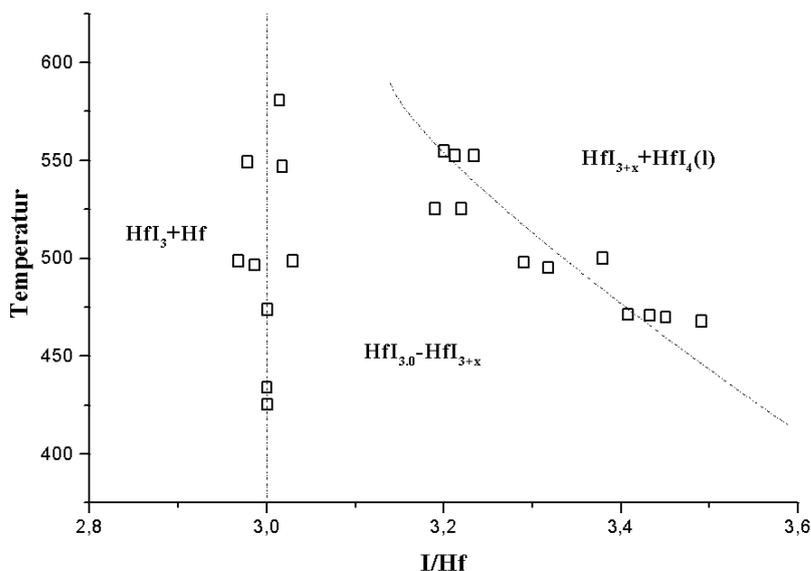


Abb. 56: Stabilitätsbereiche der verschiedenen HfI_{3+x} -Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur [117]

3.2.4.2 Darstellung und Strukturbestimmung

Die Verbindung $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ wurde aus einem Ansatz erhalten, der zur Darstellung einer ternären Verbindung mit NaI gedacht war. Dazu wurden NaI, HfI_4 und Al in einem molaren Verhältnis von 1:1:4 in eine Ta-Ampulle eingewogen und bei 850°C für 500 h in einem Röhrenofen belassen. Nach langsamem Abkühlen (5°C/h) erhält man schwarz-glänzende Kristalle in Form von kleinen Rechtecken. Ein analoger Ansatz mit HfI_4 und Al im Verhältnis 1:1 bei einer Temperatur von 600°C führte zur gleichen Verbindung. In beiden Ansätzen waren, neben einigen schwarz-glänzenden Kristallen auch immer noch Anteile von HfI_4 vorhanden. Gleich von mehreren Kristallen konnten die Zellkonstanten bestimmt werden und von einem geeigneten Einkristall konnte am IPDS I ein Intensitätsdatensatz erstellt werden und die Struktur unter Anwendung direkter Methoden (SHELXS-97) und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL-98) gelöst werden.

Die Kristallstruktur von $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ wurde auf der Basis 425 symmetrieunabhängiger Reflexe ($I > 2\sigma_I$) bis zu den Gütefaktoren $R_1 = 4,08\%$ und $wR_2 = 5,89\%$ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ verfeinert. Die Unterbesetzung in den Hafnium-Lagen könnte auf eine fehlgeordnete Struktur hindeuten. Es wurde deshalb im Beugungsbild nach einer Überstruktur gesucht, die eine solche Fehlordnung erfassen würde. Jedoch sind keine entsprechenden Reflexe auf allen drei kristallographischen Achsen gefunden worden, die eine Indizierung ermöglicht hätten. Lageparameter, thermische Auslenkungsparameter sowie ausgewählte Atomabstände und Winkel lassen sich den Tabellen 32-35 entnehmen.

3.2.4.3 Strukturbeschreibung

Die Verbindung $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit 18 Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Zellparametern $a = 1250,3(2)$, $c = 1999,6(3)$ pm. Die Struktur ist aufgebaut aus einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung von Iodid-Anionen und es bilden sich flächenverknüpfte ${}^1[\text{HfI}_{6/2}]$ -Oktaederstränge aus, die entlang [001] und aus Gründen der Symmetrie ($R\bar{3}m$) auch parallel zu $[1/3, 2/3, 1]$ und $[2/3, 1/3, 1]$ verlaufen (Abb. 57). Die Oktaederlücken in den umgebenden Oktaedersträngen sind nicht gefüllt, so dass die besetzten ${}^1[\text{HfI}_{6/2}]$ -Oktaederstränge voneinander isoliert sind. Würde man ein Drittel der 54 Oktaederlücken pro Elementarzelle mit Hafnium besetzen, käme man zu der Zusammensetzung $\text{Hf}_{18}\text{I}_{54}$ oder HfI_3 , und somit zur am stärksten reduzierten Phase im Gleichgewicht zwischen HfI_4 und dem Metall. In $\text{Hf}_{0,86(1)}\text{I}_3$ werden statistisch gesehen nicht alle Oktaederlücken besetzt. Dies äußert sich in der Unterbesetzung von einer von vier kristallographisch unterschiedlichen Hf-Lagen. Die Lage 3a (Hf1) besitzt nur einen Besetzungsfaktor von 0,14, während Hf2 (3b), Hf3 (6c) und Hf4(6c) voll besetzt sind. Somit sind 0,42 Hafniumatome statistisch auf drei Oktaederlücken verteilt. Dies führt innerhalb der Oktaederketten zur Ausbildung von [Hf-Hf-Hf]-Trimeren, die formal voneinander isoliert sind, wodurch es zu einer Verzerrung der hexagonalen Symmetrie innerhalb der Ketten kommt. Eine orthorhombische Symmetrie, die zur Struktur von ZrI_3 ($Pmmn$) führen würde, konnte nicht gefunden werden. Die Verbindung $\text{Hf}_{0,86(1)}\text{I}_3$ oder $\text{HfI}_{3,49(1)}$ stellt die obere Grenze der nicht-stöchiometrischen Phase $\text{HfI}_{3,2-3,5}$ [117] dar (Abb. 55). Die für die hexagonale Subzelle von $\text{HfI}_{3,5}$ aus Pulverdaten ermittelten Gitterparameter $a = 723$ pm und $c = 667$ pm [117] stimmen mit den aus der Superzelle von $\text{HfI}_{3,49}$ berechneten Werten von $a' = a/\sqrt{3} = 721,9$ pm und $c' = c/3 = 666,5$ pm gut überein.

Innerhalb der Oktaederketten bilden sich zwei unterschiedliche, lineare $[\text{Hf}_3]$ -Trimere aus, die sich in den Hf-Hf-Abständen unterscheiden. In $[\text{Hf}_3\text{-Hf}_2\text{-Hf}_3]$ sind die Hf-Atome 318,2(2) pm voneinander entfernt (Abb. 59). Dieser Abstand stimmt sehr gut überein mit dem oben erwähnten Zr-Zr-Abstand in ZrI_3 [119] von 317,2 pm, der als Zr-Zr- σ -Bindung aufgefasst werden kann. In dem zweiten Trimer $[\text{Hf}_4\text{-Hf}_1\text{-Hf}_4]$ sind die Hf-Abstände mit 306,7(2) pm deutlich kürzer. Die beiden Trimere sind durch den Hf3-Hf4-Abstand von 375,0(3) pm voneinander isoliert. Hf1 und Hf2 liegen jeweils in der Mitte der Trimeren weshalb man für beide sechs äquidistante Hf-I-Abstände findet (Tab. 34). Die Hf2-I-Abstände sind dabei mit 287,2(2) pm etwas kürzer (Hf1: 291,4(2) pm), was mit dem längeren Hf2-Hf3-Abstand

korreliert. Die gemittelten Zr-I-Abstände liegen in ZrI_3 mit 290,0 pm in der gleichen Größenordnung. Der kürzere Hf1-Hf4-Abstand bewirkt eine stärkere Auslenkung der Hf4-Atome hin zu den verbrückenden I3-Atomen des Trimeren, was sich in den kurzen Hf4-I3-Abständen von 271,5(2) pm widerspiegelt. Der Abstand von Hf4 zu den I2-Atomen, welche die beiden Trimeren verbrücken, ist deshalb mit 300,1(2) pm deutlich länger. Ähnlich große Unterschiede in den Hf-I-Abständen mit 268-300 pm findet man auch in HfI_4 [81], mit Hf in der Oxidationsstufe +4. Der gemittelte Hf-I-Abstand in HfI_4 liegt bei 284 pm und ist damit nur unwesentlich größer als in Cs_2HfI_6 mit 283,0 pm. Die gemittelten Hf-I-Abstände in $HfI_{3,49}$ liegen bei 287,2 pm und sind damit ähnlich lang wie in HfI_3 [115] (286,8 pm), dessen Struktur anhand von Pulveraufnahmen gelöst und verfeinert wurde.

Wenn die Lagen der Hf1-Atome innerhalb der unabhängigen Oktaederstränge voll besetzt wären, würde dies zu der Zusammensetzung Hf_6I_{18} führen, unter Berücksichtigung der zwei unterschiedlichen Trimeren. Entsprechend ließe sich die elektronische Situation mit $(Hf^{4+})_6(e^-)_6(I)_{18}$ beschreiben. Somit stünden für die beiden $[Hf-Hf-Hf]$ -Trimere in Hf_6I_{18} jeweils drei Elektronen zur Ausbildung der Hf-Hf-Bindungen zur Verfügung, gemäß $\{(Hf_3)(e)_3\}_2I_{18}$. Da die Hf1-Lagen in $HfI_{3,49}$ jedoch nicht voll besetzt sind, stehen für $Hf_{0,86}I_3$ (= $Hf_{5,16}I_{18}$) statistisch gesehen nur 2,58 Elektronen für die Ausbildung der Hf-Hf-Bindungen zur Verfügung. Für $Ba_6Pr_3I_{19}$ [147] konnte mithilfe elektronischer Bandstrukturrechnungen gezeigt werden, dass die beiden verfügbaren Elektronen in den linearen $[Pr_3I_{16}]^{9-}$ -Trimeren eine offene Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung ausbilden. Die Ausbildung der Hf-Trimere könnte ebenfalls durch die elektronische Situation bedingt sein, was durch quantenchemische Berechnungen zu beweisen wäre, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurden.

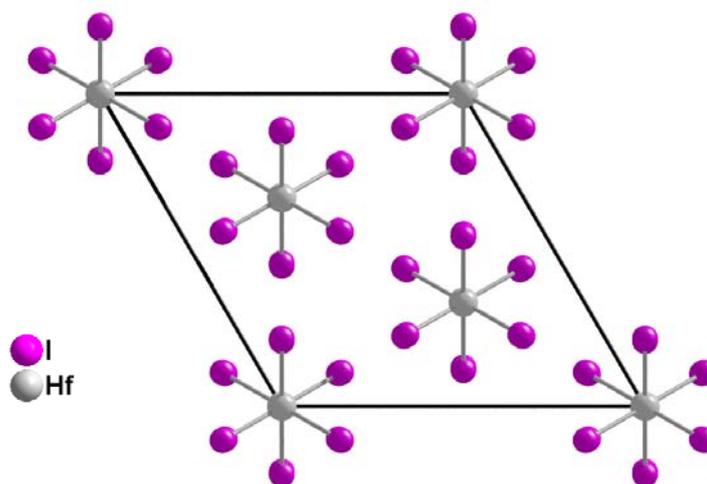


Abb. 57: Darstellung der Elementarzelle von $Hf_{0,86}I_3$. Blick entlang $[001]$.

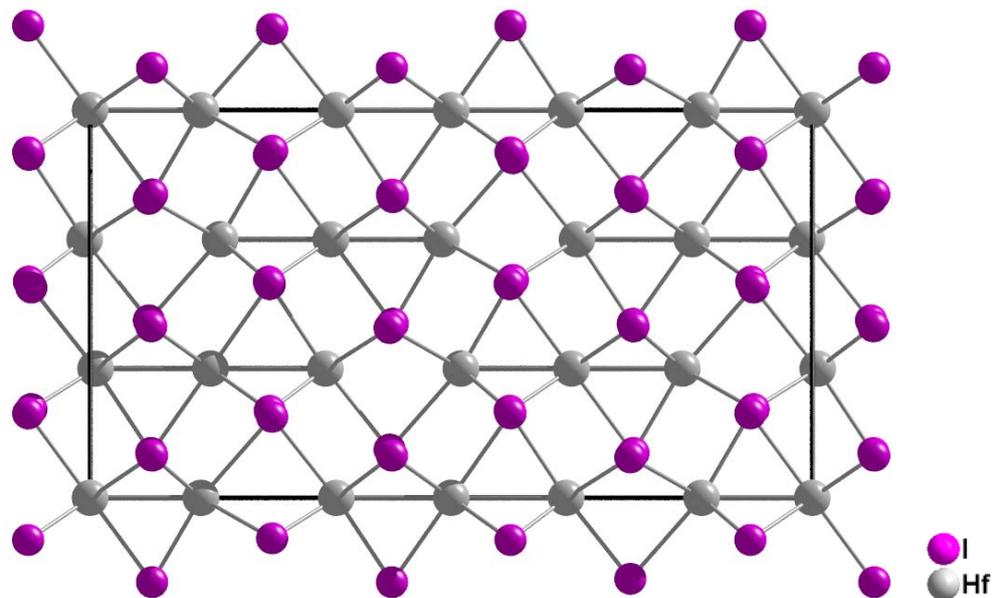


Abb. 58: Darstellung der Elementarzelle von $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$. Blick entlang $[100]$.

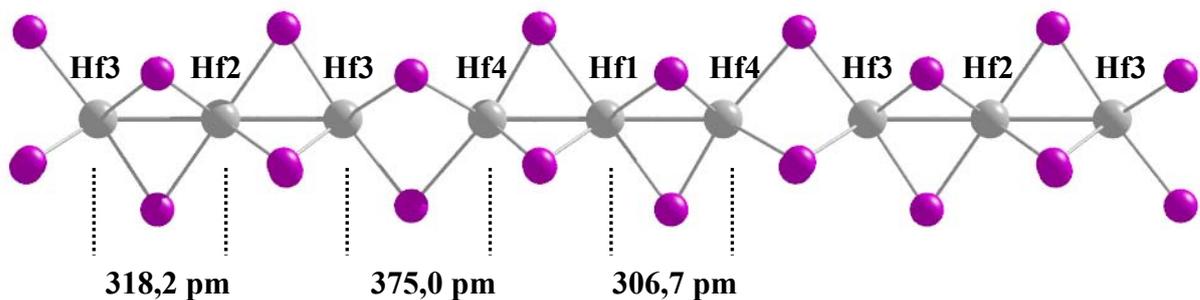


Abb. 59: Darstellung einer ${}^1_\infty[\text{HfI}_{6/2}]$ -Kette mit trimeren $[\text{Hf}-\text{Hf}-\text{Hf}]$ -Einheiten.

Die Zusammensetzung von $\text{HfI}_{3,49}$ entspricht der oberen Phasengrenze von HfI_{3+x} mit $x = 0,5$. Während die Struktur von HfI_3 noch in der Raumgruppe $P6_3/mcm$ mit äquidistanten Hf-Hf-Abständen beschrieben werden kann, ist dies für $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ nicht mehr möglich. Aufgrund der statistischen Unterbesetzung der Hf-Lagen kommt es innerhalb der Oktaederkette zur Ausbildung von Trimeren. In der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr.166) ist diese Anordnung möglich. Weitere Überstrukturreflexe, die das Problem der Unterbesetzung hätten erfassen können, konnten nicht beobachtet werden. Die Ableitung der hexagonalen Subzelle von $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ führt zu einer Übereinstimmung mit den aus Pulveraufnahmen erhaltenen Werten [117]. Hinweise auf eine Verzwillingung konnten ebenfalls nicht erhalten werden.

Tab. 32: Kristallographische Daten von $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$.

Summenformel	$\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$
Temperatur/K	293(2)
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr.166)
Gitterkonstanten/pm	$a = 1250,3(3)$ $c = 1999,6(3)$
Zellvolumen/ 10^6pm^3	2707,3(6)
Z	18
Dichte/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,744
Diffraktometer	IPDS I (STOE Darmstadt)
Verwendete Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient, μ/mm^{-1}	14,477
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE
F(000)	1848
Scanbreite	$5,54 < 2\theta < 50^\circ$
Detektorabstand/mm	60
Belichtungszeit/min; Bilder	12; 100
Rotationswinkel, ω -Inkrement	$0^\circ \leq \omega \leq 200$, $\varphi = 0^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$
Indexbereiche	$-15 < h < 15$ $-15 < k < 15$ $-24 < l < 25$
Zahl gemessener Reflexe	7556
Symmetrieunabhängig beobachtet	719 425
R_{int}	0,1352
Goodness of fit	0,858
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0408$, $wR_2 = 0,0589$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0800$, $wR_2 = 0,0647$

Tab. 33: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [10^{-4} pm²] von Hf_{0,86}I₃.

<i>Atom</i>	<i>Lage</i>	<i>k</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Hf1	3a	0,14(1)	0,3333	0,6667	-0,3333	0,034(9)
Hf2	3b	1	0,3333	0,6667	0,1667	0,0168(6)
Hf3	6c	1	0,3333	0,6667	0,00753(9)	0,0156(5)
Hf4	6c	1	0,3333	0,6667	-0,17999(9)	0,0211(5)
I1	18h	1	0,44218(7)	0,55782(7)	0,08465(7)	0,0211(4)
I2	18h	1	0,22889(7)	0,77111(7)	-0,08132(7)	0,0197(4)
I3	18h	1	0,44209(8)	0,8842(2)	-0,24754(8)	0,0277(4)

Tab. 34: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4} pm²] für Hf_{0,86}I₃.

<i>Atom</i>	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₁₂</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₂₃</i>
Hf1	0,004(8)	0,004(8)	0,09(2)	0,000	0,000	0,002(4)
Hf2	0,0184(9)	0,0184(9)	0,014(1)	0,000	0,000	0,0092(4)
Hf3	0,0138(6)	0,0138(6)	0,019(1)	0,000	0,000	0,0069(3)
Hf4	0,0209(6)	0,0209(6)	0,022(1)	0,000	0,000	0,0105(3)
I1	0,0285(7)	0,0285(7)	0,0176(8)	0,0003(3)	-0,0003(3)	0,0227(8)
I2	0,0263(7)	0,0263(7)	0,0163(7)	0,0014(3)	-0,0014(3)	0,0206(8)
I3	0,0336(8)	0,0192(9)	0,0257(8)	0,0043(7)	0,0021(3)	0,0096(5)

Tab. 35: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in Hf_{0,86}I₃.

<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>	<i>Atome</i>	<i>Abstand</i>
Hf4-Hf1	306,6(2)	Hf4-I3	271,5(2) (3x)
-Hf3	375,0(3)	-I2	300,1(2) (3x)
Hf3-Hf2	318,2(2)	Hf1-I3	291,4(2) (6x)
		Hf2-I1	287,2(2) (6x)
		Hf3-I1	281,7(2) (3x)
		-I2	287,6(2) (3x)

3.3 Ternäre Halogenide des Hafniums

3.3.1 Allgemeines

Zur Darstellung von ternären Hafniumhalogeniden mit Alkalimetallen ($A = \text{Cs-Na}$) findet man in der Literatur nur wenige Angaben. Verbindungen vom Typ A_2MX_6 sind auch für Hafnium bekannt [126]. Zur Darstellung werden die binären Komponenten in Ampullen bei moderaten Temperaturen zur Reaktion gebracht. Anders sieht es mit den reduzierten Verbindungen aus. So existiert von Zirkonium die Verbindung $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{I}_9$ [10], die dreiwertiges Zirkonium (d^1) enthält. Die Verbindung kristallisiert im Prinzip isotyp zu $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ (Kapitel 2.3.2). Neben dieser auch von Titan bekannten Verbindungsklasse, finden sich keine weiteren Analogien zwischen Titan und Zirkonium. Gründe dafür liegen wahrscheinlich in den unterschiedlichen Ionenradien, sowie in den räumlich weiter ausgedehnten 4d-Orbitalen des Zr, im Vergleich zu den kernnahen 3d-Orbitalen des Titans. Dadurch ist Zirkonium besser in der Lage, in Verbindungen Zr-Zr-Bindungen auszubilden, und damit die Klasse ternärer Verbindungen um eine ausgeprägte Klasse von Clustervarianten zu erweitern. So konnte von *Corbett* mit $\text{CsZr}_6\text{I}_{14}$ [101] und $\text{KZr}_6\text{I}_{14}$ [129] die Palette ternärer Halogenide mit Alkalimetallen erweitert werden. Jedoch enthalten diese Verbindungen Cs bzw. K nicht in rein ionischer Form, sondern lokalisiert als Interstitiale in den Zentren von $[\text{Zr}_6]$ -Oktaedern. Diese Cluster enthalten die charakteristischen $[\text{Zr}_6\text{X}_{12}]$ -Clustereinheiten, in welchen die Halogenatome über allen Kanten der Zr-Oktaeder liegen. Die axialen Halogenatome verbrücken dabei die Clustereinheiten miteinander, sodass dreidimensionale Netzwerke entstehen. Die Betrachtung der elektronischen Verhältnisse ergab für Kalium eine Ladung von +0,4, die durch bindende K-Zr-Wechselwirkungen verursacht wird [129].

Es bleibt festzustellen, dass für Hafnium keine reduzierten Verbindungen der Zusammensetzung $A_x\text{Hf}_y\text{X}_z$ bekannt sind. Im Folgenden werden nun kurz die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit, vor allem in dem System A/Hf/I ($A = \text{Cs-Na}$), durchgeführten Untersuchungen dargestellt. Die Untersuchungen in den analogen Systemen mit Bromid und Chlorid sollen an dieser Stelle nur kurz erwähnt bleiben.

3.3.2 Ergebnisse der Untersuchungen im System A/Hf/I

Im Rahmen dieser Arbeit konnten trotz zahlreicher Reaktionsansätze keine neuen ternären Verbindungen erhalten werden. Die Gründe hierfür können vielfältig sein. Zum einen wurden, wie auch im Falle der binären Systeme (Kapitel 2.1.1), häufig nur unzureichende

Umsetzungen beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind auch bei höheren Temperaturen ($> 900^\circ\text{C}$) nur gering. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stellt bei Umsetzungen von HfI_4 mit Hf und Al wohl die Diffusion von HfI_4 durch eine Schicht von HfI_3 dar, die sich nach kurzer Zeit auf der Oberfläche des Hf-Metalls bildet. Die weitere Reaktion verläuft dann sehr langsam [82].

Bei allen Ansätzen mit CsI in Gegenwart von HfI_4 bildeten sich sofort orange-gelbe Kristalle von Cs_2HfI_6 [127], welche eine hohe thermodynamische Stabilität aufwiesen (Abb. 60). Eine weitere Reaktion von Cs_2HfI_6 mit Hf findet nicht statt.

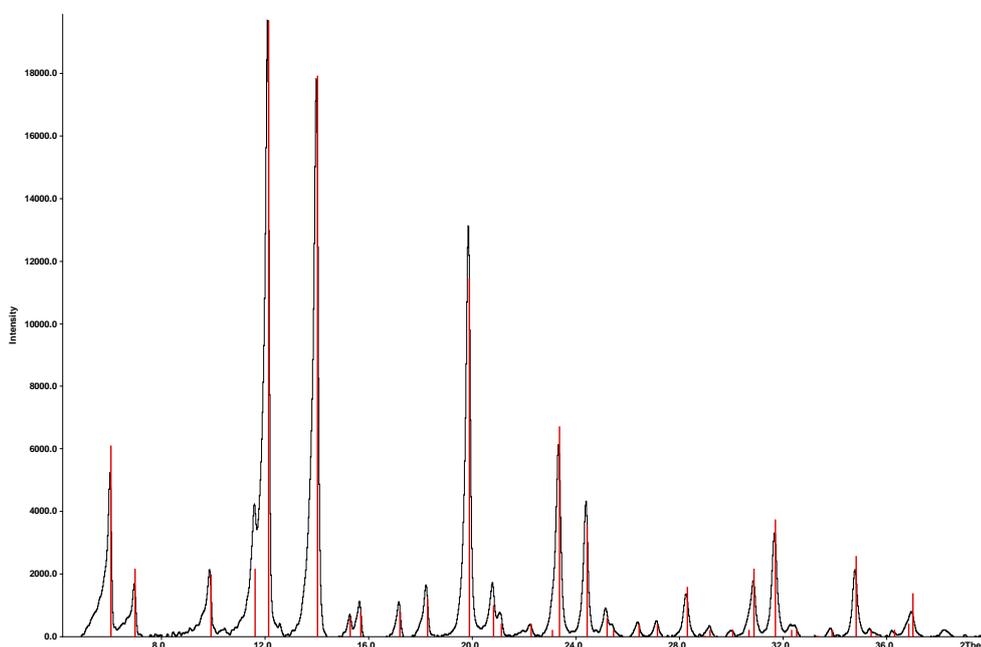


Abb. 60: Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes von $\text{HfI}_4 + \text{CsI} + \text{Hf}$.
(schwarz: beobachtet; rot: simuliertes Cs_2HfI_6 [126]).

Die hohe Stabilität dieser Verbindung erschwert die mögliche Synthese von $\text{Cs}_3\text{Hf}_2\text{I}_9$. Um die bevorzugte Bildung von Cs_2HfI_6 zu umgehen, erfolgten direkte Umsetzungen von CsI mit HfI_3 im Verhältnis 3:2. Bei höheren Temperaturen haben diese Reaktionen jedoch nur zur Bildung von Cs_2HfI_6 neben HfI_3 geführt. Bei niedrigeren Temperaturen fand keine merkliche Umsetzung statt. Die Bildung von Cs_2HfI_6 spricht in diesem Fall für die bereits von *Corbett* angenommene Disproportionierung von HfI_3 zu HfI_4 und Hf [128]. Eine Existenz von intermediär gebildetem HfI_2 , analog zu ZrI_2 [137], konnte nicht nachgewiesen werden. Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung von $\text{Cs}_3\text{Hf}_2\text{I}_9$ bietet die Umsetzung von CsI_3 [148] mit Hf-Metall, die im Falle von Y erfolgreich zu $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{I}_9$ [127] geführt hat. CsI_3 lässt sich einfach und in ausreichender Menge durch Umsetzung von äquimolaren Mengen CsI und I_2

(sublimiert) in Ethanol (p. a.) gewinnen (Abb. 61). Nach langsamem Abkühlen erhält man schon nach ein paar Tagen schwarze, glänzende Kristalle von teilweise 1 mm Länge, die an der Luft stabil sind. In der Struktur von CsI_3 liegen $[\text{I}-\text{I}]^-$ Einheiten vor, die als Addukt von I an I_2 aufgefasst werden können.

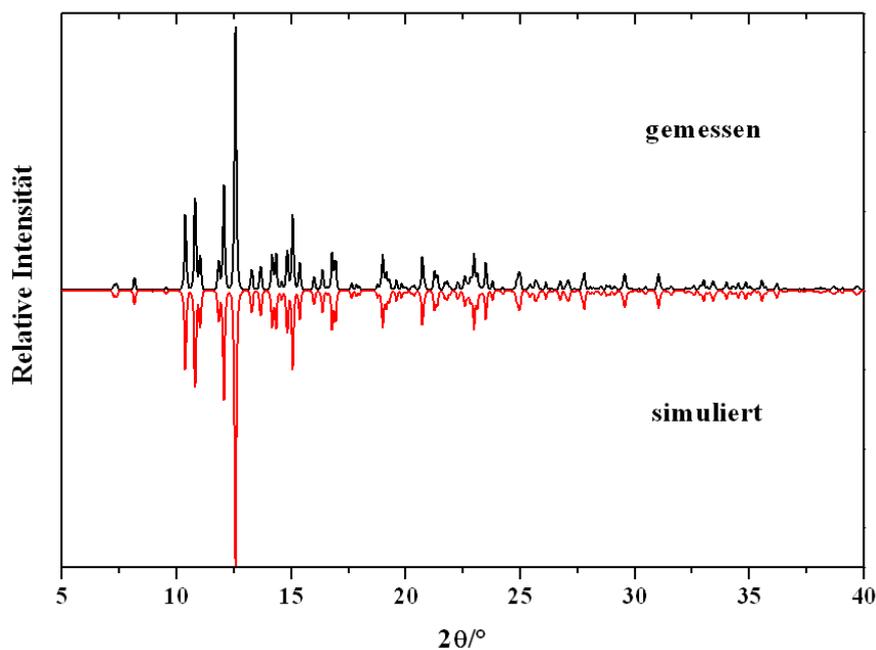


Abb. 61: Pulverdiffraktogramm von CsI_3 . (schwarz: beobachtet; rot: simuliert [149])

Die Umsetzung von CsI_3 mit Hf-Chips in einer Tantalampulle bei 600°C führte jedoch ebenfalls nur zu Cs_2HfI_6 als Hauptphase, da sich das bei dieser Reaktion frei werdende Iod direkt mit Hf zu HfI_4 umsetzt, welches dann mit CsI weiterreagiert. Auch hier konnten keine weiteren Phasen identifiziert werden.

Die Umsetzungen von HfI_4 mit den anderen Alkalimetalliodiden haben zu ähnlichen Ergebnissen geführt, wie bereits in Kapitel 3.2 erläutert wurde. Auch die Reaktionen bei sehr hohen Temperaturen ($> 950^\circ\text{C}$) blieben erfolglos. Es wurde auch versucht, eine Reaktion in einem Überschuss AI durchzuführen, wobei das Alkalimetalliodid als Flux fungiert. Dieses Verfahren lässt eine größere Reaktionsgeschwindigkeit erwarten und stellt eine gängige Methode in der Festkörperchemie dar. Doch auch hier wurden die Erwartungen nicht erfüllt. Eine Umsetzung findet nur zu den A_2HfI_6 -Verbindungen statt, neben unverbrauchtem AI.

Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt wurde, konnten auch bei Umsetzungen von Erdalkalimetallen mit HfI_4 keine ternären Verbindungen erhalten werden. Auch durch Umsetzungen von HfI_4 mit EaI_2 , in Anwesenheit von elementarem Ea bzw. Hf-Metall, konnten keine merklichen Umsetzungen beobachtet werden. Der Grund dafür liegt wohl in

der hohen Gitterenthalpie der zweiwertigen Erdalkalimetallhalogenide und der damit verbundenen höheren Stabilität dieser Verbindungen gegenüber der Ausbildung ternärer Phasen.

3.4 Versuche zur Darstellung von Hf-Clustern

Die große Bandbreite an bekannten Zr-Clusterphasen war der Grund, gezielte Versuche zur Darstellung von Hf-Clustern durchzuführen. Die Reaktionsbedingungen wurden in Analogie zum Zr-System gewählt, wobei Reaktionsdauer und -temperatur zum Teil variiert wurden. Als Interstitiale wurden verschiedene Haupt- und Nebengruppenelemente gewählt. Neben den bereits erwähnten Umsetzungen mit Bor und Aluminium, wurden eine Vielzahl Reaktionen vor allem mit Kohlenstoff (Aktivkohle, Graphit), Silizium, Germanium, Phosphor, Kobalt und Eisen durchgeführt. Der Grund für die Auswahl dieser Interstitiale liegt in der unterschiedlichen Anzahl von Valenzelektronen, die diese Elemente in die Cluster einbringen können, um so zur Stabilität beizutragen. Die Größe der einzelnen Interstitiale spielt dabei scheinbar nur eine untergeordnete Rolle, wie die Vielzahl bekannter Zirkoniumcluster mit unterschiedlich großen Interstitialen belegt. Der Hauptunterschied in den physikalischen Eigenschaften von Zr und Hf liegt in der unterschiedlichen Dichte und Sublimationsenthalpie der Metalle. Die räumlich weiter ausgedehnten 5d-Orbitale des Hafniums sollten die Bildung von Metall-Metall-Bindungen zudem begünstigen. Dennoch konnten im Rahmen dieser Arbeit keine neuen Hf-Cluster erhalten werden. Die Synthesen führten zu den bereits in vorherigen Kapiteln genannten Ergebnissen. Auch anhand von Pulveraufnahmen wurden keine Clusterphasen im System A/Hf/Z/X ($A = \text{Cs-Na}$, $X = \text{I-Br}$, $Z = \text{Interstitial}$) identifiziert. Die Reaktionen führten nur zu bekannten binären Phasengemischen. Oftmals konnten die Pulverdiffraktogramme aufgrund zu geringer Intensitätsverhältnisse nicht ausgewertet werden. Versuche, die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten durch Reaktionen bei Temperaturen von über 1400°C zu erhöhen, führten ebenfalls zu keinen neuen Erkenntnissen. Durch Reaktion mit der Ampullenwand konnte als einzige Clusterphase lediglich Ta_6I_{14} [149] erhalten werden, in der oktaedrische Ta_6 -Cluster vorliegen, die nicht durch Interstitiale stabilisiert sind.

IV. Zusammenfassung und Ausblick

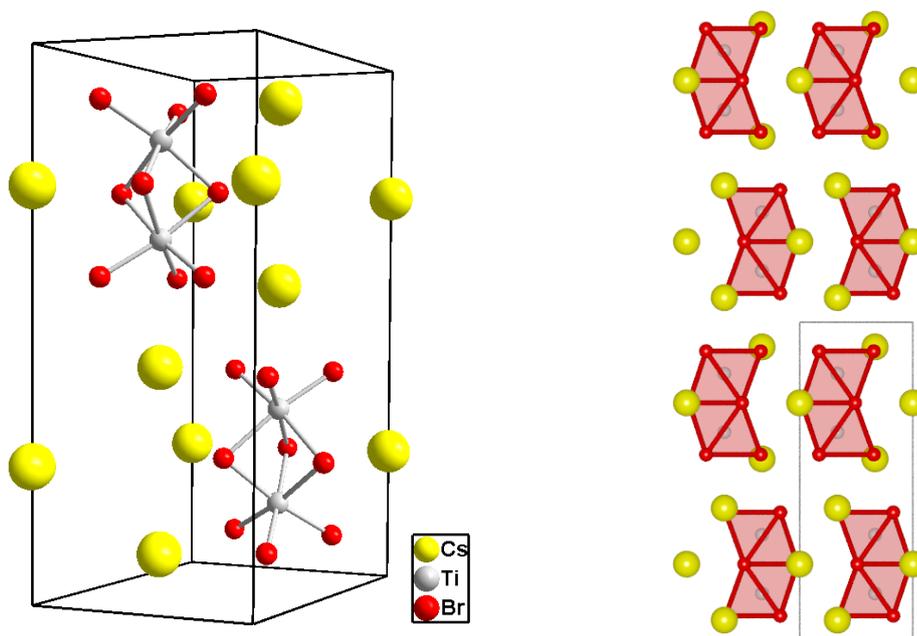
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden komplexe Titan(III)-halogenide mit Alkalimetallen dargestellt und die Strukturen der Verbindungen erstmals anhand von Einkristallen röntgenographisch aufgeklärt. Darüber hinaus konnten die Chloride phasenrein dargestellt und weitergehend charakterisiert werden. Dabei kamen thermoanalytische Untersuchungen zur Aufklärung von möglichen Phasenübergängen zum Einsatz sowie magnetische und optische Untersuchungen, um die ermittelten Struktureigenschaften zu charakterisieren. Im System A/Hf/I (A = Cs-Na) wurden keine neuen Verbindungen erhalten, jedoch konnten verschiedene Synthesewege aufgezeigt und diskutiert werden. Es gelang die Kristallstruktur eines binären Hafnium-Iodids anhand von Einkristallen aufzuklären, dessen Zusammensetzung das obere Limit einer nicht-stöchiometrischen Phase zwischen HfI_3 und $\text{HfI}_{3,5}$ markiert. Gründe für die Schwierigkeiten der Synthese neuer Hafniumhalogenide werden diskutiert.

1. Die Verbindungen $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{X}_9$

Die bei Synthesen im System A/Ti/X (A = Cs-K; Br-Cl) erhaltenen Enneahalogenoditanate(III) der Alkalimetalle stellen eine Klasse von Verbindungen des dreiwertigen Titans dar. Das charakteristische Strukturmotiv sind voneinander isolierte $[\text{Ti}_2\text{X}_9]^{3-}$ -Doppeloktaeder mit gemeinsamer Fläche. Auch von zahlreichen anderen Übergangsmetallen ist diese Verbindungsklasse bekannt. Die Alkalimetalle bilden zusammen mit den Halogenen hexagonale Schichten der Zusammensetzung $[\text{AX}_3]$ aus, die nach Art einer dichtesten Kugelpackung gestapelt sind. Die unterschiedlichen Stapelvarianten bedingen dann die verschiedenen Strukturtypen, die bei den $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ -Verbindungen (M = Übergangsmetall) vorliegen. Der vorherrschende Strukturtyp bei den Titanverbindungen ist der $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Typ ($P6_3/mmc$). Die $[\text{AX}_3]$ -Schichten sind gemäß ABACBC (hcc) gestapelt und die Ti^{3+} -Ionen besetzen 1/6 der insgesamt vorhandenen Oktaederlücken bzw. 2/3 der nur von Halogenid-Ionen aufgespannten Oktaederlücken. Dabei bleiben die $[\text{X}_6]$ -Oktaederlücken unbesetzt, die zwischen kubischen Schichten liegen. Die $[\text{Ti}_2\text{X}_9]$ -Doppeloktaeder sind entlang $[001]$ zu Strängen angeordnet. Besetzt man alle Oktaederlücken, die nur von Chlorid-Ionen aufgespannt werden, gelangt man zu den ATiX_3 -Verbindungen des zweiwertigen Titans, deren Strukturen sich von den hexagonalen Perowskiten ableiten lassen. Der Zusammenhang

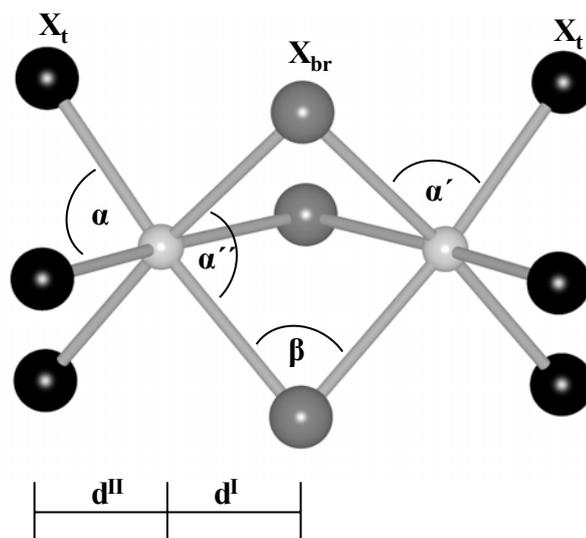
zwischen diesen Strukturen konnte durch den Vergleich der Elementarzellen von CsNiCl_3 und $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ aufgezeigt werden.

	$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$	$\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$	$\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$
Farbe	rot	rot	grün
RG	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	$P6_3/mmc$ (Nr.194)	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
a/ pm	764,0(2)	749,3(1)	711,9(1)
c/ pm	1902,1(5)	1871,3(4)	1764,7(3)
d(Ti-Ti)/ pm	345,05(9)	336,6(5)	314,6(3)
R₁; wR₂ (alle Daten)	0,0602; 0,0758	0,0707; 0,0924	0,0390; 0,0657



Eine niedersymmetrische Variante der $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Struktur bildet der $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ -Typ ($P6_3/m$), in dem $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ kristallisiert. Der Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt in der Ausrichtung der Doppeloktaeder zueinander, welche in $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ entlang $[001]$ um etwa 6° zueinander verdreht sind. Außerdem sind für den $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ -Typ anziehende Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren der Doppeloktaeder charakteristisch, während für Verbindungen mit $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ -Struktur repulsive Kräfte vorherrschend sind. Durch geometrische Betrachtungen der Doppeloktaeder bei den $\text{A}_3\text{Ti}_2\text{X}_9$ -Verbindungen im Vergleich zu einem „idealen“ Doppeloktaeder können qualitative Aussagen über die auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Titanzentren gemacht werden. Dabei spielt die Ausrichtung der Titanatome innerhalb der Oktaeder eine entscheidende Rolle, die über das d^I/d^{II} -Verhältnis angegeben werden kann. Außerdem müssen bestimmte Winkel betrachtet

werden, die weitere Aussagen über die Verzerrung von der „idealen“ Gestalt des Doppeloktaeders zulassen. Nach diesem Modell sollten ausschließlich repulsive Wechselwirkungen zwischen den Ti^{3+} -Ionen in den $A_3Ti_2X_9$ -Verbindungen auftreten.



Um die aus den Strukturen abgeleiteten Aussagen zu bestätigen, wurden von den $A_3Ti_2Cl_9$ -Verbindungen ($A = Cs-K$) phasenreine Proben dargestellt, damit magnetische und optische Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität konnte bei Raumtemperatur ausschließlich paramagnetisches Verhalten gefunden werden, wobei die beobachteten Werte des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} mit den nach der „spin-only“-Formel berechneten Werten für ein freies Ti^{3+} -Ion übereinstimmen. Bei tieferen Temperaturen traten zunehmend antiferromagnetische Wechselwirkungen auf, die eine Verringerung von μ_{eff} zur Folge hatten.

Bei Untersuchungen des Absorptionsverhaltens pulverförmiger Proben bei Raumtemperatur, im Wellenzahlenbereich von $4000-20000\text{ cm}^{-1}$, konnten breite Banden erhalten werden, die den elektronischen Übergang zwischen dem Grundzustand ${}^2T_{2g}$ der Ti^{3+} -Ionen in den Doppeloktaedern und dem angeregten Zustand 2E_g wiedergeben. Dabei müssen jedoch weitere Aufspaltungen der 2E_g -Niveaus durch zunehmende Austauschwechselwirkungen (Spin-Bahn-Kopplung) und Verzerrungen von der D_{3d} -Symmetrie (Jahn-Teller-Verzerrung) berücksichtigt werden, die man jedoch nur anhand von Einkristallmessungen bei tieferen Temperaturen auflösen kann. Eine Verschiebung des Bandenmaximums zu kleineren Wellenzahlen von $K_3Ti_2Cl_9$ zu $Cs_3Ti_2Cl_9$ ist auf die unterschiedlichen Polarisierbarkeiten der Alkalimetall-Ionen zurückzuführen („Rotschiff“).

	$\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$	$\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$	$\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$
${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ [cm^{-1}]	14950	14450	14265

Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zwischen dem $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ - und dem $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ -Typ ist ein Phasenübergang bei $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ (Smp. 574°C) in die höhersymmetrische Modifikation denkbar. Mithilfe von thermoanalytischen Untersuchungen (DSC) konnte bei 245°C ein reversibler thermischer Effekt beobachtet werden, der auf eine Phasenumwandlung erster Ordnung hindeutet. Eine genaue Charakterisierung dieses Effekts mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie sollte möglich sein, konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr durchgeführt werden.

2. Die Verbindungen A_3TiX_6

Die zweite Verbindungsklasse des dreiwertigen Titans stellen die A_3TiX_6 -Verbindungen ($\text{A} = \text{Cs-Na}$; $\text{X} = \text{Br-Cl}$) dar. Das charakteristische Strukturmotiv sind voneinander isolierte $[\text{TiX}_6]$ -Oktaeder. Strukturell lassen sich die Verbindungen vom kubischen Elpasolith (K_2NaAlF_6 , $Fm\bar{3}m$) ableiten, der als Aristotyp dieser Verbindungsklasse angesehen werden kann. Durch Gruppe-Untergruppe Beziehungen zu den Raumgruppen der A_3TiCl_6 -Verbindungen konnten Strukturverwandtschaften abgeleitet werden. Die Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen Cs_3TiCl_6 , Rb_3TiCl_6 und Rb_3TiBr_6 wurden erstmals anhand von Einkristallen aufgeklärt. Außerdem konnten von den A_3TiCl_6 -Verbindungen ($\text{A} = \text{Cs-Na}$) phasenreine Proben erhalten werden, um die Verbindungen weitergehend mittels thermoanalytischer Methoden hinsichtlich potentieller Phasenübergänge zu untersuchen. Weitere Charakterisierungen erfolgten mittels optischen und magnetischen Messungen.

	Cs_3TiCl_6	Rb_3TiCl_6	Rb_3TiBr_6
Farbe	gelb	gelb	rot
RG	$C2/c$ (Nr. 15)	$C2/c$ (Nr.15)	$C2/c$ (Nr. 15)
Z	8	8	8
a/ pm	2635,9(5)	2523,8(4)	2648,5(3)
b/ pm	793,40(9)	770,2(2)	808,1(1)
c/ pm	1278,8(2)	1247,0(3)	1304,2(2)
$\beta/^\circ$	100.48(2)	100.12(2)	99,86(1)
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,0886; 0,1265	0,1308; 0,1613	0,1273; 0,1468

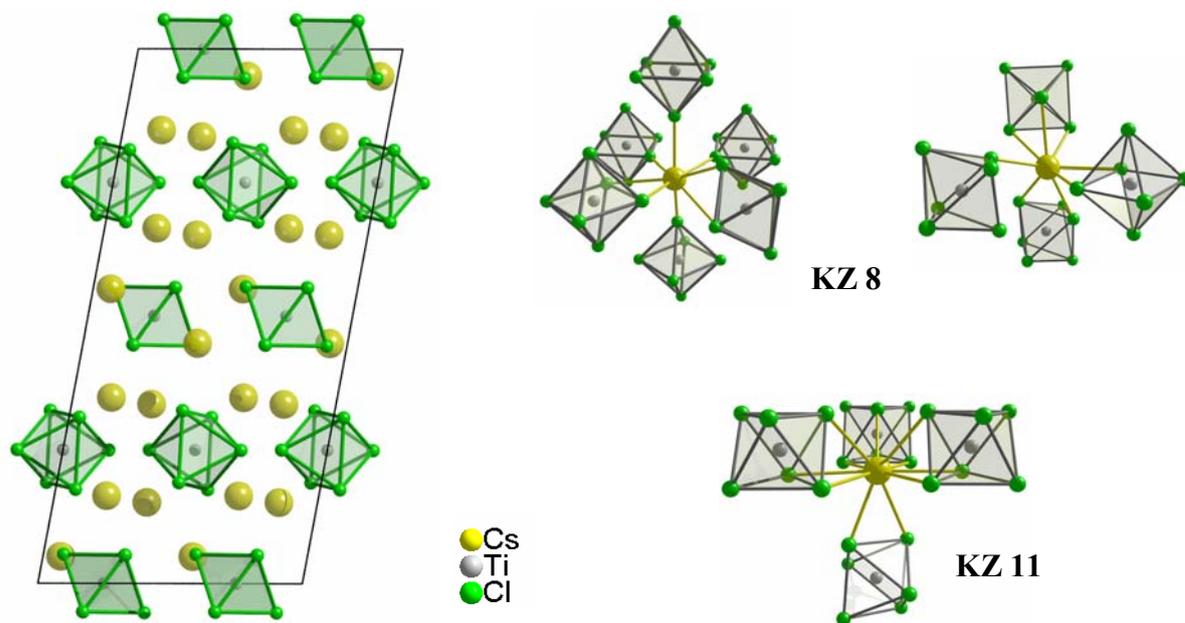
Die Struktur des kubischen Elpasoliths (K_2NaAlF_6 , $Fm\bar{3}m$) lässt sich von der Struktur des kubischen Perowskits (SrTiO_3 , $Pm\bar{3}m$) über eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung ableiten. Die Kalium- und Fluorid-Ionen bilden die kubisch-dichteste Kugelpackung aus, wobei die Schichten der Zusammensetzung $[\text{KF}_3]$ entlang $[111]$ angeordnet sind. Na und Al besetzen alternierend und geordnet $2/8$ der Oktaederlücken und somit alle, die nur von F^- alleine aufgespannt werden. Dadurch entsteht ein dreidimensionales Netzwerk von allseits eckenverknüpften $[\text{AlF}_6]$ - und $[\text{NaF}_6]$ -Oktaedern, welches in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ des kubischen Perowskits aus Gründen der Symmetrie nicht erlaubt wäre. Die A_3TiX_6 -Verbindungen leiten sich alle von der Elpasolith-Struktur ab, wobei die $[\text{TiX}_6]$ -Oktaeder meist entlang einer C_3 -Achse um einen bestimmten Winkel zueinander verdreht sind. Die Gründe für das Auftreten der verschiedenen Strukturtypen liegen im Ionenradienverhältnis der die Kugelpackung aufbauenden Alkalimetall- und Halogenid-Ionen. Abweichungen von der idealen Elpasolith-Struktur können mit den für Elpasolithe (A_2BMX_6) modifizierten Toleranzfaktoren t' angegeben werden. Bei zunehmender Abweichung von eins treten verschiedene Verzerrungsvarianten auf.

$$t' = \frac{\sqrt{2} \cdot [r(\text{A}) + r(\text{X})]}{r(\text{B}) + r(\text{M}) + 2r(\text{X})}$$

	Na_3TiCl_6	K_3TiCl_6	Rb_3TiCl_6	Cs_3TiCl_6	Rb_3TiBr_6
t'	0,79	0,79	0,81	0,82	0,84

Die Verbindungen Cs_3TiCl_6 , Rb_3TiCl_6 und Rb_3TiBr_6 kristallisieren in der Cs_3BiCl_6 -Struktur ($C2/c$), die im Prinzip eine Variante der K_3MoCl_6 -Struktur ($P2_1/c$), in welcher K_3TiCl_6 vorliegt, mit verdoppelter a -Achse darstellt. Eine Verwandtschaft beider Strukturen lässt sich ebenfalls über eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Raumgruppen $C2/c$ und $P2_1/c$ ableiten. In beiden Strukturen liegen die Titanatome auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Lagen, wobei die $[\text{TiCl}_6]$ -Oktaeder gegeneinander um 45° verdreht sind. Dadurch bilden sich verschiedene Schichten von $[\text{TiCl}_6]$ -Oktaedern aus, die entlang $[111]$ gestapelt sind. Die Verwandtschaft zur Elpasolith-Struktur lässt sich noch durch kubische Stapelung von zwei $[\text{CsCl}_3]$ -Schichten erahnen, zwischen denen die Ti_2 -Atome angeordnet sind. Durch Vergleiche der Koordinationspolyeder um die Alkalimetalle lassen sich ebenfalls

die Unterschiede zu den Elpasolith-Strukturen aufzeigen. Abweichungen von der für dichteste Kugelpackungen typischen Koordinationszahl (KZ) 12 zeigen die auftretenden Verzerrungen an.



Na_3TiCl_6 kristallisiert in der Kryolith-Struktur ($P2_1/n$), in der die $[\text{TiCl}_6]$ - und $[\text{NaCl}_6]$ -Oktaeder ein Netzwerk aus eckenverknüpften Oktaedern bilden. Die Abweichungen von der Elpasolith-Struktur ergeben sich durch die verringerte Koordinationszahl von Na2 (KZ 6 + 2). Für die Verbindungen A_3TiCl_6 ($\text{A} = \text{Cs-Na}$) wurden aufgrund der engen Symmetrieverwandtschaften thermoanalytische Untersuchungen (DSC) in einem Temperaturbereich von 0-450°C durchgeführt, um mögliche Phasenübergänge zu beobachten. Für alle vier Verbindungen konnten reversible thermische Effekte beobachtet werden, die sich Phasenumwandlungen zuordnen lassen, wobei eine weitergehende Charakterisierung mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie notwendig ist. Durch Vergleiche mit den A_3YCl_6 -Verbindungen, bei denen temperaturabhängige Messungen durchgeführt wurden, konnten qualitative Aussagen zu den beobachteten Umwandlungen gemacht werden. Danach gehen Cs_3TiCl_6 und Rb_3TiCl_6 bei über 300°C direkt in den kubischen Elpasolith-Typ über. Für K_3TiCl_6 lässt sich unterhalb 300°C ein scharfes Signal erhalten, das auf einen Übergang erster Ordnung hindeutet und der eine Phasenumwandlung in den Cs_3BiCl_6 -Typ bedeuten könnte wie er auch für K_3YCl_6 gefunden wurde. Bei Temperaturen um 400°C zeigt sich ein weiterer thermischer Effekt, der den Übergang in die Elpasolith-Struktur bedeuten würde. Na_3TiCl_6 zeigt in dem beobachteten Temperaturbereich nur ein thermisches Signal unterhalb

200 °C, welches einer deutlichen Hysterese unterliegt. Dabei könnte es sich um den Übergang vom Kryolith-Typ ($P2_1/n$) in die Hochtemperaturform des Kryoliths ($Immm$) handeln.

Das Absorptionsverhalten der A_3TiCl_6 -Verbindungen ($A = Cs-Na$) ähnelt dem der kubischen Vertreter A_2BTiCl_6 ($A = Cs, Rb; B = K, Na$) im Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1} . Die Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur anhand von Pulvern durchgeführt, die in KBr-Presslingen eingebettet waren. Man erhält Doppelbanden, die dem Übergang ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ entsprechen, wobei die kleinere Bande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Die Doppelbanden entstehen durch Wechselwirkungen der angeregten 2E_g -Niveaus mit den ϵ_g -Normalschwingungen, wodurch diese eine Aufspaltung erfahren. Die Größe der Aufspaltung entspricht der Differenz der erhaltenen Banden, da die σ -antibindenden E_g -Niveaus von den unterschiedlichen Polarisierbarkeiten der Alkalimetall-Ionen stärker beeinflusst werden als die π -antibindenden ${}^2T_{2g}$ -Niveaus. Die erhaltenen Doppelbanden resultieren somit in erster Linie aus dynamischen Jahn-Teller-Aufspaltungen durch Wechselwirkungen der 2E_g -Niveaus mit den Schwingungsmoden ϵ_g . Bei K_3TiCl_6 und Rb_3TiCl_6 waren die Doppelbanden nicht aufgelöst, und man erhielt eine breite Absorptionsbande.

	Na_3TiCl_6	K_3TiCl_6	Rb_3TiCl_6	Cs_3TiCl_6
Bande	13140	11200-13500	11200-13500	13250
Schulter	11510	-	-	11180

Die Ergebnisse aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen den erwarteten Verlauf von μ_{eff} , wie er auch bei den A_2BTiCl_6 -Verbindungen beobachtet wurde. Die bei Raumtemperatur gemessenen Werte von μ_{eff} stimmen mit den berechneten Werten für ein Ti^{3+} -Ion gut überein. Bei tieferen Temperaturen kommt es zu einer Verringerung des effektiven magnetischen Moments, das jedoch erst unterhalb 50 K deutlich abfällt. Dieser Verlauf deutet auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen im Bereich unterhalb von 50 K hin. Einen Einfluss der unterschiedlichen Strukturvarianten auf die Magnetisierung lässt sich nicht direkt ausmachen.

3. Die Verbindung $HfI_{3,49}$

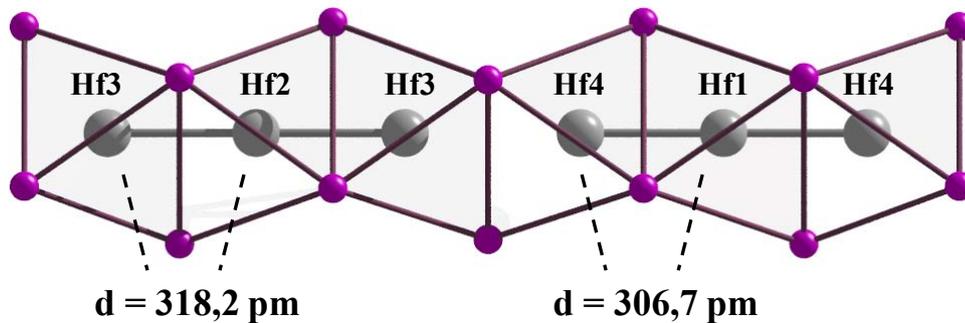
Intensive Untersuchungen im System $A/Hf/I$ ($A = Cs-Na$) lieferten keine neuen ternären Verbindungen. Es konnten lediglich die Verbindungen der Zusammensetzung A_2HfI_6 erhalten werden, in denen Hafnium in der vierwertigen Stufe vorliegt. Trotz zahlreicher Variationen

der Reaktionsbedingungen (Temperaturverlauf, Reaktionspartner, Ampullenmaterial) konnte lediglich die Verbindung $\text{HfI}_{3,49} = \text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ in Form von Einkristallen erhalten und die Struktur mittels röntgenographischer Untersuchungen aufgeklärt werden. Hinweise auf binäre Halogenide mit zweiwertigem Hafnium wurden nicht erhalten. Somit stellt HfI_3 die am stärksten reduzierte Phase bei den Iodiden dar. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Erkenntnissen, die in der Literatur zu finden sind. Zwischen HfI_3 und HfI_4 liegt eine Phase mit nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung vor, wobei $\text{HfI}_{3,49}$ die obere Grenze dieser Phase markiert. Die Gründe für das Auftreten eines solchen Phasenbereichs, der auch für Zirkonium gefunden wurde, könnten elektronischer Natur sein. Man kann annehmen, dass die Hf^{3+} -Ionen in HfI_3 partiell zu Hf^{4+} oxidiert werden, wodurch eine Leerstelle aus Gründen des Ladungsausgleichs entsteht und Hf-Metall an die Oberfläche diffundiert. Aufgrund der Unterbesetzung in den Hf-Positionen lässt sich die Verbindung besser als $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ formulieren.

Hf_{0,86}I₃	
Farbe	schwarz
RG	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Z	18
a/ pm	1250,3(3)
c/ pm	1999,6(3)
d(Hf-Hf)/ pm	306,7(2); 318,2(2)
R₁; wR₂ (alle Daten)	0,0737; 0,0791

In der Kristallstruktur von $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ bilden die Iod-Atome eine hexagonal-dichteste Kugelpackung aus, in der Hafnium die Oktaederlücken besetzt, sodass flächenverknüpfte $^{\infty}[\text{HfI}_{6/2}]$ -Oktaederstränge entstehen, die entlang [001] sowie parallel $[1/3, 2/3, 1]$ und $[2/3, 1/3, 1]$ verlaufen. Innerhalb der Oktaederketten kommt es durch die Unterbesetzung in einer von vier kristallographisch unabhängigen Hf-Lagen zur Ausbildung von linearen Hf_3 -Trimeren. Die Lage 3a (Hf1) besitzt nur einen Besetzungsfaktor von 0,14. Die Trimere sind jedoch nicht identisch, sondern unterscheiden sich in den Hf-Hf-Abständen von 306,7(2) pm und 318,2(2) pm voneinander. Eine Überstruktur, die das Problem der Unterbesetzung hätte erfassen können, wurde nicht gefunden. Die Gitterparameter von $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$ deuten auf eine Überstruktur von HfI_3 . Die abgeleitete Subzelle mit $a' = a/\sqrt{3} = 721,9$ pm und $c' = c/3 = 666,5$ pm zeigt eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen

Gitterparametern von $\text{HfI}_{3,5}$. Die Ausbildung der Trimeren könnte elektronische Gründe haben, was durch quantenmechanische Rechnungen zu beweisen wäre.



Weiterhin wurden zahlreiche Versuche zur Darstellung von Hf-Clustern in dem System A/Hf/Z/X ($\text{A} = \text{Cs-Na}$, $\text{Z} = \text{Interstitial}$; $\text{X} = \text{I-Br}$) unternommen, wobei als Interstitiale verschiedene Haupt- und Nebengruppenelemente mit unterschiedlichen Valenzelektronenzahlen eingesetzt wurden. Auch hier konnten keine neuen Verbindungen erhalten werden. Die Gründe dafür lassen sich nicht direkt ausmachen, deuten aber auf elektronische Effekte hin, da die Verbindungen mit Hf in der Oxidationsstufe (+IV) große Ähnlichkeiten zu Zirkonium zeigen.

IV. Literatur

- [1] G. Meyer, U. Packruhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 524, 90.
- [2] T. Gloger, D.J. Hinz, G. Meyer, A. Lachgar, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 821.
- [3] L. Jongen, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1732.
- [4] (a) H. Schäfer, R. Laumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 474, 135.
(b) B. Krebs, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 474, 149.
- [5] L. Jongen, A.-V. Mudring, A. Möller, G. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3245.
- [6] R. P. Ziebarth, J.D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 256.
- [7] J.D. Corbett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 575.
- [8] J.D. Corbett in: *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry*; E. Parthé (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands **1992**, 27.
- [9] J.D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 10.
- [10] D.H. Guthrie, G. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1192.
- [11] Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [12] A.W. Struss, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 227.
- [13] A. Lachgar, D.S. Dudis, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2242.
- [14] H. Hillebrecht, Th. Ludwig, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2199
- [15] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 650.
- [16] D. Sinram, C. J. Brendel, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 64, 131.
- [17] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5727.
- [18] J. Karle, H. Hauptmann, *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 181.
- [19] C. Starr, F. Bitter, A. R. Kaufmann, *Phys. Rev.* **1940**, 58, 977.
- [20] W. Klemm, E. Krose, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, 249, 198.
- [21] D. Sayre, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 60.
- [22] J. Lewis, D. J. Machin, I. E. Newnham, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2036.
- [23] E. Keller, *Chemie in unserer Zeit* **1982**, 16, 116.
- [24] C. H. Maule, J. H. Tothill, P. Strange, J. A. Wilson, *J. Solid State Phys.* **1988**, 21, 2067.
- [25] T. Gloger, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1998**.
- [26] B. Palosz, E. Salje, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 622.
- [27] P. Ehrlich, W. Gutsche, H.J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 312, 79.
- [28] J. D. Fast, *Rec. Trav. Chem.* **1939**, 58, 174.

- [29] B. G. Newland, R. A. Shelton, *J. Less-Common Metals* **1970**, 22, 369.
- [30] K. Broedersen, H. K. Breitenbach, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 162.
- [31] H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1966**, 18, 359.
- [32] S.I. Troyanov, V.B. Rybakov, V.M. Ionov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 494.
- [33] S.I. Troyanov, E.M. Snigireva, V.B. Rubakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, 36, 634.
- [34] S.I. Troyanov, E.M. Snigireva, A.P. Pisarevskii, A.I. Yanovskii, Y.T. Struchkov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1994**, 39, 374.
- [35] G. Natta, P. Corrandi, I. W. Bassi, L. Porri, *Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend., Classe Sci Fis., Mat. Nat.* **1958**, 24, 121.
- [36] D.J. Hinz, G. Meyer, Th. Dedecke, W. Urland, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 97.
- [37] D. Hinz, *Dissertation*, Universität Hannover, **1994**
- [38] D.J. Hinz, Th. Dedecke, W. Urland, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 801.
- [39] J. Zhang, R.-Y. Qi, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4794.
- [40] J. Zhang, J.D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 590, 36.
- [41] D. Hinz, G. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 125.
- [42] J.D. Corbett, *Inorg. Syntheses* **1983**, 22, 15.
- [43] H. Schäfer, F. Wartenpfehl, R. Weise, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 295, 268.
- [44] H.G. von Schnering, M. Collin, M. Hassheider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 137.
- [45] M.G. Barker, M.G. Francesconi, C. Wilson, *Acta Crystallogr.* **2001**, E57, 44.
- [46] H. Hagemann, F. Kubel, H. Bill, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 1101.
- [47] R.J. Williams, D.R. Dillin, W.O. Milligan, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 1369.
- [48] G. Engel, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 341.
- [49] L. Jongen, Th. Gloger, J. Beekhuizen, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 582
- [50] V.J. Minkiewicz, D.E. Cox, G. Shirane, *Solid State Comm.*, **1970**, 8, 1001.
- [51] D. Visser, G.C. Verschoor, D.J. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 28.
- [52] G. Meyer, U. Packruhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 524, 90.
- [53] K.R. Poeppelmeier, J.D. Corbett, T.P. McMullen, D.R. Torgeson, R.G. Barnes, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 129.
- [54] B. Leuenberger, B. Briat, J.C. Canit, A. Furrer, P. Fischer, H. Güdel, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2930.
- [55] T. Barth, *Norsk Geologis Tidsskrift* **1925**, 8, 201.
- [56] W.H. Watson, J. Waser, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 689.
- [57] G.J. Wessel, D.J.W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 466.
- [58] H. Jagodzinski, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 17.

- [59] F.A. Cotton, D.A. Ucko, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 6, 161
- [60] B. Chabot, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1978**. B34, 645.
- [61] R. Saillant, R.A.D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1606.
- [62] R. Saillant, R.B. Jackson, W.E. Streib, K. Folting, R.A.D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1453.
- [63] R. Saillant, R.A.D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1226.
- [64] K. Kihara, T. Sudo, *Acta Crystallogr.* **1974**. B30, 1088.
- [65] B. Briat, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, J.C. Rivoal, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4193.
- [66] S.A. Shchukarev, L.V. Vasil'kova, D.V. Korol'kov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1963**, 8, 1006.
- [67] I.I. Kozhina, D.V. Korol'kov, *Zh. Strukt. Khimii* **1965**, 6, 97.
- [68] P. Ehrlich, G. Kaupa, K. Blankenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 299, 213.
- [69] D. Hinz, Th. Gloger, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 822.
- [70] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 13.
- [71] L. R. Morss, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 3876.
- [72] F. Benachenhou, G. Mairesse, G. Nowogrocki, D. Thomas, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 13.
- [73] V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, 14, 477.
- [74] D. Babel, R. Haegele, *J. Solid State Chem.* **1976**, 18, 39.
- [75] G. Friedrich, H. Fink, H.J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 548, 141.
- [76] Z. Amilius, B. van Laar, H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1969**. B 25, 400.
- [77] F.C Hawthorne, R.B. Ferguson, *Canad. Mineral.* **1975**, 13, 377.
- [78] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 517, 191.
- [79] A. Bohnsack, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 837.
- [80] J. Beekhuizen, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2004**.
- [81] A.V. Storonkin, I.V. Vasil'kova, I.I. Kozhina, E.N. Ryabov, *Zh. Fiz. Khim.* **1969**, 43, 1008-1010.
- [82] I.V. Vasil'kova, I.I. Kozhina, E.N. Ryabov, A.V. Storonkin, *Zh. Fiz. Khim.* **1970**, 44, 2854-2856.
- [83] A. Stebler, B. Leuenberger, H.U. Güdel, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 377.
- [84] R. Stranger, I. E. Grey, I. C. Madsen. P. W. Smith, *J. Solid State Chem.* **1987**, 69, 162.
- [85] G.Meyer, *Prog. Solid State Chem.* **1982**, 14, 141.
- [86] J. Arndt, D. Babel, R. Haegele, N. Rombach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 418, 193.
- [87] Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, <http://www.gerdmeyer.de>.

- [88] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. Aufl. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, **1987**.
- [89] W. Massa: *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl. B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2002**.
- [90] Stoe&Cie: *WIN X- POW 1.07, Programm zur Bearbeitung von Röntgenpulverdaten*, Darmstadt, **2000**.
- [91] G. M. Sheldrick: *SHELXL-97 Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
- [92] G. M. Sheldrick: *SHELXL-97 Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen **1997**.
- [93] Stoe&Cie: *X- SHAPE 1.06- Programm zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen*. Darmstadt, **2001**.
- [94] Stoe&Cie: *X- RED 1.22: Programm zur Datenreduktion einschließlich Absorptionskorrektur*, Darmstadt, **2001**.
- [95] Crystal Impact: *Diamond 3.1 c- Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Bonn, **1999**.
- [96] H. Lueken, *Magnetochemie*, B.G. Teubner, Stuttgart/Leipzig, **1999**.
- [97] M. Drillon, R. Georges, *Phys. Rev.* **1981**, B241, 1278.
- [98] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1519.
- [99] B. Krebs, D. Sinram, *J. Less-Common Met.* **1980**, 76, 7.
- [100] V. Chibrikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1981**, 26, 1376.
- [101] D.H. Guthrie, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3290.
- [102] J.D. Smith, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4618.
- [103] R.P. Ziebarth, J.D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1989**, 80, 56.
- [104] R.P. Ziebarth, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4844.
- [105] G. Rosenthal, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 53.
- [106] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1511.
- [107] (a) H. Schäfer, R. Laumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 474, 135.
(b) B. Krebs, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 474, 149.
- [108] J. Zhang, J.D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 580, 3.
- [109] J. Zhang, R.-Y. Qi, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4794.
- [110] D. Sinram, C. Brendel, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 64, L131.
- [111] R.-Y. Qi, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5727.
- [112] W.C. Schumb, C.K. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2696.

- [113] R.C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 2148.
- [114] E.M. Larsen and J.J. Leddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5983.
- [115] L.F. Dahl, T. Chiang, P.W. Seabaugh, E.M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1236.
- [116] W.A. Baker, Jr., A.R. Janus, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 2087.
- [117] A.W. Struss, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 227.
- [118] H. Hillebrecht, Th. Ludwig, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2199.
- [119] A. Lachgar, D.S. Dudis, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2242.
- [120] A.W. Struss, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1373.
- [121] S.I. Troyanov, V.I. Tsirel'nikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1970**, 15, 1762.
- [122] A.S. Izmailovich, S.I. Troyanov, I. Tsirel'nikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1974**, 19, 1597.
- [123] D.G. Adolphson, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1820.
- [124] R.L. Daake, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2029.
- [125] A.E. Dwight, J.W. Downey, R.A. Conner, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 75.
- [126] D. Sinram, C. Brendel, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta.* **1982**, 64, L131
- [127] D.H. Guthrie, G. Meyer, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1192.
- [128] D.H. Guthrie, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3290.
- [129] J.D. Smith, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4618.
- [130] U.Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1519.
- [131] H. Bärninghausen, *MATCH, Commun. in Math. Chem.* **1980**, 9, 139.
- [132] B. Palosz, E. Salje, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 622.
- [133] L. Jongen, G. Meyer, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, i151.
- [134] H.G. von Schnering, K. Brodersen, F. Moers, H.-K. Breitbach, G. Thiele, *J. Less-Common Met.* **1966**, 11, 288.
- [135] K. Brodersen, H.-K. Breitbach, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 162.
- [136] H. Hillebrecht, Th. Ludwig, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2199.
- [137] J.D. Corbett, D.H. Guthrie, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1747.
- [138] R.L. Daake, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1192.
- [139] E.M. Larsen, J.S. Wrazel, L.G. Hoard, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2619.
- [140] H.E. Swanson, W.P. Davey, *Natl. Bur. Stand. (U. S.)* **1955**, Circ. 539, 31.
- [141] F. Glaser, D. Moskovitz, B. Post, *J. Met.* **1953**, 5, 1119.
- [142] R.D. Sannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925.
- [143] H.X. Yang, S. Ghose, D.M. Hatch, *Phys. Chem. Min.* **1993**, 19, 528.
- [144] L. Jongen, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **2004**, Suppl. 21, 166.

- [145] L. Jongen, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 211.
- [146] G. Meyer, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2627.
- [147] N. Gerlitzki, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 381.
- [148] H.A. Tasman, K.H. Boswijk, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 59.
- [149] H.M. Artelt, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1993**, 206, 306.
- [150] R. Ameis, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2751.

Danksagung

An dieser Stelle soll allen Personen gedankt werden, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Am Anfang möchte ich dafür besonders meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danken, der mir dieses Thema zur Verfügung gestellt und mich während der gesamten Arbeit unterstützt hat, auch wenn es einmal nicht so gut lief.

Daneben danke ich Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz für die Übernahme des Ko-Referats.

Dr. Ingo Pantenburg und Ingrid Müller danke ich für die Einkristallaufnahmen und die entgegen gebrachte Geduld, da die Kristalle nicht immer unseren Vorstellungen von einem Einkristall entsprachen.

Frau Prof. Anja Mudring und Mitarbeitern danke ich für die Unterstützung bei den Aufnahmen der DSC-Kurven.

Frau Priv.-Doz. Angela Möller und Peter Kliesen gilt mein Dank für die Aufnahmen der UV-VIS Spektren.

Für die zahlreichen Pulveraufnahmen danke ich Horst Schumacher. Bei Frau Prof. Felser und Mitarbeitern bedanke ich mich für die Durchführung der magnetischen Messungen.

Meinen Laborkollegeninnen, Dipl.-Chem. Stefanie Hammerich und Dipl.-Chem. Sina Zimmermann, danke ich für die gute Zusammenarbeit und gegenseitige Unterstützung. Gleicher Dank gilt auch meinen ehemaligen Laborkollegen Dr. Liesbet Jongen und Dr. Andriy Palasyuk. Darüber hinaus danke ich allen Mitarbeitern vom Arbeitskreis Meyer, inklusive allen Subgruppen für die nette Arbeitsatmosphäre. Herrn Dipl.-Chem. Derk Wandner danke ich für Hochtemperaturansätze sowie Dr. Leo Pak für die unterhaltsamen Gespräche während der Praktikumsaufsicht. Auch möchte ich mich bei meinen weiteren Studienkollegen und Freunden bedanken, allen voran Dr. Oliver Büchner, für die anspornenden Gespräche und geselligen Abende während der Studienzeit.

Meine beiden letzten Dankesworte richten sich zum einen an meine Verlobte Dipl.-Chem. Nazife Cesur (Nas), der ich für die schöne gemeinsame Studienzeit und die entgegengebrachte Unterstützung und Liebe besonders danken möchte. Meine abschließenden Dankesworte gelten meiner Familie für die fortwährende Unterstützung und den großen Rückhalt während der gesamten Studienzeit.

Erklärung

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

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

Köln, Oktober 2006-10-19



Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

Jan Beekhuizen, Gerd Meyer: Zur Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$, *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl.22, 166.

Jan Beekhuizen, Gerd Meyer: Ternäre Halogenide des dreiwertigen Titans: Verbindungen vom Typ A_3TiX_6 (A = Cs-Na; X = Br-Cl), *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl.24, 178.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jan Arndt Beekhuizen
Geburtsdatum: 14.02.1978
Geburtsort: Leverkusen
Familienstand: ledig

Hochschulausbildung

07/04- **Universität zu Köln:** Promotion im Fach
Anorganische Chemie/Festkörperchemie
(Sonderforschungsbereich 608 der DFG)
Arbeitsgebiet: Neue Untersuchungen an
Halogeniden des Titans
und Hafniums
Betreuer: Prof. Dr. Gerd Meyer

10/98-06/04 **Universität zu Köln:** Diplomstudiengang Chemie
Abschluss: Diplom-Chemiker (Note: sehr gut)
Schwerpunkt: Anorganische Chemie/Festkörper-
chemie
Arbeitsgebiet: Neue Untersuchungen an Bromiden
des Titans
Betreuer: Prof. Dr. Gerd Meyer

Zivildienst

08/97-08/98 Betreuer beim Sozialamt Leverkusen

Schulbildung

1994-1997	Landrat-Lucas-Gymnasium, Leverkusen Abiturnote: gut
1988-1994	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Leverkusen
1984-1988	Gemeinschafts-Grundschule Herderstraße, Leverkusen

Nebentätigkeiten

07/04-	Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln im Arbeitskreis Prof. Meyer
01/04-06/04	Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

Weitere Kenntnisse

Fremdsprachen:	Englisch, sehr gut in Wort und Schrift Französisch, gute Grundkenntnisse Niederländisch, gute Grundkenntnisse
EDV-Kenntnisse:	Windows, MS Office (Word, Excel, Powerpoint), Origin, Internet, Spezielle Software aus dem Bereich der Festkörperchemie(X-STEP, SHELX, X-SHAPE, X- RED, WinXPow, Diamond)

Tagungsbeiträge und Publikationen

Jan Beekhuizen, Gerd Meyer: Zur Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$, *Gemeinsame Jahrestagung der DGK, DGKK und dem Nationalkomitee für Kristallographie der Österreichischen Akademie der Wissenschaften*, Köln, 28.2-4.3.2005.

Jan Beekhuizen, Gerd Meyer: Ternäre Halogenide des dreiwertigen Titans: Verbindungen vom Typ A_3TiX_6 ($A = Cs-Na$; $X = Br-Cl$), *Gemeinsame Jahrestagung der DGK, DGKK und dem Nationalkomitee für Kristallographie der Österreichischen Akademie der Wissenschaften*, Freiburg, 03.03-06.03. 2006.

Liesbet Jongen, Thomas Gloger, Jan Beekhuizen, Gerd Meyer: Divalent Titanium: The Halides $ATiX_3$ ($A = K-Cs$; $X = Cl-I$), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 582-586.

Jan Beekhuizen, Gerd Meyer: Zur Kristallstruktur von $Rb_3Ti_2Cl_9$, *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl.22, 166.

Jan Beekhuizen, Gerd Meyer: Ternäre Halogenide des dreiwertigen Titans: Verbindungen vom Typ A_3TiX_6 ($A = Cs-Na$; $X = Br-Cl$), *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl.24, 178.



Leverkusen, 30.08.2006