

Darstellung und Untersuchungen ternärer und
quaternärer Halogenopalladate mit besonderer
Beachtung von Redoxreaktionen Pd(II) / Pd(IV)
im Festkörper

vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des akademischen
Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Peter Heines

aus Viersen

Referent: Prof. Dr. H.-L. Keller

Korreferent: Prof. Dr. H. Jacobs

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Mai 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1999 bis Dezember 2003 an der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-L. Keller durchgeführt.

Dank

Herrn Professor Dr. Hans-Lothar Keller danke ich für die interessante Themenstellung sowie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und die vielen hilfreichen Anregungen und Diskussionen.

Herrn Professor Dr. Herbert Jacobs möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Meinen Dank möchte ich weiterhin den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Professor Dr. H.-L. Keller für ihre Unterstützung aussprechen, besonders *Frau Helga Schulte* für die Präparation zahlreicher Pulvergemenge.

Für die Hilfe bei druckabhängigen EXAFS-Untersuchungen möchte ich mich bei *Herrn Dr. Matthias Richwin* (Universität Wuppertal) und *Herrn Dr. Hubertus Giefers* (Universität Paderborn) bedanken.

Weiterhin möchte ich mich für die Durchführung von druckabhängigen RAMAN-Messungen bei *Herrn Dipl.-Chemiker Marc Armbrüster* (MPI-CPFS Dresden) bedanken.

Ebenso danke ich den Mitarbeitern der gemeinsamen Einrichtungen, insbesondere *Frau Wilga Buß* für RAMAN-Messungen und *Frau Charlotte Zweig* für EDX-Untersuchungen.

Für meine Liebsten

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Röntgenografische Untersuchungen	3
1.1.1	Einkristalldiffraktometrie	3
1.1.2	Pulverdiffraktometrie	4
1.1.3	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	6
1.1.4	Röntgenpulverexperimente bei unterschiedlichen Drücken	6
1.1.5	Erzeugung und Bestimmung hoher Drücke	9
1.1.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie	12
1.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	15
1.3	Thermoanalytische Methoden	17
1.3.1	Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie	17
1.3.2	Difference Scanning Calorimetry	17
1.4	Dichtebestimmung	17
1.5	Präparative Arbeitsmethoden	18
1.5.1	Verwendete Substanzen	18
1.5.2	Darstellung der Ausgangssubstanzen	19
1.5.3	Handhabung der Ausgangssubstanzen	21
1.5.4	Hydrothermalsynthese	22
2	Verbindungen vom Typ $M_2[PdX_4]I_2$ ($M = Cs, X = I, Br, Cl; M = Rb,$ $X = Br$)	24
2.1	$Cs_2[PdI_4]I_2$ und $Cs_2[PdI_6]$	24
2.1.1	$Cs_2[PdI_4]I_2$	24
2.1.2	Darstellung und Charakterisierung von $Cs_2[PdI_4]I_2$	26
2.1.3	Beschreibung der Kristallstruktur von $Cs_2[PdI_4]I_2$	29
2.1.4	Röntgenbeugungsexperimente bei unterschiedlichen Drücken	33
2.1.5	Diskussion der Messergebnisse	36
2.1.6	Bestimmung der Zustandsgleichung von $Cs_2[PdI_4]I_2$	38
2.1.7	EXAFS Experimente bei verschiedenen Drücken	39

2.2	$\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$	41
2.3	$\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	43
2.3.1	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	43
2.3.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	48
2.3.3	Thermochemische Untersuchungen von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	50
2.3.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	51
2.3.5	Druckabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen an $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	55
2.3.6	Indizierungs- und Strukturbestimmungsversuche der Hochdruck- phase von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	58
2.3.7	Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	59
2.3.8	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	60
2.3.9	Vergleich von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ mit $\text{Rb}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	64
2.3.10	Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Raumgruppentypen in der Struk- turverwandtschaft von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ und $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	67
2.3.11	Diskussion der Messergebnisse	70
2.3.12	Bestimmung der Zustandsgleichung von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	75
2.3.13	Druckabhängige RAMAN-Messungen	76
2.3.14	Ausblick	79
2.4	$\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	80
2.4.1	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	80
2.4.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	85
2.4.3	Thermochemische Untersuchungen an $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	87
2.4.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	88
2.4.5	Röntgenbeugungsuntersuchungen an $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei unterschied- lichen Drücken	90
2.4.6	RIETVELD-Analysen der Beugungsdaten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei ver- schiedenen Drücken	93
2.4.7	Diskussion der Messergebnisse	93
2.5	$\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	97
2.5.1	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	97

2.5.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	102
2.5.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	102
2.6	Vergleich interatomarer Abstände in der Reihe $\text{M}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$	104
3	Verbindungen vom Typ $\text{M}_4\text{Au}_2\text{PdX}_{12}$ ($\text{M} = \text{Cs, Rb, X} = \text{Cl; M} = \text{Cs, X} = \text{I}$)	109
3.1	$\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ und $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	109
3.1.1	Darstellung und Charakterisierung von $\text{M}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ ($\text{M} = \text{Rb, Cs}$)	110
3.1.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{M}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ ($\text{M} = \text{Rb, Cs}$)	122
3.2	$\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$	129
3.2.1	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$	129
3.2.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_4\text{PdAu}_2\text{I}_{12}$	135
3.3	Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{M}_4\text{Au}_2\text{PdX}_{12}$	136
3.4	$\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	138
3.4.1	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	138
3.4.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	143
3.4.3	Einordnung von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$ in die Reihe $\text{Cs}_2[\text{AuX}_2][\text{AuX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl, I}$)	146
3.4.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	148
3.5	$\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	150
3.5.1	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	150
3.5.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	156
3.5.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	161
3.6	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{AuCl}_4]$	163
3.6.1	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$	163
3.6.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$	169
3.6.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	173

4	Tetra-alkyl-ammonium-halogenopalladate(II)	174
4.1	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$	174
4.1.1	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$	174
4.1.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$	178
4.2	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	183
4.2.1	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	183
4.2.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	189
4.2.3	Vergleich mit $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$	196
4.2.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	198
5	Palladium(II)-Pyridinaddukte	200
5.1	$[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{SCN})_2$	200
5.1.1	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$	200
5.1.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$	206
5.1.3	Thermochemische Untersuchungen	210
5.1.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	210
5.2	$[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	213
5.2.1	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	213
5.2.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	219
5.2.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	224
6	Zusammenfassung	226
A	Anhang	231
	Literatur	313

Abbildungsverzeichnis

1	Darstellung des Messrasters an ID30	7
2	Links: Digitalisiertes Beugungsbild von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$. Rechts: Teilweise überarbeitets Beugungsbild. Unten: Pulverdiffraktogramm nach Integration	8
3	Membranbetriebene Diamantstempelzelle	10
4	Vorgepresstes Gasket mit Bohrung der Probenkammer	11
5	Schematische Darstellung der geschlossenen Diamantstempel	11
6	Querschnitt durch Probenumgebung einer PARIS-EDINBURGH-Druckzelle	13
7	Querschnitt durch PARIS-EDINBURGH-Druckzelle	14
8	Normalschwingungsmoden quadratisch planarer Baugruppen $[\text{XY}_4]$. . .	16
9	Pulverdiffraktogramm von PdCl_2	19
10	Pulverdiffraktogramm von PdBr_2	20
11	Pulverdiffraktogramm von PdI_2	21
12	Pulverdiffraktogramm von CsI_3	22
13	Darstellung der Umwandlung von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ zu $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$	24
14	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	26
15	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ -Kristalls	26
16	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	29
17	Koordinationspolyeder um Cäsium in $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	30
18	Umgebung um ein I_2 -Molekül in $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	30
19	Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von $\text{Cs}_2[\text{AuCl}_2][\text{AuCl}_4]$ und $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	32
20	Ausgewählte Beugungsdiagramme des Phasenübergangs von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ zu $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$	34
21	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ bei 37,17 kbar	35
22	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	36
23	Ausgewählte Atomabstände aus der RIETVELD-Verfeinerung	37
24	Verlauf des Elementarzellenvolumens von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ gegen den Druck . .	38

25	Ausgewählte Atomabstände der EXAFS-Analysen	39
26	Verlauf des Elementarzellenvolumens von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ im Bereich zwischen Normaldruck und 112 kbar	41
27	Ausgewählte Pulverdiffraktogramme von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ bei verschiedenen Drücken	42
28	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	45
29	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ -Kristalls	45
30	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	49
31	Koordinationspolyeder um Cäsium	49
32	Koordinationspolyeder um Iod	50
33	DTA/TG-Messung von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	51
34	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ nach DTA/TG-Messung	52
35	RAMAN-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	52
36	IR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	53
37	Ausgewählte Pulverdiffraktogramme von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	56
38	Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 37	57
39	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 104,3 kbar	60
40	Koordinationspolyeder um Palladium in $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 104,3 kbar	63
41	Umgebung von Cäsium in $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 104,3 kbar	63
42	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 104,3 kbar	64
43	Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$. Rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 104,3 kbar	66
44	Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Raumgruppentypen in der Struktur- verwandtschaft von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ und $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	68
45	Verlauf einiger ausgewählter Abstände als Funktion des Drucks	71
46	Änderung des monoklinen Winkels β als Funktion des Drucks	72
47	Verlauf der Elementarzellenparameter von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ in Abhängigkeit vom Druck	73
48	Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 47	74
49	Relatives Volumen von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ in Abhängigkeit vom Druck	75

50	RAMAN-Spektren von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei verschiedenen Drücken	77
51	Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 50	78
52	Verschiebung der I_2 -Schwingung (A_{1g}) in Abhängigkeit vom Druck	79
53	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	82
54	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ -Kristalls	82
55	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	85
56	Koordinationspolyeder um Iod in $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	86
57	Koordinationspolyeder um Cäsium in $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	86
58	DTA/TG-Messung von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	87
59	Pulverdiffraktogramm des Rückstand der DTA/TG-Messung	88
60	RAMAN-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	89
61	IR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	89
62	Ausgewählte Pulverdiffraktogramme von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei unterschiedlichen Drücken	91
63	Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 62	92
64	Verlauf des Elementarzellenvolumens von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ als Funktion des Drucks	94
65	Ausgewählte Atomabstände in $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ mit steigendem Druck	95
66	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 254,08 kbar	96
67	Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	99
68	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ -Kristalls	99
69	RAMAN-Spektrum von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	103
70	IR-Spektrum von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	103
71	I_2 -Bindungslänge in $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)	105
72	Pd-I-Abstände in $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)	105
73	Cs-X-Abstände in $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)	106
74	Cs-I-Abstände in $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)	106
75	X' -I-Abstände in $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)	107
76	X-I-Abstände in $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)	107
77	Phasenübergangsbereiche von $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)	108

78	IR- und RAMAN-Spektrum von $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	113
79	IR- und RAMAN-Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	113
80	Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	115
81	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ -Kristalls . . .	115
82	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	116
83	Elektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ -Kristallen	116
84	Ausschnitt aus der Polyederverknüpfung	124
85	Darstellung eines M_8 -Würfels ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$)	125
86	Umgebung um $M(1)$ und $M(2)$ in $M_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$)	125
87	Umgebung um $\text{Cl}(1)$ und $\text{Cl}(2)$ in $M_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$)	126
88	Aufbau der Kristallstruktur von $M_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$)	127
89	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	128
90	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$	131
91	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$ -Kristalls	131
92	Verlauf der Elementarzellenparameter in $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdX}_{12}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) .	137
93	Verlauf der interatomaren Abstände der $[\text{AuX}_6]$ -Oktaeder ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	137
94	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	140
95	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$ -Kristalls .	140
96	Koordinationspolyeder um Au^+ und Au^{3+} in $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	144
97	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	145
98	Koordinationspolyeder um Cäsium in $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	145
99	Koordinationspolyeder um $\text{Br}(1)$ und $\text{Br}(2)$ in $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	146
100	Verlauf der Elementarzellenparameter der Verbindungsreihe $\text{Cs}_2[\text{AuX}_2][\text{AuX}_4]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	147
101	Vergleich des Abstandsverlaufs zwischen Au^{3+} und Halogen der linearen $[\text{AuX}_2]$ -Hantel in $\text{Cs}_2[\text{AuX}_2][\text{AuX}_4]$ sowie $[\text{PdX}_4]$ und Iod in $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	147
102	RAMAN-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	149
103	IR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	149
104	Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	152

105	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Cs[AuCl ₄]-Kristalls	152
106	Darstellung des Koordinationspolyeders um Cäsium in Cs[AuCl ₄]	156
107	Koordination um Cl(1) in Cs[AuCl ₄]	157
108	Koordination um Cl(2) in Cs[AuCl ₄]	157
109	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs[AuCl ₄]	158
110	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs[AuCl ₄]	159
111	RAMAN-Spektrum von Cs[AuCl ₄]	161
112	IR-Spektrum von Cs[AuCl ₄]	161
113	Pulverdiffraktogramm von [Et ₄ N][AuCl ₄]	164
114	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines [Et ₄ N][AuCl ₄]-Kristalls	164
115	Darstellung und Atombezeichnung von [AuCl ₄] und [Et ₄ N]	169
116	3×3 Elementarzellen von [Et ₄ N][AuCl ₄]	170
117	Vier Elementarzellen von [Et ₄ N][AuCl ₄]	170
118	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Et ₄ N][AuCl ₂]	170
119	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Et ₄ N][AuCl ₄]	171
120	RAMAN-Spektrum von [Et ₄ N][AuCl ₄]	173
121	IR-Spektrum von [Et ₄ N][AuCl ₄]	173
122	Pulverdiffraktogramm von [N(CH ₃) ₄] ₂ [PdCl ₄]	175
123	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [N(CH ₃) ₄] ₂ [PdCl ₄]	179
124	Koordination von [N(CH ₃) ₄]-Kationen um eine [PdCl ₄]-Gruppe	180
125	Schichtabfolge in [N(CH ₃) ₄] ₂ [PdCl ₄]	181
126	Blick in Richtung [001] von [N(CH ₃) ₄] ₂ [PdCl ₄]	182
127	Blick in Richtung [001] von [NH ₄] ₂ [CuCl ₂]·2H ₂ O	182
128	Pulverdiffraktogramm von [N(CH ₃) ₄][Pd ₂ I ₅]	184
129	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines [N(CH ₃) ₄][Pd ₂ I ₅]-Kristalls	184
130	Pd(1)-dimer in [N(CH ₃) ₄][Pd ₂ I ₅]	190
131	Pd(2)-dimer in [N(CH ₃) ₄][Pd ₂ I ₅]	190
132	[N(CH ₃) ₄]-Kation	191
133	Tetramer aus den Dimeren von Pd(1) und Pd(2)	191
134	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β-PdI ₂	192

135	a) $^1_\infty[\text{PdI}_{4/2}]$ -Kette in $\beta\text{-PdI}_2$ b) $^1_\infty[\text{PdI}_{3/2}\text{I}_2^-]$ -Kette in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$. . .	193
136	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	194
137	4 Elementarzellen von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ mit Blick in $[100]$	194
138	Kationenumgebung um dimere $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Einheiten	195
139	Vergleich der Kettenstruktur von a) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ und b) $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$	196
140	Vergleich der Kettenstruktur von a) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ und b) $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$	197
141	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$	197
142	RAMAN-Spektrum von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	199
143	IR-Spektrum von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	199
144	Pulverdiffraktogramm von $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$	202
145	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$ -Kristalls	202
146	Darstellung eines neutralen $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$ -Komplexes	207
147	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$	208
148	Molekülstruktur von a) $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$, b) $\text{trans-Pd}(\text{py})_2\text{I}_2$ und c) $\text{trans-Pd}(\text{py})_2\text{Cl}_2$	209
149	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{trans-Pd}(\text{py})_2\text{Cl}_2$	210
150	RAMAN-Spektrum von $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$	212
151	IR-Spektrum von $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$	212
152	Pulverdiffraktogramm von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	214
153	Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ -Kristalls	214
154	Komplexmoleküle Tetrathiocyanatomercurat(II) und Tetrapyridinpalladium(II)	220
155	Verknüpfung von $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ mit zwei $[\text{Pd}(\text{py})_4]$ Molekülen	221
156	Schichtstruktur von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	221
157	Darstellung von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	222
158	Abbildung 157 mit Komplexmolekülen	222
159	Stabpackung von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	223
160	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Pd}(\text{py})_4]_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	223

161	RAMAN-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	225
162	IR-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	225

Tabellenverzeichnis

1	Kristallografische Daten und Messparameter von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	27
2	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	28
3	Thermische Auslenkungsparameter für $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	28
4	Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$	28
5	Druckwerte der Röntgenbeugungsexperimente am ESRF	33
6	Kristallografische Daten und Messparameter von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	46
7	Fraktionelle Atomlageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren für $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	47
8	Thermische Auslenkungsparameter für $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	47
9	Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	47
10	Druckwerte der Röntgenbeugungsexperimente am ESRF	54
11	Beobachtete und berechnete 2θ - und hkl -Werte der Indizierung bei 92,4 kbar	59
12	Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$ bei 104,3 kbar	61
13	Fraktionelle Koordinaten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$ bei 104,3 kbar	61
14	Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$ bei 104,3 kbar	62
15	Atomlagekoordinaten beim Symmetrieabbau von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ zu $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$	69
16	Kristallografische Daten und Messparameter von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	83
17	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	84
18	Thermische Auslenkungsparameter für $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	84
19	Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$	84
20	Druckwerte der Röntgenbeugungsexperimente am ESRF	90
21	Kristallografische Daten und Messparameter von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	100

22	Atomlageparameter und äquivalente thermische Auslenkungsparameter für $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	101
23	Thermische Auslenkungsparameter für $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	101
24	Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$. . .	101
25	Lage und Zuordnung der RAMAN- und IR-Schwingungsfrequenzen von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$	102
26	IR- und RAMAN-Frequenzen von $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ und $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$. . .	112
27	Kristallografische Daten und Messparameter von $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ und $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	117
28	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	118
29	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	118
30	Thermische Auslenkungsparameter für $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	119
31	Thermische Auslenkungsparameter für $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$	119
32	Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$. .	120
33	Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$. .	121
34	Kristallografische Daten und Messparameter von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$	132
35	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$	133
36	Thermische Auslenkungsparameter für $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$	133
37	Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$. . .	133
38	Kristallografische Daten und Messparameter von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$. . .	141
39	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	142
40	Thermische Auslenkungsparameter für $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	142
41	Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	143
42	IR- und RAMAN-Schwingungsfrequenzen von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$	148
43	Vergleich der Elementarzellenparameter aus Einkristall- und Pulverdaten	151
44	Kristallografische Daten und Messparameter von $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	153

45	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	154
46	Thermische Auslenkungsparameter für $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	154
47	Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	154
48	Vergleich von $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$ mit Verbindungen des Typs $\text{M}[\text{AuCl}_4]$	158
49	IR- und RAMAN-Schwingungsfrequenzen von $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	162
50	Kristallografische Daten und Messparameter von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$	165
51	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$	166
52	Thermische Auslenkungsparameter für $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$	166
53	Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$	167
54	IR- und RAMAN-Schwingungsfrequenzen von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$	172
55	Elementarzellenparameter von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$ aus Einkristallstruktur-, Pulverstrukturverfeinerung und Literaturdaten	174
56	Kristallografische Daten und Messparameter von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$	176
57	Atomlageparameter und äquivalente thermische Auslenkungsparameter für $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$	177
58	Thermische Auslenkungsparameter für $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$	177
59	Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$	177
60	Kristallografische Daten und Messparameter von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	185
61	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	186
62	Thermische Auslenkungsparameter für $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	187
63	Ausgewählte Abstände in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	187
64	Ausgewählte Winkel in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	188
65	Lage der Schwingungsbanden von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$	198
66	Kristallografische Daten und Messparameter von $[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$	203
67	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter von $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$	204

68	Thermische Auslenkungsparameter für trans-[Pd(py) ₂](SCN) ₂	204
69	Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in trans-[Pd(py) ₂](SCN) ₂	205
70	IR- und RAMAN-Frequenzen von trans-[Pd(py) ₂](SCN) ₂	211
71	Kristallografische Daten und Messparameter von [Pd(py) ₄][Hg(SCN) ₄] .	215
72	Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslen- kungsparameter von [Pd(py) ₄][Hg(SCN) ₄]	216
73	Thermische Auslenkungsparameter für [Pd(py) ₄][Hg(SCN) ₄]	217
74	Ausgewählte Abstände und Winkel in [Pd(py) ₄][Hg(SCN) ₄]	218
75	IR- und RAMAN-Schwingungsfrequenzen von [Pd(py) ₄][Hg(SCN) ₄] . . .	224

1 Einleitung

In jüngster Zeit konnten einige neue ternäre und quaternäre Halogenverbindungen des zweiwertigen Palladiums mit isolierten und verknüpften $[\text{PdX}_4]$ -Baugruppen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) synthetisiert und charakterisiert werden [1–11]. Von diesen ist die Verbindung $\text{Cs}_2[\text{Pd}^{\text{II}}\text{I}_4]\text{I}_2$, die durch hydrostatischen Druck in $\text{Cs}_2[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{I}_6]$ umgewandelt werden kann [12], von besonderem Interesse. Gegenstand aktueller Forschungen sind aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften gemischtvalente Metallkomplexe. Insbesondere Platinkomplexe sind ausgiebig theoretisch [13, 14] und experimentell [15–19] untersucht worden um die elektronische Struktur dieser Komplexe zu verstehen. So zeigt $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ ($\text{en} = \text{Ethylendiamin}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) unter Einwirkung von hydrostatischem Druck einen Wechsel der Oxidationstufen.

Ebenso sind gemischtvalente Goldkomplexe wie $\text{Cs}_2[\text{AuX}_2][\text{AuX}_4]$ im Fokus der Forschung [20–24]. Hier liegen im tetragonalen Kristallgitter alternierend lineare $[\text{AuX}_2]$ - und quadratisch planare $[\text{AuX}_4]$ -Moleküle vor. Hydrostatischer Druck auf die Verbindungen bedingt eine Änderung der Valenzzustände. Druckinduziert treten Phasenübergänge (tetragonal nach tetragonal) bei 55 kbar, 90 kbar und 110 kbar für $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ auf [25], die mit einem Übergang in den univalenten Valenzzustand für Gold verbunden sind.

Für Untersuchungen von elektronischen Übergängen im Festkörper stellt $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ in diesem Zusammenhang ein Modellsystem mit direktem Elektronenübertrag dar, anders als $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ oder $\text{Cs}_2[\text{AuX}_2][\text{AuX}_4]$, welche einen indirekten Elektronenübertrag aufzeigen.

Ziel dieser Arbeit war es den Übergang von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ nach $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ mittels Hochdruck-Pulverröntgenmethoden zu untersuchen und kristallografische Daten zu erhalten, um Rückschluss auf den Elektronentransfermechanismus zu ziehen und Aussagen über die Reversibilität der Festkörper-Redoxreaktion zu treffen.

Ein weiteres Ziel lag in der Synthese neuartiger ternärer und quaternärer Halogenopalladate und ihrer Charakterisierung mittels röntgenografischer Methoden. Besondere Beachtung sollte dabei auf mögliche Redoxreaktionen im Festkörper, die druckinduziert auszulösen sind, gelegt werden. Die Festkörper-Redoxreaktion sollte mittels Hochdruck-

Röntgenpulvermethoden verfolgt und kristallografische Daten extrahiert werden, um so die Basis für quantenchemische Betrachtungen von Elektronentransferreaktionen im Festkörper zu legen.

1.1 Röntgenografische Untersuchungen

1.1.1 Einkristalldiffraktometrie^a

Die Einkristalluntersuchungen sind mit einem κ -CCD^b-Vierkreis-Diffraktometer (Nonius) durchgeführt worden. Ein Vorteil der CCD-Technik ist die höhere Geschwindigkeit der Datensammlung gegenüber seriellen Diffraktometern. Sie erlaubt es mehrere Röntgenreflexe gleichzeitig zu erfassen. Die daraus resultierende Mehrfachmessung vieler Reflexe erhöht die statistische Sicherheit der Daten. Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programmpaket DENZO+SCALEPACK [30], wenn möglich, wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Mit den Programmen SHELXS-97 / SHELXL-97 [31, 32] sind Strukturbestimmung und -verfeinerung der Kristallstrukturen durchgeführt worden, chemisch unsinnige Modelle wurden sofort verworfen. Die Beurteilung der Strukturmodelle und deren -verfeinerung erfolgte anhand von Zuverlässigkeitsfaktoren, die wichtigsten werden im Nachfolgenden kurz beschrieben.

Der $R(F)$ -Wert gibt die mittlere Abweichung zwischen beobachtetem (o) und berechnetem (c) Strukturfaktor (F) wieder.

$$R(F) = \frac{\sum_{hkl} ||F(o)| - |F(c)||}{\sum_{hkl} |F(o)|} \quad (1)$$

Die Einführung von Wichtungsfaktoren w in die Verfeinerung ermöglicht es die höhere Standardabweichung von schwachen Reflexen gegenüber starken Reflexen zu berücksichtigen

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w[F^2(o) - F^2(c)]^2}{\sum_{hkl} w[F^2(o)]^2}} \quad (2)$$

wobei die Wichtungsfunktion in der Regel durch

^aIn der Literatur findet sich eine Vielzahl detaillierter Monographien und Aufsätze zur Theorie der Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugungsmethoden, vgl. [26–29]

^bCharged Coupled Device

$$w^{-1} = (\sigma^2[F^2(o)] + q_1 \cdot P^2 + q_2 \cdot P) \text{ mit } P = \frac{1}{3}[F^2(o) + 2F^2(c)] \quad (3)$$

beschrieben wird. Die Parameter q_1 und q_2 werden so angepasst, dass möglichst eine Gleichverteilung in der Streuung der Varianzen ($\sigma^2[F^2(o)]$) über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird.

Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist der „Gütefaktor“ oder „Goodness of Fit (*Goof*)“, welcher bei korrekter Struktur und Gewichtung Werte um 1 einnimmt.

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w[F^2(o) - F^2(c)]^2}{m - n}} \quad (4)$$

m beschreibt die Zahl der Reflexe, n die Anzahl der Parameter.

1.1.2 Pulverdiffraktometrie^c

Anhand von Röntgenpulveraufnahmen ist es möglich qualitative Phasenanalysen durchzuführen und eine Aussage über eine erfolgreiche Umsetzung oder das Vorliegen röntgenografisch phasenreiner Edukte und Produkte zu treffen^d. Aufgezeichnete Pulverdiffraktogramme wurden mit den Referenzdiagrammen möglicher Produkte und Ausgangsverbindungen verglichen, Pulversimulationen sind mit den Programmen LAZY PULVERIX [36] oder POWDERCELL [37] erzeugt worden. Die dazu benötigten kristallografischen Daten sind Originalzitate, der ICSD^e [38] oder dem PDF^f [39] entnommen. Zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen kamen folgende Pulverdiffraktometer zum Einsatz.

- Philips PW1050/25, $\theta/2\theta$ -Geometrie, Wellenlänge Cu-K $_{\alpha}$, Proportionalzählrohr
- Siemens D500, $\theta/2\theta$ -Geometrie, Wellenlänge Cu-K $_{\alpha}$, Szintillationszähler
- Huber G670, GUINIER-Kamera, Wellenlänge Cu-K $_{\alpha 1}$, Image-Plate

^cPulvermethoden zur Strukturaufklärung und -verfeinerung werden in der Literatur sehr ausführlich behandelt vgl. [33–35]

^dVerunreinigungen unter 5% bei gleicher Streuintensität können nicht erfasst werden

^eInorganic Crystal Structure Database

^fPowder Diffraction File des Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Mit Hilfe automatischer Indizierungsprogramme wie ITO [40], TREOR90 [41] oder DICVOL91 [42] ist es möglich Pulveraufnahmen zu indizieren, sofern alle Phasen identifizierbar sind oder keine großen niedersymmetrischen Kristallstrukturen vorliegen. Gelingt eine Indizierung und kann anhand ähnlicher Strukturen eine Modellstruktur abgeleitet werden, so ist es möglich nach der Methode von RIETVELD [43] eine Strukturverfeinerung vorzunehmen. Liegt kein geeignetes Startmodell vor, kann durch Extraktion der Intensitätsdaten aus indizierten Pulveraufnahmen mittels des Programmpaketes EXPO [44] ein geeignetes Strukturmodell ermittelt werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten RIETVELD-Verfeinerungen wurden mit dem Programmpaket GSAS (**G**eneral **S**tructure **A**nalysis **S**ystem) [45] durch Anpassung zwischen beobachtetem und berechnetem Pulverdiffraktogramm, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, durchgeführt. Hierbei wurden neben kristallografischen Parametern wie Elementarzellen-, Atomlage- und thermischen Auslenkungsparametern außerdem noch Profil-, Untergrund-, Instrumenten- und Probenparameter mitverfeinert.

Die Zuverlässigkeit eines Modells wird über die Qualität der Profilanpassung (R_p , wR_p) einerseits und der Anpassung der Strukturfaktoren (R_{F^2}) andererseits bestimmt.

$$R_p = \frac{\sum ||y_i(o) - y_i(c)||}{\sum |y_i(o)|} \quad (5)$$

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2}{\sum w_i [y_i(o)]^2}} \quad (6)$$

$y_i(o)$ bezeichnet den beobachteten Profilpunkt, $y_i(c)$ den berechneten Profilpunkt. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Strukturfaktoren, extrahiert aus dem Pulverdiffraktogramm, und den berechneten Strukturfaktoren aus dem Modell gibt der $R(F^2)$ -Wert

$$R_{F^2} = \frac{\sum |F_{hkl}(o)|^2 - |F_{hkl}(c)|^2}{\sum |F_{hkl}(o)|^2} \quad (7)$$

wieder. Dieser ist mit dem $R(F)$ -Wert (Gl. (1)) vergleichbar. Ein Analogon zum $Goof$ (vgl. Gl. (4)) bildet der χ^2 -Wert

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2}{(m - n)} \quad (8)$$

mit m Anzahl der Profilmunkte, n Anzahl der verfeinerten Parameter.

1.1.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse erlaubt es, zerstörungsfrei qualitative und bei Verwendung von Standardreferenzen halbquantitative Aussagen über die Zusammensetzung einer Verbindung zu machen. Dabei treffen hochbeschleunigte Elektronen auf die Probe und regen diese zum Aussenden des charakteristischen Fluoreszenzspektrums an. Anhand dieses Spektrums können die in einer Probe enthaltenen Elemente mittels eines energiedispersiven Detektorsystems eindeutig analysiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden EDX-Analysen an einem Rasterelektronenmikroskop Typ Stereoscan 360 mit energiedispersivem Detektorsystem Link/AN 10000 (Cambridge Instruments) und einem Hitachi H-S4500 F4500 durchgeführt sowie elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Als Probenhalter dienten Aluminiumträger, die mit elektrisch leitendem, beidseitig klebendem Kohlenstoffband versehen waren.

1.1.4 Röntgenpulverexperimente bei unterschiedlichen Drücken

Am **European Synchrotron Radiation Facility** (ESRF) in Grenoble/Frankreich sind Röntgenbeugungsexperimente bei unterschiedlichen Drücken in Diamantstempelzellen an den Experimentierstationen ID09 (Experiment-Nr. CH-1052) und ID30 (Experiment-Nr. CH-1086) durchgeführt worden. Die aus dem Elektronenspeicherring ausgekoppelte Synchrotronstrahlung wurde über einen gebogenen Si(111)-Doppelmonochromator monochromatisiert und durch Wolframcarbidgeblenden auf eine Strahlgröße von $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ reduziert. Die Wellenlänge der ausgekoppelten Röntgenstrahlung wurde energiedispersiv vorbestimmt. Durch Messen eines Silizium-Pulverstandards wurden Wellenlänge, Detektorabstand und Detektorverkipfung (*tilt-angle*) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Beide Messstationen arbeiten in DEBYE-SCHERER-Geo

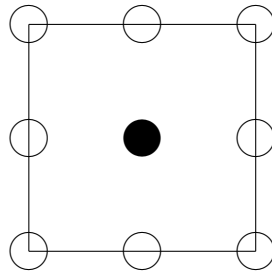


Abbildung 1: Darstellung des Messrasters zur Verbesserung der Messstatistik an Messstation ID30; insgesamt wurden 10 Messpunkte aufgezeichnet, der geschwärzte Messpunkt wurde zweimal erfasst

metrie und verfügen über ein schnelles, automatisch auslesendes *image-plate* System vom Typ Mar3450, mit einem Durchmesser von 345 mm und einer Pixelgröße von $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$. Die Pulverproben sind an Experimentierstation ID09 während der Exposition senkrecht zur Strahlrichtung um $\pm 3^\circ$ geschwenkt worden, um so Textureffekte zu reduzieren und die Messstatistik zu verbessern. Aus dem gleichen Grund wurden die Pulverproben an Messstand ID30 während der Exposition in Schrittweiten von $10\ \mu\text{m}$ bis $15\ \mu\text{m}$ senkrecht um den Synchrotronstrahl in x- und y-Richtung verschoben (vgl. Abb. 1).

Mit Hilfe des Programms FIT2D [46] sind die Beugungsbilder von Untergrundeffekten, Artefakten und Sättigungsüberladungen bereinigt, LORENTZ- und polarisationkorrigiert und abschließend über den gesamten Messbereich integriert worden. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind mit dem Programm DATLAB [47] für RIETVELD-Analysen aufbereitet und um eine bekannte Detektorunebenheit an Messstation ID09 bereinigt worden. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinerten Messparameter (Si-Standard) der Experimentierstände ID09 und ID30 sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Parameter	ID09	ID30
Abstand Probe-Detektor [mm]	399,078	419,89
Verfeinerte Wellenlänge [\AA]	0,41586	0,37380
<i>tilt-angle</i> [$^\circ$]	0,124	0,050

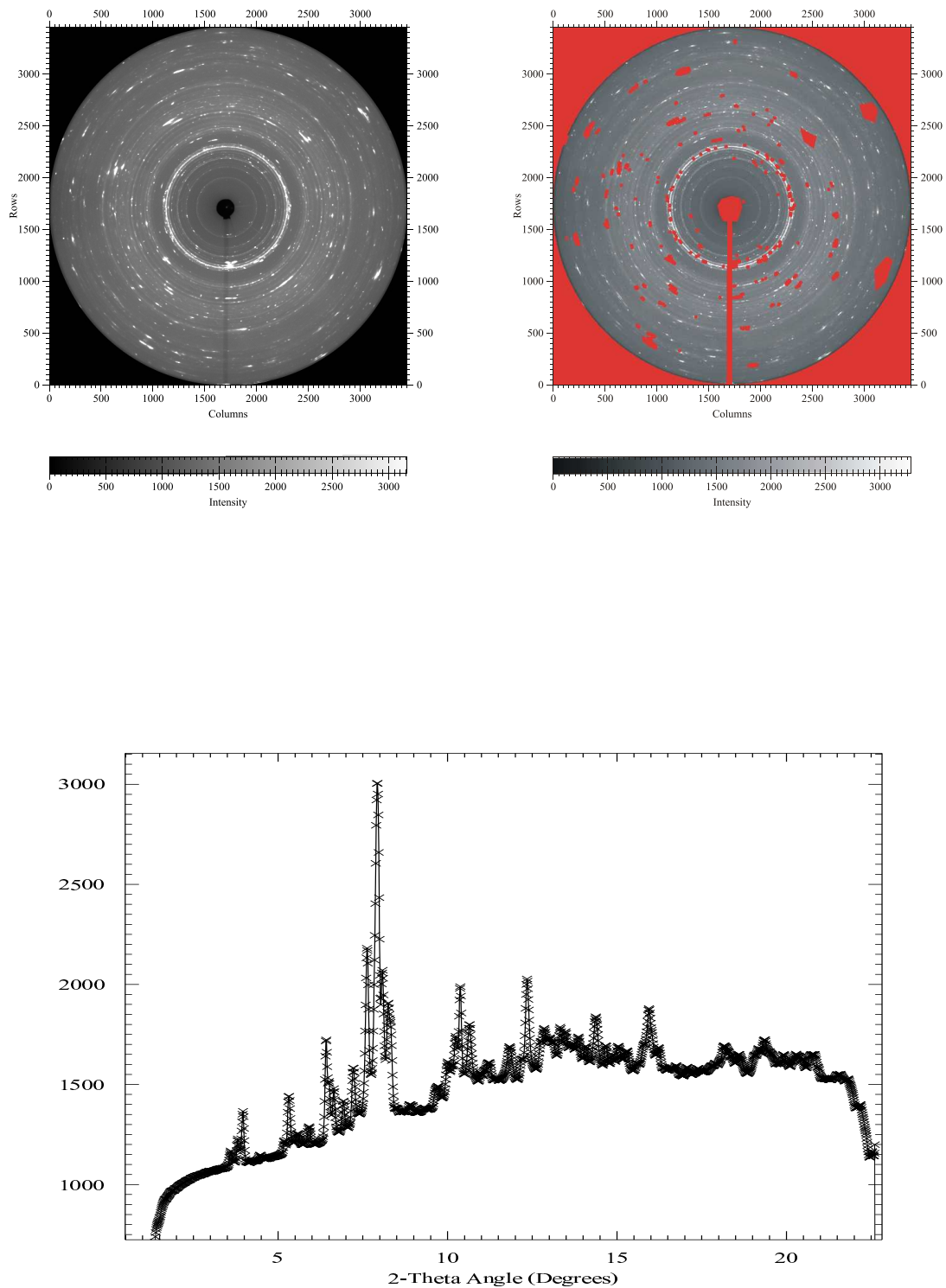


Abbildung 2: Links: Digitalisiertes Beugungsbild ($\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$) der *image-plate*, deutlich sind einzelne Reflexe und Artefakte zu erkennen
Rechts: Teilweise überarbeitet mit Maskierung einzelner Reflexe und Artefakten von Strahlenfänger und Diamantstempelzelle
Unten: Pulverdiffraktogramm erhalten nach Integration über das gesamte Beugungsbild. Der hohe Untergrund wird durch COMPTON-Streuung der Diamantstempel erzeugt [48]

1.1.5 Erzeugung und Bestimmung hoher Drücke

Die Diamantstempeltechnik ermöglicht es statische Drücke bis in den Mbar-Bereich zu erzeugen. Neben der enormen Härte des Stempelmaterials und der geringen Absorption im Röntgenbereich ist dessen optische Transparenz ein weiterer Vorteil, der auch spektroskopische Messungen zulässt. Für die durchgeführten Messungen wurden gasbetriebene Membran-Diamantstempelzellen vom Typ LE TOULLEC [49] eingesetzt (vgl. Abb. 3). Heliumgas bläht eine Metallmembran auf, die den Druck auf die planparallelen Diamantstempel, zwischen denen sich eine Dichtscheibe (Gasket) aus Inconel 750X von rund 200 μm Dicke befindet, überträgt. Das Gasket wird so bis auf eine Reststärke von 70 μm vorgepresst. Durch Funkenerosion wird ein Loch von 120 μm Durchmesser in die Dichtscheibe getrieben, welche das eigentliche Probenvolumen von rd. $0,8 \cdot 10^{-9}$ L darstellt (vgl. Abb. 4). Das Gasket kann so auf einem Diamantstempel fixiert und mit Probe und Druckmarker (Rubin oder $\text{SrBr}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$) bestückt werden. Über den zweiten Diamantstempel wird die Probenkammer soweit verschlossen, dass noch druckübertragendes Medium (Ar, N_2) einkondensiert werden kann. Ist die Probenkammer mit Argon oder Stickstoff gefüllt, wird der Druck auf die Metallmembran und somit auf die Stempel erhöht und das Gasket schließt die Probenkammer gasdicht ab (vgl. Abb. 5). Die Druckbestimmung erfolgt nach der Rubinfluoreszenzmethode [50] unter Verwendung der nicht-linearen hydrostatischen Druckskala [51]. Hierbei wird die Verschiebung des Fluoreszenzliniendoublets (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) von Cr^{3+} in Al_2O_3 als Funktion des Drucks gemessen und der Druck schließlich nach folgender Formel berechnet:

$$p = 248,4 \text{ kbar} \cdot \left[\left(\frac{\lambda_{R_1}(p)}{694,231 \text{ nm}} \right)^{7,665} - 1 \right] \quad (9)$$

Der Fehler in der Druckbestimmung kann mit 3% angenommen werden.

Ein anderer eingesetzter Lumineszenzdrucksensor ist mit Sm^{2+} dotiertes SrB_4O_7 , welches einen schärferen Singulett-Übergang (${}^7D_0 \rightarrow {}^5F_0$) besitzt und weniger temperaturabhängig als Rubin ist [52]. Der Druck wird nach folgender Formel berechnet:

$$p = 1393,3 \text{ kbar} \cdot \left[\left(\sqrt{1 + 5,788 \cdot 10^{-2} [\lambda_{R_1}(p) - 685,465 \text{ nm}]} \right) - 1 \right] \quad (10)$$

Der Fehler in der Druckbestimmung liegt hier bei 1,4%.

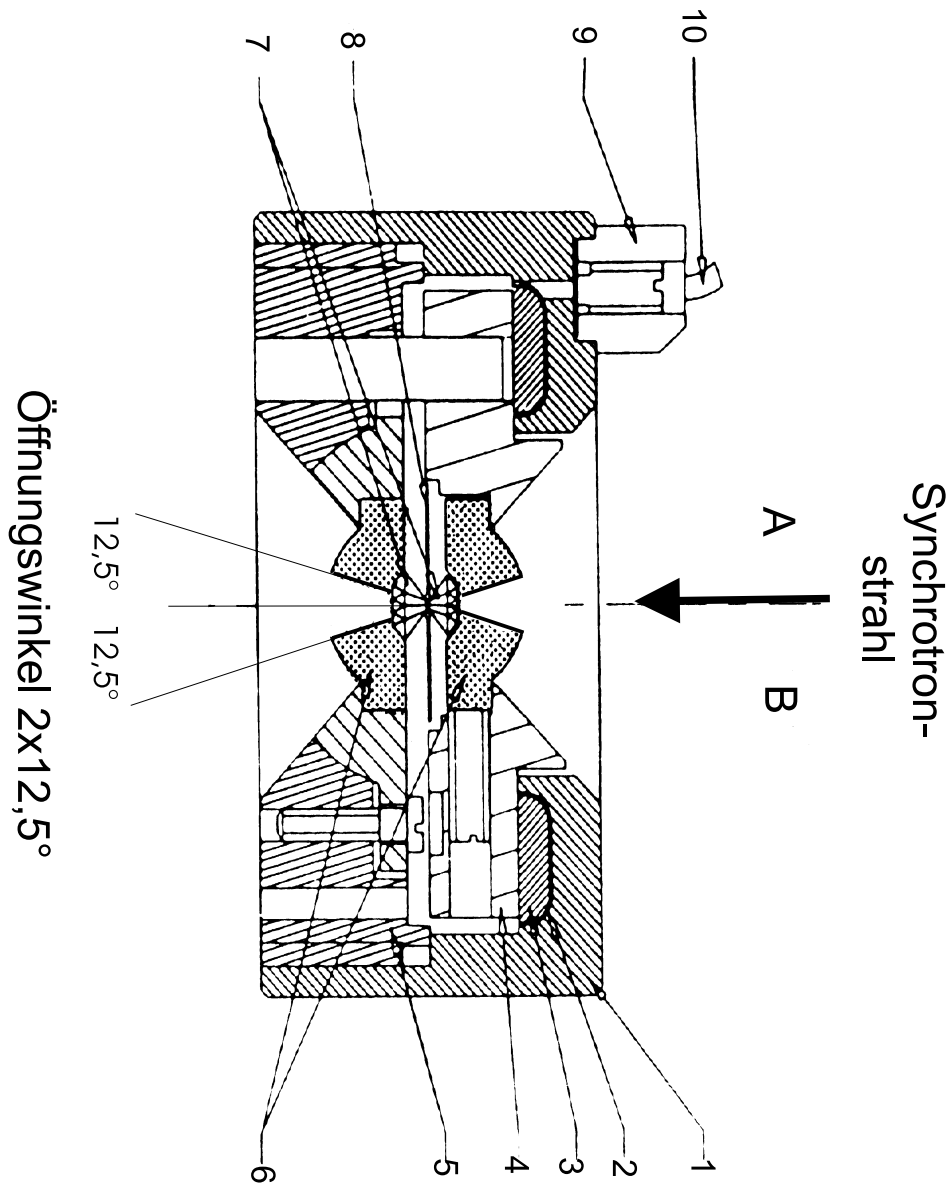


Abbildung 3: Membranbetriebene Diamantstempelzelle (LE TOULLEC-Typ aus [53]): Halbschnitte durch (A) Zentrierbolzen; (B) Führungsschrauben; 1) Haltebolzen; 2) Stahl-Membran; 3) Schiebestück für Druckübertrag auf den Kolben; 4) Kolben; 5) Drucktiegel (Stahl) ; 6) Wolframcarbid-Widerlager; 7) Diamantstempel; 8) Gasket; 9) Ventil; 10) Gaszuleitung

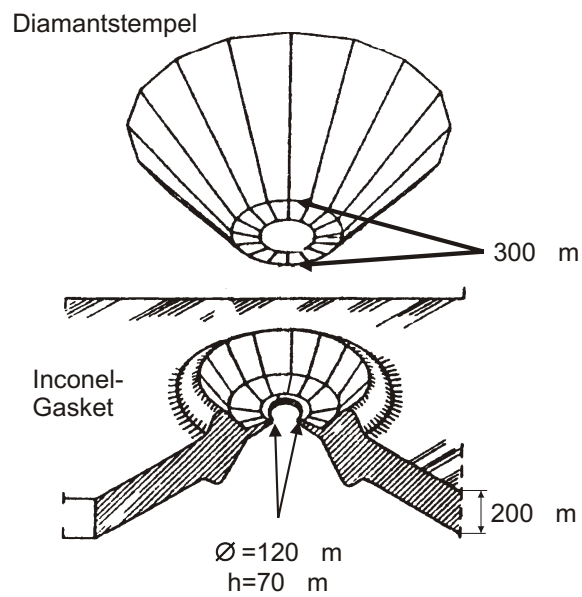


Abbildung 4: Vorgepresstes Gasket mit Bohrung der Probenkammer

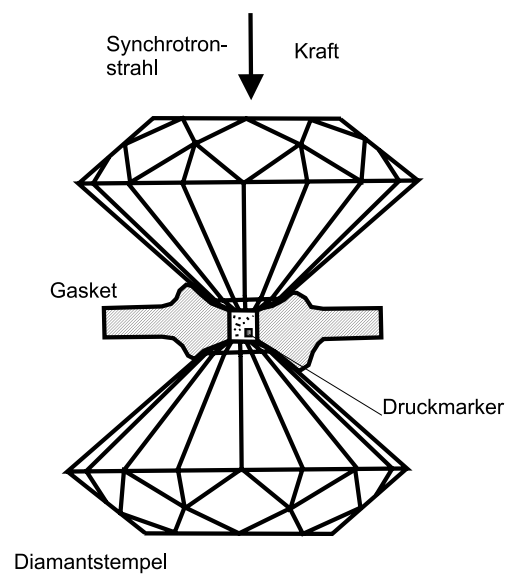


Abbildung 5: Schematische Darstellung der geschlossenen Diamantstempel mit Gasket, Druckmarker und Probe

1.1.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei Photonenanregung eines kernnahen Elektrons zeigt der Röntgenabsorptionsquerschnitt (Röntgenabsorptionskoeffizient μ) als Funktion der Energie eine sinusförmige Oszillation, welche durch die Wechselwirkung zwischen ausgehender Photonenwelle und Rückstreuung an Nachbaratomen entsteht. Diese Erscheinung wird als **E**xtending **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure (EXAFS) bezeichnet. Bei der EXAFS-Spektroskopie wird eine Probe mit einem Röntgenstrahl definierter Energie (I_0) durchstrahlt und die Intensität (I) hinter der Probe bestimmt. Aus der Lage der Absorptionskante und der Struktur der Oszillation können Aussagen über den Valenzzustand eines Atoms sowie der lokalen Umgebung gemacht werden.

EXAFS-Experimente wurden am ESRF an der Experimentierstation BM29 (Experiment-Nr. CH-1301) unter Verwendung einer motorbetriebenen Hydraulik-Druckzelle vom Typ PARIS-EDINBURGH V5 [54, 55] durchgeführt (vgl. Abb. 6 und 7). Als Probencontainer kamen toroidförmige Bor-Epoxidharz-Kapseln mit einer 2 mm Längsbohrung zum Einsatz. Die Pulverproben sind zur Optimierung des Absorptionsquerschnitts mit h-BN im Verhältnis 1:4 verdünnt, in die Längsbohrung gefüllt und mit Kaptonfolie verschlossen worden. Die Bor-Epoxidharz-Probenträger wurden in der Druckzelle befestigt und durch automatische Routinen im Strahlengang zentriert. Von Palladium und Iod wurden die Absorptionskanten mit einer Schrittweite von 1 eV gegen die Referenzproben CsI, PdI₂ und Pd-Folie aufgezeichnet. Pulverdiffraktogramme sind über das an BM29 angebrachte energiedispersive 7-Kanal-Detektorsystem aufgezeichnet worden [56]. Anhand weniger Beugungsreflexe konnten die Elementarzellenparameter von h-BN extrahiert und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden. Der gemittelte Druck auf die Probe ist über die Zustandsgleichungen nach HOLZAPFEL [57] (Gl. (11)) und MURNAGHAN [58] (Gl. (12)) von h-BN berechnet worden.

$$p = \frac{3 \cdot K_0 \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right]}{\left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^5} \exp \left[\frac{3}{2} (K'_0 - 3) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \right] \quad (11)$$

$$p = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{K'_0} - 1 \right] \quad (12)$$

mit $V_0 = 36,17027 \text{ \AA}^3$, $K_0 = 30,33 \text{ kbar}$ und $K'_0 = 7,4$ [59]. K_0 beschreibt das isotherme Kompressionsmodul ($K_0 = \frac{1}{\alpha}$), $K'_0 = \frac{dK_0}{dp}$ die druckabhängige erste Ableitung, V_0 das Elementarzellenvolumen bei Normaldruck und V das Elementarzellenvolumen beim Druck p .

Die aufwendige Datenanalyse und Extraktion kristallografischer Daten wurde mit dem Programmpaket FEFF/FEFFIT [60,61] von Herrn Dr. Matthias Richwin aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Frahm (Universität Wuppertal) durchgeführt.

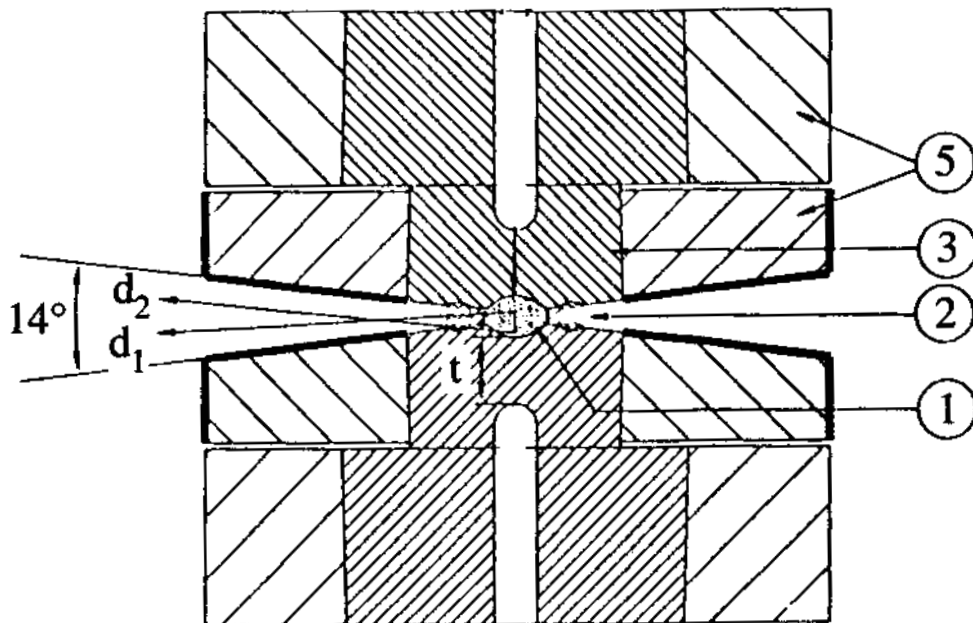


Abbildung 6: Querschnitt durch die Probenumgebung einer PARIS-EDINBURGH-Druckzelle (aus [57]). (1) Probe, im toroidalem Bor-Epoxid-Harz Container, ca. 100 mm^3 ; (2) Synchrotronstrahl; (3) Wolframcarbid Druckstempel; (4) Wolframcarbid Widerlager; (5) Stahlhülse

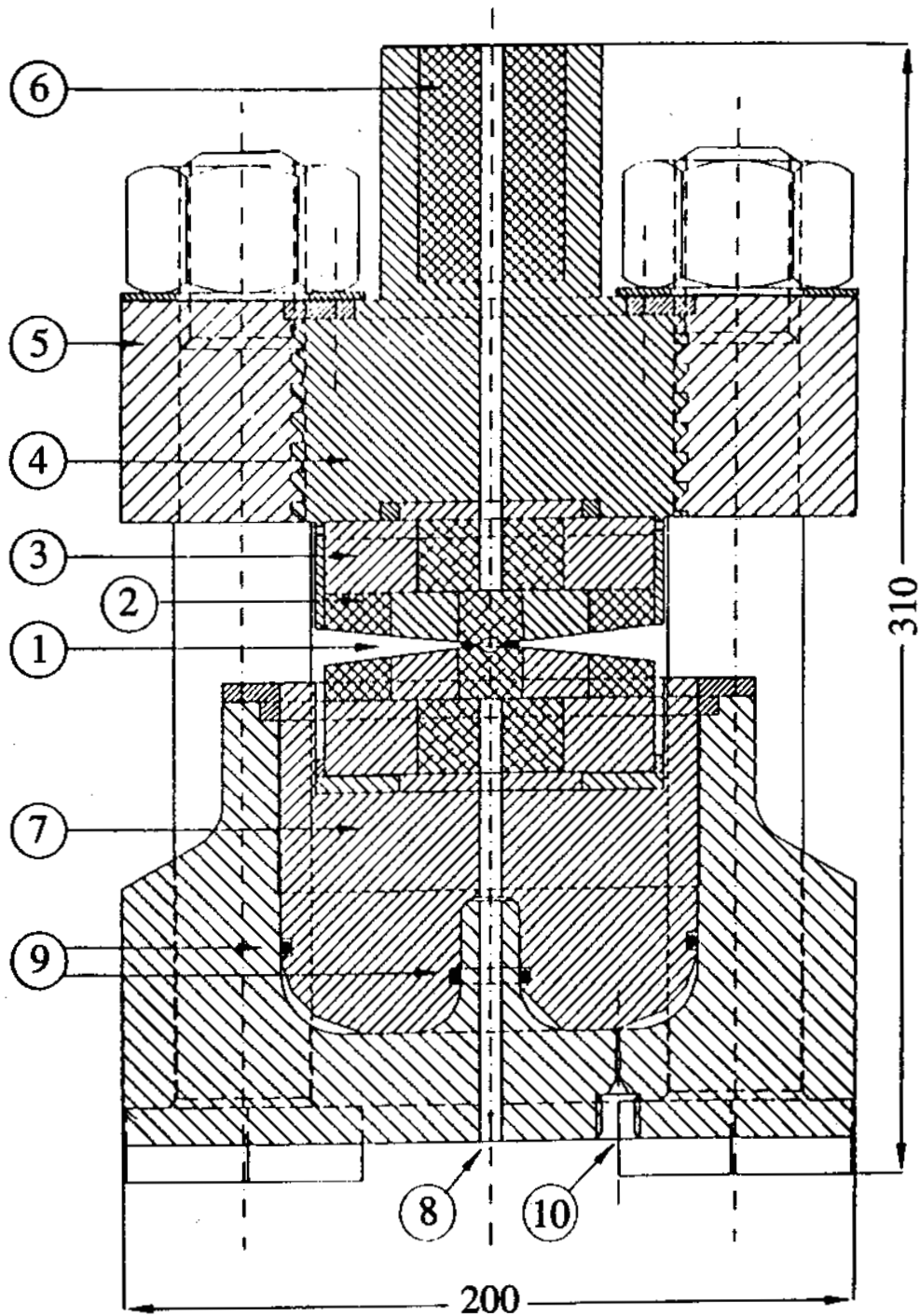


Abbildung 7: Querschnitt durch die PARIS-EDINBURGH-Druckzelle (aus [57]): (1) Probenumgebung (vgl. Abb. 6); (2),(3) Stempel und Widerlager; (4) Drucktopf; (5) obere Abdeckplatte; (6) Führung; (7) Zylinder; (8) Führung; (9) Dichtringe; (10) Hydrauliköl-Ventil

1.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Schwingungsfrequenzen komplexer Halogenopalladationen liegen im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 50 cm^{-1} . Für quadratisch planare Baugruppen $[XY_4]$ der Punktgruppe D_{4h} sind in Normalkoordinaten sieben Schwingungsmoden möglich (vgl. Abb. 8). Davon sind drei RAMAN-aktiv, drei IR-aktiv und eine Schwingung IR- und RAMAN-inaktiv. Zu den RAMAN-aktiven Schwingungen der Punktgruppe D_{4h} zählen die symmetrische Streckschwingung ν_s der Rasse A_{1g} , die Deformationsschwingung δ der Rasse B_{2g} sowie die Streckschwingung ν der Rasse B_{1g} . IR-aktiv sind die *out-of-plane*-Schwingung π der Rasse A_{2u} und die zweifach entartete Schwingung der Rasse E_u : ν_{as} und δ [62, 63].

Anhand weniger kristallografischer Daten ist es möglich die Anzahl der IR- und RAMAN-aktiven Normalschwingungsmoden im Kristall zu berechnen [64]. Mit Hilfe von Tabellen werden die Schwingungsmoden der jeweiligen Lagesymmetrie entnommen und aufsummiert. Der in der Summe enthaltene Translationsanteil wird subtrahiert, die Zuordnung der IR- oder RAMAN-Aktivität erfolgt über die Charakterentafeln.

IR-Spektren sind mittels eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers IFS 113v (Bruker) aufgezeichnet worden. Hierzu wurden gut gemörserte Proben mit Polyethylenpulver vermengt und bei Raumtemperatur mit einem Druck von 5 t pro cm^2 zu dünnen Scheiben von 12 mm Durchmesser gepresst. Der Messbereich lag zwischen 450 cm^{-1} und 35 cm^{-1} .

RAMAN-Spektren sind mit einem F6400 Spektrometer (Jobin-Yvon) unter Verwendung eines Stabillite 2017 Argon-Lasers (Spectraphysics) aufgenommen worden. Die zu untersuchenden Substanzproben wurden in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen mit einem Innendurchmesser von 1 mm gegeben und mit Bienenwachs verschlossen. Um die thermische Last auf stark absorbierende Proben durch den Erreger-Laser gering zu halten ist die Laserleistung auf Minimalwerte eingestellt worden.

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zu den entsprechenden Schwingungsformen erfolgte durch direkten Vergleich mit Referenzspektren oder Literaturdaten.

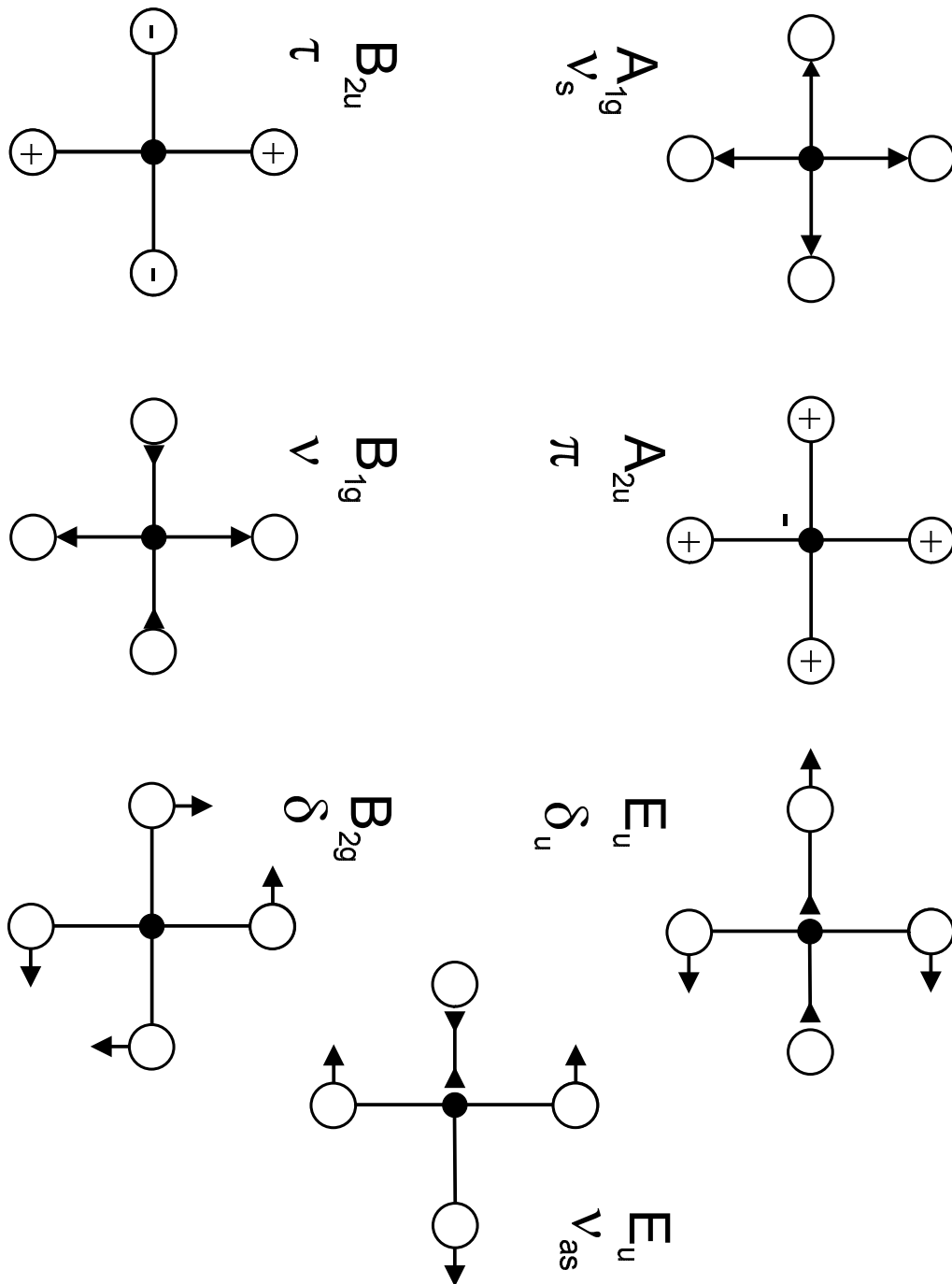


Abbildung 8: Darstellung der Normalschwingungsmoden quadratisch planarer Bau-
gruppen $[XY_4]$

1.3 Thermoanalytische Methoden

1.3.1 Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)

Über thermogravimetrische Messungen lassen sich Massenveränderungen als Funktion der Temperatur erfassen, z.B. Kristallwasserabspaltung oder eine Reaktion mit der Gasphase (Oxidation). Durch eine an die Thermogravimetrie gekoppelte Differenzthermoanalyse, der Temperaturdifferenzbestimmung zwischen Probe und einer inerten Referenz, können thermische Effekte wie z. B. Kristallstrukturänderungen, Zersetzungsreaktionen oder der Schmelzpunkt erfasst werden. Alle DTA/TG-Messungen wurden an einem Thermoanalyzer TA1 (Mettler) durchgeführt. Als Referenz- und Tiegelmaterial diente Al_2O_3 . Die Messungen sind in dynamischer Argonatmosphäre (Argon 4.8) bei Normaldruck und 25 °C Referenztemperatur aufgezeichnet worden.

1.3.2 Difference Scanning Calorimetry (DSC)

Eine Möglichkeit Enthalpieänderungen quantitativ zu erfassen bietet die Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenz Kalorimetrie). Enthalpieänderungen werden als Funktion der Temperatur erfasst. Dabei werden Probe und Referenz auf gleiche Temperatur gebracht (Wärmekompensationsmethode) und zusätzliche Heizenergie als Abweichung registriert. Alle durchgeführten Messungen sind in Goldtiegeln an den Messgeräten DSC-2 (Perkin-Elmer) und Pyris (Perkin-Elmer) durchgeführt worden.

1.4 Dichtebestimmung

Dichtebestimmungen wurden an einem AccuPyc 1330 (Micromeritics), welches nach dem Prinzip der Gasverdrängung arbeitet, durchgeführt. Zur Messung der Dichten ist Helium (He 4.6) bei 18 °C Raumtemperatur eingesetzt worden.

1.5 Präparative Arbeitsmethoden

1.5.1 Verwendete Substanzen

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
Pd-Pulver	Degussa, Hanau	99,9 %
Au-Pulver	Degussa, Hanau	99,9%
CsCl	Merck, Darmstadt	p.a.; > 99,5 %
CsBr	Fluka, Deisenhofen	99,5 %
CsI	Fluka, Deisenhofen	p.a.; 99,5 %
RbBr	Fluka, Deisenhofen	p.a.; 99 %
RbI	Alfa-Johnson Matthey, Karlsruhe	99 %
KSCN	Merck, Darmstadt	p.a.
KCl	Merck, Darmstadt	p.a.
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$	Merck, Darmstadt	zur Synthese
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$	Alfa-Johnson Matthey, Karlsruhe	98 %
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{I}$	Alfa-Johnson Matthey, Karlsruhe	99 %
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Cl}$	Alfa-Johnson Matthey, Karlsruhe	99+ %
$\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Degussa, Hanau	99,9 %
HCl (37 %)	Riedel-de-Haen, Seelze	p.a.
HBr (47 %)	Merck, Darmstadt	p.a.
HI (57 %)	Chempur, Karlsruhe	p.a.
HNO_3 (65 %)	Riedel-de-Haen, Seelze	reinst
Br_2	Fluka, Deisenhofen	p.a. > 99,5 %
I_2	Merck, Darmstadt	p.a.; doppelt sublimiert, > 99,8 %
Ethanol	Kassner & Sassner	technisch, 96 %
Diethylether	Krämer & Martin	technisch
Pyridin	Merck, Darmstadt	p.a.
Argon	Messer-Griesheim	99,9998 %
Helium	Messer-Griesheim	99,9996 %
Polyethylen- pulver	Merck, Darmstadt	99,99 %

1.5.2 Darstellung der Ausgangssubstanzen

PdCl₂: 2 g Palladium-Pulver sind in 20 ml Königswasser unter langsamem Erwärmen gelöst worden. Die tiefrote Flüssigkeit wurde eingedampft bis keine nitrosen Gase mehr freigesetzt wurden, dann mit 10 ml konz. HCl versetzt und erneut eingengt. Die verbleibende Lösung wurde unter einem IR-Strahler langsam eingetrocknet. Der dunkelrote bis braune mikrokristalline Feststoff entsprach der γ -Modifikation von PdCl₂, die strukturell noch nicht näher charakterisiert ist [65].

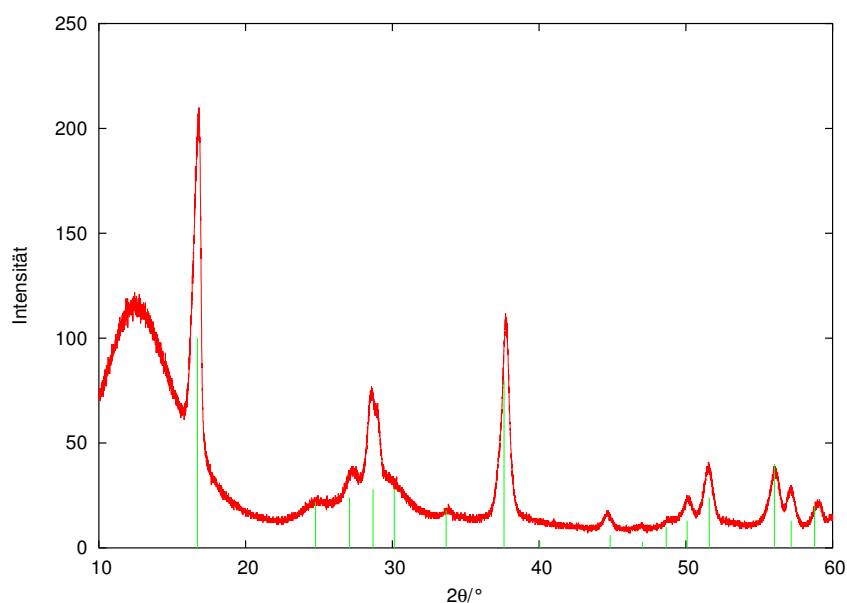


Abbildung 9: Pulverdiffraktogramm von PdCl₂, unterlegt sind Reflexlagen und Intensität nach [65]

PdBr₂: 1,5 g Palladium-Pulver wurde in einer Lösung aus 75 ml HBr (47%) und 5 ml Br₂ durch langsames Erwärmen gelöst. Die Lösung ist stark eingengt und mit Hilfe eines IR-Strahlers bis zur Trockene eingedampft worden. Der verbleibende dunkelbraune Feststoff entsprach der α -Modifikation von PdBr₂ [66].

PdI₂: 2 g Palladium-Pulver wurden in einer Lösung aus 40 ml konz. HNO₃ unter Rückfluss gelöst, anschließend in ein Becherglas überführt und auf 200 ml mit bidest. Wasser aufgefüllt. Die Lösung ist auf 80 °C erwärmt worden und unter starkem Rühren

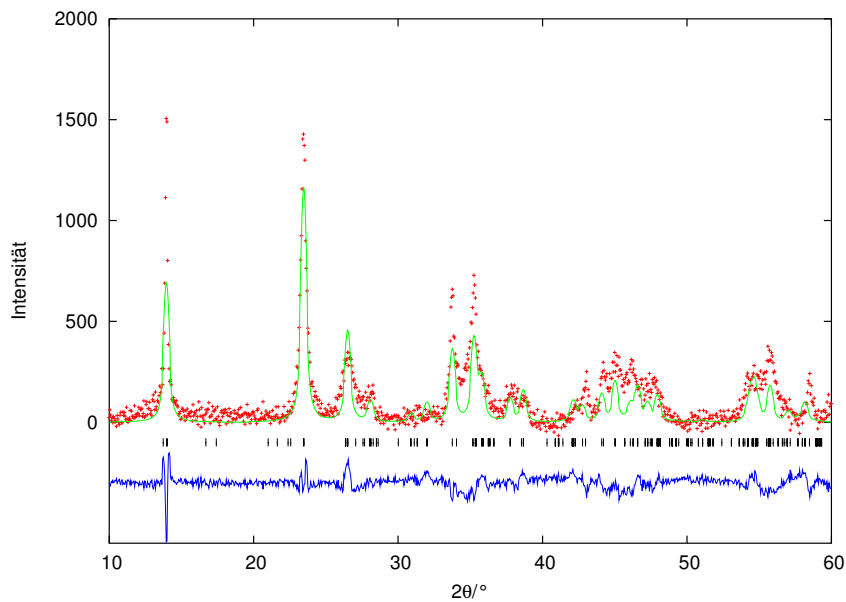


Abbildung 10: Pulverdiffraktogramm von PdBr_2 . (+) gemessene und (–) berechnete Intensitätsdaten, (|) mögliche BRAGG-Positionen, darunter die Differenzkurve

wurden langsam 3 ml frisch destillierte HI (57%) zugegeben. Es bildete sich ein feiner schwarzer Niederschlag aus PdI_2 . Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Stunde gerührt. Nach 4 Stunden ist die überstehende Lösung abdekantiert, der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit bidest. Wasser gewaschen worden. Der tiefschwarze mikrokristalline Feststoff wurde 24 Stunden bei 130 °C im dynamischen Ölpumpenvakuum getrocknet. Bei dem Feststoff handelte es sich um die strukturell noch nicht charakterisierte γ -Modifikation von PdI_2 .

$\text{Pd}(\text{SCN})_2$: Eine Lösung aus 1,77 g PdCl_2 und 1,49 g KCl in 40 ml bidest. Wasser wurde zu einer Lösung aus 1,96 g KSCN in 20 ml bidest. Wasser gegeben. Es fiel sofort orangerotes $\text{Pd}(\text{SCN})_2$ aus, das nach dem Filtrieren mit reichlich Ethanol und anschließend solange mit bidest. Wasser gewaschen wurde, bis in diesem Filtrat kein Chlorid mehr mit der AgNO_3 -Probe nachweisbar war. Das Produkt lag nanokristallin vor, hiervon angefertigte Pulveraufnahmen zeigen keine Beugungsreflexe.

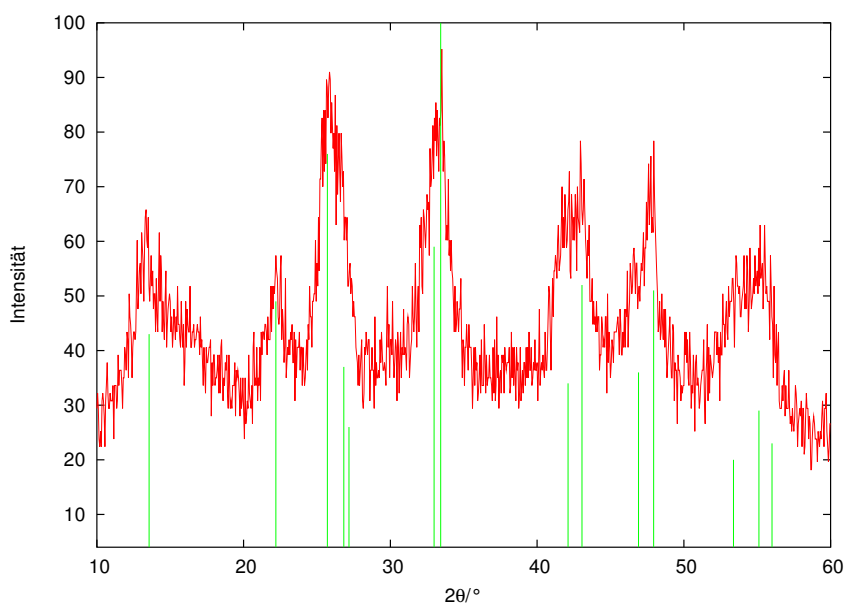


Abbildung 11: Pulverdiffraktogramm von PdI_2 , unterlegt sind Lage und Intensitäten von $\gamma\text{-PdI}_2$ [67]

CsI_3 : 2,6 g CsI ist in 2 ml Wasser gelöst worden, hierzu kam eine Lösung aus 0,6 g Iod in 1 ml Ethanol. Es fiel phasenreines CsI_3 aus, das noch 24 Stunden im dynamischen Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

1.5.3 Handhabung der Ausgangssubstanzen

Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten sind nur reinste, getrocknete Ausgangsverbindungen eingesetzt worden. Die Edukte wurden bei 130 °C im dynamischen Ölpumpenvakuum mit vorgeschalteten Stickstoffkühlfallen 24 Stunden getrocknet. Ausnahmen bildeten die Verbindungen $\text{Pd}(\text{SCN})_2$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{I}$, welche lediglich bei 60 °C im Ölpumpenvakuum 48 Stunden getrocknet wurden. Alle Substanzen sind hiernach in Exsikkatoren über Trockenmittel gelagert worden. Wenn nicht anders beschrieben, sind die Reaktionen in Quarzglasampullen mit einem Außendurchmesser von 8 mm und einer Länge von rund 6 cm durchgeführt worden. Zuvor wurden die Quarzglasampullen bei 900 °C über 12 Stunden ausgeglüht. Die Reaktionskontrolle erfolgte über die Temperaturführung in Öfen aus Oxidkeramik (Pythagorasrohr) mittels elektrischer Widerstandsheizung (Kantaldraht). Temperaturregler und Öfen wurden in

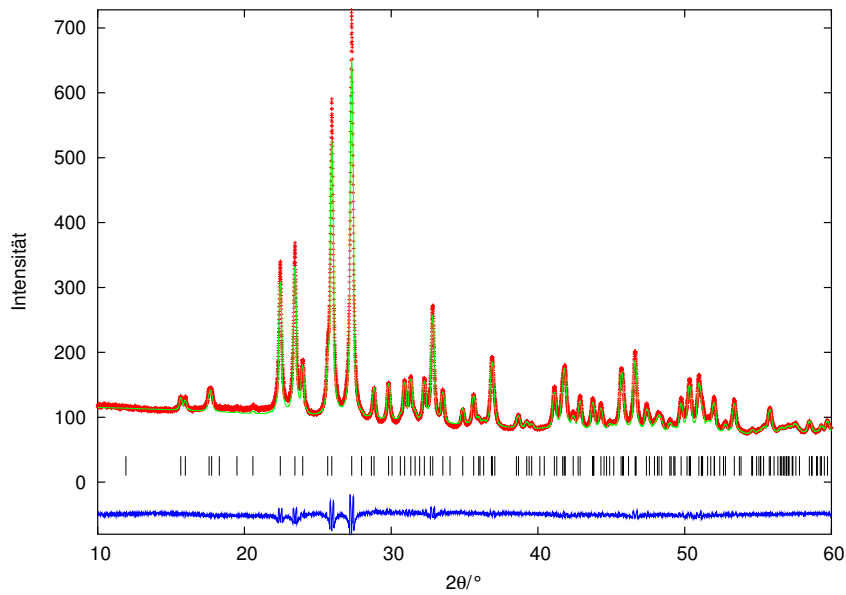


Abbildung 12: Pulverdiffraktogramm von CsI_3 . (+) gemessene und (-) berechnete Intensitätsdaten, (|) mögliche BRAGG-Positionen, darunter die Differenzkurve

den Institutswerkstätten der Universität Dortmund angefertigt.

1.5.4 Hydrothermalsynthese

Zur Hydrothermalsynthese werden heterogene Reaktionen in wässrigen Lösungsmitteln bei Temperaturen über 100 °C und 1 bar gezählt. Bei diesen Bedingungen können sonst schwerlösliche Verbindungen unter Beteiligung von Mineralisatoren (z. B. Säuren oder Laugen) in Lösung gehen, jedoch ist eine Mindestlöslichkeit der Edukte von 2% bis 5% erforderlich. Gegenüber konventioneller Reaktionsführung in der Festkörperchemie bietet die Hydrothermalsynthese daher eine Reihe von Vorteilen etwa bei der Herstellung von Tieftemperaturphasen oder metastabilen Verbindungen. Die chemisch-physikalischen Daten von Wasser bzw. wässrigen Lösungen sind im interessierenden Temperatur- und Druckbereich gut bekannt. Der herrschende Druck wird zum einen über den Füllungsgrad der Reaktionsgefäße (üblicherweise 50% bis 80%), zum anderen über die Temperatur bestimmt. Gerade in der Kristallzucht findet die Temperaturabsenkmethod Anwendung, denn eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung scheidet

beim langsamen Abkühlen Kristalle aus. Die in dieser Arbeit eingesetzten Quarzglasampullen können bis ca. 500 °C erhitzt werden.

2 Verbindungen vom Typ $M_2[PdX_4]I_2$ ($M=Cs, X=I, Br, Cl; M=Rb, X=Br$)

2.1 $Cs_2[PdI_4]I_2$ und $Cs_2[PdI_6]$

2.1.1 $Cs_2[PdI_4]I_2$

Wie SCHÜPP anhand energiedispersiver Röntgenbeugungsexperimente bei erhöhtem Druck zeigen konnte, lässt sich die tetragonale Verbindung $Cs_2[PdI_4]I_2$ ($I4/mmm$) druckinduziert in die kubische Verbindung $Cs_2[PdI_6]$ ($Fm\bar{3}m$, K_2PtCl_6 -Typ) umwandeln [12]. Der Übergang liegt zwischen 12,4 kbar und 20,3 kbar. Dabei wechselt Palladium die Oxidationsstufe von 2+ nach 4+, das eingelagerte Iod wird reduziert und wechselt die Oxidationsstufe von 0 nach 1-. Die Koordination um Palladium wird dabei um zwei Iodatome erweitert und geht von einer quadratisch planaren Koordination mit D_{4h} -Symmetrie in eine perfekt oktaedrische Koordination mit O_h -Symmetrie über. Beide Modifikationen sind bei Raumtemperatur und Normaldruck beständig.

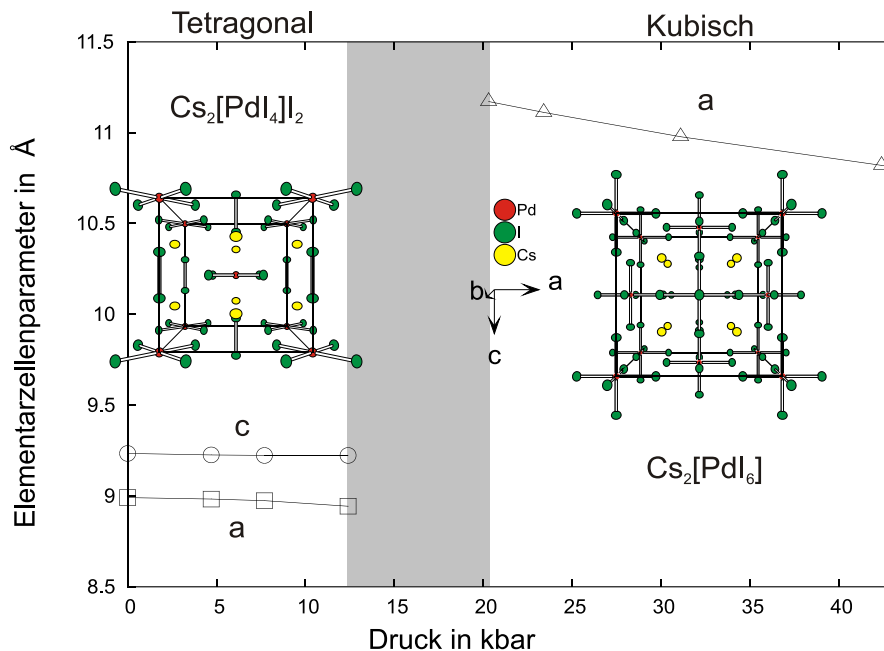


Abbildung 13: Darstellung der Umwandlung von $Cs_2[PdI_4]I_2$ zu $Cs_2[PdI_6]$

Die unzureichende Datenqualität und die begrenzte Anzahl an Messpunkten ließ keinen detaillierten Einblick in die ablaufende Festkörper-Redox-Reaktion zu. Aus diesem Grund sollten zunächst an der Verbindung Cs₂[PdI₄]I₂ Hochdruck-Pulverbeugungsexperimente durchgeführt werden, mit einer feineren Abstufung der Druckmesspunkte und einer höheren Winkelauflösung, die RIETVELD-Analysen erlauben und die somit Aussagen über den Mechanismus der Reaktion ermöglichen. Dafür wurde die Synthese der Verbindung optimiert, um eine ausreichende Menge Ausgangsprodukt zu erhalten. Für eine verlässliche Ausgangsdatenbasis der interatomaren Abstände in Cs₂[PdI₄]I₂ wurde die Kristallstruktur erneut bestimmt.

2.1.2 Darstellung und Charakterisierung von Cs₂[PdI₄]I₂

0,5 g eines Gemenges aus CsI, PdI₂ und Iod ist im molaren Verhältnis 3:1:1 in Quarzglasampullen gefüllt, mit 0,5 ml frisch destillierter HI (57 %) überschichtet, eingefroren, evakuiert und zugeschmolzen worden. Die Quarzampullen wurden mit 25 °C/h auf 150 °C aufgeheizt, 8 Stunden getempert und mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemenge ist mit reichlich bidest. Wasser und Ethanol gewaschen und mit Diethylether getrocknet worden. Im Filter verblieben gut ausgebildete schwarze Nadeln von Cs₂[PdI₄]I₂. Die Überprüfung der Phasenzusammensetzung des Produkts erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie. Einige kleine schwarze Nadeln sind für Einkristallaufnahmen mit einem κ -CCD-Diffraktometer in Röntgenkapillaren abgefüllt worden. Ein geeigneter Kristall wurde für die Intensitätsdatensammlung ausgewählt und triklin gemessen. Durch Transformation der primitiven Elementarzellenparameter gelangt man zu einer tetragonalen Zellaufstellung mit Innenzentrierung. Die Elementarzellenparameter stimmen mit denen der Pulververfeinerung $a = 8,9860(4)$ Å und $c = 9,2449(6)$ Å und denen von SCHÜPP [12] bestimmten $a = 8,987(1)$ Å und $c = 9,240(1)$ Å gut überein.

$$\begin{array}{l}
 a = 7,8599(1) \text{ \AA}, \quad \alpha = 107,953(1)^\circ \\
 b = 7,8594(1) \text{ \AA}, \quad \beta = 110,233(1)^\circ \\
 c = 7,8596(2) \text{ \AA}, \quad \gamma = 110,234(1)^\circ
 \end{array}
 \xrightarrow{\vec{t} = \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}}
 \begin{array}{l}
 a = 8,9900(2) \text{ \AA} \\
 c = 9,2446(2) \text{ \AA}
 \end{array}$$

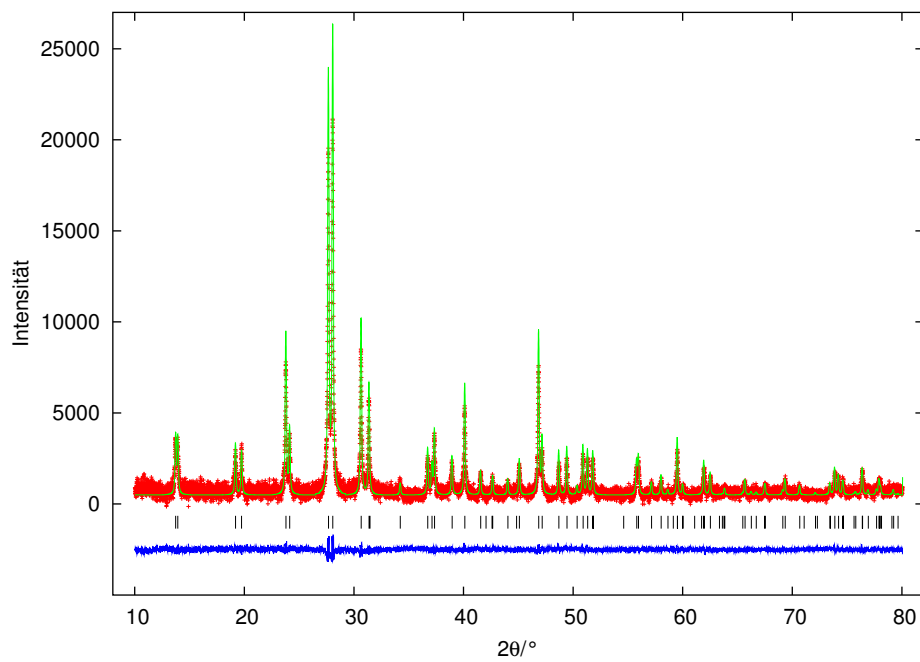


Abbildung 14: Pulverdiffraktogramm von $Cs_2[PdI_4]I_2$, (+) gemessen, (-) berechnet, (|) mögliche BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve

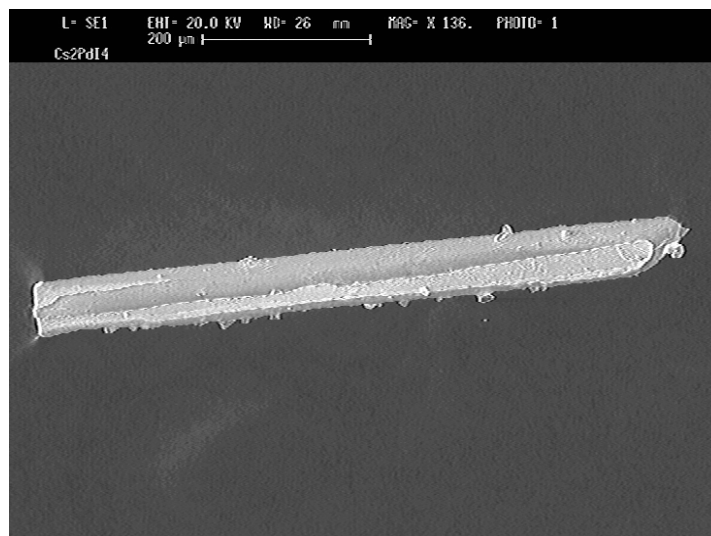


Abbildung 15: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $Cs_2[PdI_4]I_2$ -Kristalls

Tabelle 1: Kristallografische Daten und Messparameter von Cs₂[PdI₄]I₂

κ -CCD Datensatznummer	1395
Summenformel	Cs ₂ [PdI ₄]I ₂
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp (Nr.); Z	I4/mmm (139); 2
Elementarzellenparameter [Å]	a = 8,9900(2) c = 9,2446(2)
EZ-Volumen [Å ³]	747,15(3)
Dichte (ber./gem.) [10 ³ kg/m ³]	5,039 / 5,098(4)
Kristallgröße [mm ³]	0,05 × 0,05 × 0,03
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreis- diffraktometer, Mo-K α , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator, CCD-Detektor; ω -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 27^\circ$, T = 293 K,
Reflexbereich	$-11 \leq h, k \leq 11; -12 \leq l \leq 12$
Completeness [%]	100%
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\Sigma w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix, SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	18,39
Absorptionskorrektur	keine
F(000)	984
Zahl der Reflexe	
gemessen	3267
unabhängige (N)	279
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	271
Anzahl der Parameter	13
R_i (SHELXL-97) [%]	2,97
$R(F)_N; R(F)_{N'}$ [%]	1,56; 1,47
$wR(F^2)_N; wR(F^2)_{N'}$ [%]	3,48; 3,45
$GooF$	1,247
Extinktionskoeffizient	0,0039(2)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-0,77 (0,70 Å von Cs) 0,62 (0,29 Å von I(1))

Tabelle 2: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von $Cs_2[PdI_4]I_2$ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ in \AA^2 (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd	2a	0	0	0	0,0264(2)
Cs	4d	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,0480(2)
I(1)	4e	0,20618(3)	0,20618(3)	0	0,0369(2)
I(2)	8h	0	0	0,34091(7)	0,0411(2)

Tabelle 3: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für $Cs_2[PdI_4]I_2$ (Standardabweichung). Die U_{ij} sind definiert für $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0,0249(3)	0,0249(3)	0,0295(4)	0	0	0
Cs	0,0539(3)	0,0539(3)	0,0361(3)	0	0	0
I(1)	0,0308(2)	0,03085(2)	0,0490(3)	0	0	-0,0048(2)
I(2)	0,0454(3)	0,0454(3)	0,0324(3)	0	0	0

Tabelle 4: Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in $Cs_2[PdI_4]I_2$ (Standardabweichung)

				Abstand [\AA]					Winkel [$^\circ$]
Pd	-	I(1)	2,6213(4)	4 \times	I(1)-	Pd	-I(1)	90	4 \times
I	-	I(2)	2,777(1)	1 \times	I(1)-	Pd	-I(2)	90	8 \times
Pd	-	I(2)	3,2339(7)	2 \times	I(2)-	Pd	-I(2)	180	2 \times
Cs	-	I(1)	3,9692(2)	8 \times					
I(2)	-	I'(1)	3,9852(3)	8 \times					
Cs	-	I(2)	4,5887(2)	4 \times					

2.1.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$

In $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ liegt Palladium in der Oxidationstufe 2+ vor und ist exakt quadratisch planar von vier Iodatomen im Abstand von 2,6213(4) Å umgeben. Durch zwei weitere Iodatome im Abstand 3,2339(7) Å senkrecht zur $[\text{PdI}_4]$ -Ebene, die zu eingelagerten Iod-Molekülen gehören, wird die Koordination zu einem stark gestreckten Oktaeder erweitert. Die Cäsiumatome werden von acht Iodatomen im Abstand von 3,9692(2) Å in Form eines verzerrten I_8 -Kubus umgeben. Vier weitere Iodatome im Abstand 4,5887(2) Å erweitern die Koordinationssphäre um Cs zu einem verzerrten Kuboktaeder (KZ = 8 + 4). Die Iodatome I(1) werden von vier Cäsiumatomen im Abstand 3,9692(2) Å und einem Palladiumatom im Abstand 2,6213(4) Å tetragonal-pyramidal umgeben. Iodatome der Lage I(2) sind von einem weiteren I(2) im Abstand 2,777(2) Å umgeben und bilden gemeinsam die eingelagerten I_2 -Moleküle. Jeweils vier I(1)-Atome einer überkappenden $[\text{PdI}_4]$ -Baugruppe sind 4,1628(5) Å von I(2) entfernt. Senkrecht zur I(2)-I(2) Bindung im Abstand von 3,9852(3) Å befinden sich vier weitere I(1)-Iodatome (I'(1)), die jeweils zu vier verschiedenen $[\text{PdI}_4]$ -Baugruppen gehören.

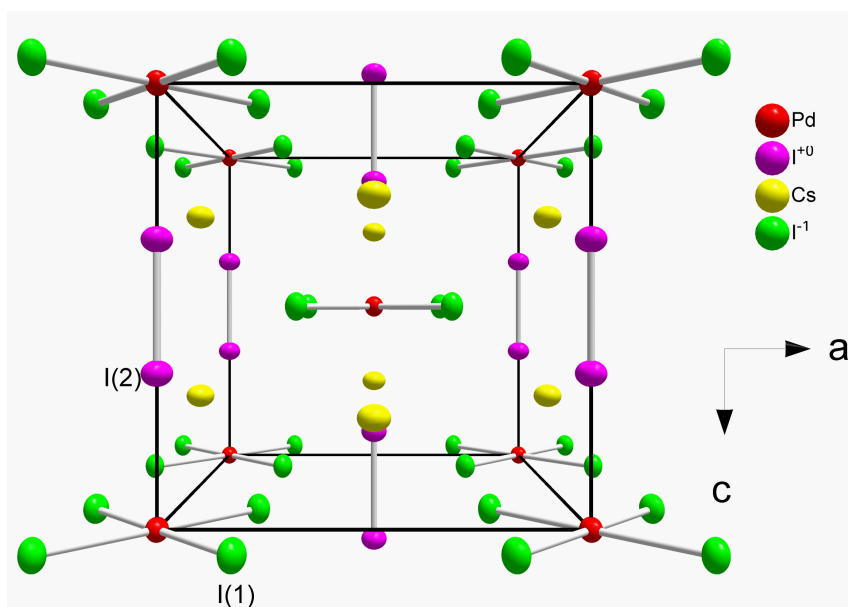


Abbildung 16: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

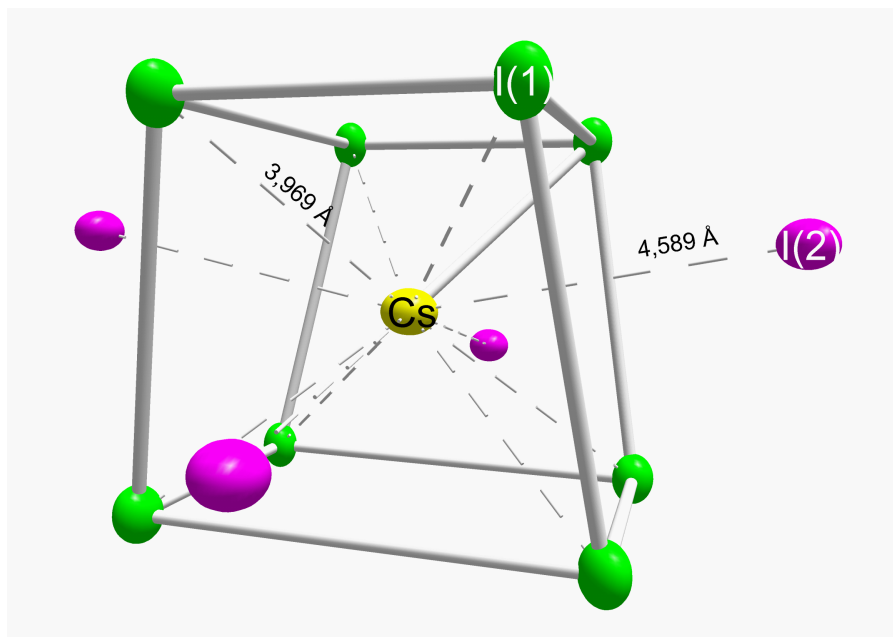


Abbildung 17: Koordinationspolyeder um Cäsium in $Cs_2[PdI_4]I_2$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

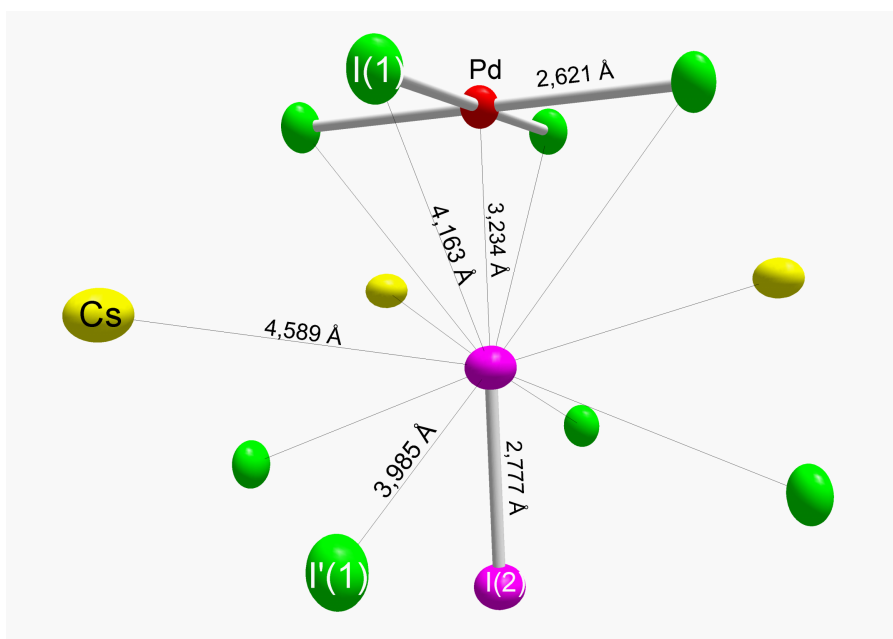


Abbildung 18: Umgebung um ein I_2 -Molekül in $Cs_2[PdI_4]I_2$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Eine weitere Möglichkeit die Kristallstruktur von Cs₂[PdI₄]I₂ zu betrachten ist der Vergleich mit der eng verwandten Struktur von Cs₂[AuCl₂][AuCl₄]. Die verzerrte Perowskit-Struktur von Cs₂[AuCl₂][AuCl₄] beinhaltet quadratisch planare [AuCl₄]-Baueinheiten ($d_{\text{Au}^{3+}-\text{Cl}} = 2,291 \text{ \AA}$) und senkrecht dazu lineare [AuCl₂]-Baueinheiten ($d_{\text{Au}^+-\text{Cl}} = 2,283 \text{ \AA}$), die die Koordination von Au³⁺ zu einem gestreckten Oktaeder erweitern ($d'_{\text{Au}^{3+}-\text{Cl}} = 3,152 \text{ \AA}$). Die Umgebung um Au⁺ wird durch vier Chloratome aus vier benachbarten Au³⁺ ($d'_{\text{Au}^{3+}-\text{Cl}} = 3,012 \text{ \AA}$) ergänzt und bildet so einen gestauchten Oktaeder. Je ein gestrecktes [Au³⁺Cl₆]-Oktaeder ist mit sechs gestauchten [Au⁺Cl₂]-Oktaedern über alle sechs Ecken verbunden. Daraus resultiert ein dreidimensionales Oktaedernetzwerk mit ReO₃-Gerüststruktur, dessen Kanäle entlang der kristallografischen c-Achse mit Cäsiumatomen aufgefüllt sind.

Divalentes Cs₂[AuCl₂][AuCl₄] lässt sich durch Einwirkung von erhöhtem Druck oder erhöhter Temperatur in monovalentes Cs₂[AuCl₃]₂ überführen [25]. Druckuntersuchungen zeigen, dass die Abstände zwischen Gold und Chlor oberhalb von 52 kbar ununterscheidbar werden. Elektronen werden von Au⁺, vermittelt über Cl, auf Au³⁺ übertragen. Es resultiert ein gleichmäßiges 3-dimensionales Oktaedernetzwerk mit Gold in der Oxidationstufe 2+ [21].

Werden die linearen [AuCl₂]-Baueinheiten durch I₂-Moleküle sowie die quadratisch planaren [AuCl₄]-Baueinheiten durch [PdI₄]-Baueinheiten ersetzt, ergibt sich formal die Summenformel von Cs₂[PdI₄]I₂. Dabei wird die nun unbesetzte Schweratomlage 2b (Au⁺: 0, 0, $\frac{1}{2}$) vom Schwerpunkt der I₂-Hantel (I-□-I) eingenommen, die als Zentrum eines Oktaeders angesehen werden soll. Daraus lässt sich ebenfalls ein dreidimensionales Oktaedernetzwerk aus gestauchten leeren [□I₂][I₄]-Oktaedern und gestreckten [PdI₄][I₂]-Oktaedern aufbauen, dessen Kanäle entlang der c-Achse mit Cäsiumatomen aufgefüllt sind (vgl. Abb 19).

Das Druckverhalten von Cs₂[PdI₄]I₂ sollte dem von Cs₂[AuCl₂][AuCl₄] entsprechen. Zur näheren Untersuchung sind Hochdruck-Pulverbeugungsexperimente am ESRF durchgeführt worden.

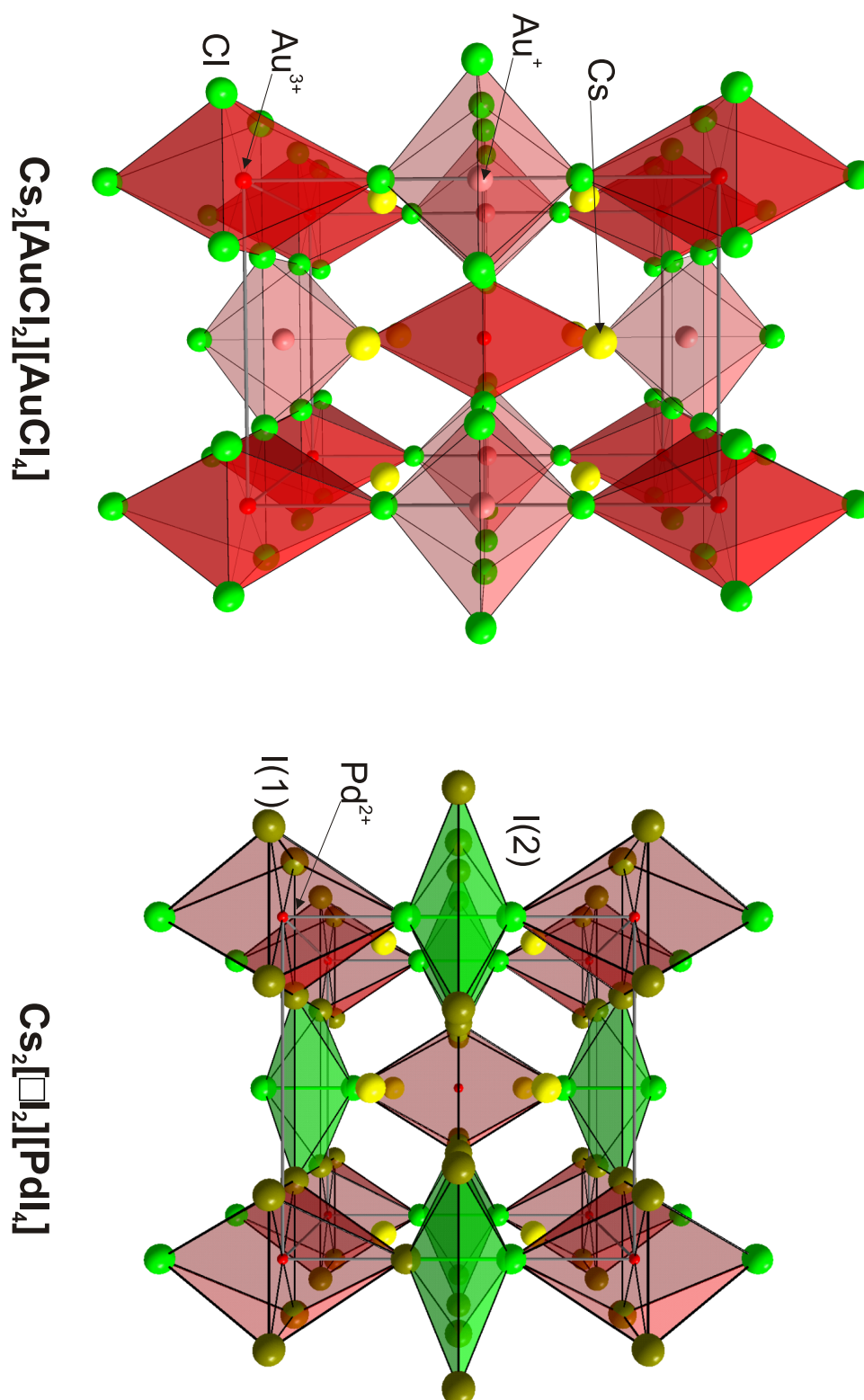


Abbildung 19: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von $Cs_2[AuCl_2][AuCl_4]$ und $Cs_2[I_2][PdI_4]$ in Polyederdarstellung

2.1.4 Röntgenbeugungsexperimente bei unterschiedlichen Drücken

Die Röntgenpulverexperimente wurden an der Experimentierstation ID09 am ESRF durchgeführt. Es konnten Beugungsaufnahmen polykristalliner Proben im Bereich zwischen Normaldruck und 37 kbar in 15 Druckstufen aufgezeichnet werden (vgl. Abb. 20). Die Aufzeichnung der Beugungsaufnahmen erfolgte im Abstand von 15 Minuten, um die Einregelung des Gleichgewichtsdrucks zu gewährleisten. Die Expositionszeit pro Beugungsbild lag zwischen 0,1 s und 0,2 s. Vor und nach jeder Aufnahme ist über die Verschiebung der Fluoreszenzlinie des Druckmarkers der Druck auf die Probe bestimmt worden. Als Drucküberträger kamen Argon und als Druckmarker SrB₄O₇:Sm²⁺ zum Einsatz. Die gemittelten Druckwerte der 15 Messpunkte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Mittels Fluoreszenzmethode bestimmte Druckwerte der Röntgenbeugungsexperimente am ESRF

λ [nm]	ϑ [°C]	p [kbar]
—	25	1 ⁻³
6856,46	25	7,27
6857,97	25	13,32
6859,36	25	18,86
6859,68	25	20,13
6860,38	25	22,91
6860,87	25	24,86
6861,10	25	25,77
6861,45	25	27,15
6861,80	25	28,53
6862,08	25	29,64
6862,37	50	30,79
6862,90	99	32,88
6863,56	197	35,48
6863,99	25	37,17

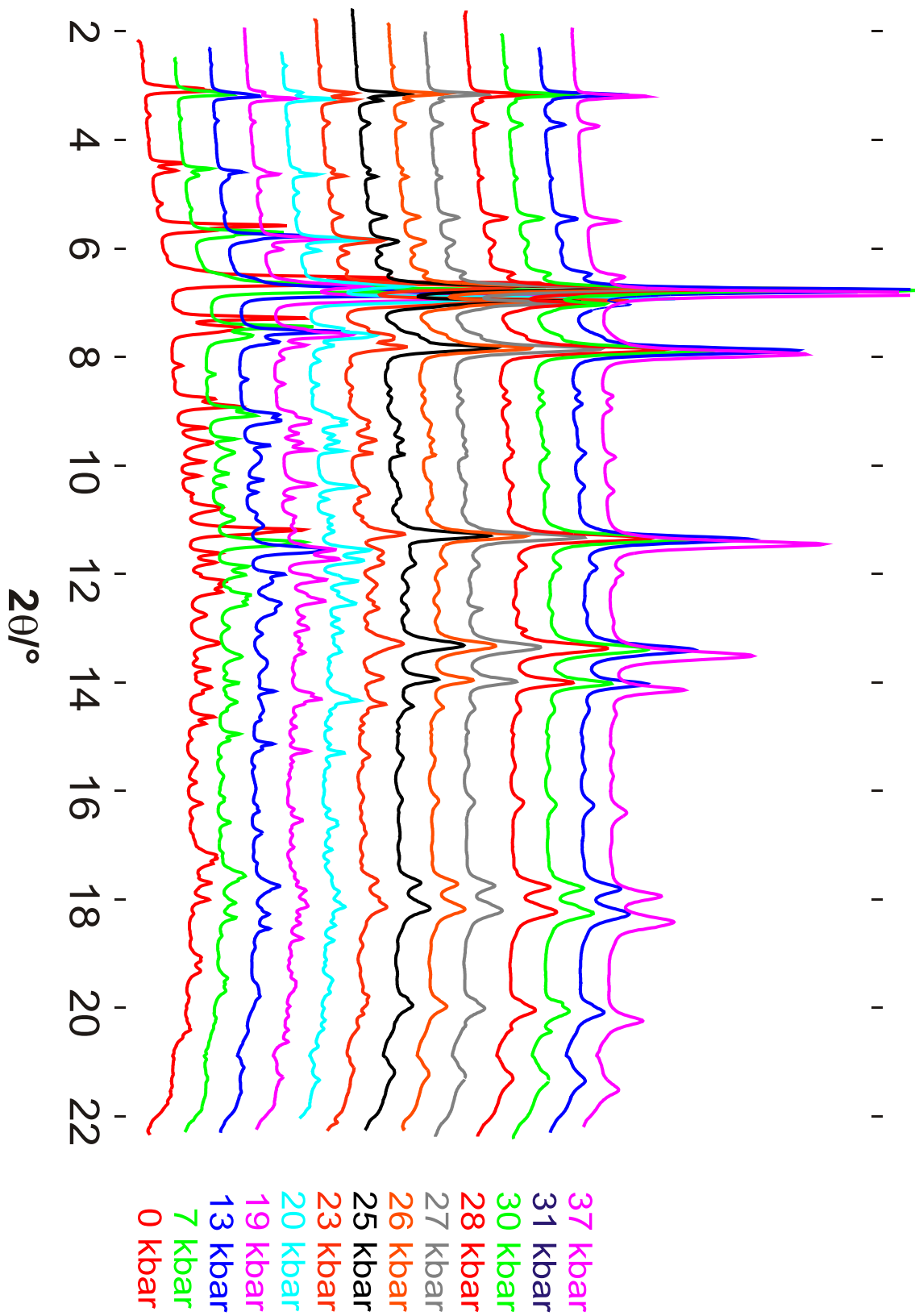


Abbildung 20: Ausgewählte Beugungsdiagramme des Übergangs von $Cs_2[PdI_4]I_2$ zu $Cs_2[PdI_6]$ in Abhängigkeit vom Druck ($\vartheta=25^\circ C$)

Mit allen Hochdruck-Pulverdiffraktogrammen konnten unter Verwendung des Programmpaketes GSAS [45] RIETVELD-Verfeinerungen der Strukturmodelle von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ und $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ durchgeführt werden (vgl. Abb. 21). Einzelheiten zu den RIETVELD-verfeinerten Beugungsdiagrammen der verschiedenen Druckstufen finden sich im Anhang ab Seite 231 (vgl. auch S. 93). Das kryogene Beladen der Diamantstempelzelle verursacht die Bildung von Spuren von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ in der $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ -Phase, das Mengenverhältnis beider Phasen wurde bei den RIETVELD-Analysen berücksichtigt und mitverfeinert.

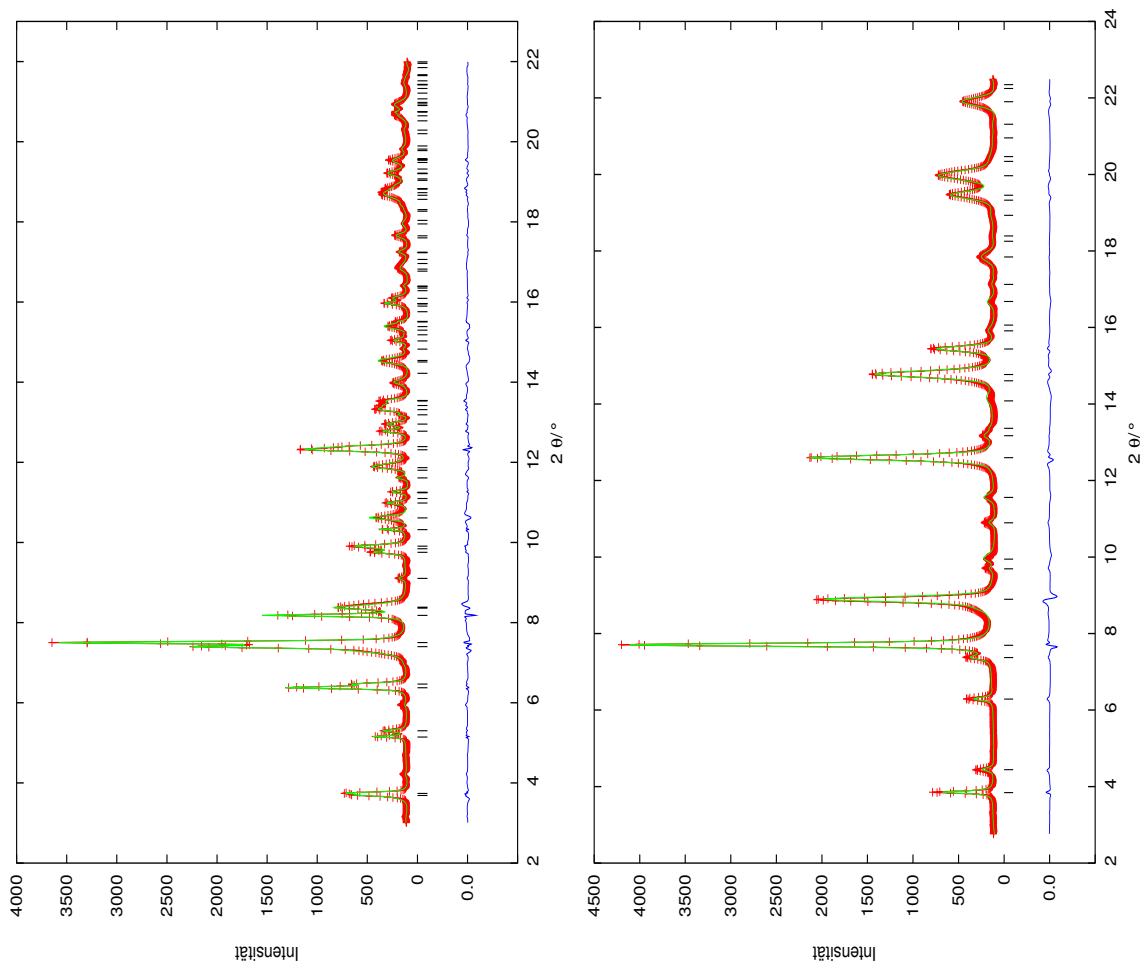


Abbildung 21: Links: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ bei Normaldruck
Rechts: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ bei 37,17 kbar
(+) gemessen, (-) berechnet, (|) BRAGG-Position und darunter die Differenzkurve

2.1.5 Diskussion der Messergebnisse

Aufgrund der gewonnenen Daten der RIETVELD-Analysen ist der Übergangspunkt zwischen 19 kbar und 20 kbar anzusiedeln, oberhalb von 19 kbar wächst der Phasenanteil von $Cs_2[PdI_6]$ stark an. Das sinkende Elementarzellvolumen bei steigendem Druck bedingt die Verringerung des Abstands zwischen Iodmolekülen und Palladium und erhöht die Wechselwirkungen der Palladium- d_{z^2} -Orbitale mit den Molekülorbitalen von I_2 . Gleichzeitig wirken auf jedes Iodmolekül vier benachbarte $[PdI_4]$ -Baugruppen ein, die horizontal zum Bindungsschwerpunkt der I_2 -Bindung liegen. Sie schwächen die I_2 -Bindungen und verstärken so die Wechselwirkungen von Palladium und I_2 . Es kommt zum Elektronenübertrag von Pd^{2+} auf I_2 , dadurch werden neue Pd-I-Bindungen gebildet und gleichzeitig die I-I-Bindungen gespalten (vgl. Abb. 22). Es resultieren oktaedrische $[PdI_6]$ -Baugruppen.

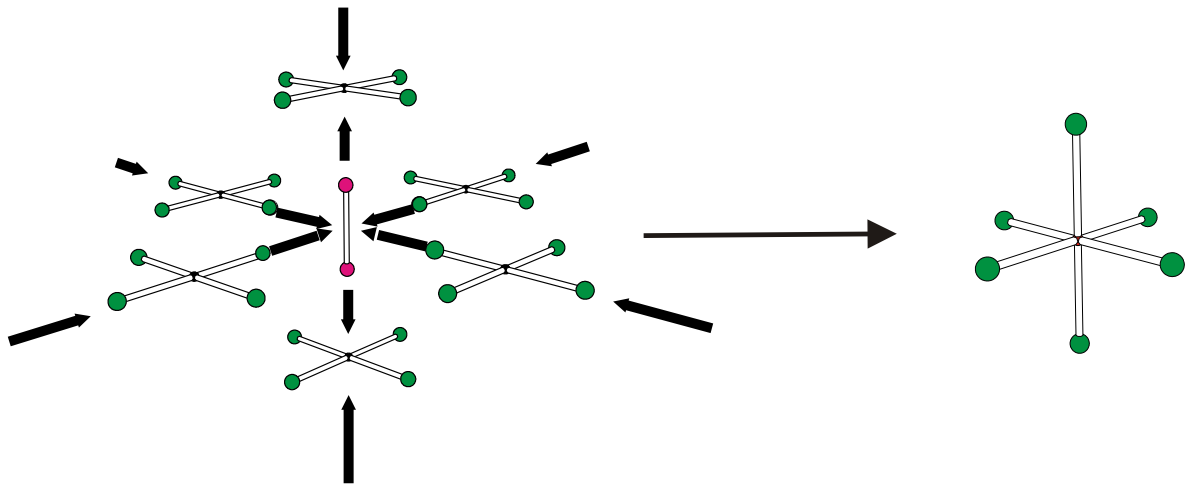


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cs_2[PdI_4]I_2$. Dargestellt ist die Koordination um eine Iodhantel mit ihren vier nächsten Iodnachbarn sowie den überkappenden $[PdI_4]$ -Baugruppen

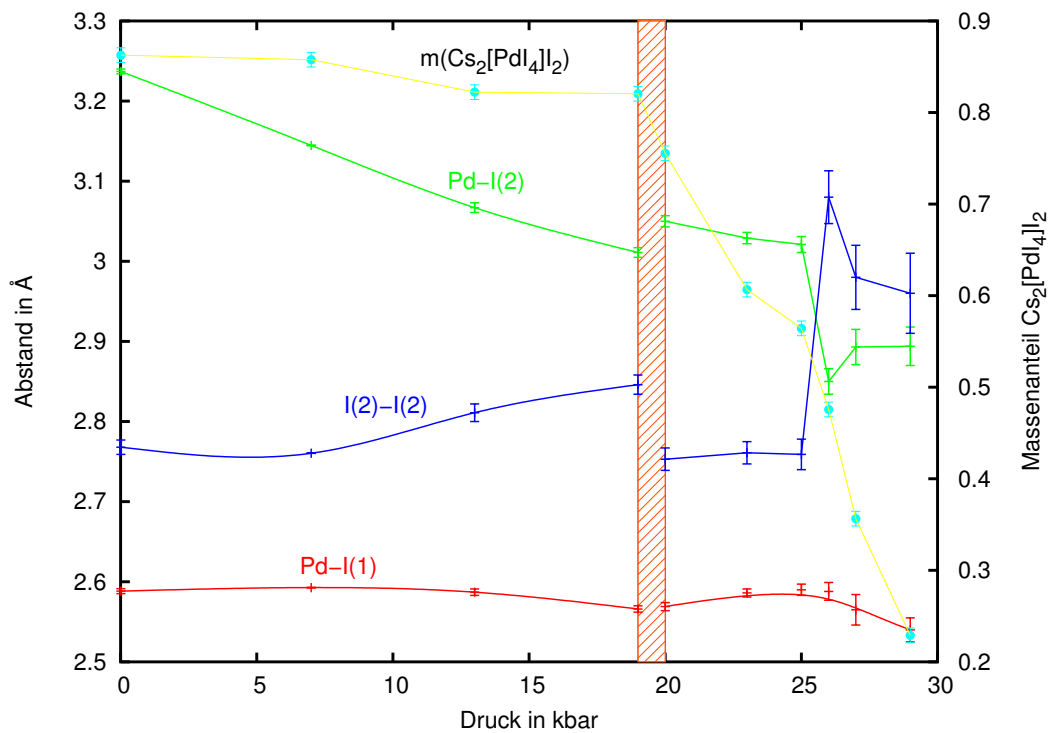
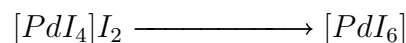


Abbildung 23: Ausgewählte Atomabstände aus der RIETVELD-Verfeinerung sowie der relative Massenanteil von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ sind gegen den Druck aufgetragen

Inhomogene Druckverteilung in der Diamantstempelzelle erzeugt eine orthorhombische Verzerrung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$, die im Bereich zwischen 20 kbar und 25 kbar auftritt und so dem Übergang zunächst ausweicht. Ab 26 kbar tritt auch hier die Redoxreaktion ein, wie am Verlauf der Abstände zwischen $\text{I}(2)\text{-I}(2)$ und $\text{Pd-I}(2)$ zu erkennen ist. Ein weiterer Anhaltspunkt für die ablaufende Redoxreaktion ist die Aufweitung des $\text{Pd-I}(1)$ Abstands, wie er bei einer Koordinationserweiterung[§] zu erwarten ist (vgl. Abb. 23).



[§]Für druckinduzierte Phasentransformationen gelten im Allgemeinen die a) Druck-Koordinations-Regel und b) das Druck-Abstands-Paradoxon [68]: zu a) mit steigendem Druck erhöht sich die Koordinationszahl, zu b) mit Erhöhung der Koordinationszahl weiten sich die interatomaren Abstände auf

Erst durch einen abschließenden Heizzyklus ($25\text{ °C} \rightarrow 176\text{ °C} \rightarrow 25\text{ °C}$) bei rd. 37 kbar gelingt es, Reste von $Cs_2[PdI_4]I_2$ ($\leq 10\text{ Vol\%}$) vollständig in $Cs_2[PdI_6]$ umzuwandeln.

2.1.6 Bestimmung der Zustandsgleichung von $Cs_2[PdI_4]I_2$

Aus verfeinerten Elementarzellenparametern lässt sich das druckabhängige Volumen der Elementarzellen bestimmen, aus dessen Verlauf sich im Allgemeinen eine Zustandsgleichung ableiten lässt. Eine Zustandsgleichung, die pV-Isotherme, ermöglicht es den Druck bei beliebigen Volumen zu berechnen. Eine gängige Form der Zustandsgleichung ist die von HOLZAPFEL [57] vorgeschlagene Zustandsfunktion, die allgemeine Anwendung findet (Gl. (11)). Die Anpassung der Parameter erfolgt über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. K_0 entspricht dem isothermen Kompressionsmodul ($K_0 = \frac{1}{\alpha}$), K'_0 ($\frac{dK}{dp}$) der druckabhängigen ersten Ableitung und V_0 dem Elementarzellenvolumen bei Normaldruck (aus Einkristalldaten). Der Verlauf des Elementarzellenvolumens sowie der Verlauf der Zustandsgleichung (equation of state) ist gegen den Druck in Abb. 24 dargestellt.

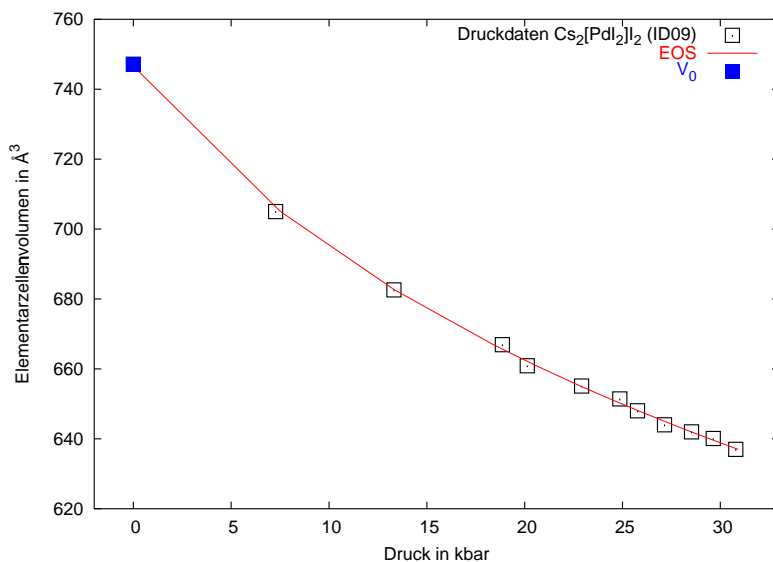


Abbildung 24: Verlauf des Elementarzellenvolumens von $Cs_2[PdI_4]I_2$ gegen den Druck. $V_0 = 746(2)\text{ Å}^3$, $K_0 = 105(7)\text{ kbar}$ und $K'_0 = 7,9(6)$

2.1.7 EXAFS Experimente bei verschiedenen Drücken

Die Hochdruck-EXAFS-Experimente sind an der Experimentierstation BM29 am ESRF durchgeführt worden. In zehn Druckstufen konnten zwischen Normaldruck und 29 kbar die Absorptionskanten von Palladium und Iod aufgezeichnet werden. Vor und nach jedem EXAFS-Spektrum wurden energiedispersive Pulverdiffraktogramme mit niedriger Auflösung aufgenommen. Aus diesen Pulverdiffraktogrammen konnten die Elementarzellenparameter von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$, $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ und h-BN bestimmt und über die Zustandsgleichung von h-BN (vgl. Gl. (12) und Gl. (11)) der Druck auf die Probe berechnet werden. Als Ausgangspunkt für die Verfeinerung der EXAFS-Spektren dienten die kristallografischen Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ bei Normaldruck, die Atomlageparameter wurden dann sukzessive mit steigendem Druck verfeinert. Die freien Parameter der EXAFS-Verfeinerung waren DEBYE-WALLER-Faktoren, EXAFS-Amplituden und Bindungsabstände bei festgesetzten Elementarzellenparametern.

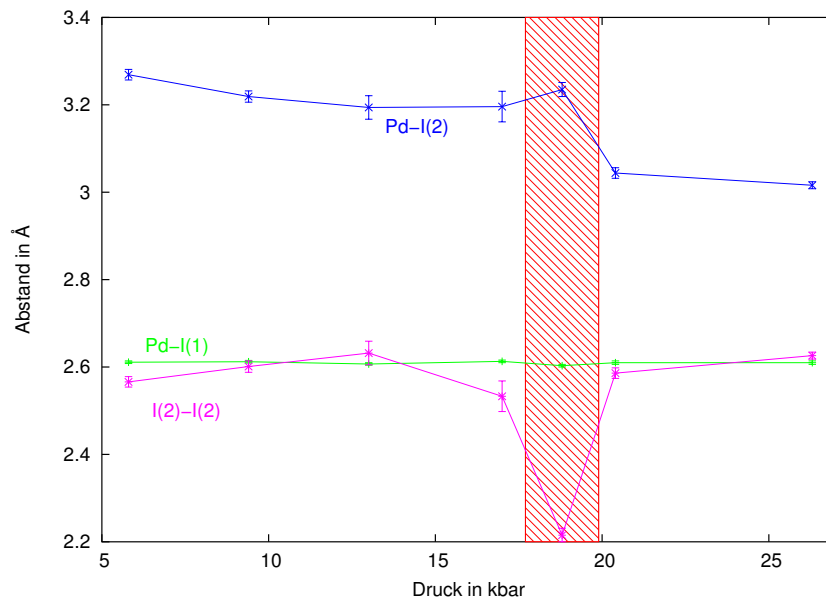


Abbildung 25: Ausgewählte Atomabstände der EXAFS-Analysen

Die Ergebnisse der EXAFS-Analyse und der Hochdruckbeugungsexperimente weisen im Bereich zwischen 17 kbar und 20 kbar beide eine Strukturänderung in $Cs_2[PdI_4]I_2$ nach, hier treten Sprünge in den Atomabständen zwischen Pd-I(2) und I(2)-I(2) auf (vgl. Abb. 23 und Abb. 25 und). Die Absolutwerte der EXAFS-Analyse sind jedoch unzuverlässig, da sich die Anpassung der EXAFS-Daten an die Strukturmodelle als problematisch erwies. Die kristallografisch unterschiedlichen Iodlagen I(1) und I(2) ließen sich im EXAFS-Spektrum nicht voneinander unterscheiden. Es war nicht möglich, präzise Strukturdaten im Bereich des Übergangs aus den EXAFS-Spektren zu extrahieren. Ab 26,3 kbar traten neben den Beugungsreflexen von $Cs_2[PdI_4]I_2$ auch Beugungsreflexe von $Cs_2[PdI_6]$ in den Pulverdiffraktogrammen auf. Oberhalb von 28,5 kbar ließ sich kein $Cs_2[PdI_4]I_2$ im Pulverdiffraktogramm mehr nachweisen.

2.2 Cs₂[PdI₆]

Pulverbeugungsexperimente an Cs₂[PdI₆] bei erhöhten Drücken zeigten, dass ein reversibler Phasenübergang oberhalb 112 kbar auftritt. Die vermutlich hexagonale Phase, die bis zum Ende des Messbereichs bei 205 kbar stabil ist, konnte nicht indiziert werden. Nach Druckentlastung liegt wieder die Ausgangsverbindung Cs₂[PdI₆] mit stark verbreiterten Reflexen vor.

Die Durchführung der Beugungsexperimente am ESRF erfolgte an der Experimentierstation ID30 in zwei Messreihen. Mit dem Druckmedium Stickstoff und dem Drucksensor Rubin konnten insgesamt 16 Druckpunkte aufgezeichnet werden. Ausgewählte Beugungsdiagramme von Cs₂[PdI₆] sind in Abb. 27 abgebildet. Anhand der gewonnenen Daten aus den Messreihen an ID30 und der Messreihe von Cs₂[PdI₄]I₂ (ID09) konnte die Zustandsgleichung von Cs₂[PdI₆] bestimmt werden (vgl. Abb. 26). Kristallografische Daten der RIETVELD-verfeinerten Pulverdiffraktogramme finden sich im Anhang ab Seite 244.

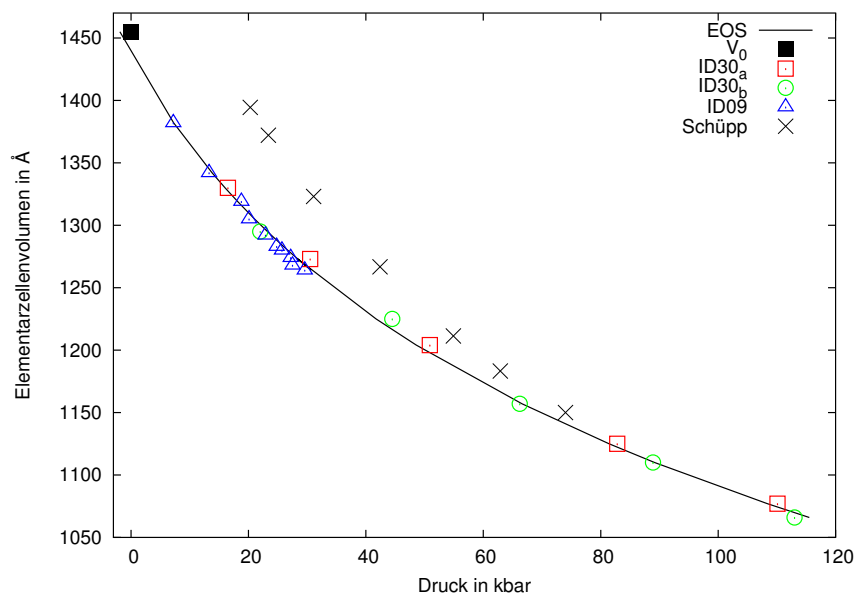


Abbildung 26: Verlauf des Elementarzellenvolumens von Cs₂[PdI₆] im Bereich zwischen Normaldruck und 112 kbar. $V_0 = 1437(9) \text{ \AA}^3$, $K_0 = 164(16)$ kbar und $K'_0 = 5,8(4)$

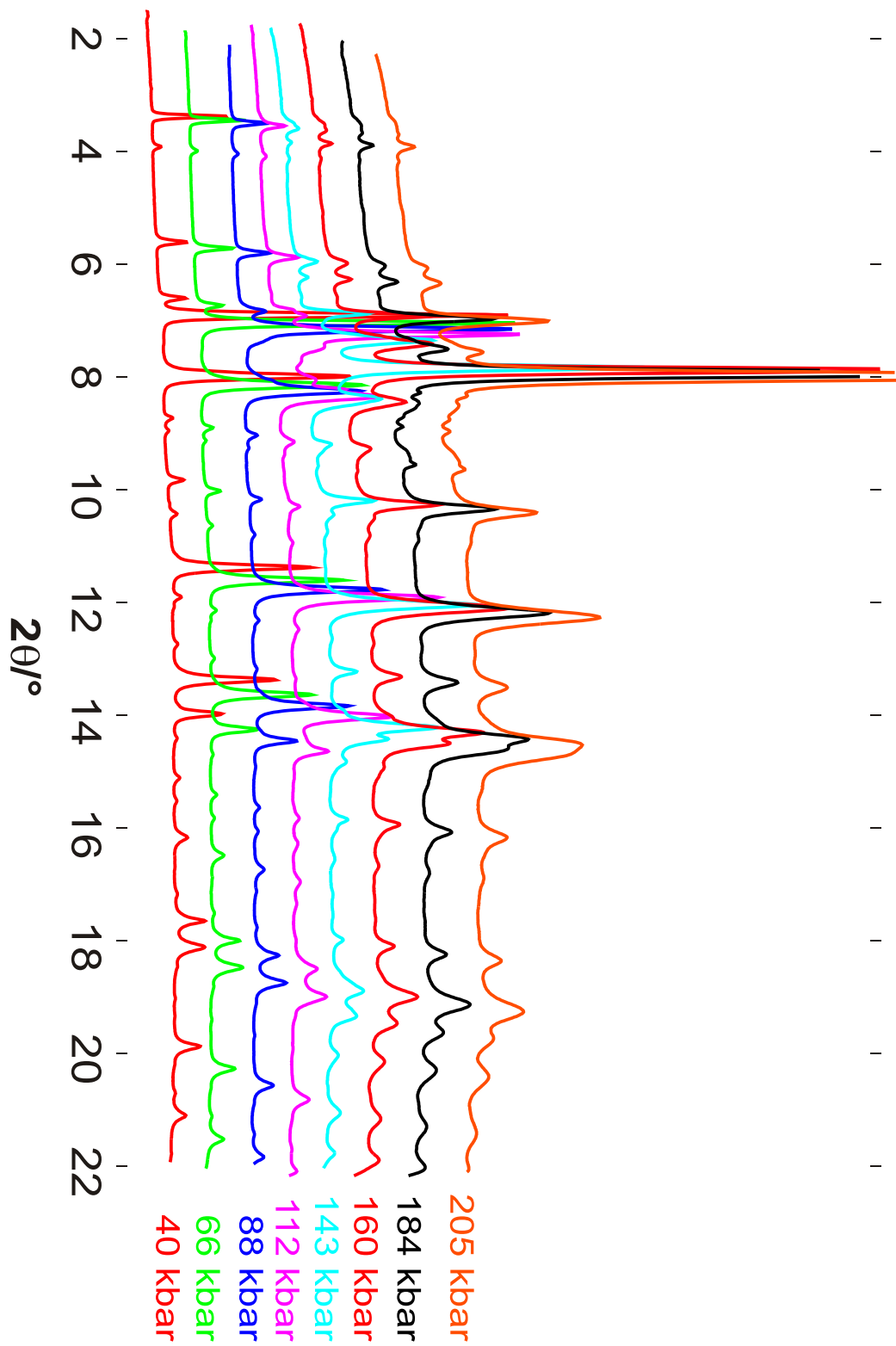


Abbildung 27: Ausgewählte Pulverdiffraktogramme von $Cs_2[PdI_6]$ bei verschiedenen Drücken

2.3 Cs₂[PdBr₄]I₂

Bei den Hochdruck-EXAFS-Untersuchungen an Cs₂[PdI₄]I₂ trat die Problematik zu Tage, dass gerade im interessierenden Bereich des Übergangs von Cs₂[PdI₄]I₂ nach Cs₂[PdI₆] anhand der EXAFS-Analysen keine eindeutige Unterscheidung der kristallografisch verschiedenen Iod-Atomlagen möglich war und somit keine kristallografischen Daten in der Nähe des Übergangspunkt gewonnen werden konnten. Eine Verbindung, die diesen Missstand umgeht, musste gefunden werden. Ein geeigneter Ersatz schien die Substitution der planaren [PdI₄]-Baugruppen durch [PdBr₄]-Baugruppen. Diese weisen gegenüber Cs₂[PdI₄]I₂ zudem den Vorteil auf, dass die Symmetriehöhung von D_{4h} nach O_d, wie sie beim Wechsel von Cs₂[PdI₄]I₂ nach Cs₂[PdI₆] auftritt, ausbleibt. Ein Valenzwechsel von [PdBr₄] nach [PdBr₄I₂] würde also keine Änderung der Punktsymmetrie D_{4h} bedingen. Der Ersatz von [PdI₄]-Baugruppen durch [PdBr₄]-Baugruppen konnte an der isotyp zu Cs₂[PdI₄]I₂ vorliegenden Verbindung Cs₂[PdBr₄]I₂ erfolgreich vollzogen werden.

2.3.1 Darstellung und Charakterisierung von Cs₂[PdBr₄]I₂

Durch solvothermale Umsetzung eines Gemenges aus CsBr, PdBr₂ und I₂ bei 150 °C im Stoffmengenverhältnis 2:1:1 in 4,7 %-iger Bromwasserstoffsäure gelang die Darstellung von röntgenografisch phasenreinem Cs₂[PdBr₄]I₂. Hierzu wurde 0,5 g Eduktgemenge in Quarzglasampullen gefüllt, mit 0,5 ml HBr überschichtet, in flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und abgeschmolzen. Nach dem Aufheizen auf Reaktionstemperatur ist die Reaktionsmischung 72 h getempert und abschließend mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt worden. Das gewonnene grobkristalline Produkt wurde abfiltriert und mit wenig 4,7 %-iger HBr, bidestilliertem Wasser und Diethylether gewaschen. Der aus dunkelroten Kristallen bestehende Filterrückstand enthielt neben stark verwachsen auch einzelne nadelförmige Kristalle. Vom Produkt angefertigte Röntgenpulveraufnahmen bestätigten die röntgenografische Phasenreinheit. Zur Strukturbestimmung sind unter einem Polarisationsmikroskop gut ausgebildete quaderförmige Kristalle isoliert und in Glaskapillaren mit Paraffinwachs befestigt worden. Anhand einiger Röntgenbeu-

gungsbilder mit einem κ -CCD-Einkristalldiffraktometer konnte ein geeigneter Kristall ausgewählt und triklin vermessen werden. Die bestimmten Elementarzellenparameter lassen sich in ein tetragonales Kristallsystem mit Innenzentrierung überführen.

$$\begin{array}{l} a = 7,5277(1) \text{ \AA}, \quad \alpha = 111,350(1)^\circ \\ b = 7,5275(1) \text{ \AA}, \quad \beta = 105,765(1)^\circ \\ c = 7,5278(2) \text{ \AA}, \quad \gamma = 111,358(1)^\circ \end{array} \xrightarrow{\vec{t} = \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & \bar{1} \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \begin{array}{l} a = 8,4896(1) \text{ \AA} \\ c = 9,0853(2) \text{ \AA} \end{array}$$

Die verfeinerten Elementarzellenparameter stimmen mit der RIETVELD-Verfeinerung $a = 8,4694(3) \text{ \AA}$ und $c = 9,0754(3) \text{ \AA}$ gut überein. Die Analyse der symmetrieverknüpften Reflexe und der systematischen Auslöschungen führte zu den möglichen Raumgruppentypen I422 (Nr. 97), I4mm (Nr. 107), $I\bar{4}m2$ (Nr. 119), $I\bar{4}2m$ (Nr. 121) und I4/mmm (Nr. 139), wovon sich I4/mmm (Nr. 139) im Verlauf der Strukturbestimmung als zutreffend erwies. Mit Hilfe direkter Methoden konnten die Atomlagen aufgefunden und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden. Die kristallografischen Daten und Messparameter sind in den Tabellen 6, 7 und 8 aufgeführt. Ausgewählte Winkel und Abstände in $Cs_2[PdBr_4]I_2$ sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

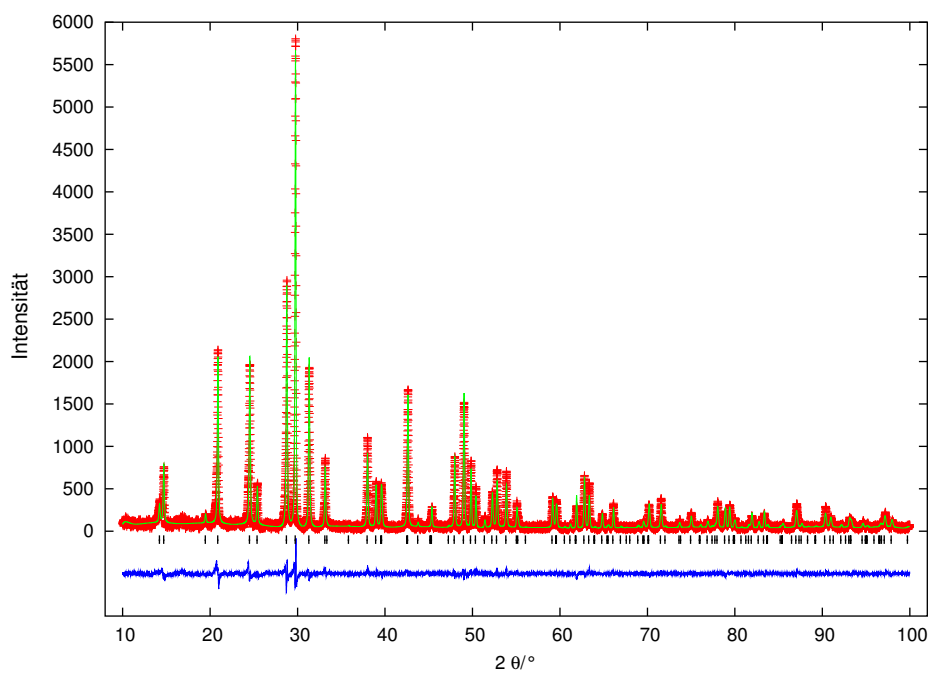


Abbildung 28: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$, (+) gemessen, (-) berechnet, (|) mögliche Reflexlagen und darunter die Differenzkurve



Abbildung 29: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ -Kristalls

Tabelle 6: Kristallografische Daten und Messparameter von $Cs_2[PdBr_4]I_2$

κ -CCD Datensatznummer	1394
Summenformel	$Cs_2[PdBr_4]I_2$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp (Nr.); Z	I4/mmm (139); 2
Elementarzellenparameter [Å]	a = 8,4896(1) c = 9,0853(2)
EZ-Volumen [Å ³]	654,8(1)
Dichte (ber./gem.) [10 ³ kg/m ³]	4,79 / 4,83(4)
Kristallgröße [mm ³]	0,07 × 0,07 × 0,12
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreis- diffraktometer, Mo-K α , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator, CCD-Detektor; ω -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 27^\circ$, T = 293 K,
Reflexbereich	$-10 \leq h, k \leq 10; -11 \leq l \leq 11$
Completeness [%]	100%
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\sum w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix, SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	23,75
Absorptionskorrektur	keine
F(000)	804
Zahl der Reflexe	
gemessen	2966
unabhängige (N)	247
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	244
Anzahl der Parameter	13
R_i (SHELXL-97) [%]	5,04
$R(F)_N; R(F)_{N'}$ [%]	2,24; 1,88
$wR(F^2)_N; wR(F^2)_{N'}$ [%]	4,52; 4,46
Goof	1,189
Extinktionskoeffizient	0,0100(5)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-1,04 (0,93 Å von Pd) 1,09 (1,35 Å von Cs)

Tabelle 7: Fraktionelle Atomlageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} für Cs₂[PdBr₄]I₂ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ in Å² (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd	2a	0	0	0	0,0217(2)
Cs	4d	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,0423(2)
I	4e	0	0	0,34815(6)	0,0331(2)
Br	8h	0,20356(5)	0,20356(5)	0	0,0328(2)

Tabelle 8: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in Å² für Cs₂[PdBr₄]I₂ (Standardabweichung). Die U_{ij} sind definiert für $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0,0210(3)	0,0210(3)	0,0230(4)	0	0	0
Cs	0,0458(3)	0,0458(3)	0,0352(3)	0	0	0
I	0,0367(3)	0,0367(3)	0,0259(3)	0	0	0
Br	0,0274(3)	0,0274(3)	0,0434(4)	0	0	-0,0062(2)

Tabelle 9: Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in Cs₂[PdBr₄]I₂ (Standardabweichung)

		Abstand [Å]			Winkel [°]			
Pd	– Br	2,4440(5)	4×	Br-	Pd	-Br	90	4×
I	– I	2,759(1)	1×	Br-	Pd	-I	90	8×
Pd	– I	3,1630(5)	2×	I-	Pd	-I	180	2×
Cs	– Br	3,8051(6)	8×					
I	– Br'	3,817(3)	4×					
I	– Br	3,9972(5)	4×					
Cs	– I	4,3374(1)	4×					

2.3.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $Cs_2[PdBr_4]I_2$

Die isotyp zu $Cs_2[PdI_4]I_2$ (vgl. S. 29) kristallisierende Verbindung enthält Palladium in der Oxidationstufe 2+, welches exakt quadratisch planar von vier Bromatomen im Abstand von 2,4440(5) Å umgeben ist. Senkrecht zu den Flächen der $[PdBr_4]$ -Baueinheiten sind zwei Iodmoleküle eingelagert, deren kürzester Pd-I-Abstand 3,1630(5) Å beträgt. Somit kann die Umgebung von Palladium, bestehend aus vier Bromatomen und je zwei Iodatomen, als stark gestreckter Oktaeder beschrieben werden. Der I-I-Abstand innerhalb eines I_2 -Moleküls beträgt 2,759(1) Å und ist im Vergleich zu elementarem Iod (2,715 Å [69]) um rund 1,5 % länger.

Iodeinlagerungsverbindungen wie z.B. $C_6H_{12}N_4 \cdot I_2$ [70] mit einem I-I-Abstand von 2,830 Å, oder wie in der Verbindung $C_{60}I_2(H_3-C_6H_5)$ [71] mit einem I-I-Abstand von 2,685 Å weisen intramolekulare Abstände auf, die mit denen in $Cs_2[PdBr_4]I_2$ vergleichbar sind.

Cäsium ist im Abstand von 3,8051(6) Å von acht Bromatomen umgeben, jeweils zwei Bromatome stammen aus einer $[PdBr_4]$ -Baugruppe, so dass das resultierende Polyeder als verzerrter Kubus (vgl. Abb. 31) beschrieben werden kann. Die Umgebung von Cäsium wird durch vier Iodatome, die die Seitenflächen überkappen, im Abstand von 4,3374(1) Å ergänzt und bildet so einen verzerrten Kuboktaeder aus.

Iod wird von vier Bromatomen aus vier verschiedenen $[PdBr_4]$ -Baueinheiten im Abstand von 3,817(3) Å umgeben, weitere vier Bromatome einer $[PdBr_4]$ -Baueinheit senkrecht der kristallografischen c-Achse im Abstand von 3,9972(5) Å ergänzen die Umgebung. Eine weitere Koordinationssphäre wird durch vier Cäsiumatome im Abstand von 4,3375(1) Å aufgebaut und bildet so einen 17-flächigen Polyeder (Vgl. Abb. 32).

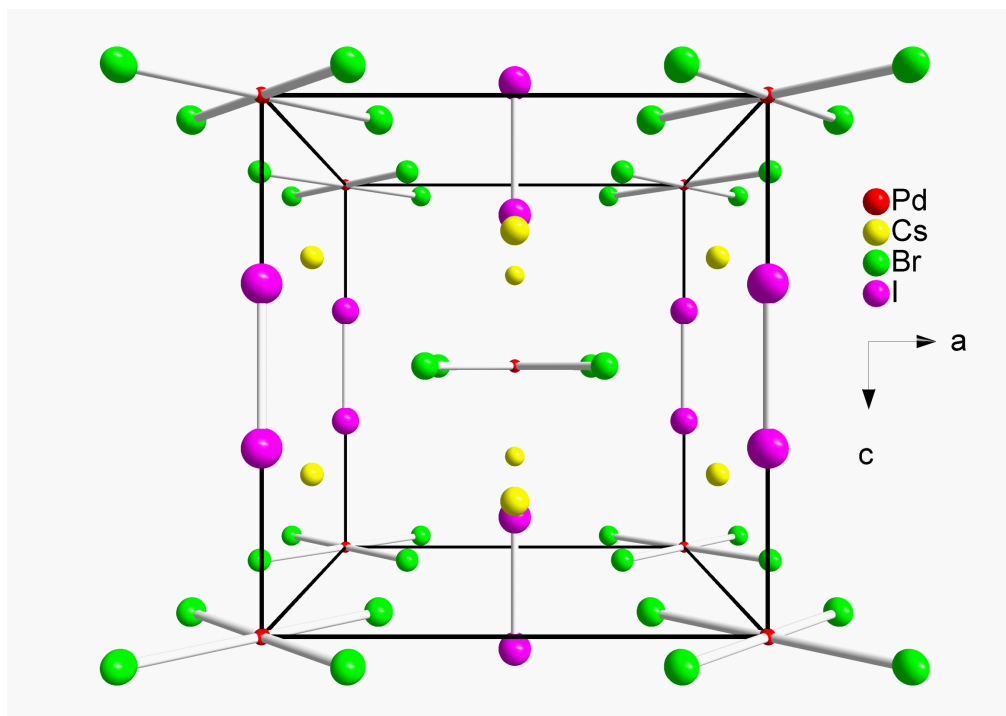


Abbildung 30: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₂[PdBr₄]I₂ (Schwingungselipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

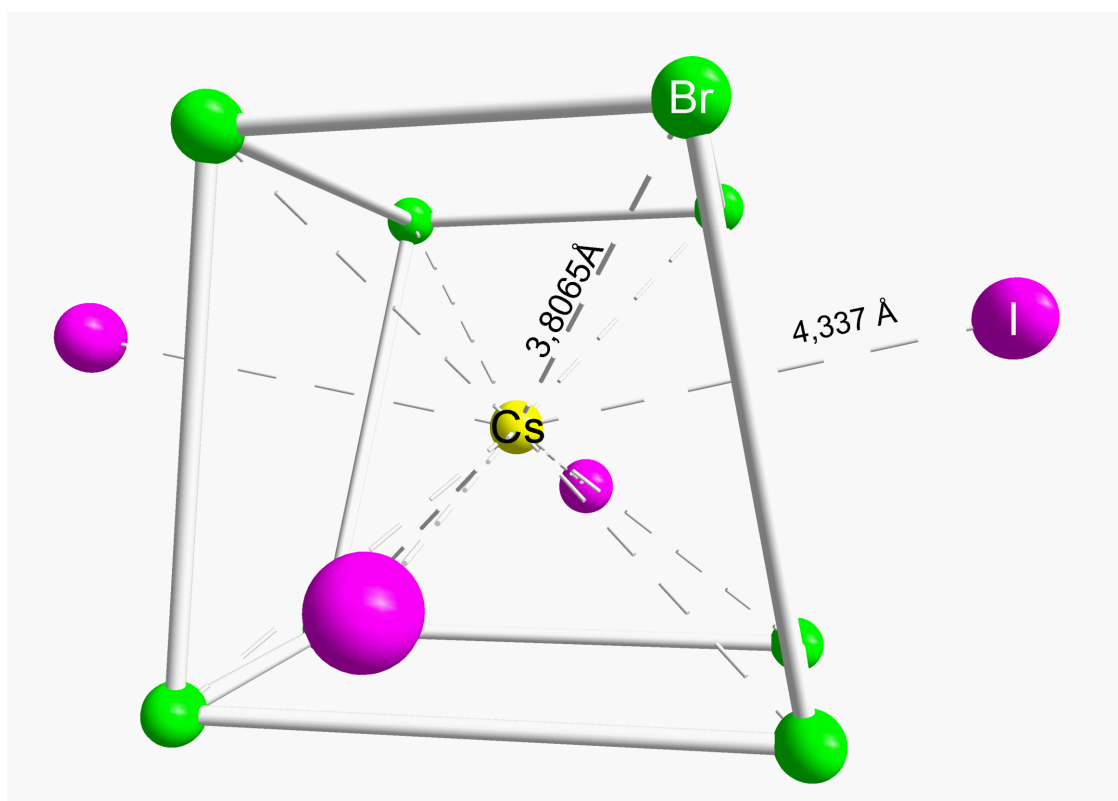


Abbildung 31: Darstellung des Koordinationspolyeders um Cäsium (Schwingungselipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

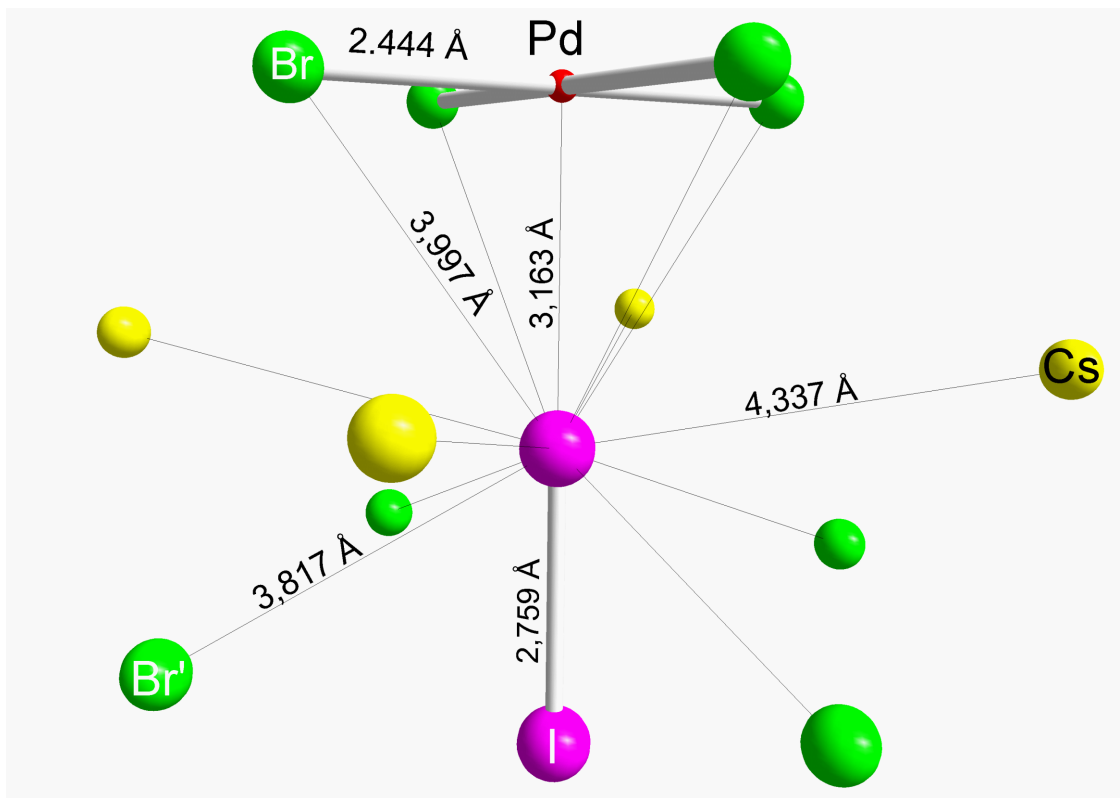
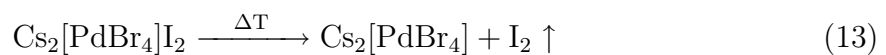


Abbildung 32: Darstellung des Koordinationspolyeders um Iod

2.3.3 Thermochemische Untersuchungen von $Cs_2[PdBr_4]I_2$

Das Vorliegen *unendlicher Ketten* aus $I-I-[PdBr_4]-I-I$ eröffnet die Möglichkeit einer druck- und/oder temperaturinduzierten Festkörper-Redoxreaktion analog $Cs_2[PdI_4]I_2$. So sind DTA/TG- und DSC-Untersuchungen durchgeführt worden, um eine mögliche hochoxidierte Form von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ zu erhalten. Die DTA/TG-Messung von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ wurde mit einer Heizrate von $\frac{1}{30}$ °C pro Sekunde durchgeführt (vgl. Abb. 33). Die TG-Kurve weist eine kontinuierliche Massenabnahme zwischen 145 °C und 363 °C nach, die der Abspaltung eines Iod-Moleküls entspricht.



Die Massendifferenz beträgt dabei 90% des theoretischen Iodgehaltes von $Cs_2[PdBr_4]I_2$. Zusätzlich treten bei 349 °C (1) und 390 °C (2) zwei endotherme Effekte in der DTA-Kurve auf. Punkt (1) kann nicht zugeordnet werden, eine Phasenumwandlung wäre

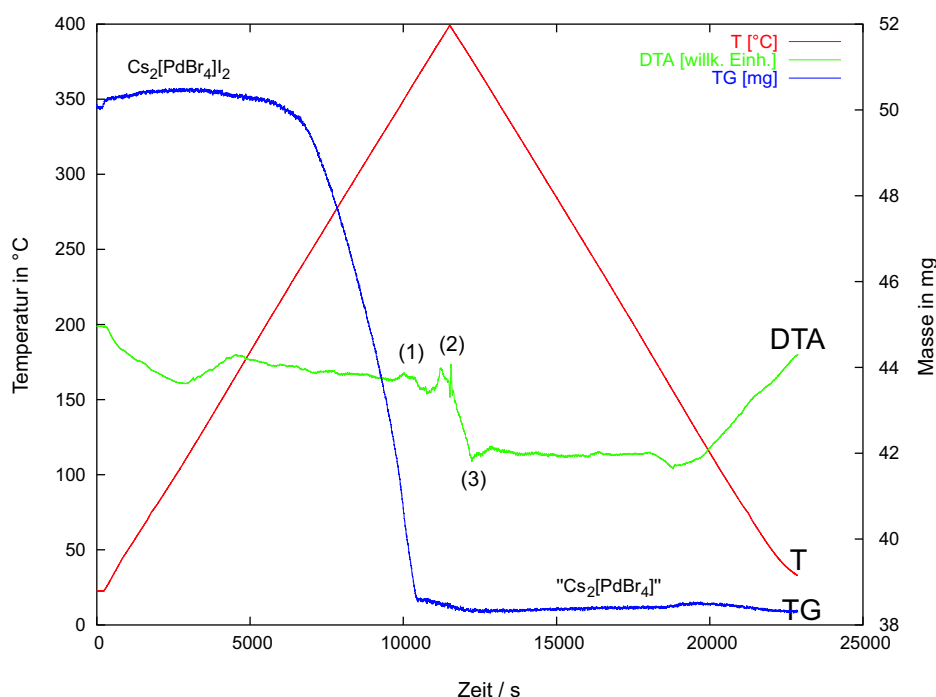


Abbildung 33: DTA/TG-Messung von Cs₂[PdBr₄]I₂

denkbar. Punkt (2) bei 390 °C entspricht dem Schmelzpunkt der Substanz, der bei DSC-Messungen mit 397,7 °C festgestellt wurde. Punkt (3), der exotherme Effekt bei 375 °C, entspricht dem Erstarrungspunkt, der bei DSC-Messungen mit 374,6 °C bestimmt wurde. Der Rückstand der DTA/TG-Messung ist röntgenografisch untersucht worden (vgl. Abb. 34). Dabei wurde festgestellt, dass das erhaltene Produkt keinem beschriebenen Cäsiumbromopalladat entspricht. Alle Indizierungsversuche blieben erfolglos, es konnte kein geeigneter Strukturvorschlag gefunden werden. Tieftemperatur-DSC-Messungen an Cs₂[PdBr₄]I₂ zeigen bis -175 °C keine messbaren Effekte.

2.3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Von den maximal sieben Schwingungsmoden für quadratisch planare Baugruppen mit D_{4h}-Symmetrie liegen drei RAMAN-aktive $\nu_s(B_{1g}) = 118 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(B_{2g}) = 183 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\nu(B_{1g}) = 194 \text{ cm}^{-1}$ und eine IR-aktive $\nu_{as} = 264 \text{ cm}^{-1}$ innerhalb des untersuchten Messbereiches (vgl. Abb. 35, 36). Die starke Bande bei 162 cm^{-1} kann der Iod-Schwingung zugeordnet werden.

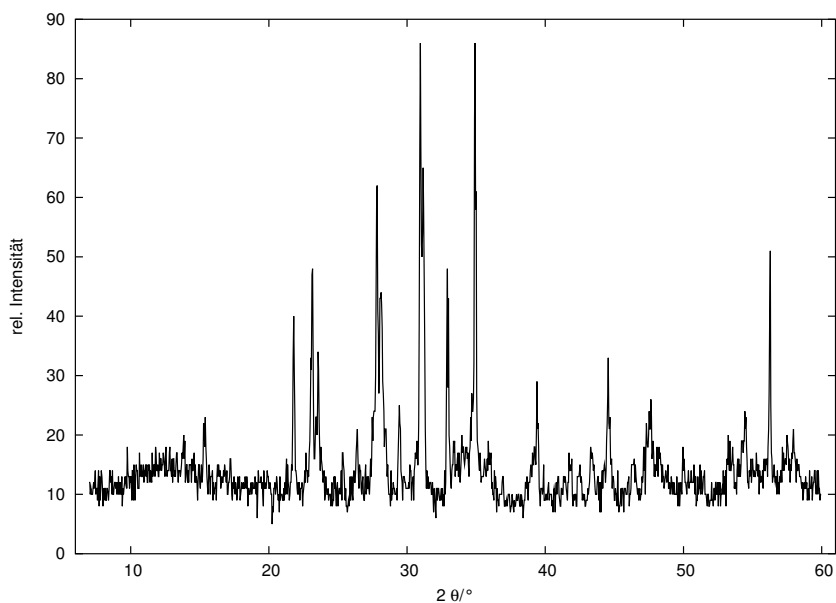


Abbildung 34: Pulverdiffraktogramm von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ nach DTA/TG-Messung

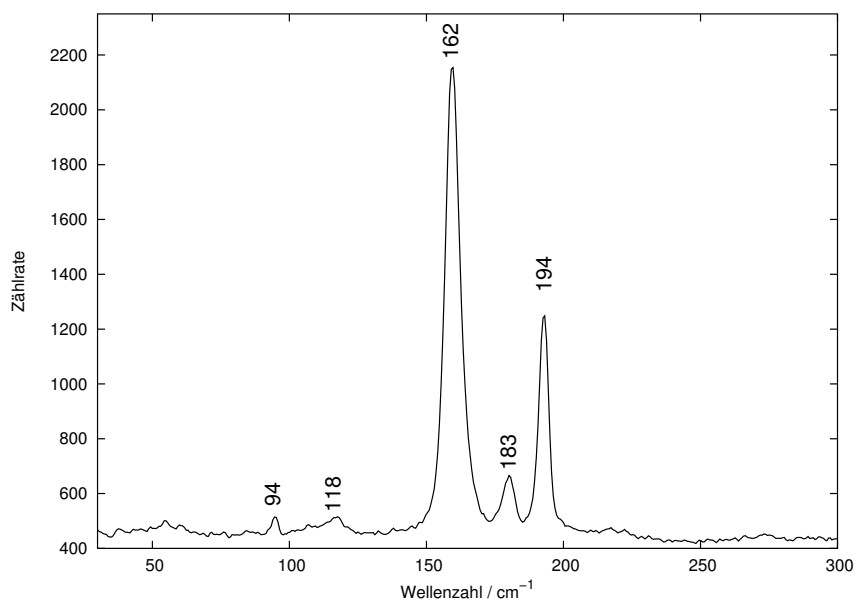


Abbildung 35: RAMAN-Spektrum von $Cs_2[PdBr_4]I_2$

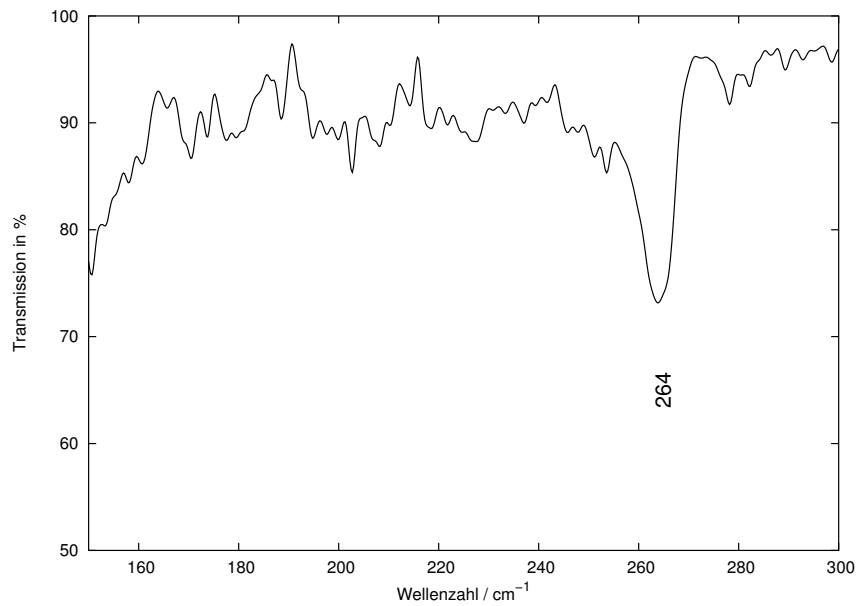


Abbildung 36: IR-Spektrum von Cs₂[PdBr₄]I₂

2.3.5 Druckabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen an Cs₂[PdBr₄]I₂

An den Experimentierstationen ID09 und ID30 am ESRF sind an der Verbindung Cs₂[PdBr₄]I₂ Röntgenbeugungsexperimente bei verschiedenen Drücken durchgeführt worden. Es konnten Druckexperimente bis zu 218 kbar in drei Messreihen durchgeführt werden. Eine Messreihe wurden mit dem Drucksensor SrB₄O₇:Sm²⁺ und dem Drucküberträger Stickstoff, eine weitere mit dem Druckmedium Argon durchgeführt. Die dritte Messreihe konnte mit Drucksensoren aus Rubinsplitttern und dem Druckmedium Stickstoff aufgezeichnet werden. Die einzelnen Druckstufen wurden manuell angesteuert. Zur Einstellung des Gleichgewichtsdrucks ist zwischen zwei Druckpunkten jeweils 15 Minuten abgewartet worden, bevor Beugungsaufnahmen aufgezeichnet wurden. Die Belichtungszeit pro Beugungsbild lag zwischen 0,1 s und 0,2 s. Vor und nach jeder Belichtung ist die Verschiebung der Fluoreszenzlinie bei 295 K aufgezeichnet und der Druck nach Gleichung (9) und Gleichung (10) berechnet worden. Tabelle 10 gibt die gemittelten Messwerte der Fluoreszenzlinienlage und die daraus berechneten Druckwerte wieder.

Tabelle 10: Über die Fluoreszenzmethode bestimmte Druckwerte der Röntgenbeugungsexperimente an der Verbindung $Cs_2[PdBr_4]I_2$

ID09		Argon		ID30	
Stickstoff				Stickstoff	
λ [nm]	p [kbar]	λ [nm]	p [kbar]	λ [nm]	p [kbar]
685,594	5,2	685,756	11,7	694,840	16,7
685,721	10,2	685,778	12,5	695,125	24,6
685,865	16,0	685,965	20,0	695,649	39,1
686,058	23,7	686,744	50,6	696,312	57,6
686,146	27,2	687,065	63,1	696,826	72,0
686,282	32,5	687,137	65,9	697,065	78,8
686,414	37,7	687,192	68,0	697,478	90,4
686,646	46,8	687,274	71,1	697,548	92,4
686,749	50,8	687,351	74,1	697,613	94,3
686,987	60,0	687,434	77,2	697,758	98,4
687,233	69,5	687,553	81,8	697,967	104,3
687,515	80,3	687,634	84,9	698,060	106,9
687,829	92,2	687,786	90,6	698,131	109,0
688,131	103,6	687,928	96,0	698,253	112,4
688,371	112,6	688,061	101,0	699,193	139,3
688,623	122,0	688,064 ¹	101,1	699,786	156,4
688,834	129,7	688,048 ²	100,5	700,138	166,6
689,008	136,2			700,532	178,1
689,101	139,6			700,852	187,4
689,214	143,7			701,260	199,4
689,374	149,6			701,564	206,8
689,565	156,5			701,912	218,8
688,745	163,0				
690,143	177,3				
690,551	191,8				
685,589	5,0 ³				

¹ 372 K, manuelle Angleichung des Membrandrucks mit steigender Temperatur² 479 K, manuelle Angleichung des Membrandrucks mit steigender Temperatur³ nach Druckentlastung

Die Beugungsbilder wurden wie auf Seite 7 beschrieben bearbeitet und in Pulverdiagramme umgewandelt. In Abbildung 37 sind einige ausgewählte Beugungsdiagramme in Abhängigkeit vom Druck dargestellt.

Deutlich ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Verschiebung der Reflexlagen und Druck bis 78,8 kbar zu erkennen. Zwischen 78,8 kbar und 90,4 kbar treten neue Reflexe im Beugungsdiagramm auf, die weder dem Umgebungsmaterial noch der Probenkammer oder dem Druckmedium zugeordnet werden können. Oberhalb von 104,3 kbar tritt dann erneut ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Druck und Verschiebung der Reflexlagen auf, der bis zum Ende des erfassten Messbereichs zu beobachten ist. Nach Druckentlastung liegt wieder die Ausgangsverbindung mit verbreiterten Beugungsreflexen vor.

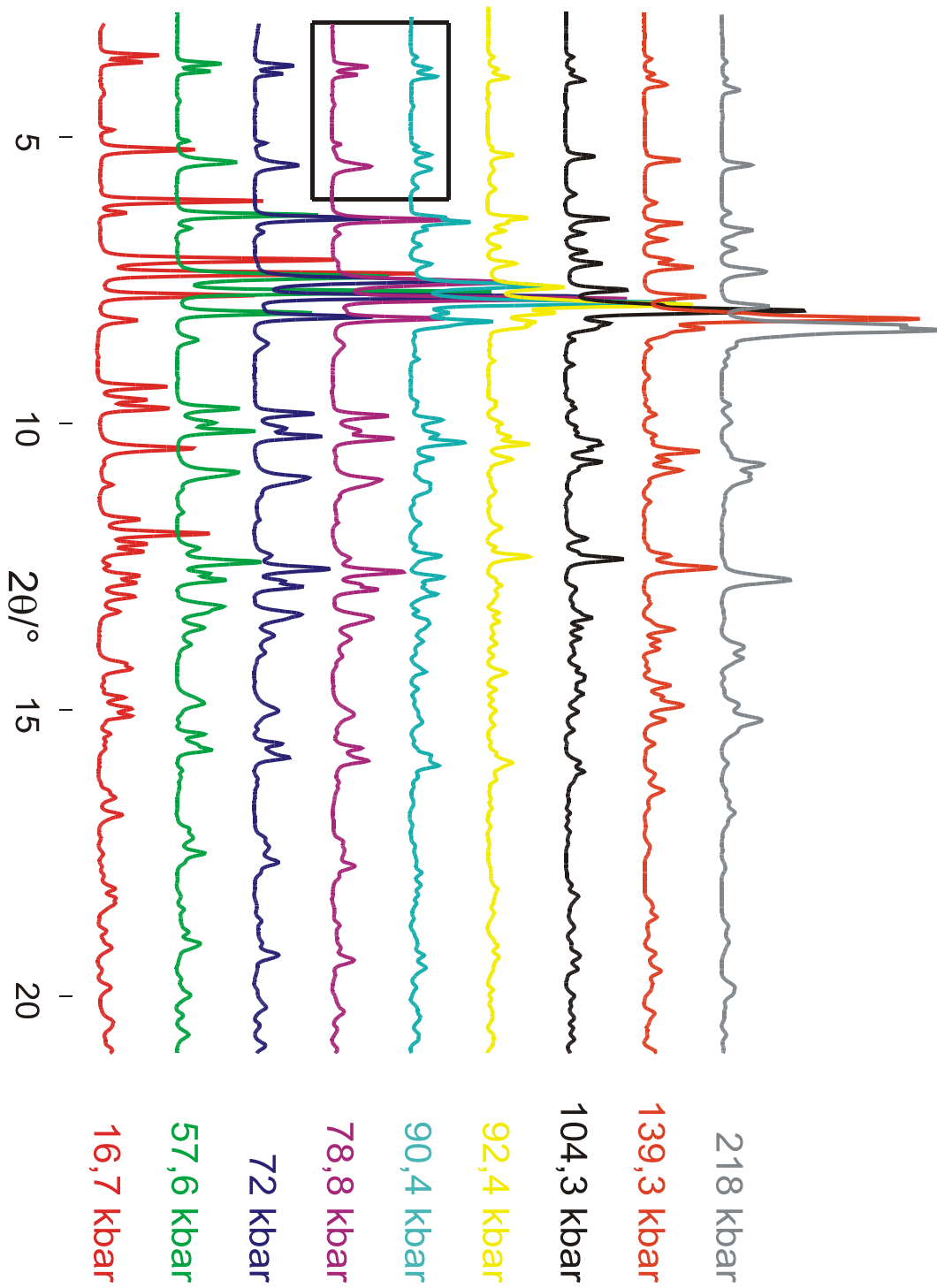


Abbildung 37: Ausgewählte Pulverdiffraktogramme von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ bei verschiedenen Drücken der Stickstoffmessreihe an ID30. Der markierte Bereich in nachfolgender Abbildung vergrößert dargestellt

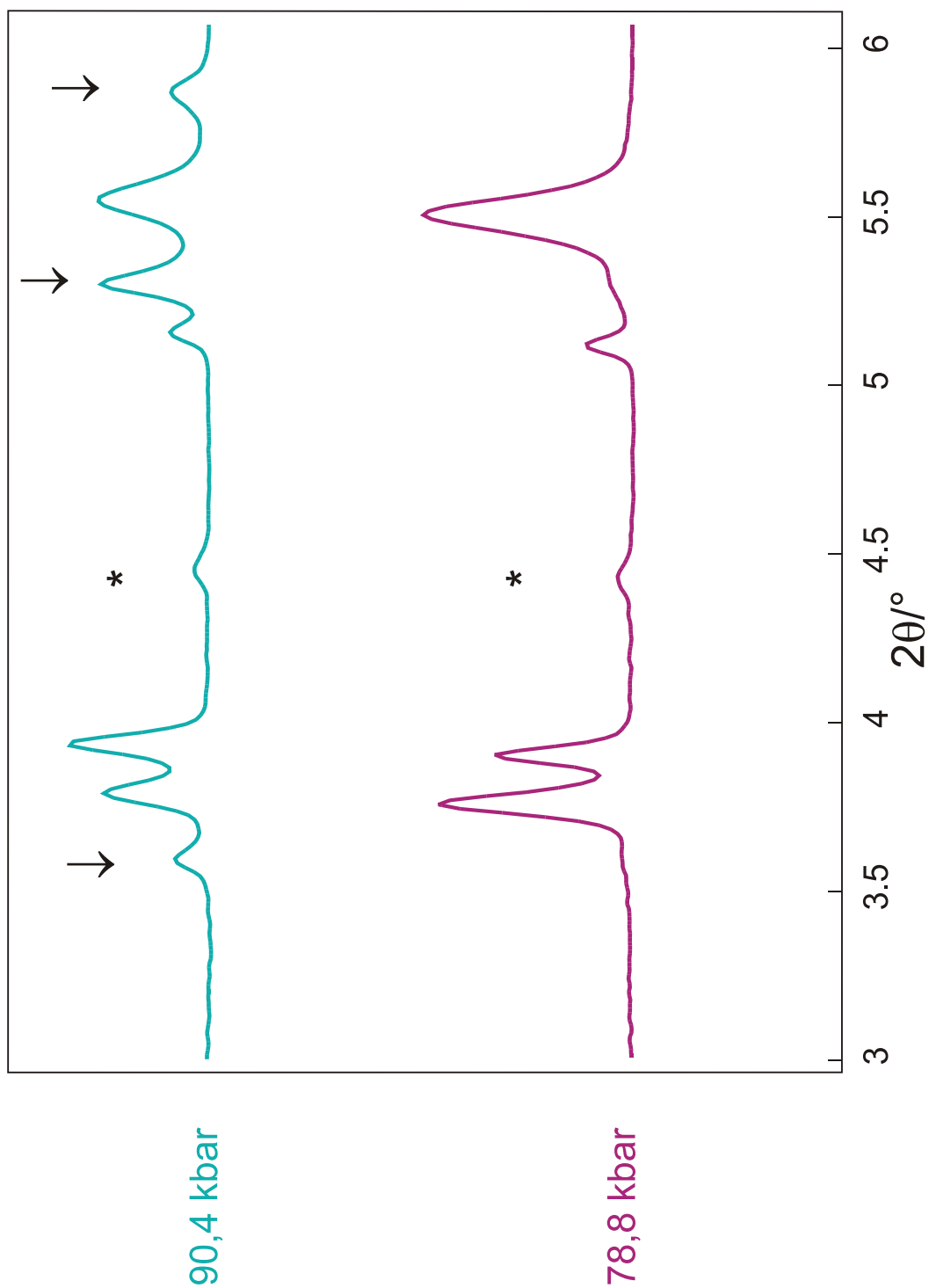
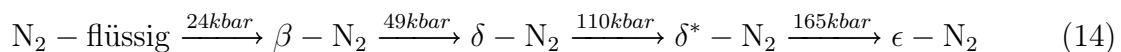


Abbildung 38: Ausschnittsvergrößerung von Abb. 37. (*) Reflex verursacht durch Diamantstempelzelle, (↓) neu auftretende Reflexe

2.3.6 Indizierungs- und Strukturbestimmungsversuche der Hochdruckphase von $Cs_2[PdBr_4]I_2$

Die Diffraktogramme der einzelnen Druckstufen sind unter Verwendung automatischer Indizierungsprogramme (vgl. S. 5) indiziert worden. Die Druckmedien Stickstoff und Argon erwiesen sich bei den Indizierungsversuchen jedoch als störend. Argon verfestigt sich oberhalb von 50 kbar und liegt danach über dem gesamten Messbereich als kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur vor. Die zusätzlich erzeugten Röntgenreflexe mussten in den Diffraktogrammen identifiziert und mitverfeinert werden. Als weitaus problematischer erwies sich Stickstoff, der oberhalb von 24 kbar kristallisiert und eine Vielzahl von Phasenumwandlungen im untersuchten Druckbereich durchläuft [72]. Nicht immer konnten alle Stickstoffreflexe eindeutig im Beugungsdiffraktogramm zugeordnet werden.



Indizierungsversuche oberhalb von 78,8 kbar blieben zunächst erfolglos. Neben den Beugungsreflexen von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ und Stickstoff sind deutlich Reflexe einer weiteren, dritten Phase zu erkennen, deren Indizierung erst nach sorgfältiger Isolierung aller Stickstoffreflexe gelingt. Die Indizierung anhand von zwölf Einzelreflexen (vgl. Tab. 11) bei 92,4 kbar konnte mit dem Programm DICVOL91 [42] durchgeführt werden.

Die Elementarzellenparameter der monoklin indizierten Zelle sind mit $a = 8,330(5) \text{ \AA}$, $b = 7,280(5) \text{ \AA}$, $c = 8,165(7) \text{ \AA}$ und $\beta = 93,66(5)^\circ$ bestimmt worden. Aufgrund der Auslöschungsbedingungen wurde der Raumgruppentyp $C2/m$ (Nr. 12) in innenzentrierter Aufstellung $I2/m$ gewählt. Mit Hilfe des Programmpakets EXPO [44] war es möglich, Intensitätsdaten aus dem Pulverdiffraktogramm nach der Methode von LE BAIL [73] zu extrahieren und ein Strukturmodell mittels direkter Methoden zu erstellen.

Tabelle 11: Beobachtete und berechnete 2θ - und hkl -Werte der Indizierung mit DICVOL91 bei 92,4 kbar

Nr.	2θ [°] (gemessen)	2θ [°] (berechnet)	Differenz [°]	h	k	l
1	3,951	3,962	-0,012	1	0	-1
2	4,223	4,224	-0,001	1	0	1
3	4,388	4,390	-0,002	0	1	1
4	—	4,351	—	1	1	0
5	5,850	5,851	-0,001	0	0	2
6	6,549	6,549	0,000	0	2	0
7	7,079	7,074	0,005	-2	1	1
8	7,365	7,371	-0,007	2	1	1
9	7,657	7,657	0,001	1	2	-1
10	7,933	7,929	0,003	2	0	-2
11	8,459	8,454	0,005	2	0	2
12	8,789	8,781	0,008	0	2	2
13	8,912	8,912	0,000	3	0	-1

2.3.7 Kristallstrukturverfeinerung von Cs₂[PdBr₄]I₂

Die Verfeinerung der Kristallstruktur ist mit dem Programmpaket GSAS [45] durchgeführt worden. Dabei wurde der Untergrund aller Beugungsdiffraktogramme sorgfältig mit 12 bis 14 Parametern eines CHEBYSCHEV-Polynoms erster Ordnung (TYP 1, in GSAS implementiert) angepasst. Als Profildfunktion ist eine modifizierte Pseudo-VOIGT-Funktion (TYP 4, in GSAS implementiert) gewählt worden, die das LORENTZ-förmige Profil der Beugungsreflexe bei Verwendung von Synchrotronstrahlung am besten beschreibt. Die Vorzugsausrichtung der Kristallite konnte mit 6 bis 8 Parametern einer sphärisch-harmonischen Funktion (TYP 2, in GSAS implementiert) modelliert werden.

Elementarzellenparameter, Atomlageparameter, isotrope Auslenkungsparameter, Skalierungsfaktor, Profilparameter, Untergrund und Vorzugsorientierung wurden frei und ohne Dämpfung verfeinert, bis das Konvergenzkriterium der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unterschritten wurde.

Trotz sorgfältiger Überarbeitung der Beugungsbilder war es nicht möglich alle auf-

gezeichneten Beugungsdiagramme für die Strukturverfeinerung heranzuziehen. In einigen Pulverproben verhinderte die unzureichende Homogenität der Kristallitgrößen eine optimale Profilanpassung der Beugungsdiagramme und somit die Extraktion von Atomlagen- und thermischen Auslenkungsparametern. Ausnahmslos ließen sich jedoch die Elementarzellenparameter aus den Beugungsdiagrammen extrahieren und verfeinern.

2.3.8 Beschreibung der Kristallstruktur von $Cs_2[PdBr_4I_2]$

Zur Beschreibung der Kristallstruktur von $Cs_2[PdBr_4I_2]$ ist exemplarisch die Bestimmung bei 104,3 kbar ausgewählt worden, da hier nur noch Stickstoff und $Cs_2[PdBr_4I_2]$ nebeneinander vorliegen. Abbildung 39 zeigt das Beugungsdiagramm der RIETVELD-Verfeinerung von $Cs_2[PdBr_4I_2]$. In den Tabellen 12 und 13 sind kristallografische Daten und in Tabelle 14 ausgewählte Bindungswinkel und Abstände wiedergegeben.

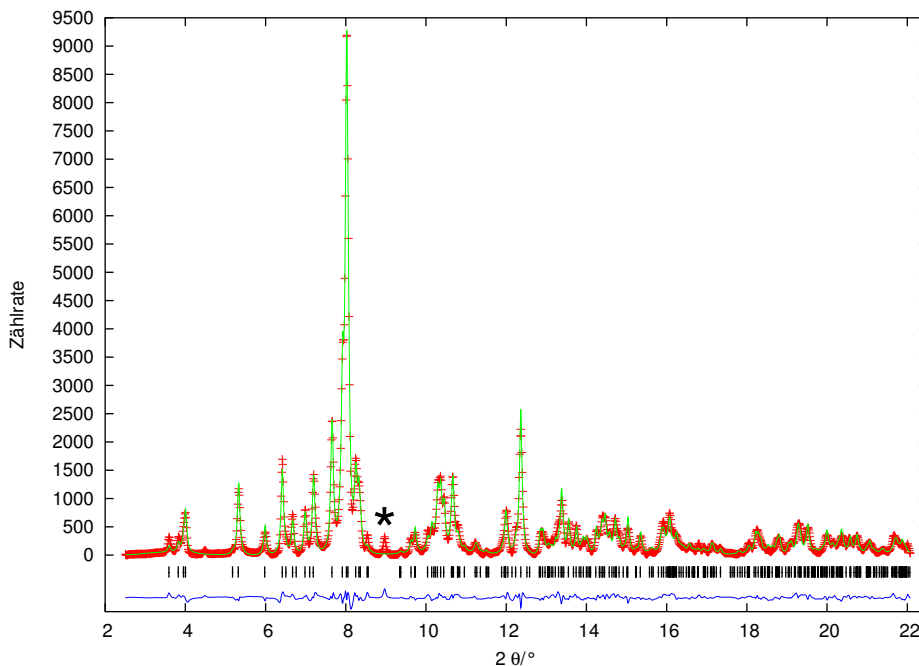


Abbildung 39: Pulverdiffraktogramm von $Cs_2[PdBr_4I_2]$ bei 104,3 kbar, (+) gemessen
(-) berechnet, (|) BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve;
(*) Stickstoff-Reflex

Tabelle 12: Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄I₂] bei 104,3 kbar

Druck [kbar]	104,3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp; Z	I2/m (Nr. 12); 2
a [Å]	8,0570(5)
b [Å]	7,1562(6)
c [Å]	8,2920(5)
β [°]	93,543(5)
V [Å ³]	477,18(6)
λ [Å]	0,3738
Anzahl der Datenpunkte	1557
Anzahl beobachteter	
Reflexe	132 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	42
R_p [%]	1,05
wR_p [%]	1,46
R_{F^2} [%]	8,0
χ^2	0,89

Tabelle 13: Fraktionelle Koordinaten von Cs₂[PdBr₄I₂] bei 104,3 kbar (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U _{eq}
Pd	2a	0	0	0	0,006(2)
Cs	4i	0,5230(2)	0	0,2356(8)	0,024(2)
I	4i	0,0243(11)	0	0,6803(10)	0,073(4)
Br	8j	0,2139(8)	0,231(2)	0,0345(9)	0,005(2)

Tabelle 14: Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in $Cs_2[PdBr_4I_2]$ bei 104,3 kbar (Standardabweichung)

				Abstand [\AA]					Winkel [$^\circ$]
Pd	-	Br	2,392(11)	4 \times	Br-	Pd	-Br	92,59(34)	2 \times
Pd	-	I	2,670(8)	2 \times	Br-	Pd	-I	87,41(34)	2 \times
Cs	-	Br	3,347(11)	2 \times	I-	Pd	-I	180	2 \times
Cs	-	Br	3,381(12)	2 \times	I-	Pd	-Br	88,73(18)	4 \times
Cs	-	Br	3,427(12)	2 \times	I-	Pd	-Br	91,27(18)	4 \times
Cs	-	Br	3,582(12)	2 \times					
Cs	-	I	3,607(1)	2 \times					
Cs	-	I	3,671(9)	1 \times					
Cs	-	I	4,507(10)	1 \times					
I	-	I	2,998(12)	2 \times					

Das Bauprinzip von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ bleibt auch in der Hochdruckmodifikation $Cs_2[PdBr_4I_2]$ erhalten (vgl. Abb. 42). $Cs_2[PdBr_4I_2]$ kristallisiert im Raumgruppentyp $C2/m$ (Nr. 12) in der transformierten Aufstellung $I2/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Palladium ist im Abstand von 2,392(11) \AA verzerrt, rechteckig planar von vier Bromatomen umgeben, die aufgespannten Br–Pd–Br-Winkel betragen $2\times 92,59(34)^\circ$ und $2\times 87,41(34)^\circ$. Im Abstand von 2,670(8) \AA , mit einem Winkel von 180° , wird die Koordination um Palladium durch zwei Iodatome zu einem verzerrten Oktaeder ($KZ = 4 + 2$) erweitert (vgl. Abb. 40). Der I–I-Abstand ist mit 2,992(12) \AA rd. 11% länger als der Pd–I-Abstand und damit kann die I_2 -Bindung als gelöst angesehen werden. Für Palladium ergibt sich die Oxidationstufe 4+. Cäsium wird von acht Bromatomen mit Abständen zwischen 3,381(12) \AA und 3,582(12) \AA umgeben (vgl. Abb. 41). Anders als in $Cs_2[PdBr_4]I_2$, worin vier Iodatome die Koordination um Cäsium erweitern, sind in $Cs_2[PdBr_4I_2]$ nur noch drei weitere Iodatome mit einem mittleren Abstand von rd. 3,6 \AA zur 2. Koordinationssphäre zu zählen. Ein weiteres Iodatome befindet sich mit 4,5 \AA rd. 0,9 \AA weiter entfernt von Cäsium.

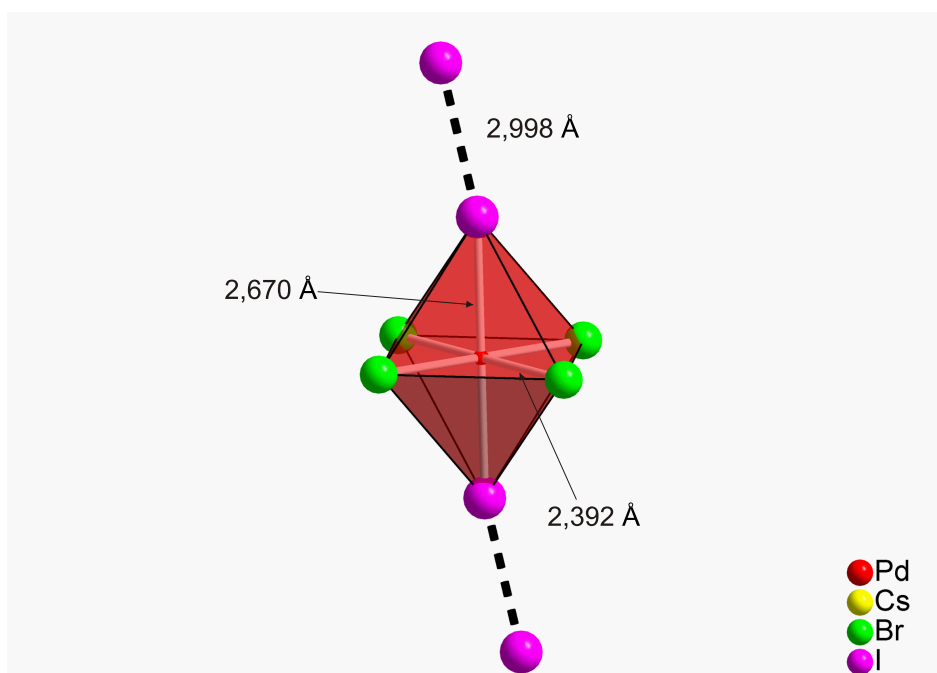


Abbildung 40: Darstellung des Koordinationspolyeders um Palladium in Cs₂[PdBr₄I₂] bei 104,3 kbar

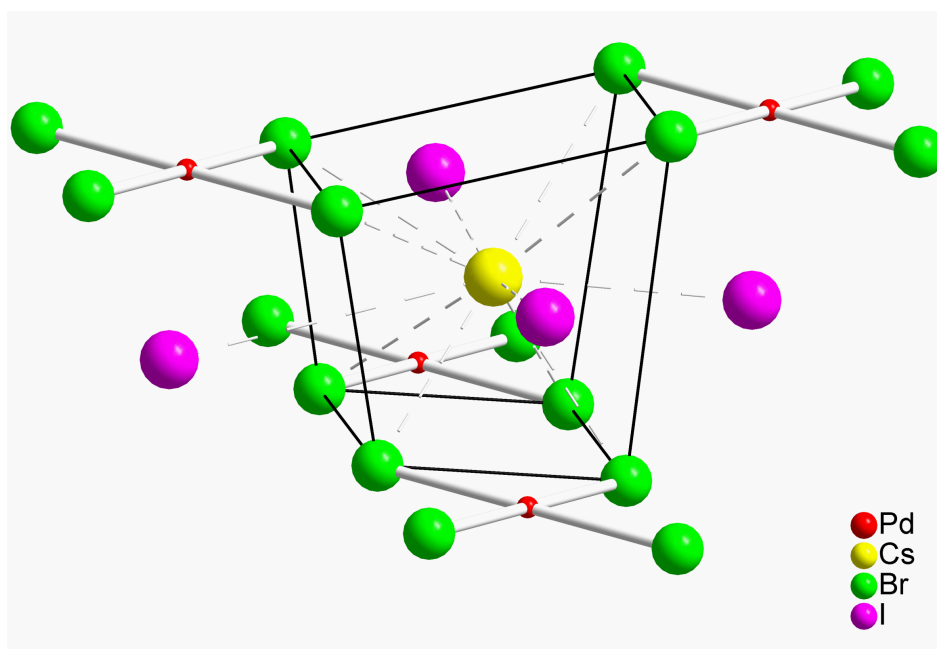


Abbildung 41: Umgebung von Cäsium in Cs₂[PdBr₄I₂] bei 104,3 kbar

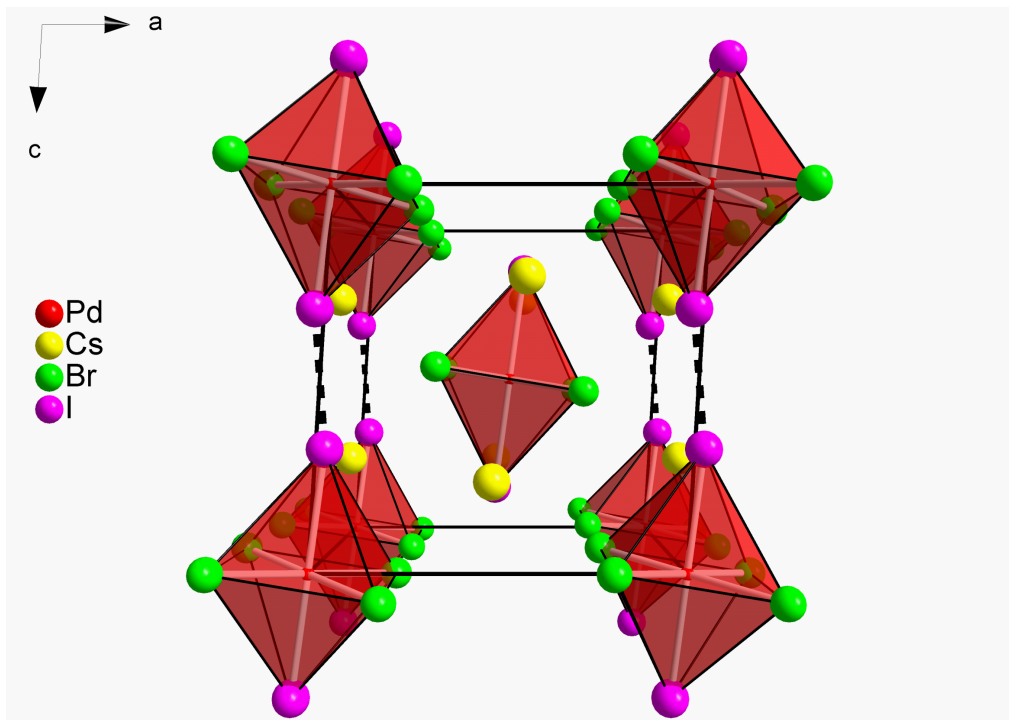


Abbildung 42: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cs_2[PdBr_4I_2]$ bei 104,3 kbar in Polyederdarstellung

2.3.9 Vergleich von $Cs_2[PdBr_4I_2]$ mit $Rb_2[AuBr_2][AuBr_4]$

In der Reihe der gemischtvalenten Alkalimetallhalogenoaurate findet sich mit $Rb_2[AuBr_2][AuBr_4]$ eine zu $Cs_2[PdBr_4I_2]$ eng verwandte Struktur, die im Raumgruppentyp $I2/m$ (Nr. 12) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Beide Kristallstrukturen sind in Abbildung 43 mit Blick in Richtung $[010]$ wiedergegeben.

$Rb_2[AuBr_2][AuBr_4]$ kann direkt aus der Perowskit-Struktur abgeleitet werden [20]. Die charakteristischen linearen $[AuBr_2]$ - und quadratischen $[AuBr_4]$ -Baugruppen verursachen eine Verzerrung der idealen Perowskit-Struktur. Dabei werden die über Ecken verknüpften Oktaeder um die B-Kationen im Perowskit (MBX_3) entlang einer vierzähligen Drehachse abwechselnd gestreckt und gestaucht. Dadurch erniedrigt sich die Kristallsymmetrie von kubisch nach tetragonal. Die Umgebung des größeren M-Kations wird nur geringfügig gestört, so dass zunächst die M-Kationen von zwölf Nachbarn in Form eines verzerrten Kuboktaeders koordiniert sind (vgl. $Cs_2[AuCl_2][AuCl_4]$). Durch

eine gekoppelte Drehung der über Ecken Verknüpften, gestauchten und gestreckten Oktaeder wird eine topologisch dichtere Struktur mit kleineren Lücken für M-Kationen ausgebildet [74]. In $\text{Rb}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$ sind die Oktaeder um rd. 30° gegeneinander verkippt, als direkte Folge davon zählen nur noch neun Bromatome zur ersten Koordinationsschale. Die fehlenden, ursprünglich zum Kuboktaeder gehörenden Bromatome sind nun über 110 pm weiter entfernt. Die Verkipfung der Oktaeder bedingt, dass die tetragonale Kristallsymmetrie verloren geht, $\text{Rb}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$ ist monoklin.

Analog kann für $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$, in dem die Lage 2d $(0, 0, \frac{1}{2})$ unbesetzt bleibt, argumentiert werden. Hier wird die Verkipfung der $[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$ -Oktaeder durch den äußeren Druck vorgegeben. Die Oktaederverkipfung und die damit verbundene Erniedrigung der Koordinationszahl ermöglicht es der Struktur, die in Folge der Druckbelastung ansteigenden elektrostatischen Wechselwirkungen zu kompensieren.

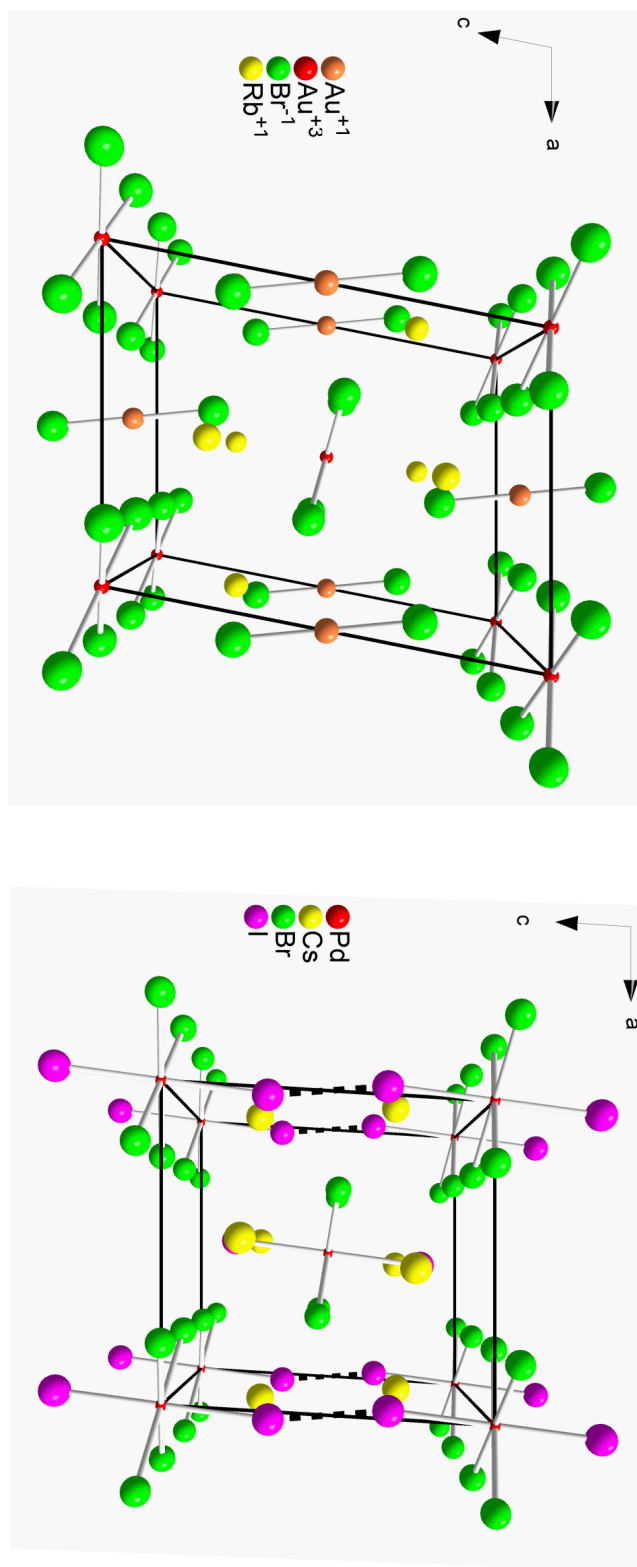


Abbildung 43: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Rb_2[AuBr_2][AuBr_4]$.
 Rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ bei 104,3 kbar

2.3.10 Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Raumgruppentypen in der Strukturverwandtschaft von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ und $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$

Die strukturelle Verwandtschaft zwischen den Verbindungen $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ und $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$ kann im Rahmen der Gruppentheorie diskutiert werden [75]. Der translationsgleiche Übergang $t(2)$ von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ im Raumgruppentyp $I4/mmm$ (Nr. 139) führt zur maximalen Untergruppe $Immm$ (Nr. 71) unter Wegfall der vierzähligen Drehachse. Ein weiterer translationsgleicher Übergang $t(2)$ reduziert die vorhandenen Symmetrieelemente des Raumgruppentyps $Immm$ (Nr. 71) um die Hälfte und man gelangt zur unkonventionellen Aufstellung der maximalen Untergruppe $I2/m$ (Nr. 12) (vgl. Abb. 44).

Aus der Menge von Untergruppen eines Raumgruppentyps können sich eine Vielzahl von Möglichkeiten für eine Symmetriereduktion ergeben. Jede dieser Möglichkeiten muss auf ihre Richtigkeit in Bezug auf Aufstellung der Elementarzelle und der Lageparameter überprüft werden.

Die Ergebnisse der Koordinatentransformation, die aus den Symmetriereduktionen von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ nach $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$ folgen, sind in Tabelle 15 aufgeführt. Dabei werden die Erwartungswerte der Atomlageparameter von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$, ausgehend von den Lageparametern in $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$, denen in $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4\text{I}_2]$ bestimmten gegenübergestellt.

I4/mmm (Nr. 139) ($p = 90,4$ kbar)

$$\begin{array}{ccc}
 & Cs_2[PdBr_4]I_2 & \\
 & a_{gem.} = 7,669(2) \text{ \AA} & \\
 & c_{gem.} = 8,315(1) \text{ \AA} & \\
 T \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{array}{c} \downarrow \\ t(2) \\ \uparrow \end{array} & T^* \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Immm (Nr. 71) ($p = 90,4$ kbar)

$$\begin{array}{ccc}
 & Cs_2[PdBr_4]I_2 & \\
 & a'_{ber.} = 7,669(2) \text{ \AA} & \\
 & b'_{ber.} = 7,669(2) \text{ \AA} & \\
 & c'_{ber.} = 8,315(1) \text{ \AA} & \\
 T \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{array}{c} \downarrow \\ t(2) \\ \uparrow \end{array} & T^* \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

I2/m (Nr. 12) ($p = 90,4$ kbar)

$$\begin{array}{c}
 Cs_2[PdBr_4]I_2 \\
 a''_{ber.} = 7,669(2) \text{ \AA} \\
 b''_{ber.} = 7,669(2) \text{ \AA} \\
 c''_{ber.} = 8,315(1) \text{ \AA} \\
 \beta''_{ber.} = 90^\circ
 \end{array}$$

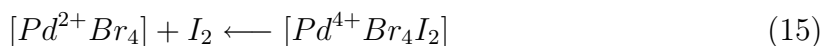
I2/m (Nr. 12) (Monoklin, $p = 90,4$ kbar)

$$\begin{array}{c}
 Cs_2[PdBr_4]I_2 \\
 a_{gem.} = 8,086(1) \text{ \AA} \\
 b_{gem.} = 7,328(2) \text{ \AA} \\
 c_{gem.} = 8,292(2) \text{ \AA} \\
 \beta_{gem.} = 93,04(1)^\circ
 \end{array}$$

Abbildung 44: Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Raumgruppentypen in der Strukturverwandtschaft von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ und $Cs_2[PdBr_4I_2]$

2.3.11 Diskussion der Messergebnisse

Die Analyse der RIETVELD-verfeinerten Beugungsdaten liefert folgendes Bild: Mit steigendem Druck nähern sich die planaren $[PdBr_4]$ -Baugruppen und die Iod-Hanteln schnell aneinander an (0 kbar bis 78,8 kbar). Der sinkende Pd-I-Abstand ermöglicht stärkere Wechselwirkungen der Iod-Molekülorbitale mit den Palladium- d_{z^2} -Orbitalen. Gleichzeitig wirken vier benachbarte Bromatome von vier $[PdBr_4]$ -Baugruppen auf die Bindung der Iodhantel ein, schwächen diese und weiten sie auf. Im Bereich zwischen 78,8 kbar und 90,4 kbar kommt es zur Spaltung der I_2 -Bindungen, und zur Knüpfung neuer Pd-I-Bindungen.



Diese Koordinationserweiterung ($KZ = 4 + 2$) bedingt eine Aufweitung der Pd-Br-Abstände, wie sie deutlich aus dem Verlauf der Atomabstände in Abbildung 45 hervorgeht. Die mit einem Wechsel im Kristallsystem (vgl. S. 64) verbundene Festkörper-Redoxreaktion erstreckt sich über einen Bereich von 90,4 kbar bis 98,4 kbar und endet bei 104,3 kbar, dem Ende des Koexistenzbereiches von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ und $Cs_2[PdBr_4I_2]$. Zwischen 106,9 kbar und 218,8 kbar tritt kein weiterer Phasenübergang auf, die Atomabstände sinken mit steigendem Druck.

Die beobachtete Festkörper-Redoxreaktion ist reversibel. Der Komplex $[PdBr_4I_2]^{2-}$ ist nur unter hohen Drücken stabil, bei Druckentlastung wandelt sich die Hochdruckphase $Cs_2[PdBr_4I_2]$ wieder in die tetragonale Ausgangsverbindung $Cs_2[PdBr_4]I_2$ zurück.

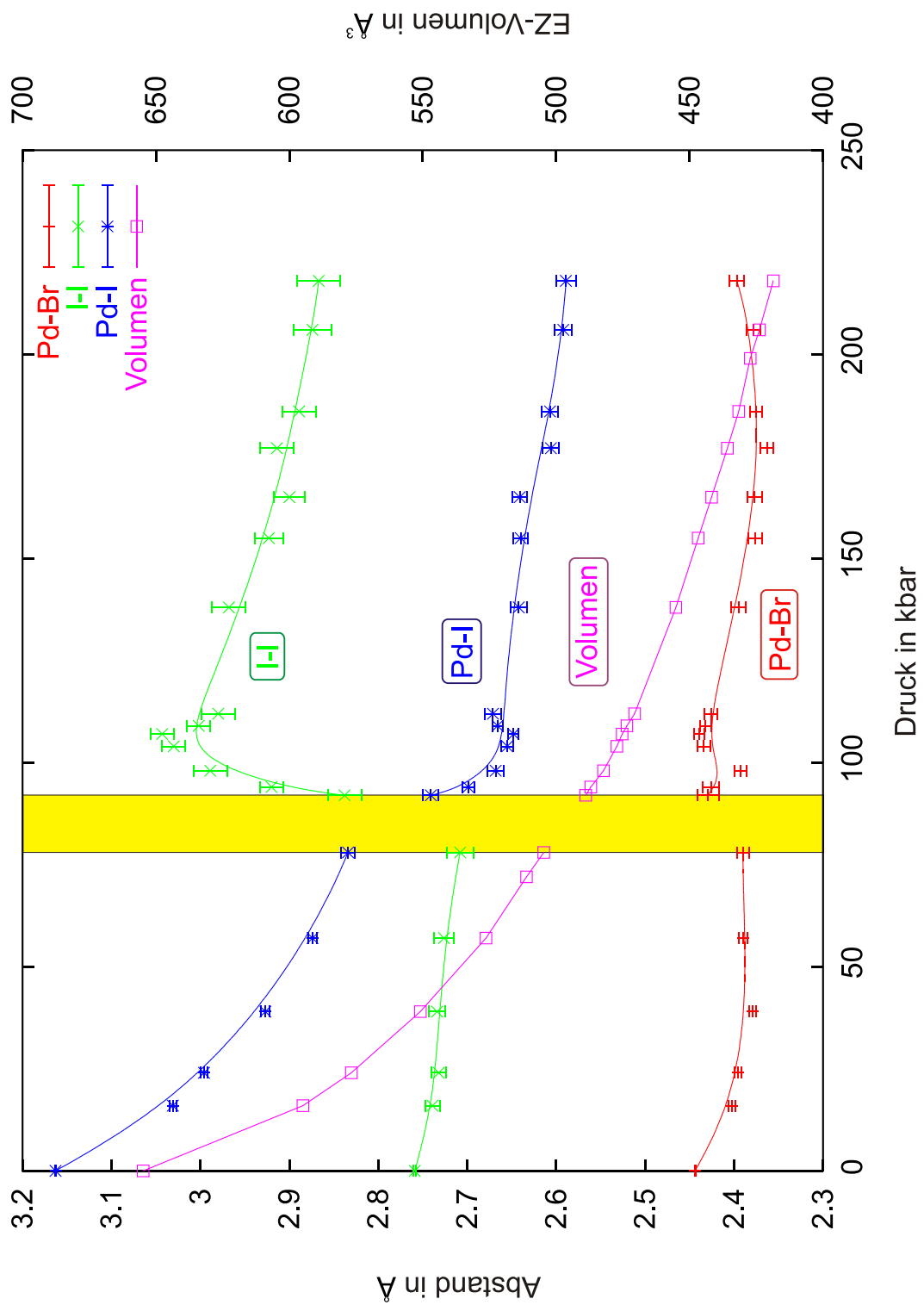
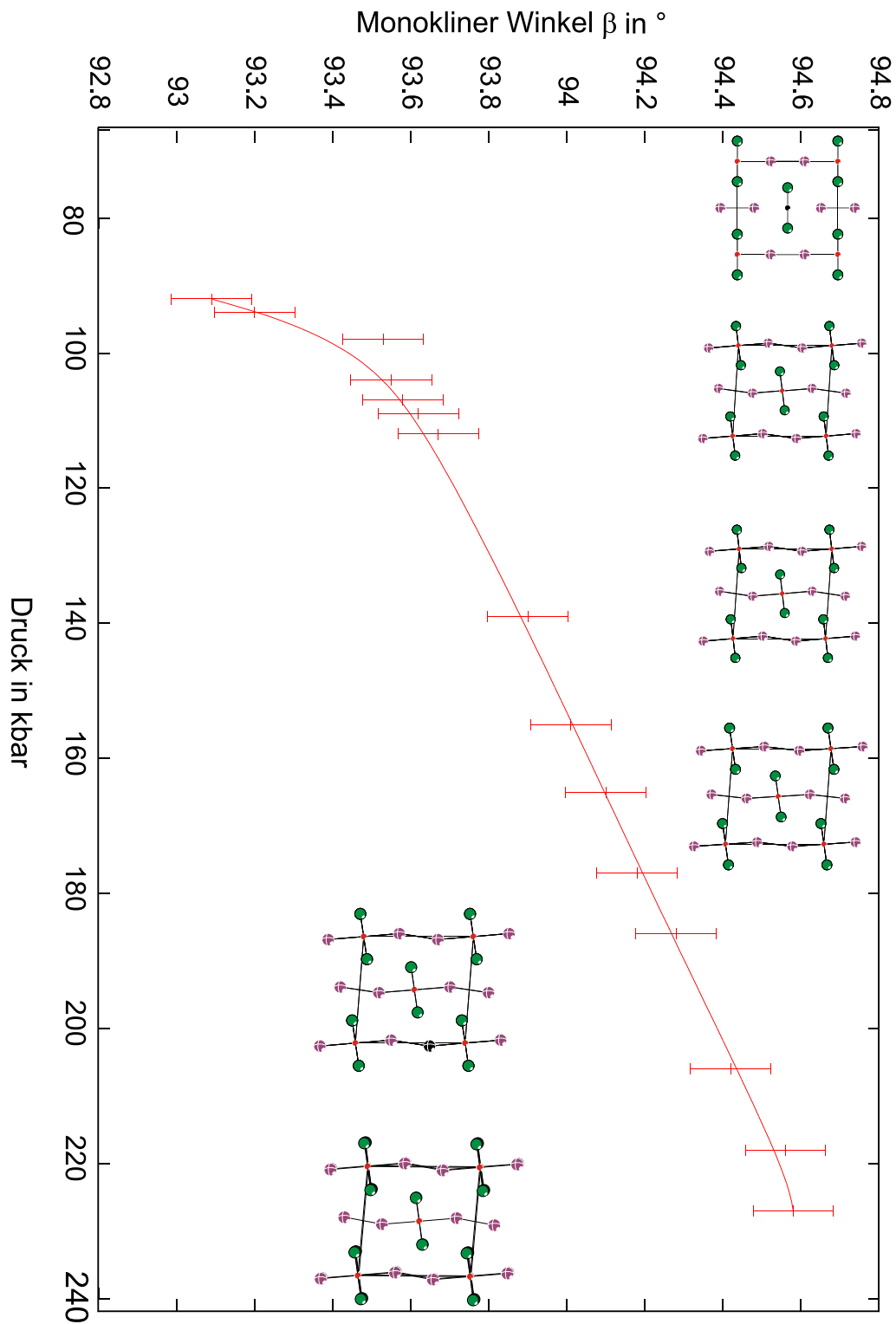


Abbildung 45: Verlauf einiger ausgewählter Abstände als Funktion des Drucks

Abbildung 46: Änderung des monoklinen Winkels β als Funktion des Drucks

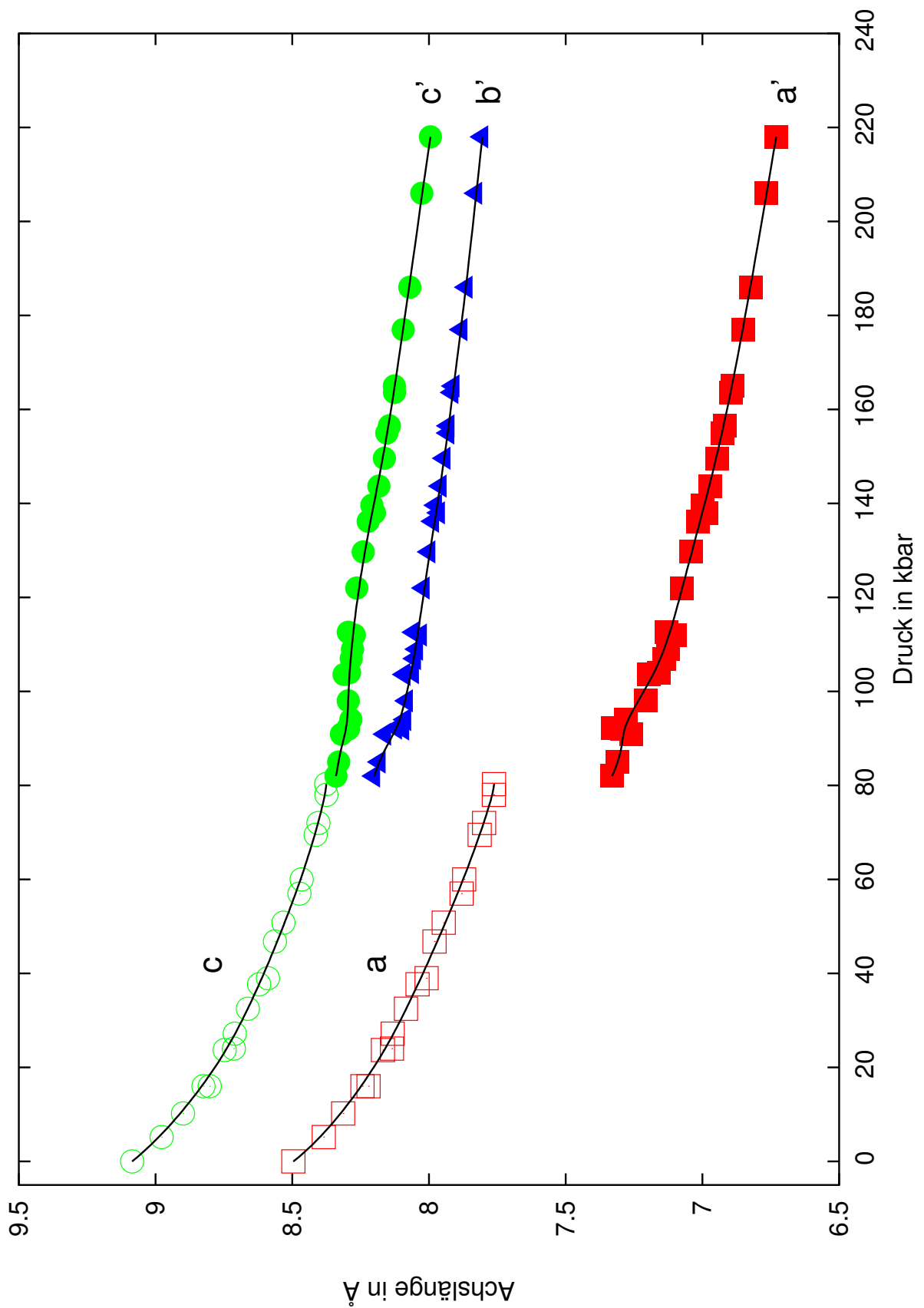


Abbildung 47: Verlauf der Elementarzellenparameter von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ in Abhängigkeit vom Druck. Offene Symbole entsprechen der tetragonalen Phase, geschlossene Symbole der monoklinen Phase von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$

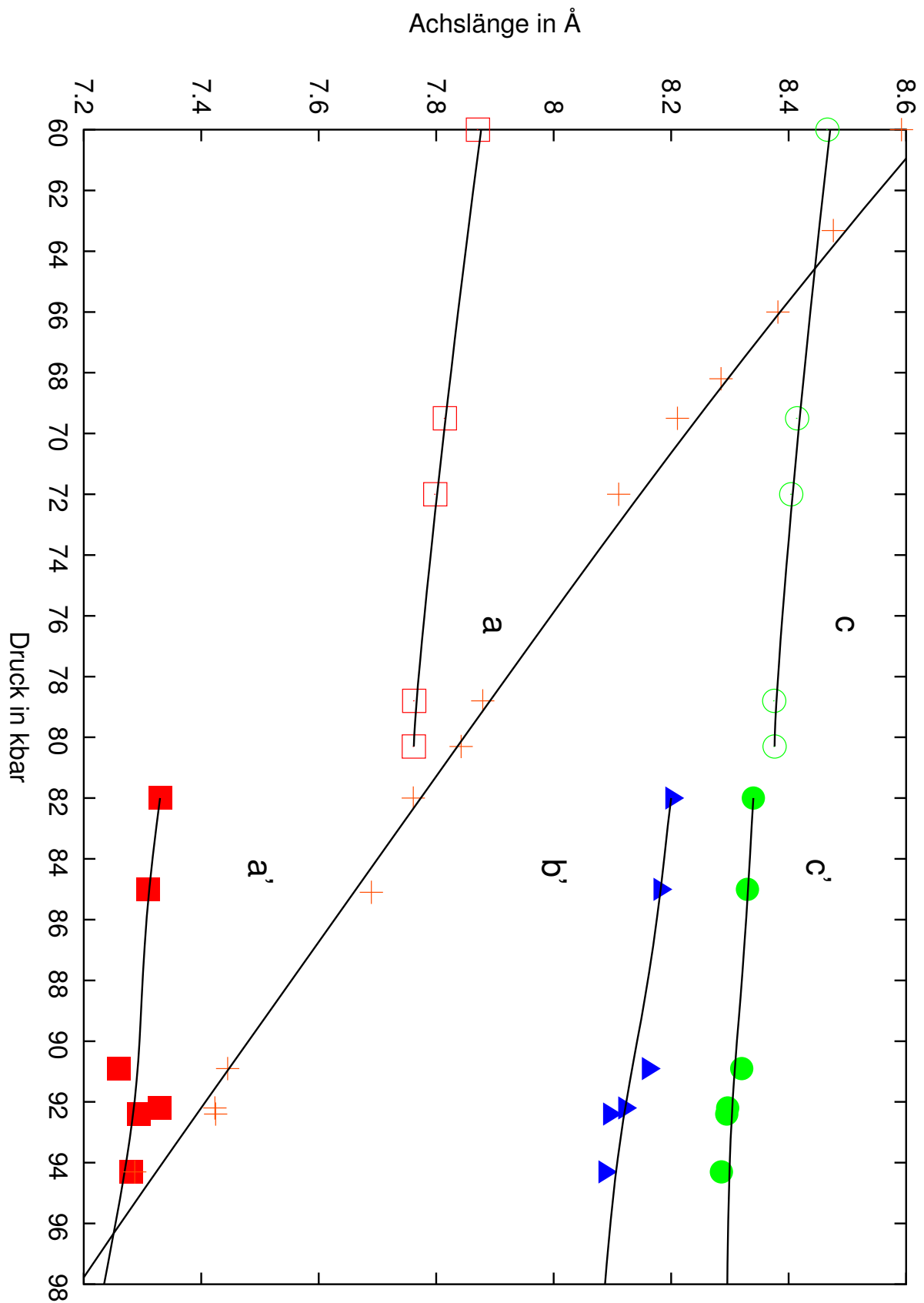


Abbildung 48: Ausschnittsvergrößerung von Abb. 47. Zusätzlich dargestellt ist der Verlauf des Volumens in Abhängigkeit vom Druck

2.3.12 Bestimmung der Zustandsgleichung von Cs₂[PdBr₄]I₂

Aus dem Verlauf des druckabhängigen Elementarzellenvolumens konnte die Zustandsgleichung [57] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden. K_0 entspricht dem isothermen Kompressionsmodul ($K_0 = \frac{1}{\alpha}$), K'_0 ($\frac{dK}{dp}$) der druckabhängigen ersten Ableitung und V_0 dem Elementarzellenvolumen bei Normaldruck (aus Einkristalldaten). Der Verlauf des relativen Elementarzellenvolumens sowie der Verlauf der Zustandsgleichung (equation of state) ist in Abb. 49 wiedergegeben.

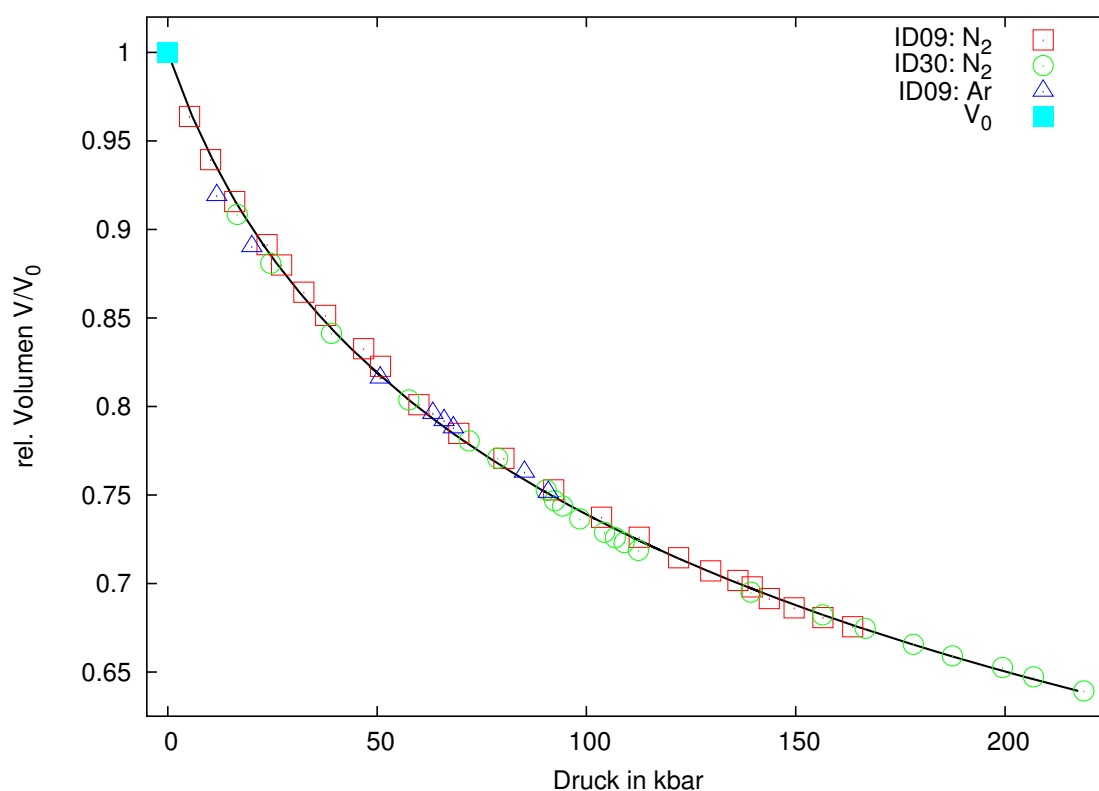


Abbildung 49: Relatives Volumen von Cs₂[PdBr₄]I₂ in Abhängigkeit vom Druck. Verfeinerte Parameter $K_0 = 144(9)$ kbar; $K'_0 = 5,6(3)$; $V_0 = 654,8(1)$ Å³.

2.3.13 Druckabhängige RAMAN-Messungen

In Kooperation mit Dr. U. Schwarz und M. Armbrüster vom Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden konnten Hochdruck-RAMAN-Pulveruntersuchungen an $Cs_2[PdBr_4]I_2$ durchgeführt werden. RAMAN-Messungen an orientierten Einkristallen von $Rb_2[PdBr_4]$, $Rb_2[PdBr_4]I_2$ und $Cs_2[PdBr_4]I_2$ dienten zur Bestimmung der Symmetrie der Schwingungsmoden. Eine vollständige Zuordnung aller acht möglichen Schwingungsmoden von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ war aufgrund der unzureichenden Datenmenge nicht möglich. Folgende Tabelle gibt die ermittelten Schwingungsfrequenzen und zugeordneten Schwingungsmoden von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ wieder.

Mode	Schwingung	Pulver	Einkristall
		RAMAN-Shift [cm^{-1}]	RAMAN-Shift [cm^{-1}]
A_{1g}	*	20, 60, 95	–
A_{1g}	$\nu_s(I-I)$	162	158
B_{1g}	$\nu(Pd-Br)$	118	116
B_{1g}	$\nu(Pd-Br)$	196	194
B_{2g}	$\delta(Br-Pd-Br)$	183	181
E_g	*	20,60,95	–
E_g	*	20,60,9	–
E_g	$\delta(I-I)$	162	160

* keine eindeutige Zuordnung möglich

In Abb. 50 sind einige ausgewählte RAMAN-Spektren wiedergegeben, die bei unterschiedlichen Drücken aufgezeichnet wurden.

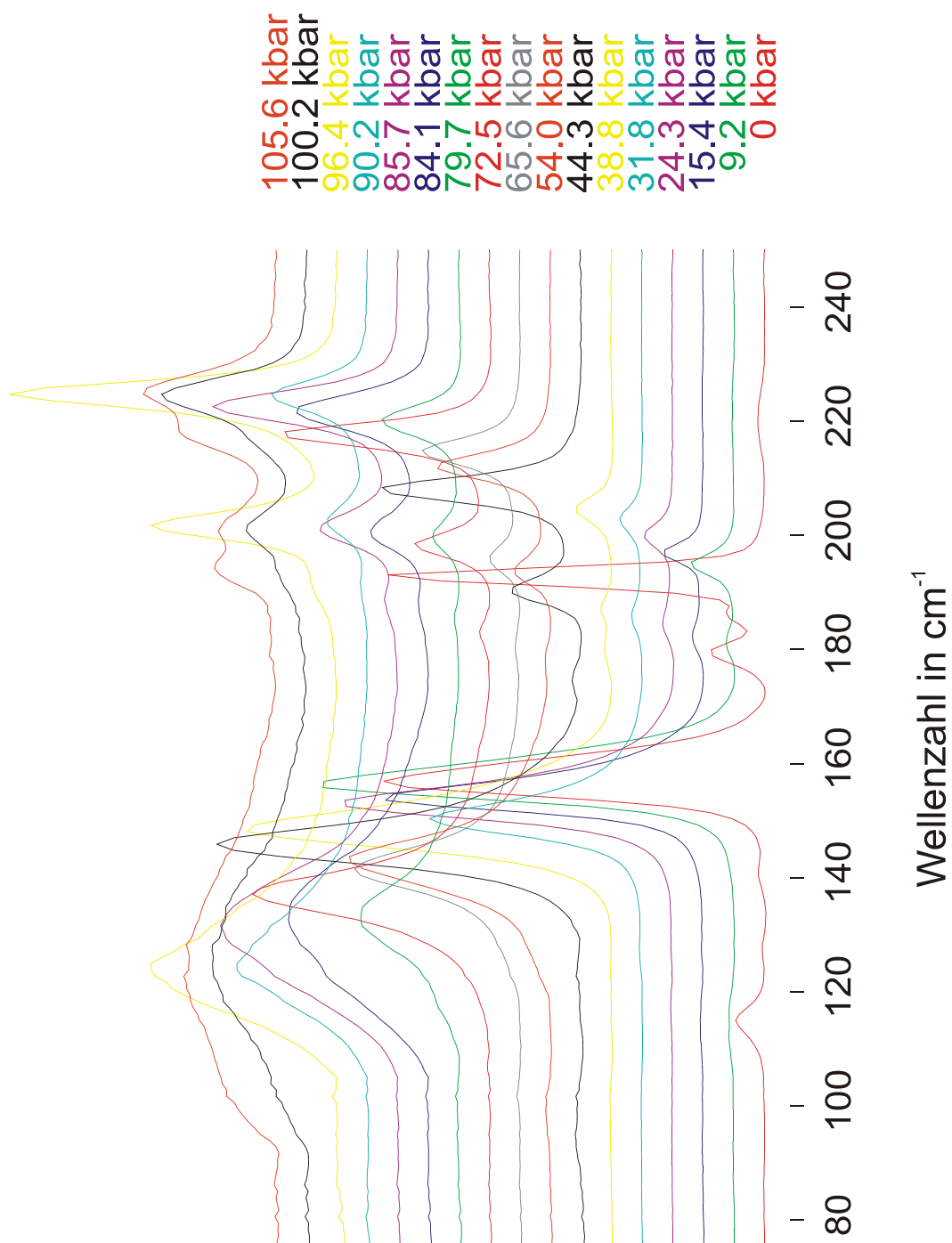


Abbildung 50: RAMAN-Spektren von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei verschiedenen Drücken

Aus den Röntgenpulverdaten lässt sich schließen, dass mit steigendem Druck die Bindungslänge der I_2 -Hantel wächst und somit die Bindung schwächer wird. Die Hochdruck-RAMAN-Messungen bestätigen dieses Verhalten. Die Iod- A_{1g} -Schwingungsmode (162 cm^{-1}) wird mit steigendem Druck zu tieferen Wellenzahlen verschoben und zeigt so die erwartete Schwächung der I_2 -Bindung an (vgl. Abb. 51). Oberhalb von 96,4 kbar treten neue Schwingungsbanden im RAMAN-Spektrum auf, die für eine ablaufende Redoxreaktion sprechen. Bei 105,6 kbar ist eine deutliche Aufspaltung der Schwingungsbanden zu erkennen und die Iod-Bande ist extrem stark verbreitert.

In Abbildung 52 sind die Verschiebungen der A_{1g} -Bande und die I-I-Abstände aus den Beugungsdaten gegen den Druck aufgetragen. Deutlich ist hier zu erkennen, wie die Aufspaltung der I_2 -Bindung und die Verschiebung (Schwächung) der RAMAN-Schwingung korrelieren.

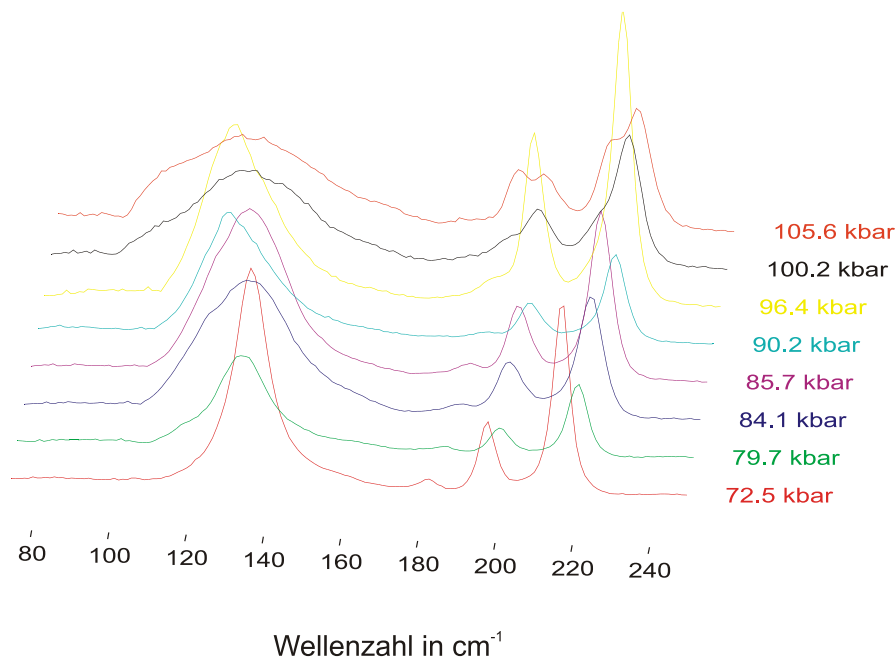


Abbildung 51: Ausschnittsvergrößerung von Abb. 50. RAMAN-Spektren von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ im Druckbereich zwischen 72,5 kbar und 105,6 kbar

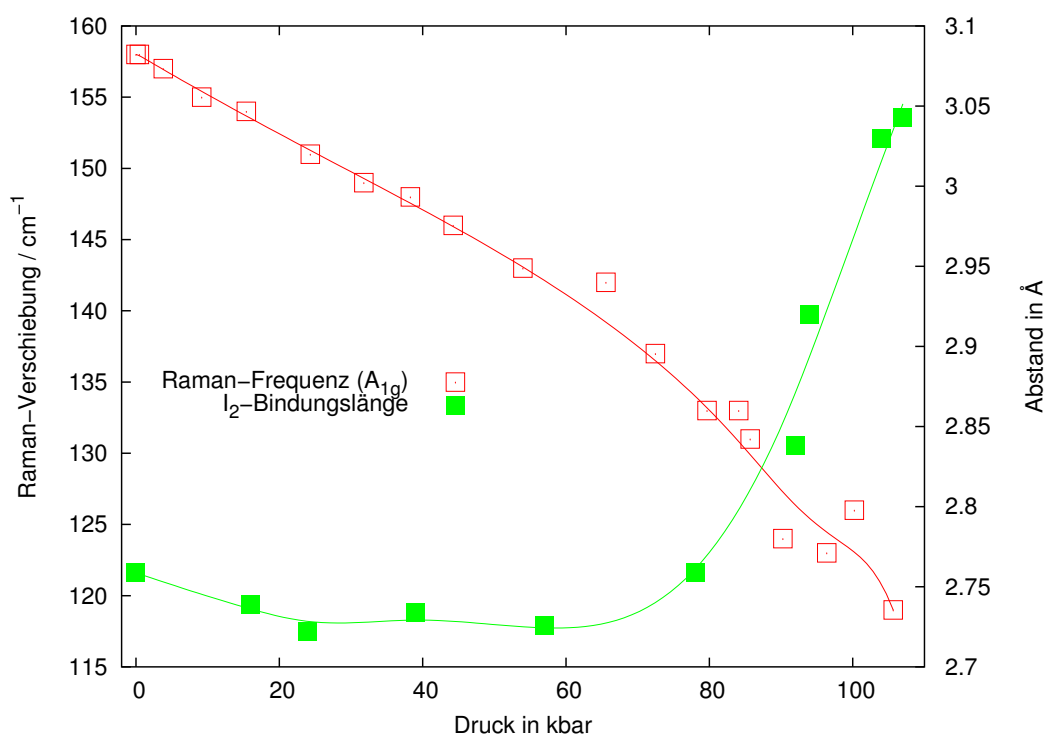


Abbildung 52: Verschiebung der I_2 -Schwingung (A_{1g}) zu kleineren Wellenzahlen mit steigendem Druck (links) und I_2 -Bindungslänge in Abhängigkeit vom Druck (rechts)

2.3.14 Ausblick

Aufwendige quantenmechanische Berechnungen werden zur Zeit mit den erhaltenen kristallografischen Daten durchgeführt. Die Ergebnisse stehen leider noch aus und können aufgrund des Zeitrahmens in dieser Arbeit nicht mehr aufgeführt werden.

2.4 $Cs_2[PdCl_4]I_2$

Die homologe Reihe der Tetrahalogenopalladate(II) mit Iodeinlagerung wird durch die Verbindung $Cs_2[PdCl_4]I_2$ ergänzt. Durch Solvothermalsynthese eines Gemenges aus $CsCl$, $PdCl_2$ und I_2 in Chlorwasserstoffsäure bei 150 °C konnte $Cs_2[PdCl_4]I_2$ phasenrein dargestellt werden. Eine druckinduzierte Festkörper-Redoxreaktion an der Verbindung $Cs_2[PdCl_4]I_2$ scheint ebenso wie bei ihren Gruppenhomologen möglich. Um diese Vermutung zu überprüfen wurden am ESRF Pulverbeugungsexperimente bei verschiedenen Drücken an den Experimentierstationen ID09 und ID30 durchgeführt.

2.4.1 Darstellung und Charakterisierung von $Cs_2[PdCl_4]I_2$

0,5 g eines Gemenges aus $CsCl$, $PdCl_2$ und Iod sind im molaren Verhältnis 2:1:1 in Quarzglasampullen gefüllt, mit 0,5 ml 3,2 %-iger HCl -Lösung überschichtet, eingefroren, evakuiert und zugeschmolzen worden. Die Quarzglasampullen wurden mit 10 °C/h aufgeheizt, 72 h getempert und mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsprodukt ist abfiltriert und mit wenig 3,2 %-iger HCl -Lösung, bidest. Wasser und Diethylether gewaschen worden. Im Filter verblieben dunkelrote quaderförmige Kristalle. Die hiervon angefertigten Röntgenpulverdiffraktogramme wiesen keine Verunreinigungen durch die Edukte auf. Einige Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen konnten unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und in Glaskapillaren mit Paraffinwachs befestigt werden. Anhand einiger Röntgenbeugungsbilder an einem κ -CCD-Einkristalldiffraktometer wurde ein gut streuender Kristall ausgewählt und Intensitätsdaten aufgezeichnet. Die triklin bestimmte Metrik der Elementarzellenparameter lässt sich in ein tetragonal innenzentriertes Bravais-Gitter überführen.

$$\begin{array}{l}
 a = 7,3006(1) \text{ \AA}, \quad \alpha = 104,049(1)^\circ \\
 b = 7,3009(1) \text{ \AA}, \quad \beta = 112,245(1)^\circ \\
 c = 7,3002(1) \text{ \AA}, \quad \gamma = 112,248(1)^\circ
 \end{array}
 \xrightarrow{\vec{t} = \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & \bar{1} \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}}
 \begin{array}{l}
 a = 8,1465(2) \text{ \AA} \\
 c = 8,9910(1) \text{ \AA}
 \end{array}$$

Die aus der RIETVELD-Verfeinerung erhaltenen Elementarzellenparameter $a = 8,1381(1) \text{ \AA}$ und $c = 8,9822(1) \text{ \AA}$ stimmen gut mit denen der Einkristallmessung überein. Die Analyse der symmetrieverknüpften Reflexe und der systematischen Auslöschungen ließ auf die möglichen Raumgruppentypen I422 (Nr. 97), I4mm (Nr. 107), $\bar{I}4m2$ (Nr. 119), $\bar{I}42m$ (Nr. 121) und I4/mmm (Nr. 139) schließen, wovon sich I4/mmm (Nr. 139) im Verlauf der Strukturbestimmung als zutreffend erwies. Mit Hilfe direkter Methoden wurden die Atomlagen aufgefunden und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die kristallografischen Daten und Messparameter sind in den Tabellen 16 bis 18 aufgeführt. Ausgewählte Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 19 wiedergegeben.

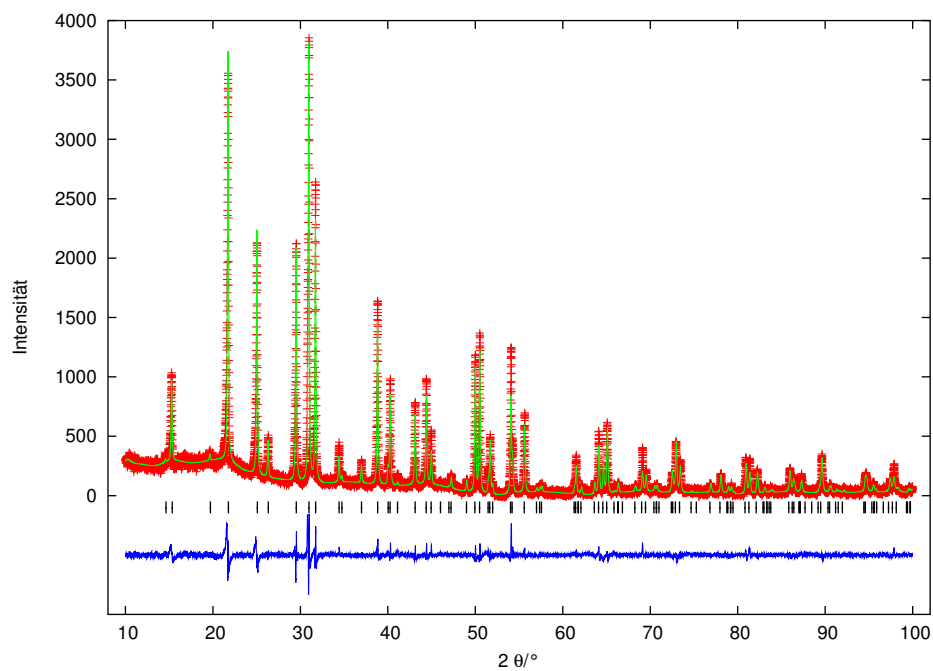


Abbildung 53: Pulverdiffraktogramm von $Cs_2[PdCl_4]I_2$, (+) gemessen, (–) berechnet, (|) BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve

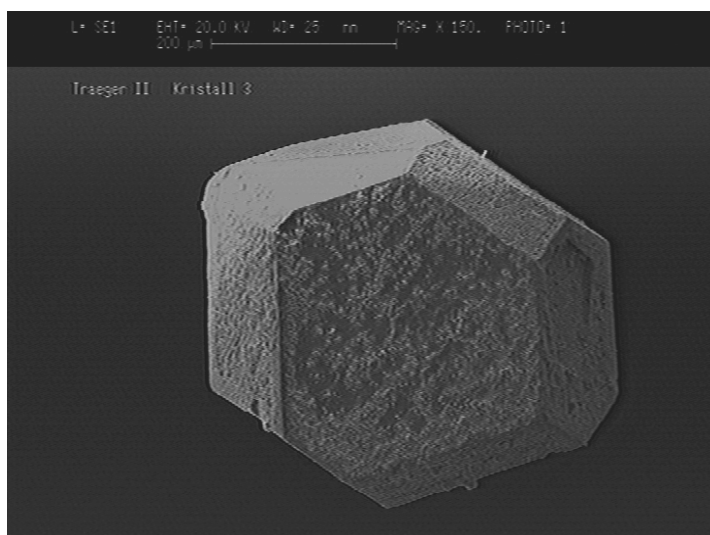


Abbildung 54: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $Cs_2[PdCl_4]I_2$ -Kristalls

Tabelle 16: Kristallografische Daten und Messparameter von Cs₂[PdCl₄]I₂

κ -CCD Datensatznummer	1420
Summenformel	Cs ₂ [PdCl ₄]I ₂
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp (Nr.); Z	I4/mmm (139); 2
Elementarzellenparameter [Å]	a = 8,1465(2) c = 8,9910(1)
EZ-Volumen [Å ³]	596,7(1)
Dichte (ber./gem.) [10 ³ kg/m ³]	4,28 / 4,22(4)
Kristallgröße [mm ³]	0,08 × 0,08 × 0,1
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator, CCD-Detektor; ω -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, T = 293 K,
Reflexbereich	$-11 \leq h, k \leq 11; -12 \leq l \leq 12$
Completeness [%]	100%
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\sum w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	13,57
Absorptionskorrektur	keine
F(000)	660
Zahl der Reflexe	
gemessen	3413
unabhängige (<i>N</i>)	286
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (<i>N'</i>)	275
Anzahl der Parameter	13
R_i (SHELXL-97) [%]	3,03
$R(F)_N; R(F)_{N'}$ [%]	2,01; 1,94
$wR(F^2)_N; wR(F^2)_{N'}$ [%]	4,53; 4,52
<i>Goof</i>	1,213
Extinktionskoeffizient	0,0131(6)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-0,82 (1,11 Å von I) 1,22 (1,48 Å von Cs)

Tabelle 17: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von $Cs_2[PdCl_4]I_2$ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ in \AA^2 (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd	2a	0	0	0	0,0224(2)
Cs	4d	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,0399(2)
I	4e	0	0	0,34743(5)	0,0313(2)
Cl	8h	0,1997(1)	0,1997(1)	0	0,0359(3)

Tabelle 18: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für $Cs_2[PdCl_4]I_2$ (Standardabweichung). Die U_{ij} sind definiert für $exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0,0230(2)	0,0230(2)	0,0213(3)	0	0	0
Cs	0,0415(2)	0,0415(2)	0,0368(3)	0	0	0
I	0,0348(2)	0,0348(2)	0,0242(2)	0	0	0
Cl	0,0324(4)	0,0324(4)	0,0439(7)	0	0	-0,0089(5)

Tabelle 19: Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in $Cs_2[PdCl_4]I_2$ (Standardabweichung)

				Abstand [\AA]	Bindung	Winkel [$^\circ$]	
Pd	-	Cl	2,299(1)	4 \times	Cl- Pd -Cl	90	4 \times
I	-	I	2,740(1)	1 \times	Cl- Pd -I	90	8 \times
Pd	-	I	3,1220(5)	2 \times	I- Pd -I	180	2 \times
Cs	-	Cl	3,6958(2)	8 \times			
I	-	Cl'	3,722(1)	4 \times			
I	-	Cl	3,8796(9)	4 \times			
Cs	-	I	4,1626(1)	4 \times			

2.4.2 Beschreibung der Kristallstruktur von Cs₂[PdCl₄]I₂

Cs₂[PdCl₄]I₂ kristallisiert im Raumgruppentyp I4/mmm (Nr. 139) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist isotyp zu Cs₂[PdI₄]I₂. Palladium der Oxidationstufe 2+ ist quadratisch planar von vier Chloratomen im Abstand von 2,299(1) Å umgeben. Senkrecht zu den Flächen der [PdCl₄]-Baueinheiten sind zwei Iodmoleküle eingelagert, deren kürzester Pd–I-Abstand 3,1220(5) Å beträgt. Somit kann die Umgebung von Palladium, bestehend aus vier Chloratomen und je zwei Iodatomen, als stark gestreckter Oktaeder beschrieben werden.

Der I–I-Abstand innerhalb eines I₂-Moleküls beträgt 2,740(1) Å und ist im Vergleich zu elementarem Iod (2,715 Å [69]) um rund 1 % länger. Iod wird von vier Chloratomen aus vier verschiedenen [PdCl₄]-Baueinheiten im Abstand von 3,722(1) Å umgeben, vier weitere Chloratome einer [PdCl₄]-Baugruppe senkrecht zur kristallografischen c-Achse im Abstand von 3,8796(9) Å ergänzen die Umgebung. Eine weitere Koordinationssphäre wird durch vier Cäsiumatome im Abstand von 4,3375(1) Å aufgebaut (vgl. Abb. 56).

Cäsium ist im Abstand von 3,6958(2) Å von acht Chloratomen umgeben, jeweils zwei Chloratome stammen aus einer [PdCl₄]-Baugruppe, so dass das resultierende Polyeder als verzerrtes Kubus (vgl. Abb. 57) beschrieben werden kann. Die Umgebung von Cäsium wird durch vier weiter entfernte Iodatome, welche die Seitenflächen des Kubus im Abstand von 4,1626(1) Å überkappen, zu einem verzerrten Kuboktaeder ergänzt.

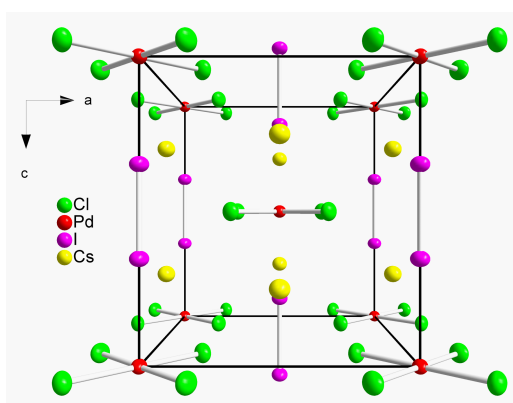


Abbildung 55: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₂[PdCl₄]I₂ (Schwingungselipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

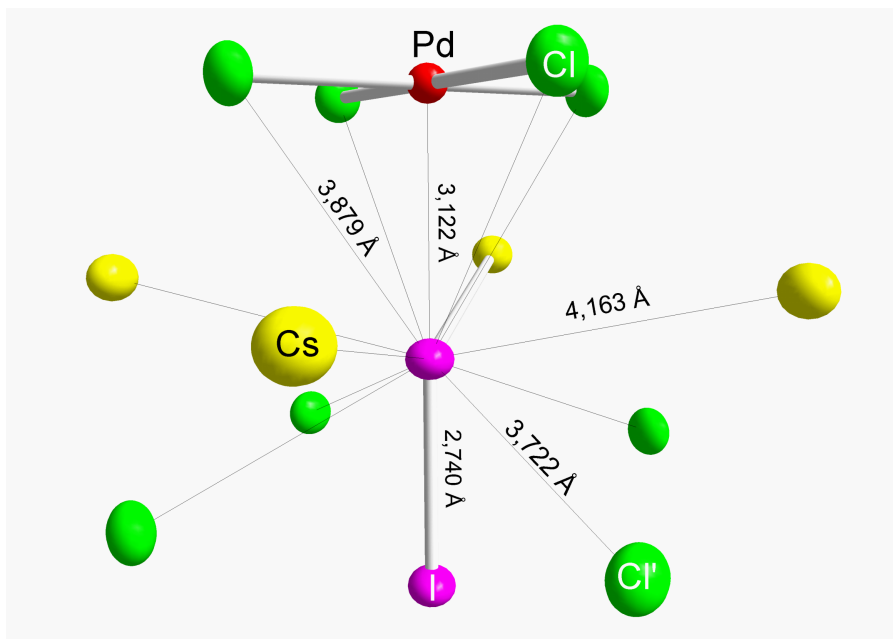


Abbildung 56: Darstellung des Koordinationspolyeders um Iod in $Cs_2[PdCl_4]I_2$ (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

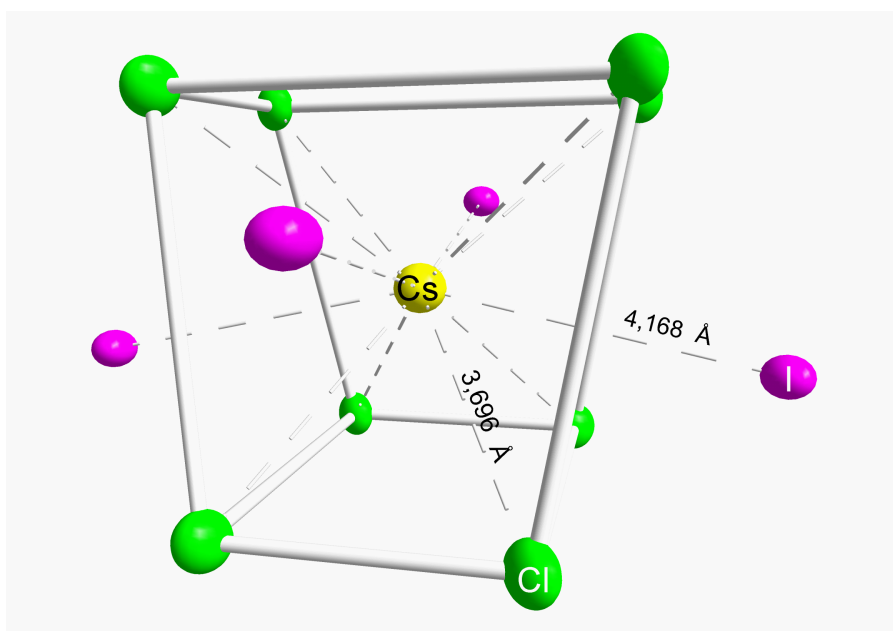


Abbildung 57: Darstellung des Koordinationspolyeders um Cäsium in $Cs_2[PdCl_4]I_2$ (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

2.4.3 Thermochemische Untersuchungen an Cs₂[PdCl₄]I₂

Durch gezielten thermischen Abbau von Cs₂[PdCl₄]I₂ ist es möglich Cs₂[PdCl₄] zu erhalten. Hierzu wurden DTA/TG-Experimente durchgeführt, um die Abspaltung von Iod als Funktion der Temperatur zu verfolgen. Die DTA/TG-Messungen wurden mit einer Heizrate von $\frac{1}{30}$ °C/s durchgeführt. Die TG-Kurve weist einen kontinuierlichen Massenverlust beginnend bei 236 °C und endend bei 297 °C nach. Der Massenverlust entspricht 93 % des theoretischen Gesamtjodgehaltes. Es treten zwei Effekte in der DTA-Kurve auf, in der Aufheizkurve bei 272 °C (1) und in der Abkühlkurve bei 237 °C (2), die nicht zugeordnet werden können (vgl. Abb. 58). Der Schmelzpunkt von Cs₂[PdCl₄] wurde aus DSC-Messungen mit 477,7 °C bestimmt [76]. Der Rückstand der DTA/TG-Messung ist röntgenografisch untersucht worden und konnte als orthorhombische Modifikation von Cs₂[PdCl₄] identifiziert werden (vgl. Abb. 59).

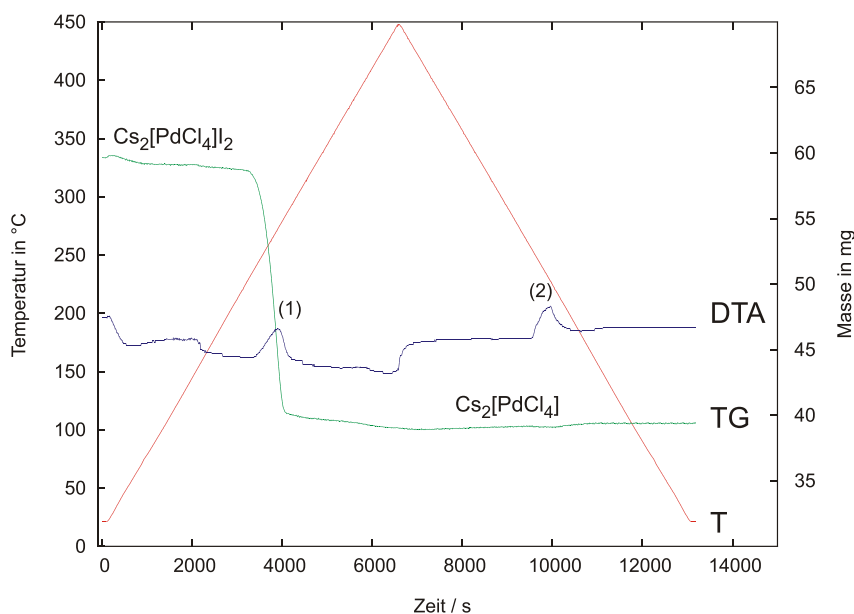


Abbildung 58: DTA/TG-Messung von Cs₂[PdCl₄]I₂

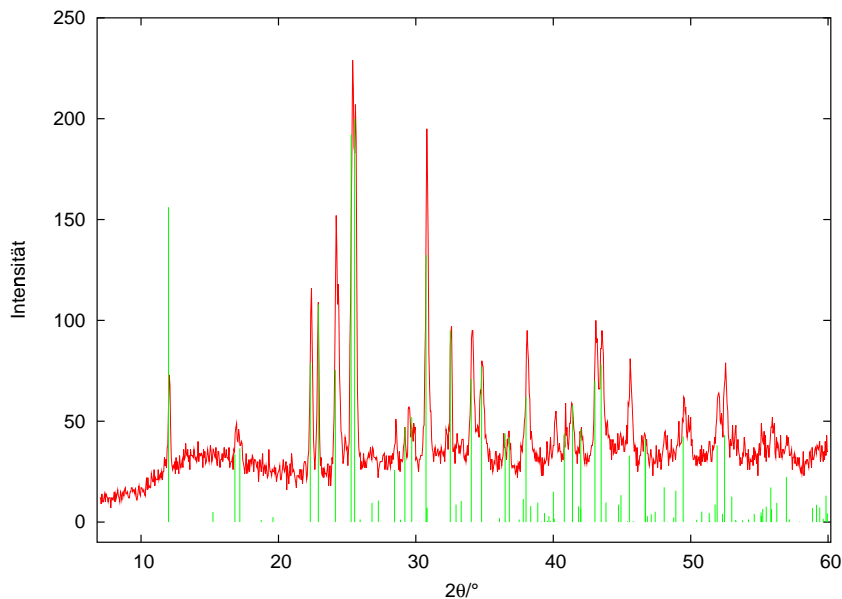


Abbildung 59: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der DTA/TG-Messung. Unterlegt sind berechnete Intensitätsdaten für die orthorhombische Modifikation von $Cs_2[PdCl_4]$ [77]

2.4.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Von den maximal sieben möglichen Schwingungsmoden für quadratisch planare $[PdCl_4]$ -Baugruppen (D_{4h} -Symmetrie) lassen sich zwei RAMAN-aktive, $\nu_s(A_{1g}) = 312\text{ cm}^{-1}$ und $\delta(B_{2g}) = 290\text{ cm}^{-1}$, sowie eine IR-aktive, $\nu_{as}(E_u) = 342\text{ cm}^{-1}$, im untersuchten Messbereich zuordnen. Die Lage der Schwingungsbanden stimmt mit den Erwartungswerten für quadratisch planare $[PdCl_4]$ -Baugruppen überein [62]. Die RAMAN-aktive Iodschwingung $\nu(A_{1g})$ fällt mit der $\nu(B_{1g})$ -Schwingung der $[PdCl_4]$ -Baugruppe zusammen, es resultiert eine sehr starke Schwingung bei 170 cm^{-1} (vgl. Abb. 60 und Abb. 61).

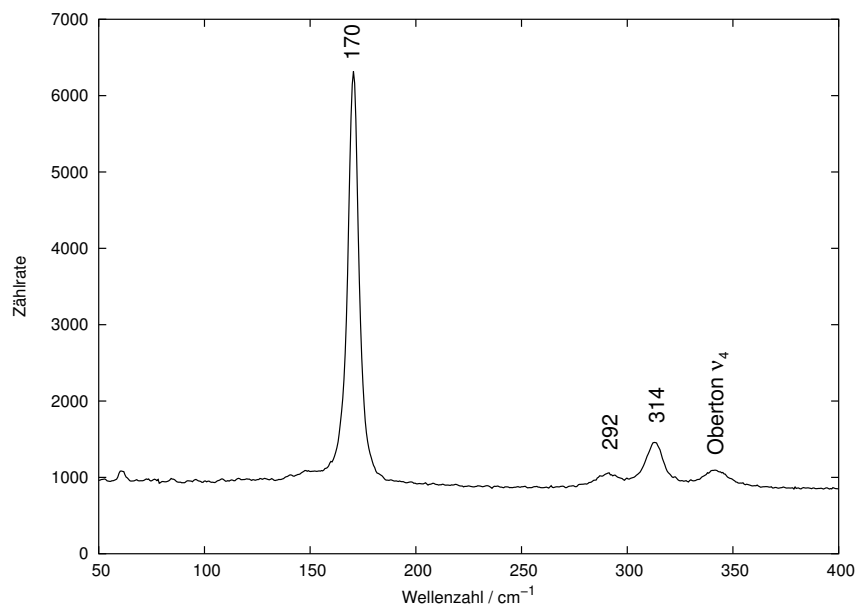


Abbildung 60: RAMAN-Spektrum von Cs₂[PdCl₄]I₂

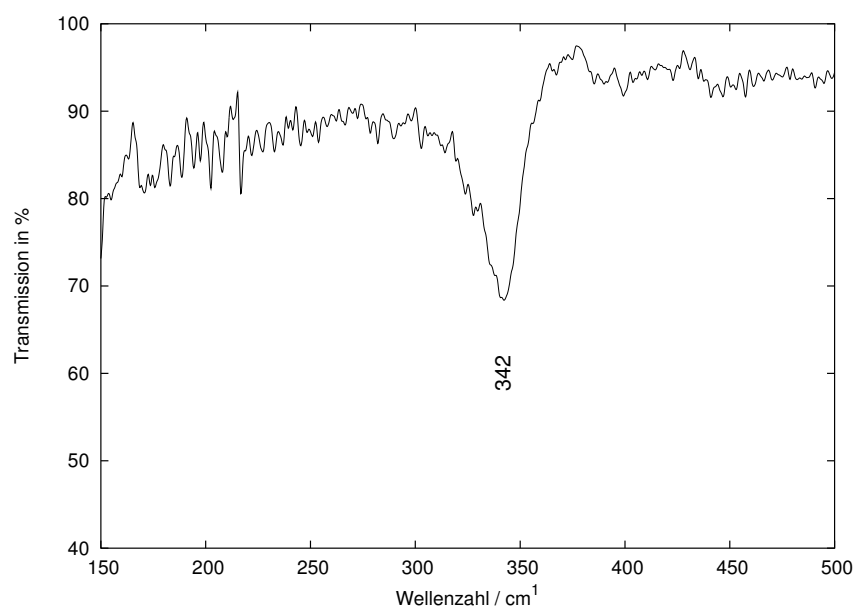


Abbildung 61: IR-Spektrum von Cs₂[PdCl₄]I₂

2.4.5 Röntgenbeugungsuntersuchungen an $Cs_2[PdCl_4]I_2$ bei unterschiedlichen Drücken

Zwei Messreihen konnten an der Verbindung $Cs_2[PdCl_4]I_2$ bei verschiedenen Drücken am ESRF durchgeführt werden. Eine Messreihe mit 23 Druckpunkten zwischen Normaldruck und 178 kbar wurde an der Experimentierstation ID09 mit Stickstoff als Druckmedium und Drucksensor $SrB_4O_7:Sm^{2+}$ durchgeführt. Eine zweite Messreihe konnte an der Experimentierstation ID30 mit 17 Druckpunkten im Bereich zwischen Normaldruck und 410 kbar mit dem Drucküberträger Stickstoff und Rubinsplittern als Drucksensor aufgezeichnet werden. Um eine Gleichgewichtsdruckeinstellung zu gewährleisten ist nach jeder Druckerhöhung 15 Minuten gewartet worden, bevor Beugungsbilder mit einer Belichtungszeit von 0,1 s sowie die Verschiebung der Fluoreszenzlinien aufgezeichnet wurden. Die nach der Fluoreszenzmethode bestimmten Wellenlängen und die daraus berechneten Drücke (Gl. (9) und Gl. (10)) sind in Tabelle 20 wiedergegeben. Ausgewählte Pulverdiffraktogramme bei verschiedenen Drücken sind in Abb. 62 und eine Ausschnittsvergrößerung in Abb. 63 wiedergegeben.

Tabelle 20: Mittels Fluoreszenzmethode bestimmte Druckwerte der Röntgenbeugungsexperimente am ESRF

ID09				ID30			
λ [nm]	p [kbar]	λ [nm]	p [kbar]	λ [nm]	p [kbar]	λ [nm]	p [kbar]
685,577	4,50	688,470	116,31	694,899	18,37	705,648	330,82
685,705	9,64	688,627	122,14	696,534	63,86	706,128	345,53
685,923	18,34	688,788	128,10	697,450	89,65	706,502	357,04
686,207	29,60	688,937	133,59	698,409	116,90	706,804	366,36
686,424	38,14	689,089	139,17	699,641	152,28	707,263	380,58
686,737	50,37	689,212	143,67	700,495	177,05	708,215	410,27
686,991	60,22	689,447	152,24	701,203	197,73		
687,249	70,16	689,625	158,70	702,148	225,56		
687,470	78,62	689,845	166,64	703,108	254,08		
687,846	92,90	690,114	176,30	704,021	281,45		
688,042	100,30	690,166	178,16	704,724	302,69		
688,380	112,96						

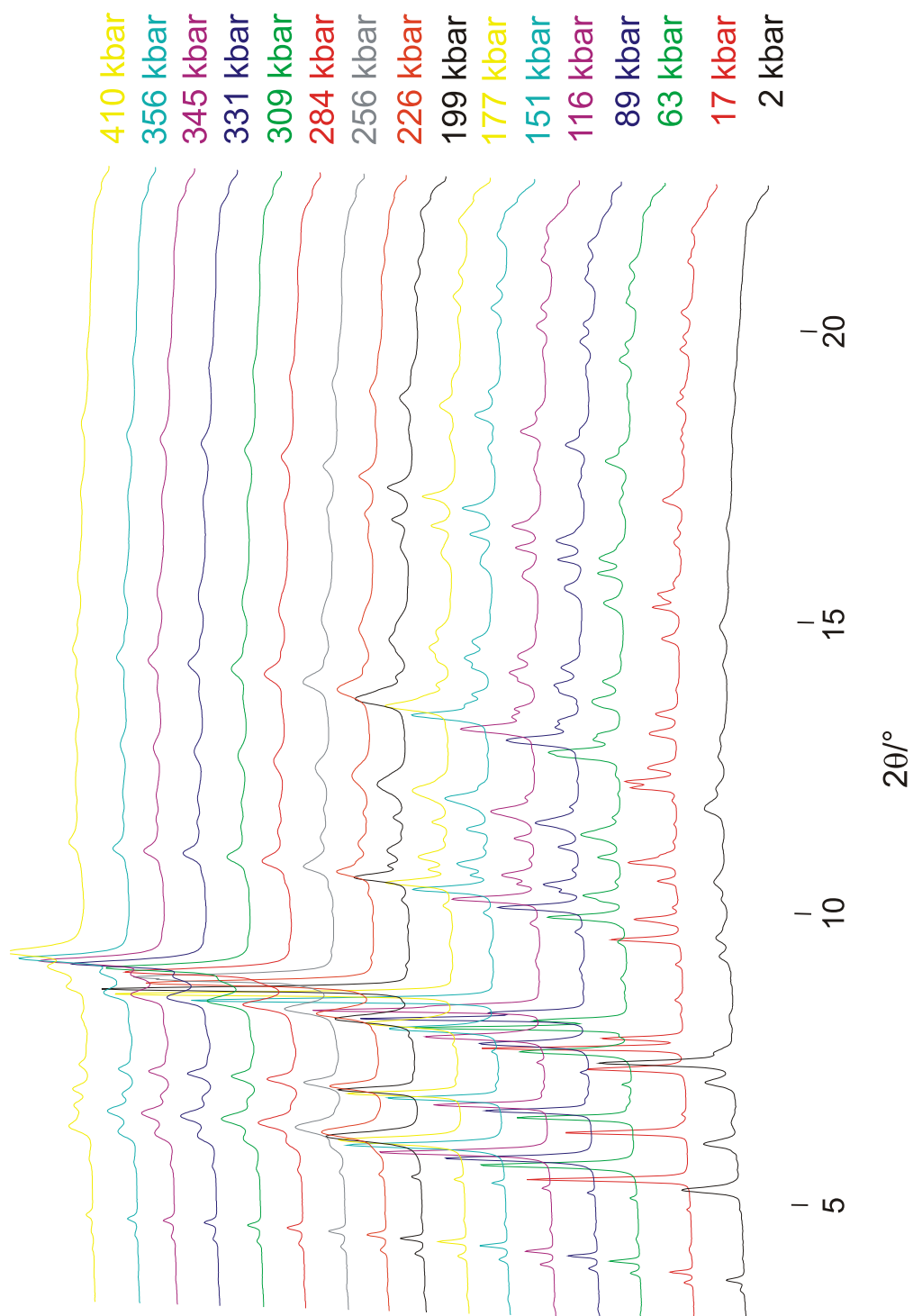


Abbildung 62: Ausgewählte Pulverdiffraktogramme von Cs₂[PdCl₄]I₂ bei unterschiedlichen Drücken aufgezeichnet an der Experimentierstation ID30

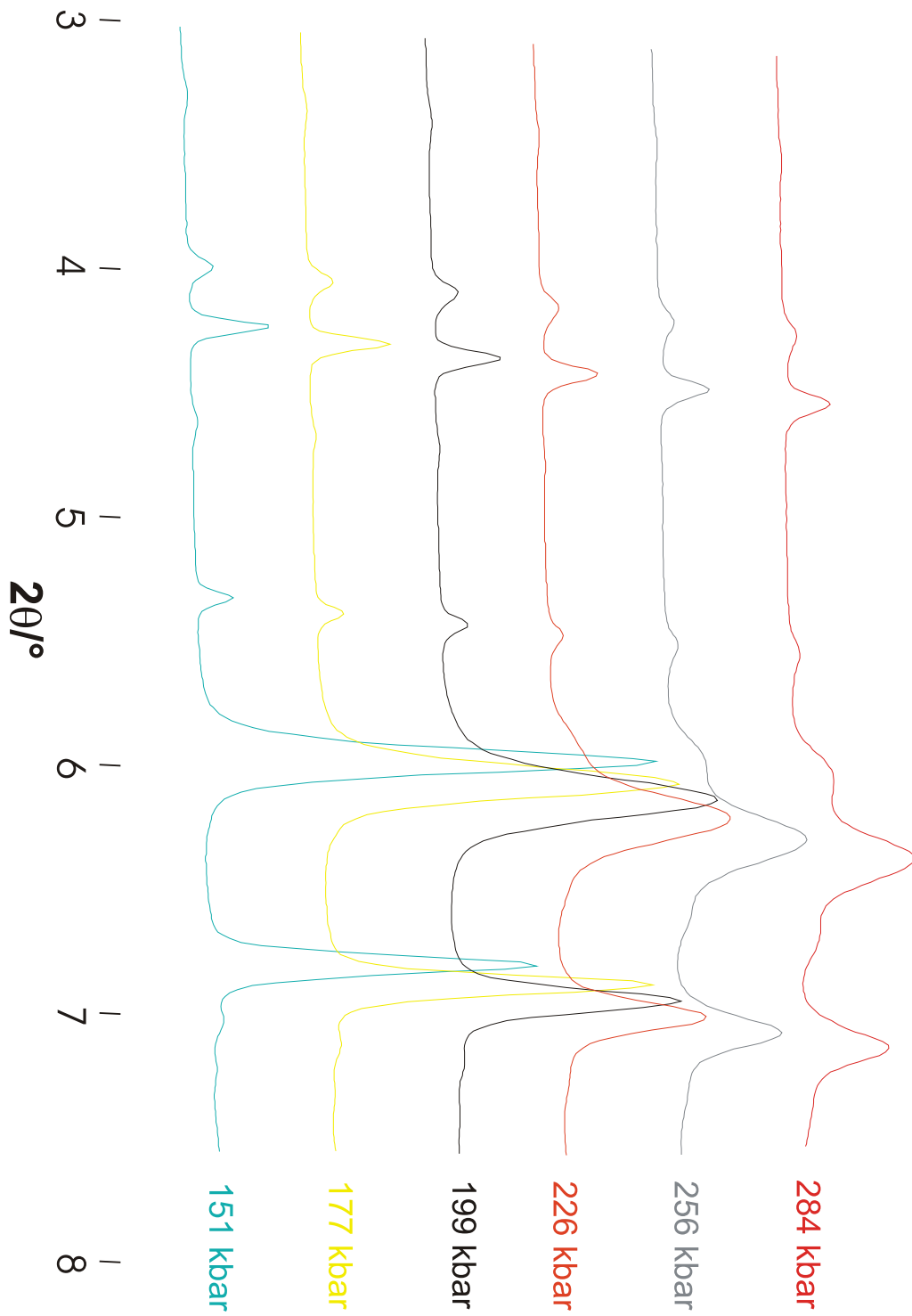


Abbildung 63: Ausschnittsvergrößerung von Abb. 62

Zwischen Normaldruck und 178 kbar ist ein linearer Zusammenhang zwischen Druck und Verschiebung der Reflexlage zu erkennen. Ab 226 kbar treten zusätzliche Reflexe auf und die Reflexprofile verbreitern sich stark.

2.4.6 RIETVELD-Analysen der Beugungsdaten von Cs₂[PdCl₄]I₂ bei verschiedenen Drücken

Die Verfeinerung und Extraktion von kristallografischen Daten wurde mit dem Programmpaket GSAS [45] durchgeführt. Die Anpassung des Untergrunds erfolgte mit 12 bis 14 Parametern eines CHEBYSCHEV-Polynoms 1. Ordnung (GSAS, Typ 1). Die Reflexprofile konnten mittels einer modifizierten Pseudo-VOIGT-Funktion (GSAS, Typ 4) angepasst und die Vorzugsausrichtung der Kristallite mit acht Parametern einer sphärisch-harmonischen Funktion (GSAS, Typ 2) modelliert werden. Alle Parameter sind frei und ohne Dämpfung verfeinert bis das Konvergenzkriterium unterschritten wurde.

Im Bereich zwischen Normaldruck und 254 kbar ließ sich das Strukturmodell von Cs₂[PdCl₄]I₂ problemlos an die Pulverdaten anpassen und zeigte normales Kompressionsverhalten (vgl. Abb. 64). Oberhalb 254 kbar war aufgrund der extrem breiten Beugungsreflexe keine sinnvolle Verfeinerung der Pulverdaten mehr möglich. Die kristallografischen Daten der RIETVELD-Verfeinerungen finden sich im Anhang ab Seite 285.

Nach Druckentlastung liegt die Ausgangsverbindung mit verbreiterten Reflexen wieder vor (vgl. Abb. 62).

2.4.7 Diskussion der Messergebnisse

Die aus den RIETVELD-Verfeinerungen gewonnenen Atomabstände (vgl. Abb. 65) zeigen für den Bereich zwischen 120 kbar und 160 kbar einen Valenzwechsel in Cs₂[PdCl₄]I₂ an. Deutlichstes Anzeichen für eine solche Reaktion ist die Aufweitung der Pd–Cl-Abstände innerhalb der [PdCl₄]-Baugruppen, wie sie typisch für eine Koordinationserweiterung im Sinne einer [PdCl₄I₂]-Baugruppe ist. Diese Koordinationsaufweitung geht einher mit dem sinkenden Abstand zwischen Pd–I, der eine stärkere Wechselwirkung der Iod-Molekülorbitale mit den Pd-d_{z²}-Orbitalen ermöglicht. Ebenso wie in Cs₂[PdI₄]I₂

und $Cs_2[PdBr_4]I_2$ ist der Einfluss der vier $[PdX_4]$ -Baugruppen, die senkrecht zur I-I-Bindungsachse liegen, nicht zu vernachlässigen (vgl. S. 36 Abb. 22). Sie schwächen die I-I-Bindung und ermöglichen so den Elektronenübertrag vom Palladium zum Iod. Eine neue Pd-I-Bindung wird geknüpft und die I_2 -Bindung wird gelöst. Zwischen 160 kbar und 254 kbar steigt der I-I-Abstand stark an und die I_2 -Bindung kann als gelöst betrachtet werden, während die Pd-I- und Pd-Cl-Abstände linear mit steigendem Druck sinken.

Die beobachtete Festkörper-Redoxreaktion ist reversibel. Ebenso wie der Komplex $[PdBr_4I_2]^{2-}$ kann auch $[PdCl_4I_2]^{2-}$ nur bei hohen Drücken stabilisiert werden. Nach Druckentlastung kehrt sich die Reaktion um und die tetragonale Ausgangsverbindung $Cs_2[PdCl_4]I_2$ liegt wieder vor.

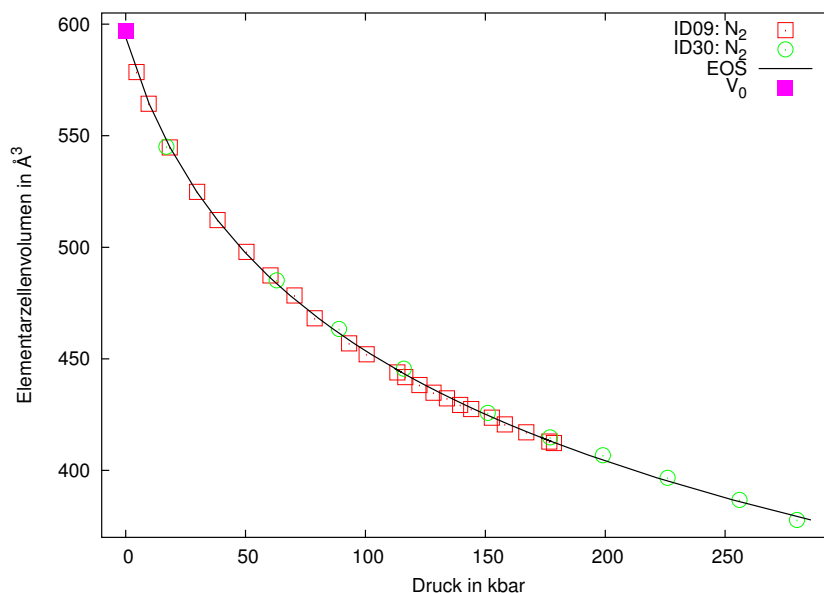


Abbildung 64: Verlauf des Elementarzellenvolumens von $Cs_2[PdCl_4]I_2$ als Funktion des Drucks. Zustandsgleichung nach [57]: $V_0 = 593(4) \text{ \AA}^3$, $K_0 = 165(13) \text{ kbar}$, $K'_0 = 6,1(2)$

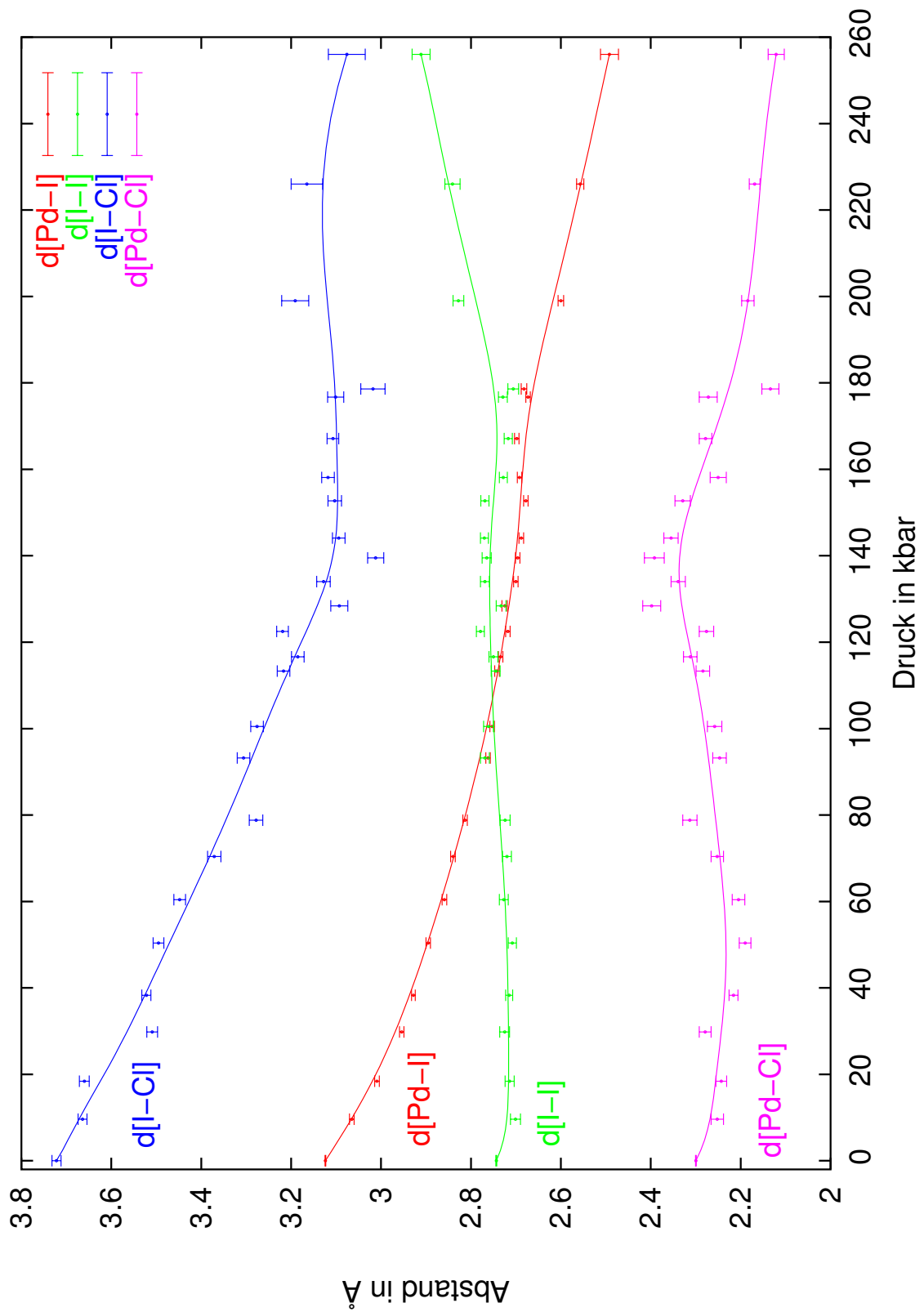


Abbildung 65: Ausgewählte Atomabstände in Cs₂[PdCl₄]I₂ mit steigendem Druck

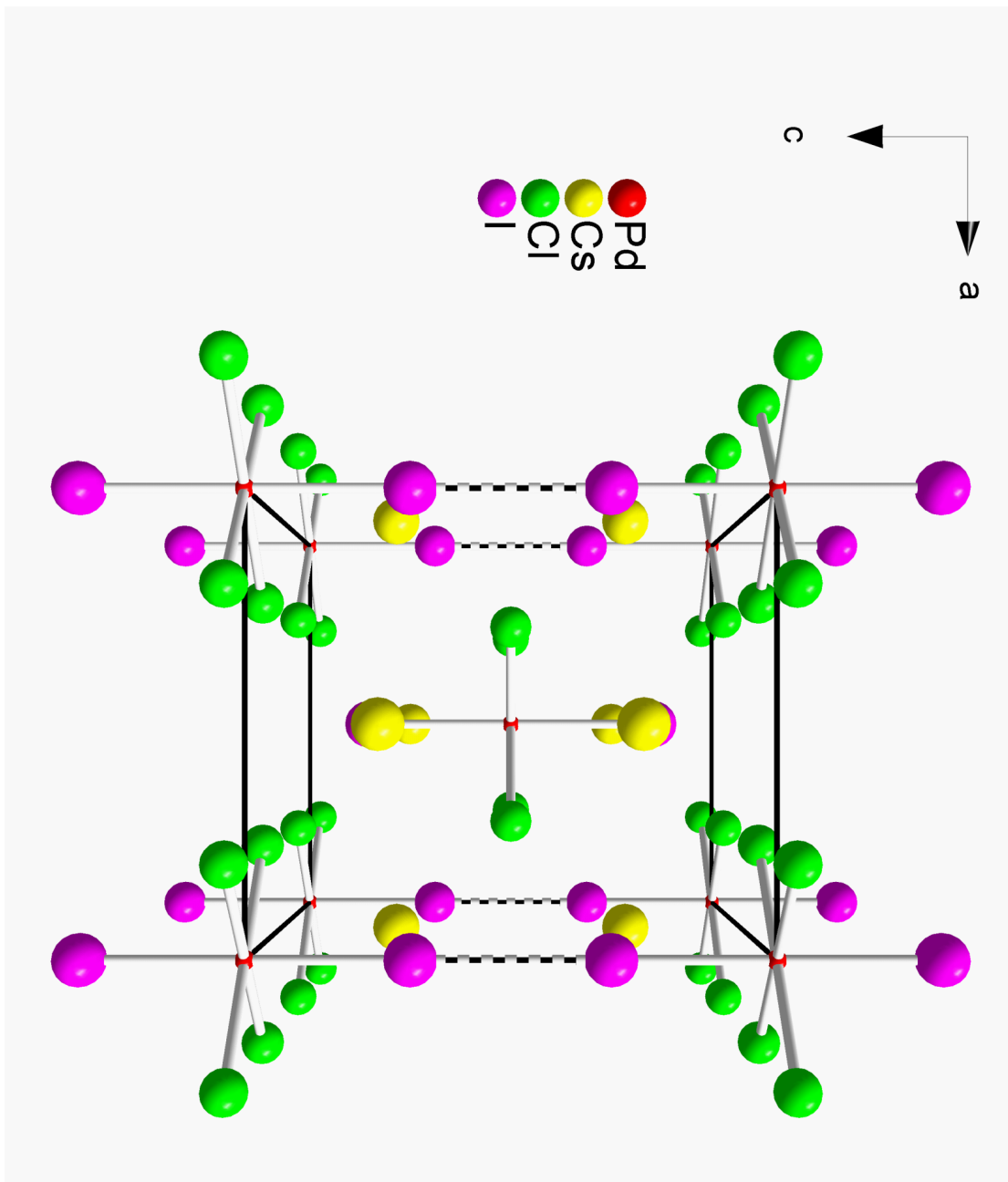


Abbildung 66: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cs_2[PdCl_4]I_2$ bei 254,08 kbar

2.5 Rb₂[PdBr₄]I₂

Die Substitution von Cäsium durch Rubidium in Cs₂[PdBr₄]I₂ sollte ähnlich wie bei Cs₂[PdI₄]I₂ und Rb₂[PdI₄]I₂ möglich sein [76]. Mit Rb₂[PdBr₄]I₂ ist die Synthese eines weiteren Vertreters aus der Reihe der Alkalimetall-tetrahalogenopalladate(II) mit Iod-einlagerung gelungen, der durch Solvothermalsynthese eines Gemenges aus RbBr, PdBr₂ und I₂ in Bromwasserstoffsäure bei 150 °C synthetisiert werden kann.

2.5.1 Darstellung und Charakterisierung von Rb₂[PdBr₄]I₂

0,5 g eines fein gepulverten Gemenges aus RbBr, PdBr₂ und Iod wurden im Stoffmengenverhältnis 2:1:1 in Quarzglasampullen gefüllt, mit 0,5 ml HBr (4,7 %) überschichtet und in flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und abgeschmolzen. Die Quarzglasampullen sind mit 10 °C/h aufgeheizt, 72 h getempert und mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt worden. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und mit wenig 4,7 % iger HBr, bidest. Wasser und Diethylether gewaschen. Im Filter verblieben quaderförmige schwarze Kristalle und dunkelgrüne bis braune nadelförmige Kristalle. Hiervon angefertigte Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten eindeutig, dass es sich um ein Gemenge aus Rb₂[PdBr₄]I₂ und Rb₂[PdBr₄] [78] handelte. Beide Phasen ließen sich unter einem Polarisationsmikroskop gut voneinander trennen. Trotz intensiver Bemühungen konnte keine Syntheseroute ausgearbeitet werden, die phasenreines Rb₂[PdBr₄]I₂ liefert. Unter einem Polarisationsmikroskop zeigte sich, dass die Rb₂[PdBr₄]I₂-Kristalle ausnahmslos von hoher Mosaizität waren. Einige Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen wurden isoliert und in Glaskapillaren mit Paraffinwachs befestigt. Es wurden einige Beugungs- und Achsaufnahmen an einem κ -CCD-Einkristalldiffraktometer angefertigt und ein gut streuender Kristall für die Sammlung der Intensitätsdaten ausgewählt. Die aus den gesammelten Daten verfeinerte triklinen Elementarzellenmetrik ließ sich durch Achstransformation in eine tetragonal innenzentrierte Aufstellung überführen.

$$\begin{array}{l}
 a = 7,4771(2) \text{ \AA}, \quad \alpha = 105,665(2)^\circ \\
 b = 7,4790(2) \text{ \AA}, \quad \beta = 111,411(2)^\circ \\
 c = 7,4780(2) \text{ \AA}, \quad \gamma = 111,401(2)^\circ
 \end{array}
 \xrightarrow{\tilde{t} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}}
 \begin{array}{l}
 a = 8,4268(2) \text{ \AA} \\
 c = 9,0356(3) \text{ \AA}
 \end{array}$$

Die Analyse der symmetrieverknüpften Reflexe und systematischen Auslöschungen führte zu den möglichen Raumgruppentypen I422 (Nr. 97), I4mm (Nr. 107), $I\bar{4}m2$ (Nr. 119), $I\bar{4}2m$ (Nr. 121) und I4/mmm (Nr. 139), wovon sich I4/mmm (Nr. 139) im Verlauf der Strukturbestimmung als zutreffend erwies. Mit Hilfe direkter Methoden wurden die Atomlagen aufgefunden und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Der hohe $wR(F^2)$ -Wert der Strukturverfeinerung ist auf die schlechte Kristallqualität zurückzuführen, ein falsches Strukturmodell ist nach sorgfältiger Überprüfung auszuschließen. Einzelheiten der kristallografischen Daten und zu den Messparametern sind in den Tabellen 21 bis 23 aufgeführt, ausgewählte Winkel und Abstände sind in Tabelle 24 aufgeführt.

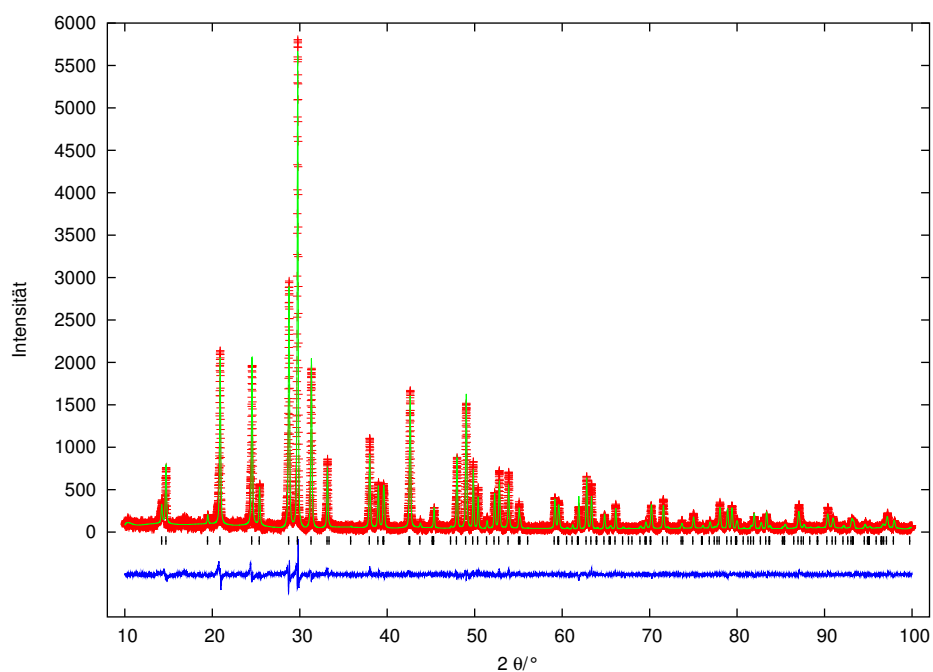


Abbildung 67: Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$, (+) gemessen, (–) berechnet, (|) BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve

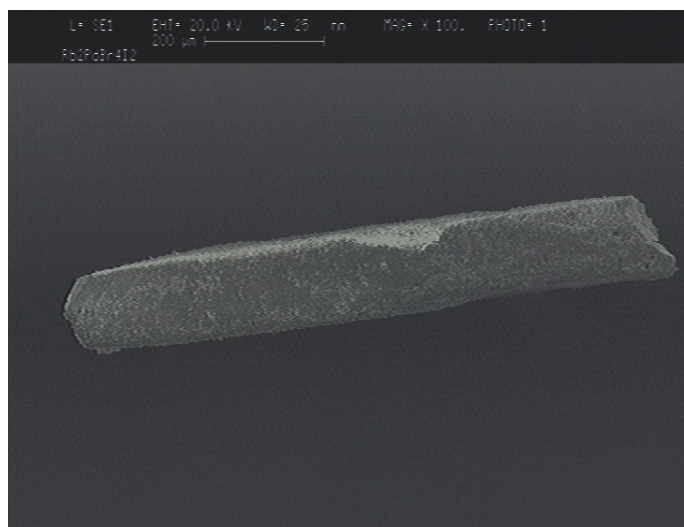


Abbildung 68: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ -Kristalls

Tabelle 21: Kristallografische Daten und Messparameter von $Rb_2[PdBr_4]I_2$

κ -CCD Datensatznummer	1651
Summenformel	$Rb_2[PdBr_4]I_2$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp (Nr.); Z	I4/mmm (139); 2
Elementarzellenparameter [Å]	a = 8,4268(2) c = 9,0356(3)
EZ-Volumen [Å ³]	638,1(1)
Dichte (ber./gem.) [10 ³ kg/m ³]	4,43 / 4,49(4)
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,1 × 0,25
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator, CCD-Detektor; ω -Scans, $4^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, T = 293 K,
Reflexbereich	$-11 \leq h \leq 11; -10 \leq k \leq 11; -12 \leq l \leq 12$
Completeness [%]	100%
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\Sigma w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix, SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	26,18
Absorptionskorrektur	keine
F(000)	732
Zahl der Reflexe	
gemessen	4731
unabhängige (N)	297
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	244
Anzahl der Parameter	13
R_i (SHELXL-97) [%]	7,11
$R(F)_N; R(F)_{N'}$ [%]	6,25; 5,19
$wR(F^2)_N; wR(F^2)_{N'}$ [%]	16,34; 15,58
Goof	1,132
Extinktionskoeffizient	0,0011(8)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-1,81 (0,72 Å von I) 5,56 (0,41 Å von Pd)

Tabelle 22: Atomlageparameter und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} für Rb₂[PdBr₄]I₂ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ in Å² (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd	2a	0	0	0	0,0291(7)
Rb	4d	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,0336(2)
I	4e	0	0	0,34743(5)	0,0394(6)
Br	8h	0,2045(2)	0,2045(2)	0	0,0429(7)

Tabelle 23: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in Å² für Rb₂[PdBr₄]I₂ (Standardabweichung). Die U_{ij} sind definiert für $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0,0284(8)	0,0284(8)	0,030(1)	0	0	0
Rb	0,0371(9)	0,0371(9)	0,027(1)	0	0	0
I	0,0426(8)	0,0426(8)	0,0329(9)	0	0	0
Br	0,0377(8)	0,0377(8)	0,053(1)	0	0	-0,0085(7)

Tabelle 24: Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in Rb₂[PdBr₄]I₂ (Standardabweichung)

		Abstand [Å]		Winkel [°]				
Pd	– Br	2,438(2)	4×	Br-	Pd	-Br	90	4×
I	– I	2,750(3)	2×	Br-	Pd	-I	90	8×
Pd	– I	3,143(1)	2×	Br-	Pd	-Br	180	2×
Rb	– Br	3,7781(3)	8×					
I	– Br'	3,780(1)	4×					
Rb	– I	4,3054(3)	4×					
I	– Br	3,968(1)	4×					

2.5.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $Rb_2[PdBr_4]I_2$

Ebenso wie seine Homologen kristallisiert $Rb_2[PdBr_4]I_2$ im Raumgruppentyp $I4/mmm$ (Nr. 139) und unterscheidet sich nur geringfügig von $Cs_2[PdBr_4]I_2$ (vgl. S. 48), darum wird an dieser Stelle auf eine Strukturbeschreibung verzichtet.

2.5.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Von den sieben möglichen Schwingungsmoden der planaren $[PdBr_4]$ -Baugruppen treten drei RAMAN-aktive und eine IR-aktive innerhalb des untersuchten Messbereichs auf (vgl. Abb. 69, 70). Die starke RAMAN-aktive Schwingung bei 162 cm^{-1} kann der Iod-Schwingung zugeordnet werden.

Tabelle 25: Lage und Zuordnung der RAMAN- und IR-Schwingungsfrequenzen von $Rb_2[PdBr_4]I_2$

Rasse	Schwingungsmode	Frequenz [cm^{-1}]	Aktivität
A_{1g}	$\nu_s([PdBr_4])$	115	RAMAN
B_{2g}	$\delta([PdBr_4])$	182	RAMAN
B_{1g}	$\nu([PdBr_4])$	194	RAMAN
A_{1g}	$\nu(I-I)$	162	RAMAN
E_u	$\nu_{as}([PdBr_4])$	263	IR

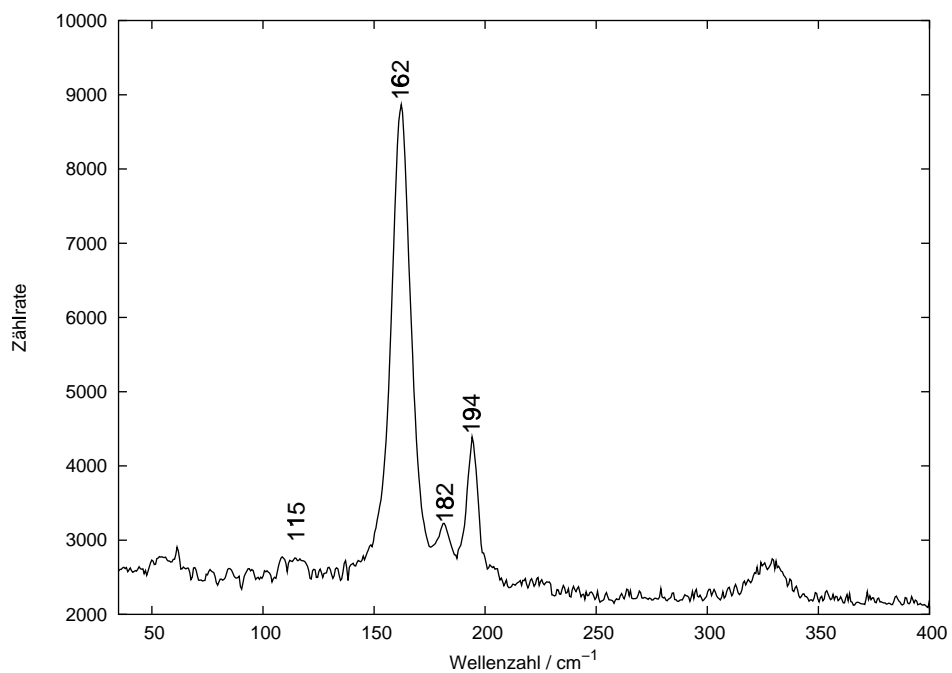


Abbildung 69: RAMAN-Spektrum von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$

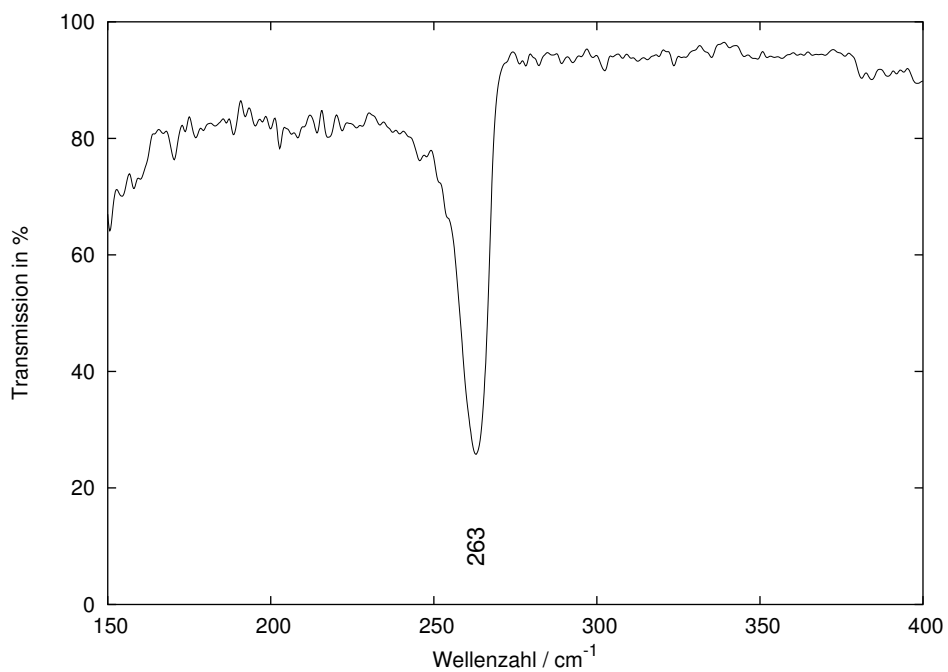


Abbildung 70: IR-Spektrum von $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$

2.6 Vergleich interatomarer Abstände in der Reihe $M_2[PdX_4]I_2$

Die Bindungslängen der eingelagerten Iodmoleküle in der Reihe der isotypen Verbindungen $Cs_2[PdI_4]I_2$, $Cs_2[PdBr_4]I_2$, $Cs_2[PdCl_4]I_2$ und $Rb_2[PdBr_4]I_2$ sind im Vergleich zu elementarem Iod [69] leicht gestreckt. Ähnliche I_2 -Bindungsaufweitungen zeigen Verbindungen wie $C_6H_{12}N_4 \cdot I_2$ [70] oder $[Co(NH_3)_6]I_3I_2$ [79], die eingelagerte Iodmoleküle enthalten.

Die Aufweitung der I_2 -Bindung in der Reihe $M_2[PdX_4]I_2$ ist abhängig von der Größe des Halogenatoms X, mit steigender Ordnungszahl wird die I–I-Bindung stärker gedehnt (vgl. Abb. 71). Die Pd–I-Bindungsabstände steigen linear mit dem Halogenatomradius X an, während sich das Ansteigen der Bindungsabstände zwischen I–I, Cs–X, Cs–I, X'–I und X–I durch eine quadratische Näherung beschreiben lässt (vgl. Abb. 72 bis 76).

Wachsende Wechselwirkungen zwischen den Iodmolekülorbitalen und Palladium- d_z^2 -Orbitalen sowie den benachbarten Halogenatomen X' ermöglichen eine druckinduzierte Redoxreaktion in Abhängigkeit vom Halogenatomradius schon bei niedrigeren Drücken (vgl. Abb. 77).

Auch die Bandenlage der I_2 -Schwingung ändert sich mit der Größe des Halogenatoms X. In $M_2[PdBr_4]I_2$ liegt die Iodschwingungsbande bei 162 cm^{-1} und in $Cs_2[PdCl_4]I_2$ bei 170^{-1} cm . Sie verschiebt sich mit steigendem Halogenatomradius zu kleineren Wellenzahlen, was einer Schwächung der I–I-Bindung entspricht und so auf stärkere Wechselwirkungen zwischen den Iodmolekülorbitalen und Palladium- d_z^2 -Orbitalen schließen lässt.

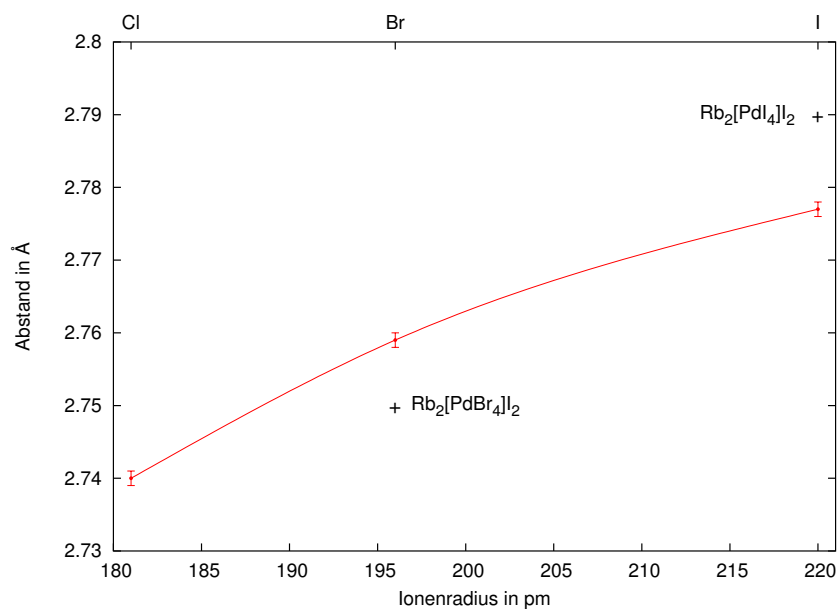


Abbildung 71: (+) I₂-Bindungslänge in $Cs_2[PdX_4]I_2$; (+) Vergleichsabstände; elementares Iod 2,715 Å [69]

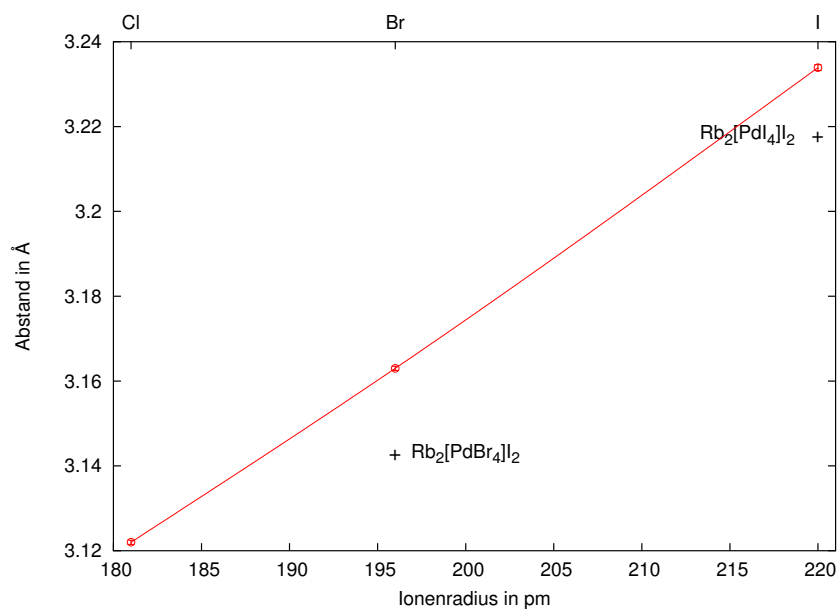


Abbildung 72: (+) Pd-I-Abstände in $Cs_2[PdX_4]I_2$; (+) Vergleichsabstände

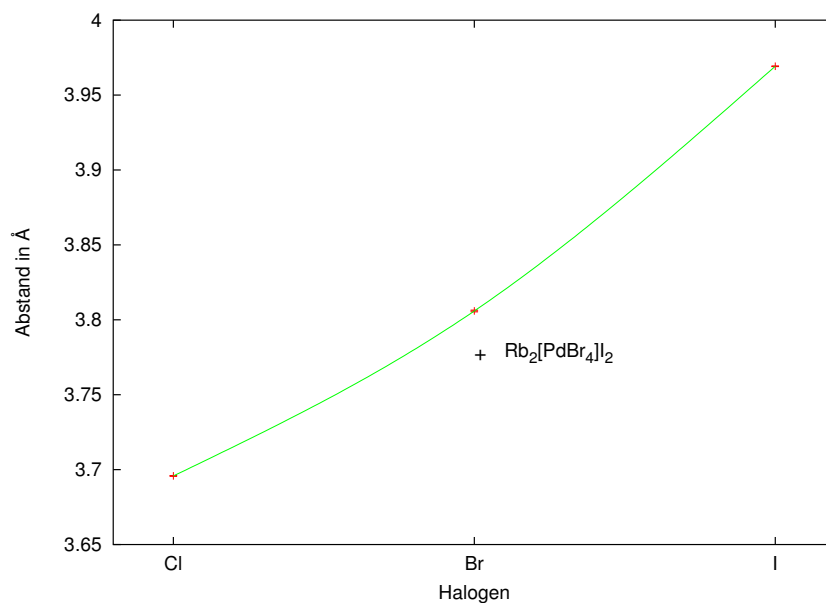


Abbildung 73: (+) Cs-X-Abstände in $Cs_2[PdX_4]I_2$; (+) Vergleichsabstände

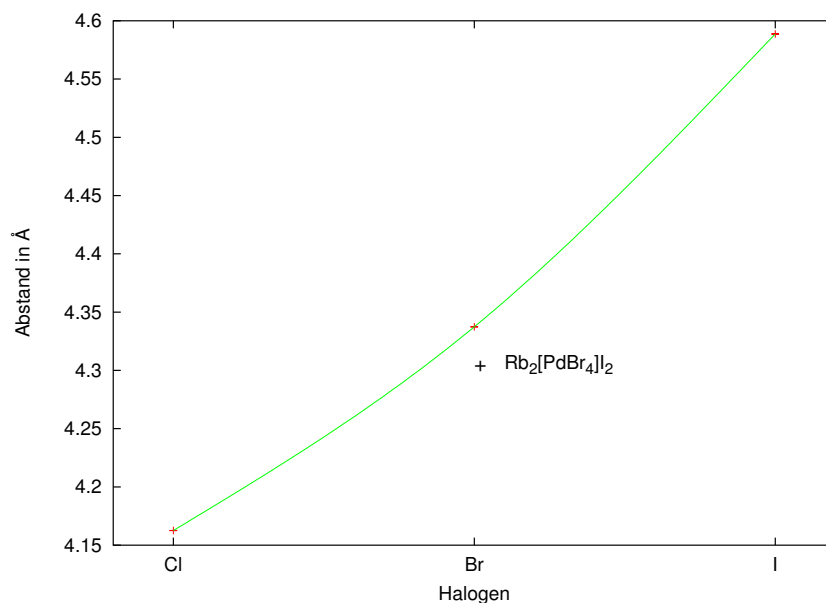


Abbildung 74: (+) Cs-I-Abstände in $Cs_2[PdX_4]I_2$; (+) Vergleichsabstände

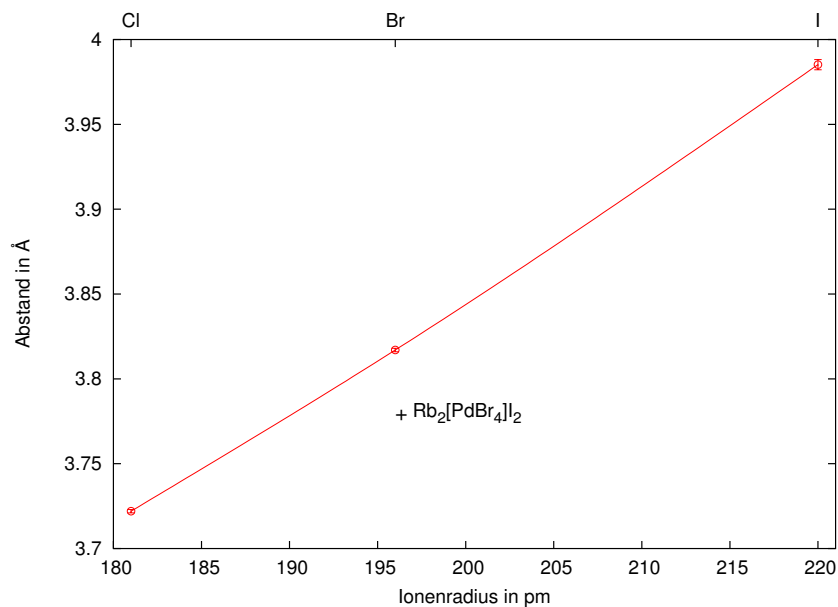


Abbildung 75: (+) X'-I-Abstände in $Cs_2[PdX_4]I_2$; (+) Vergleichsabstände

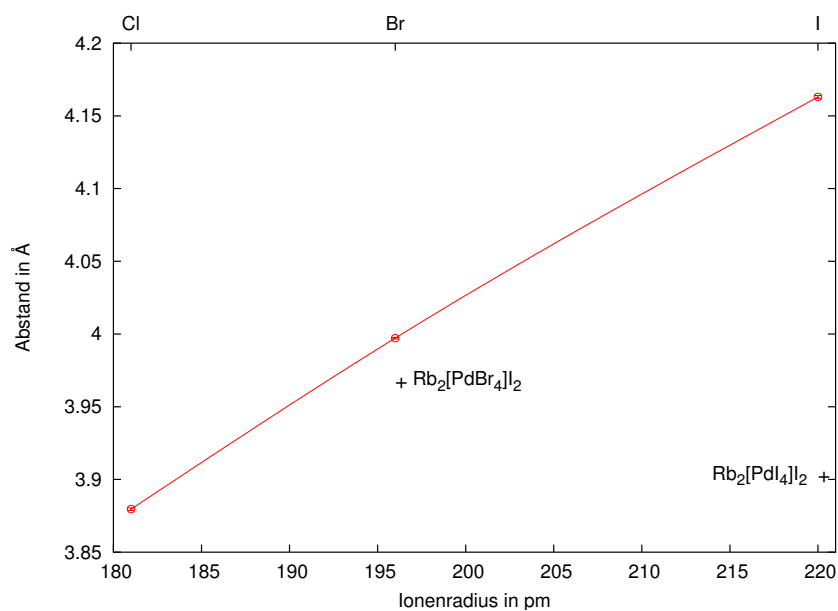
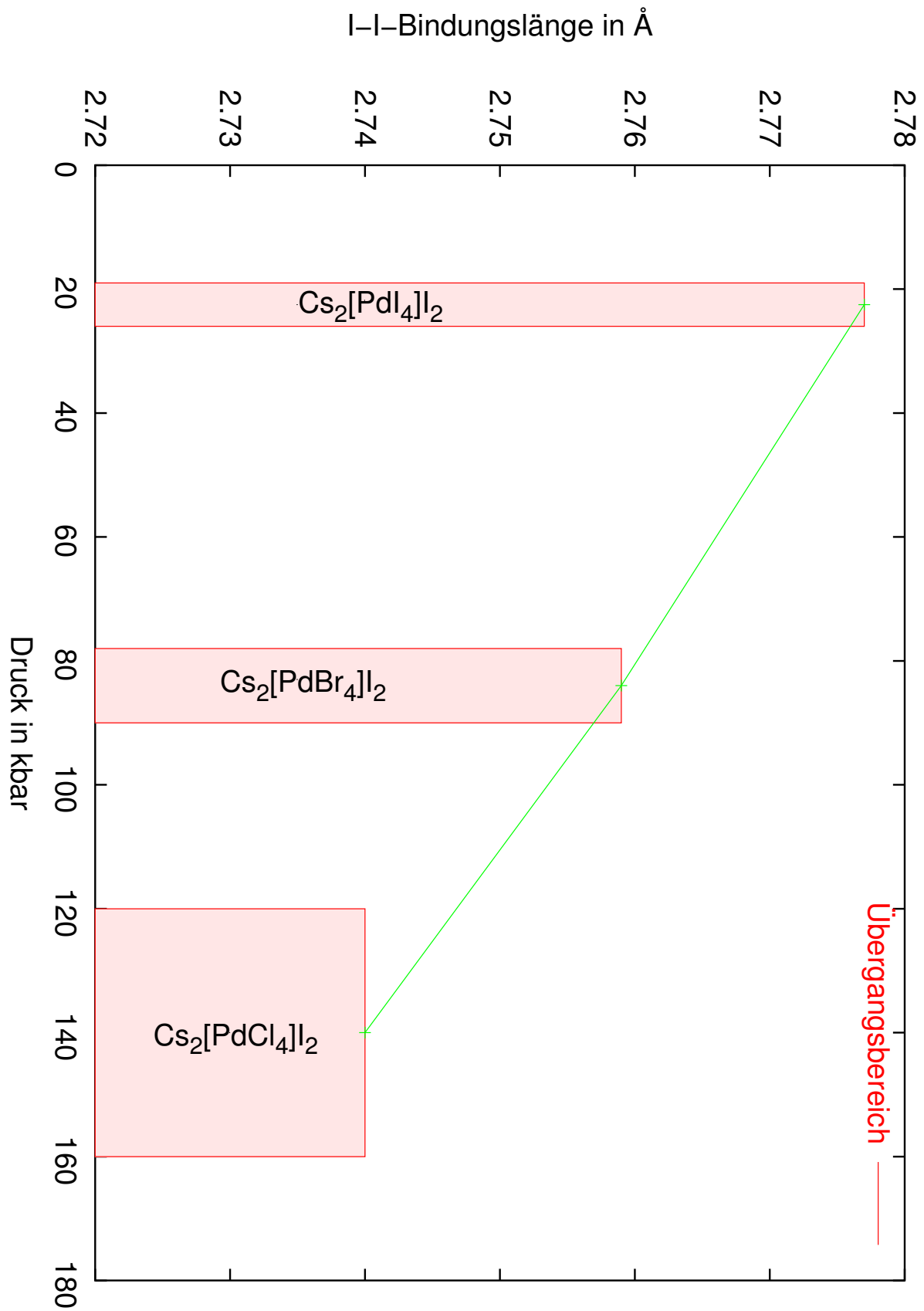


Abbildung 76: (+) X-I-Abstände in $Cs_2[PdX_4]I_2$; (+) Vergleichsabstände

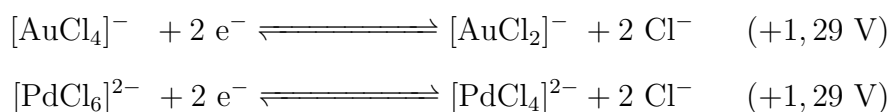
Abbildung 77: Phasenübergangsbereiche vom $Cs_2[PdX_4]I_2$

3 Verbindungen vom Typ $M_4Au_2PdX_{12}$ ($M = Cs, Rb$ $X = Cl; M = Cs, X = I$)

3.1 $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ und $Cs_4Au_2PdCl_{12}$

Im Rahmen der Suche nach redoxaktiven Festkörperverbindungen schien das System $MX/[AuX_4]_{aq}/[PdX_4]_{aq}$ ($M = \text{Alkali}, X = \text{Halogen}$) besonders erfolgversprechend. DSC-Untersuchungen in Goldtiegeln an den Verbindungen der Reihe Dialkalimetall-tetrahalogenopalladate(II)diiod zeigten eine chemische Reaktion mit dem Tiegelmaterial, deren Produkt keiner beschriebenen binären oder ternären Goldverbindung entsprach.

Gerade im System $[AuCl_4]_{aq}/[PdCl_4]_{aq}$ liegen die Redoxpotenziale von Au^{3+} und Pd^{2+} besonders nah beieinander und die Möglichkeit, einen thermischen- oder druckinduzierten Wechsel der Oxidationstufe herbeizuführen, scheint realisierbar.



TANANAJEW [80] beschreibt im System $MCl/AuCl_3/PdCl_2$ ($M = Rb, Cs$) die Existenz der Verbindungen $Rb_2AuPdCl_7$ und $Cs_2AuPdCl_7$, welche von FERRARI et al [81] als $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ und $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ identifiziert wurden. Anhand von Weissenbergaufnahmen konnte beiden Verbindungen der Raumgruppentyp $Ia\bar{3}d$ (Nr. 230) mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle zugeordnet werden. Die Achsparameter wurden von FERRARI mit $a_{Rb} = 20,53(2) \text{ \AA}$ und $a_{Cs} = 20,91(1) \text{ \AA}$ angegeben, die Dichte pyknometrisch mit $\rho_{Rb} = 3,894 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $\rho_{Cs} = 4,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ sowie die Zusammensetzung durch chemische Analyse bestimmt. Die mit Pulverpresslingen untersuchte Leitfähigkeit von $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ zeigte nicht lineares Verhalten [82]. Über die Kristallstruktur der Verbindungen $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ und $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ wird nicht berichtet.

Verbindung	Elem. %	Elem. %	Elem. %	Elem. %	Elem. %
	Rb	Cs	Pd	Au	Cl
Rb ₄ Au ₂ PdCl ₁₂ (gem.)	26,95	—	8,58	30,82	33,65
Rb ₄ Au ₂ PdCl ₁₂ (ber.)	26,95	—	8,58	31,09	33,55
Cs ₄ Au ₂ PdCl ₁₂ (gem.)	—	35,03	7,37	27,35	29,46
Cs ₄ Au ₂ PdCl ₁₂ (ber.)	—	36,44	7,32	27,05	29,19

Daher wurden gezielt Versuche unternommen, die Verbindungen Rb₄Au₂PdCl₁₂ und Cs₄Au₂PdCl₁₂ zu synthetisieren. Ausgehend von den Ausgangssubstanzen PdCl₂, H[AuCl₄] \cdot x H₂O und MCl ($M = Rb, Cs$) lassen sich beide solvothermal aus verd. HCl-Lösung darstellen und umkristallisieren. Hiernach liegen tiefschwarze würfelförmige Kristalle mit Kantenlängen bis zu 5 mm und fußballartige Kristalle mit Durchmessern bis 5 mm vor. Einfacher gestaltet sich die Synthese aus den Edukten M₂[PdCl₄] und M[AuCl₄] ($M = Cs, Rb$) und die Umsetzung mit wenig HCl-Lösung in geschlossenen Ampullen.

3.1.1 Darstellung und Charakterisierung von M₄Au₂PdCl₁₂ ($M = Rb, Cs$)

346,2 mg Rb[AuCl₄] und 135,8 mg Rb₂[PdCl₄] bzw. 323,6 mg Cs[AuCl₄] und 176,4 mg Cs₂[PdCl₄] wurden innig vermengt, in Quarzglasampullen gefüllt, mit 5 μ l einer 37%igen HCl-Lösung versetzt und zugeschmolzen. In einem Sandbad wurden die Ampullen 21 Tage bei 80 °C getempert. Von außen gut sichtbar hafteten an der Ampullenwandung tiefschwarze Kristalle. Hiervon sind einige Kristalle isoliert, in Glaskapillaren überführt und mit einem κ -CCD-Diffraktometer vermessen worden. Nach Aufnahme weniger Beugungsbilder ist jeweils ein gut streuender Kristall ausgewählt worden, um Intensitätsdaten aufzuzeichnen. Die verfeinerten Elementarzellenparameter der triklinen Messung lagen sehr dicht beieinander und ließen sich in ein kubisches Kristallsystem mit Innenzentrierung überführen.

$$\begin{array}{l}
 a = 17,8319(3) \text{ \AA} \quad \alpha = 109,468(1)^\circ \\
 \text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12} \quad b = 17,8310(3) \text{ \AA} \quad \beta = 109,469(1)^\circ \\
 c = 17,8325(3) \text{ \AA} \quad \gamma = 109,481(1)^\circ
 \end{array}
 \xrightarrow{\vec{t} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}}
 a = 20,5900(3) \text{ \AA}$$

$$\begin{array}{r}
 \\
 \text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 a = 18,1845(4) \text{ \AA} \\
 b = 18,1857(4) \text{ \AA} \\
 c = 18,1842(5) \text{ \AA}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \alpha = 109,468(1)^\circ \\
 \beta = 109,472(1)^\circ \\
 \gamma = 109,462(1)^\circ
 \end{array}
 \xrightarrow{\vec{t} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \end{pmatrix}}
 a = 20,9989(5) \text{ \AA}$$

Die Analyse der systematischen Auslöschungen wies auf den Raumgruppentyp Ia $\bar{3}$ d (Nr. 230) hin, in dem sich die Kristallstruktur mit Hilfe direkter Methoden lösen ließ. Die Kristallstruktur der Verbindungen Rb₄Au₂PdCl₁₂ und Cs₄Au₂PdCl₁₂ wies die Besonderheit auf, dass keine Palladiumlagen innerhalb der Kristallstruktur zu bestimmen waren. Alle möglichen Lagen wurden durch Gold belegt, dies führte zu einem positiven Ladungsüberschuss. Eine Unterscheidung anhand der Bindungsabständen war nicht möglich, da Au–Cl- und Pd–Cl-Abstände im Mittel 2,27 Å bzw. 2,29 Å betragen.

Bei Besetzung von Goldatompositionen mit Palladiumatomen resultierten negative thermische Auslenkungsparameter, auch durch Symmetrieabbau bis hinunter zum Raumgruppentyp P1 (Nr.1) ließen sich keine Atompositionen auffinden, die mit Palladiumatomen besetzt werden konnten. Alle Versuche, aus hochaufgelösten Differenzfourierkarten Informationen über die Elektronendichteverteilung und somit für die Zuweisung von Gold oder Palladium belegten Atompositionen abzuleiten, führten zu keinem Ergebnis. Daraufhin wurde die Zusammensetzung der gemessenen Kristalle durch quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse^h überprüft. Die Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigte im Rahmen der Fehlerabweichung den Gehalt an Palladium entsprechend der erwarteten Zusammensetzung der Verbindungen Rb₄Au₂PdCl₁₂ und Cs₄Au₂PdCl₁₂.

^hStandard-Referenz: Cl-K = KCl; Pd-L = Pd-Pulver; Au-M = Au-Pulver; Cs-L, Rb-L: ohne

Verbindung	Elem. %	Elem. %	Elem. %	Elem. %
	Rb bzw. Cs	Pd	Au	Cl
$Rb_4Au_2PdCl_{12}$ (gem. / ber.)	28,24 / 26,95	8,53 / 8,58	31,37 / 31,09	31,86 / 33,55
$Cs_4Au_2PdCl_{12}$ (gem. / ber.)	37,00 / 36,44	10,64 / 7,32	26,81 / 27,05	25,55 / 29,19

Im Anschluss an die Röntgenfluoreszenzanalyse wurden von den Kristallen RAMAN- und IR-Spektren aufgezeichnet (vgl. Abb. 78 und 79). Eine Unterscheidung der Schwingungsfrequenzen von $[AuCl_4]$ - und $[PdCl_4]$ -Baugruppen war dabei möglich. Die aufgezeichneten Spektren von $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ und $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ zeigten breite Absorptions- bzw. Resonanzbanden auf, die eine Vielzahl von Schwingungen überdecken können. Die Analyse der Normalschwingungen [64] ergab 30 IR- und 50 RAMAN-aktive Schwingungen für $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ und $Cs_4Au_2PdCl_{12}$, wovon nur die charakteristischen Schwingungen der quadratisch planaren Baugruppen zugeordnet wurden (s. Tab. 26).

Tabelle 26: IR- und RAMAN-Frequenzen von $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ und $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ in cm^{-1}

	$Cs_4Au_2PdCl_{12}$	$Rb_4Au_2PdCl_{12}$	$Cs_2[PdCl_4]^a$	$Cs[AuCl_4]^b$	Zuordnung
RAMAN	37, 95, 152	36, 97, 153			—
	170	169		171	$\nu([AuCl_4])$
	—	—	194		$\nu([PdCl_4])$
	275	275	269		$\delta([PdCl_4])$
	307	306	301		$\nu_s([PdCl_4])$
	325	323		324	$\delta([AuCl_4])$
	352	351		347	$\nu_s([AuCl_4])$
	391	391			—
IR	62, 70, 80	62, 70, 81			—
	92, 100, 117	91, 99, 117			—
	133	133	129		$\pi([PdCl_4])$
	147	146		151	$\pi([AuCl_4])$
	—	—	163		$\delta_u[PdCl_4]$
	171	169		179	$\delta_u[AuCl_4]$
	194	196	181		—
	307	307			—
	327	328	327		$\nu_{as}([PdCl_4])$
	355	354		350	$\nu_{as}([AuCl_4])$

^a Zuordnung nach [83]

^b Zuordnung nach [76]

— keine Zuordnung

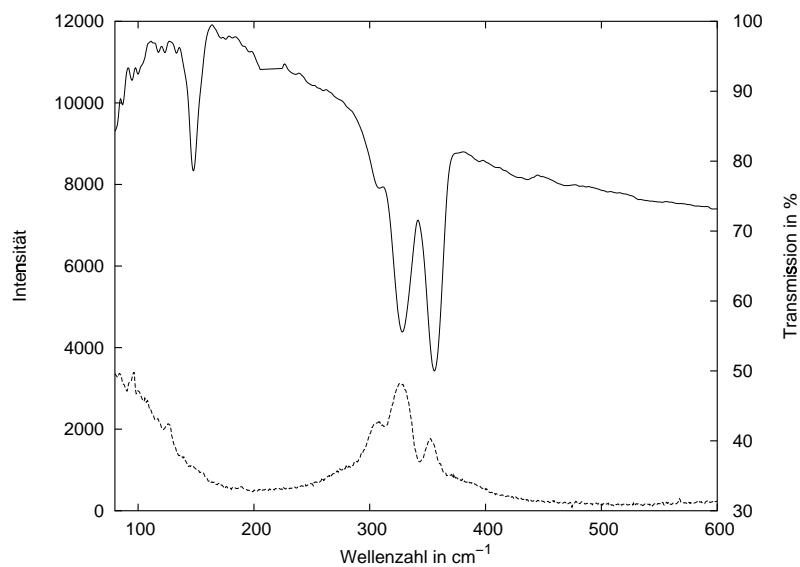


Abbildung 78: IR- und RAMAN-Spektrum von $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$. Oben IR-, unten RAMAN-Spektrum

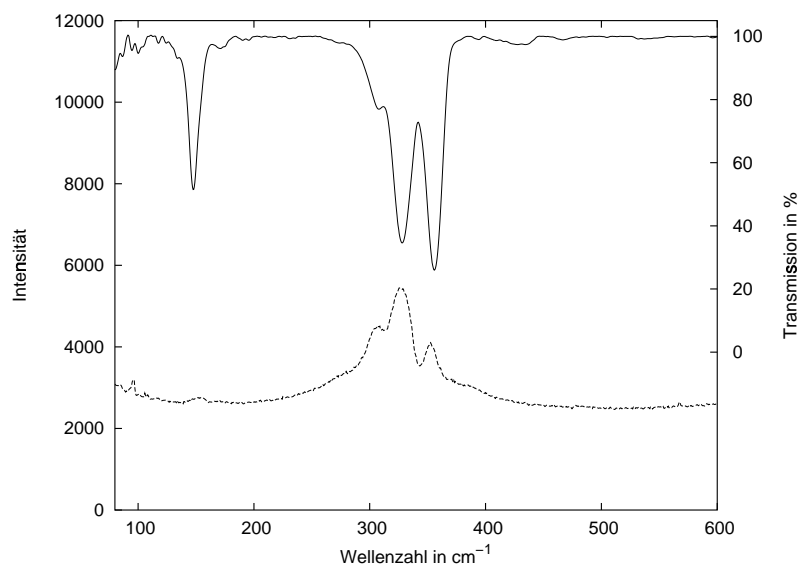


Abbildung 79: IR- und RAMAN-Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$. Oben IR-, unten RAMAN-Spektrum

Die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen bekräftigen die EDX-Ergebnisse, dass Palladium in die Kristallstruktur von $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ und $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ eingebaut wurde. Alle Indizien wiesen darauf hin, dass es sich um eine statistische Verteilung von Gold und Palladium innerhalb der Kristallstruktur handelt. SHELXL [32] bietet die Möglichkeit statistische Verteilungen mittels freier Variablen zu verfeinern. Hierbei beschreibt die Variable c den Gesamtbesetzungsfaktor und c_i die anteilige Besetzung mit der Atomsorte i . Bei zwei möglichen Atomsorten (Au und Pd) lautet die lineare Randbedingung für eine Verfeinerung:

$$c = p \cdot c_{Au} + q \cdot c_{Pd} = 1 \quad (16)$$

Hierin stellen p und q die frei zu verfeinernden Größen dar. Nach Einführung dieser Randbedingung ließen sich die Kristallstrukturen unter Berücksichtigung der Elektroneutralität verfeinern.

	Rb₄Au₂PdCl₁₂	Cs₄Au₂PdCl₁₂
p	0,642	0,670
q	0,342	0,331

Die verfeinerten Besetzungsfaktoren weichen von den Idealwerten $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}$ nur geringfügig ab und liegen im Rahmen der typischen Abweichungen bei freier Parameterverfeinerung. Mit diesen Erkenntnissen wurden RIETVELD-Verfeinerungen an Pulverdaten vorgenommen (vgl. Abb. 80 und 82), die verfeinerten Elementarzellenparameter stimmen sehr gut mit denen der Einkristallstrukturbestimmung überein.

	Rb₄Au₂PdCl₁₂	Cs₄Au₂PdCl₁₂
a (Pulver) [Å]	20,5910(10)	20,9659(7)
a (Einkristall) [Å]	20,5900(3)	20,9989(5)

Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung und Messparameter sind in den Tabellen 27–31, ausgewählte Abstände und Bindungswinkel in den Tabellen 32 und 33 aufgeführt.

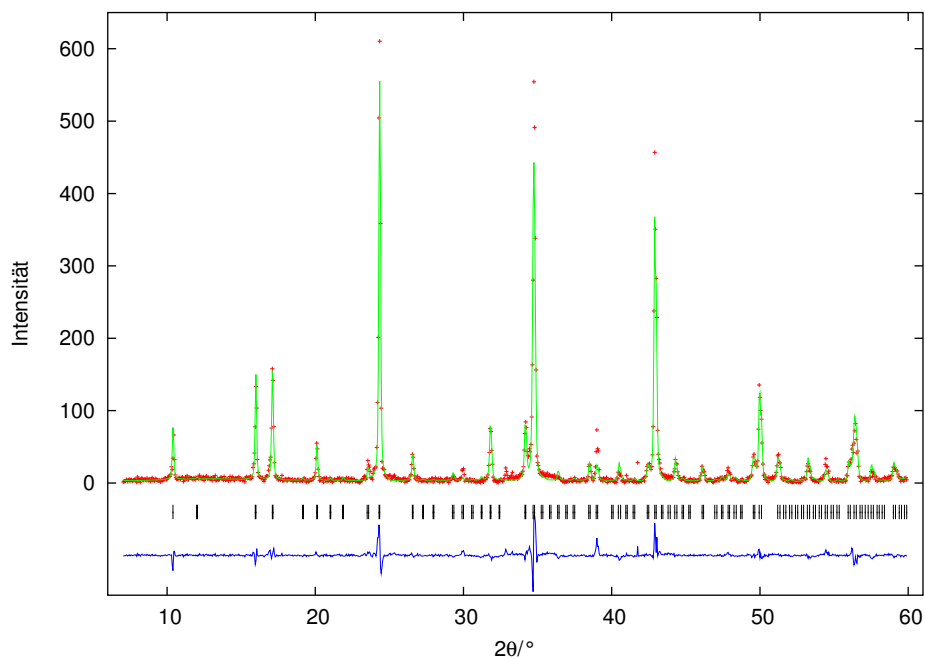


Abbildung 80: Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$, (+) gemessen, (-) berechnet, (|) mögliche BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve

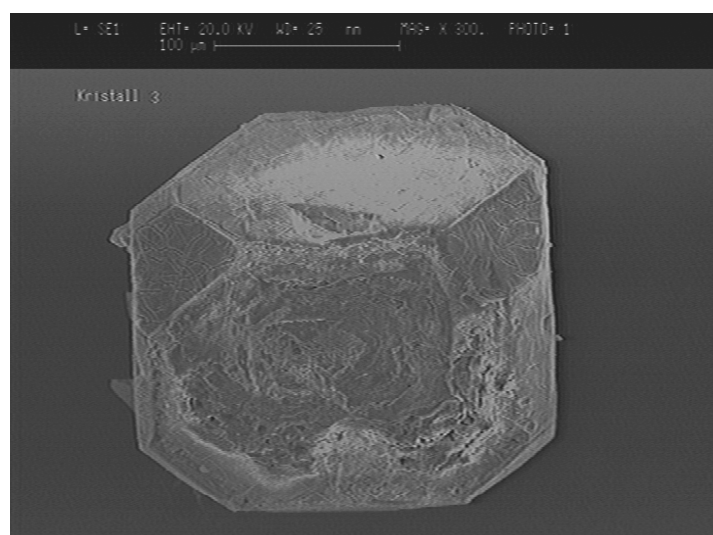


Abbildung 81: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ -Kristalls

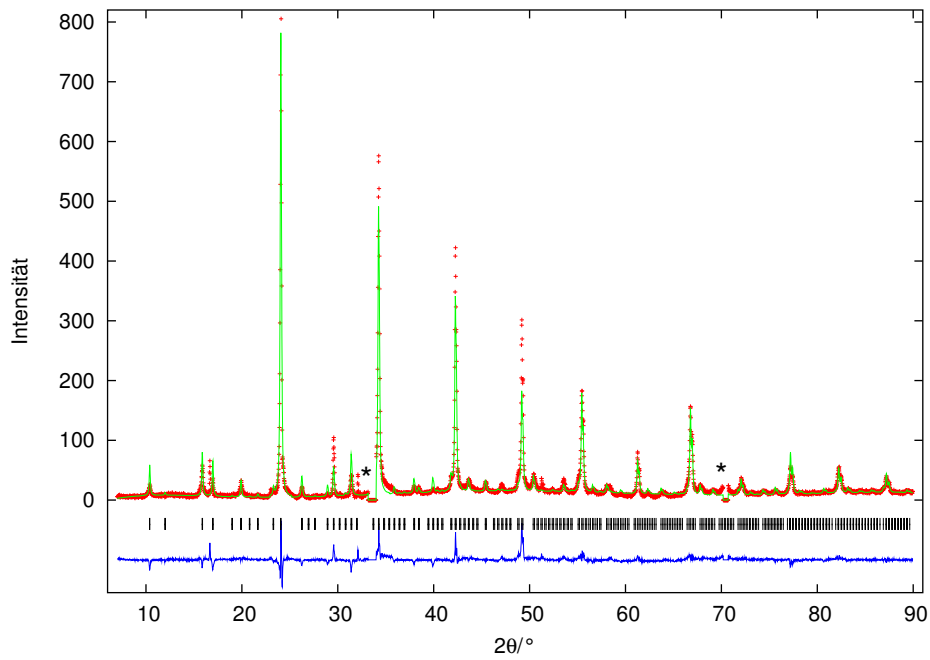


Abbildung 82: Pulverdiffraktogramm von $Cs_4Au_2PdCl_{12}$, (+) gemessen, (-) berechnet, (|) mögliche BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve; (*) Reflexe vom Si-Einkristallträger, nicht mitverfeinert

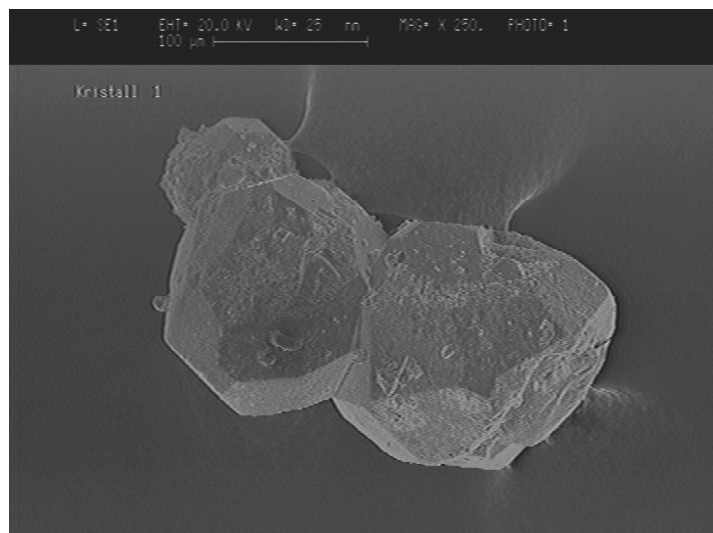


Abbildung 83: Elektronenmikroskopische Aufnahme von $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ -Kristallen

Tabelle 27: Kristallografische Daten und Messparameter von Rb₄Au₂PdCl₁₂ und Cs₄Au₂PdCl₁₂

κ -CCD Datensatznummer	1977	2019
Summenformel	Rb ₄ Au ₂ PdCl ₁₂	Cs ₄ Au ₂ PdCl ₁₂
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppentyp (Nr.); Z	Ia $\bar{3}$ d (230); 16	
Elementarzellenparameter [Å]	20,5900(3)	20,9989(5)
EZ-Volumen [Å ³]	8690,9(2)	9259,5(4)
Dichte (ber./gem.) [10 ³ kg/m ³]	3,875 / 3,88(2)	4,182 / 4,21(3)
Kristallgröße [mm ³]	0,23 × 0,23 × 0,23	0,25 × 0,25 × 0,25
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α , $\lambda = 0,71073$ Å, CCD-Detektor, Graphitmonochromator, ω -Scans, , T = 293 K,	
Reflexbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 29^\circ$, $-27 \leq h, k, l \leq 27$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$, $-30 \leq h, k, l \leq 30$
Completeness [%]	100	
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]	
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]	
Verfeinerung	minimieren von $\Sigma w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix SHELXL-97 [32]	
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	24,650	20,98
Absorptionskorrektur	empirisch, MULTISCAN [84]	
Transmission min./max.	0,2990 / 0,8090	0,3790 / 0,5814
F(000)	8896	10048
Zahl der Reflexe		
gemessen	138680	52838
unabhängige (N)	946	1235
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	459	496
Anzahl der Parameter	31	34
R_i (SHELXL-97) [%]	16,81	18,41
$R(F)_N$; $R(F)_{N'}$ [%]	6,10; 1,96	12,92; 4,58
$wR(F^2)_N$; $wR(F^2)_{N'}$ [%]	2,97; 2,82	4,91; 3,91
$Goof$	0,925	1,079
Extinktionskoeffizient	0,0000244(9)	0,000004(1)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-0,52 (0,66 Å von Cl(1)) 0,62 (2,70 Å von Cl(2))	-1,07 (2,81 Å von Cl(1)) 1,92 (0,88 Å von Au)

Tabelle 28: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ in \AA^2 (Standardabweichung)

Besetzungsfaktor						
Atom	Punktlage		x	y	z	U_{eq}
Rb(1)	16a		0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,081(1)
Rb(2)	48f		0	$\frac{1}{4}$	0,50017(3)	0,0682(3)
Au	48g	0,646	0,11728(1)	0,13272(1)	$\frac{5}{8}$	0,0276(1)
Pd	48g	0,342	x(Au)	y(Au)	$\frac{5}{8}$	0,0276(1)
Cl(2)	96h		0,11870(8)	0,24388(5)	0,6248(1)	0,0529(4)
Cl(1)	96h		0,11831(9)	0,02142(5)	0,62640(9)	0,0596(4)

Tabelle 29: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ in \AA^2 (Standardabweichung)

Besetzungsfaktor						
Atom	Punktlage		x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	16a		0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0559(8)
Cs(2)	48f		0	$\frac{1}{4}$	0,49970(5)	0,0473(4)
Au	48g	0,670	0,11891(2)	0,13109(2)	$\frac{5}{8}$	0,0271(2)
Pd	48g	0,331	x(Au)	y(Au)	$\frac{5}{8}$	0,0271(2)
Cl(1)	96h		0,1198(1)	0,2415(1)	0,6247(1)	0,0406(7)
Cl(2)	96h		0,1197(1)	0,0218(1)	0,6254(1)	0,0413(7)

Tabelle 30: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für Rb₄Au₂PdCl₁₂ (Standardabweichung). Die U_{ij} sind definiert für $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb(1)	0,081(1)	0,081(1)	0,081(1)	-0,0188(9)	0,0188(9)	-0,0188(9)
Rb(2)	0,064(1)	0,071(1)	0,069(2)	0	0	0,0022(6)
Au/Pd	0,0283(1)	0,0283(1)	0,0262(2)	-0,0003(1)	-0,0003(1)	0,0016(1)
Cl(1)	0,088(1)	0,0307(6)	0,060(1)	-0,0017(7)	-0,002(1)	0,0037(9)
Cl(2)	0,069(1)	0,0301(5)	0,060(1)	0,0031(7)	0,003(1)	-0,0020(8)

Tabelle 31: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für Cs₄Au₂PdCl₁₂ (Standardabweichung). Die U_{ij} sind definiert für $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,0559(8)	0,0559(8)	0,0559(8)	-0,0160(8)	0,0160(8)	-0,0160(8)
Cs(2)	0,047(1)	0,049(1)	0,045(1)	0	0	0,0002(6)
Au/Pd	0,0269(3)	0,0269(3)	0,0275(4)	-0,0002(2)	-0,0002(2)	-0,0004(3)
Cl(1)	0,045(2)	0,034(1)	0,043(2)	0,002(1)	0,002(2)	-0,000(1)
Cl(2)	0,049(2)	0,031(1)	0,044(2)	0,000(1)	-0,005(2)	-0,001(1)

Tabelle 32: Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ (Standardabweichung)

Bindung	Abstand [Å]		Bindung	Winkel [°]	
Au/Pd – Cl(2)	2,289(1)	2×	Cl(2)- Au -Cl(2)	91,47(8)	
Au/Pd – Cl(1)	2,292(1)	2×	Cl(2)- Au -Cl(1)	89,79(7)	2×
Au/Pd – Cl(1)	3,022(2)	2×	Cl(2)- Au -Cl(1)	178,59(6)	2×
Au/Pd – Rb(2)	4,2674(4)	2×	Cl(1)- Au -Cl(1)	88,9(1)	
Au/Pd – Rb(2)	4,4589(4)	2×			
Au/Pd – Rb(1)	4,4571(2)	2×			
Au/Pd – Rb(2)	4,6391(4)	2×			
Rb(1) – Cl(1)	3,584(2)	2×			
Rb(1) – Cl(1)	3,585(2)	2×			
Rb(1) – Cl(1)	3,592(2)	2×			
Rb(1) – Cl(1)	3,729(2)	2×			
Rb(1) – Cl(1)	3,730(2)	2×			
Rb(1) – Cl(1)	3,738(2)	2×			
Rb(2) – Cl(2)	3,538(2)	2×			
Rb(2) – Cl(2)	3,544(2)	2×			
Rb(2) – Cl(1)	3,546(2)	2×			
Rb(2) – Cl(2)	3,732(2)	2×			
Rb(2) – Cl(1)	3,739(2)	2×			
Rb(2) – Cl(1)	3,784(1)	2×			

Tabelle 33: Ausgewählte Abstände, Winkel und Multiplizitäten in Cs₄Au₂PdCl₁₂ (Standardabweichung)

Bindung	Abstand [Å]		Bindung	Winkel [°]	
Au/Pd – Cl(2)	2,296(3)	2×	Cl(2)- Au -Cl(2)	89,2(1)	
Au/Pd – Cl(1)	2,318(3)	2×	Cl(2)- Au -Cl(1)	179,1(1)	2×
Au/Pd – Cl(1)	3,094(3)	2×	Cl(2)- Au -Cl(1)	89,9(1)	2×
Au/Pd – Cs(2)	4,4036(7)	2×	Cl(1)- Au -Cl(1)	91,0(1)	
Au/Pd – Cs(2)	4,5466(5)	2×			
Au/Pd – Cs(1)	4,5500(1)	2×			
Au/Pd – Cs(2)	4,6918(3)	2×			
Cs(2) – Cl(1)	3,640(3)	2×			
Cs(2) – Cl(1)	3,650(3)	2×			
Cs(2) – Cl(2)	3,652(3)	2×			
Cs(2) – Cl(1)	3,788(3)	2×			
Cs(2) – Cl(2)	3,809(3)	2×			
Cs(2) – Cl(2)	3,825(3)	2×			
Cs(1) – Cl(2)	3,669(3)	6×			
Cs(1) – Cl(1)	3,798(3)	6×			

3.1.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $M_4Au_2PdCl_{12}$ ($M = Rb, Cs$)

$Rb_4Au_2PdCl_{12}$ und $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ kristallisieren im Raumgruppentyp $Ia\bar{3}d$ (Nr. 230) mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle und sind isotyp. Daher wird auf eine detaillierte Beschreibung der Kristallstruktur von $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ verzichtet, Abstands- und Winkelwerte der Beschreibung von $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ sind durch die Werte in Tabelle 33 zu ersetzen. Palladium und Gold sind statistisch auf der kristallografischen Lage 48g verteilt, wobei $\frac{1}{3}$ der möglichen Atompositionen von Palladium- und $\frac{2}{3}$ von Goldatomen eingenommen werden. Eine Unterscheidung zwischen Gold und Palladium ist nicht möglich, daher werden zur Vereinfachung der Strukturbeschreibung alle möglichen Atompositionen von Gold belegt.

Gold wird von zwei Chloratomen Cl(2) im Abstand von 2,289(1) Å und von zwei Chloratomen Cl(1) im Abstand von 2,292(1) Å umgeben und weist, ähnlich wie in $K[AuCl_4]$ [85] und $Rb[AuCl_4]$ [86], eine leichte Abweichung von der idealen quadratisch planaren $[AuCl_4]$ -Baugruppe auf. Die aufgespannten Winkel für Cl(1)-Au-Cl(2) betragen $88,9(1)^\circ$ und für Cl(2)-Au-Cl(2) $91,47(8)^\circ$. Im Abstand von 3,022(1) Å wird die Koordinationshäre um Gold von zwei weiteren Chloratomen Cl(1) benachbarter $[AuCl_4]$ -Baugruppen, mit einem Winkel Cl(1)-Au-Cl(1) von $166,98(3)^\circ$, zu einem gestreckten Oktaeder erweitert ($KZ = 4 + 2$). Die koordinationserweiterten $[AuCl_6]$ -Oktaeder knüpfen über alle vier Cl(1)-Chloratome an vier weitere $[AuCl_6]$ -Oktaeder und bilden so ein dreidimensionales Oktaedernetzwerk aus, wobei alle Chloratome Cl(2) unverknüpft bleiben (vgl. Abb. 84).

Acht Rubidiumatome umgeben jedes Goldatom in Form eines verzerrten Kubus (vgl. Abb. 85) mit Abständen zwischen 4,2674(4) Å und 4,6391(4) Å. Die dabei aufgespannten Winkel liegen zwischen $89,96(1)^\circ$ und $90,04(1)^\circ$ und weichen vom rechten Winkel nur um $0,04^\circ$ ab. Zwei der acht Eckpositionen werden von Rb(1) eingenommen und liegen entlang einer Raumdiagonalen, alle anderen Positionen werden von Rb(2) eingenommen. Die Länge der Rubidium-*Würfelfkanten* liegen zwischen 5,118(1) Å und 5,155(1) Å.

Auf den Seitenflächen dieser Rb-Kuben liegen zentral die Chloratome Cl(1) und Cl(2), die jeweils von drei Rubidiumatomen Rb(2) und einem Rb(1) im Abstand zwi-

schen $3,538(2)$ Å und $3,7840(1)$ Å umgeben werden. Die Koordination der Chloratome Cl(1) wird durch zwei Goldatome zu einem verzerrten Oktaeder erweitert (KZ = 4 + 2). Die Umgebung der Chloratome Cl(2) wird durch ein weiteres Goldatom zu einer verzerrten Pyramide erweitert (KZ = 4 + 1) (vgl. Abb. 87).

Die Rubidiumatome der Lagen 16a und 48f sind jeweils von zwölf Chloratomen in Form eines verzerrten Kuboktaeders im Abstand zwischen $3,538(2)$ Å und $3,784(2)$ Å koordiniert (vgl. Abb. 86).

Die Kristallstruktur lässt sich anschaulich aus Schichten von aneinandergefügten Rb_8 -Würfeln beschreiben, die Lage für Lage die Elementarzelle aufbauen (vgl. Abb. 88), dabei wird $\frac{1}{4}$ der Rb_8 -Würfeln pro Schicht nicht mit $[\text{AuCl}_4]$ -Baugruppen belegt.

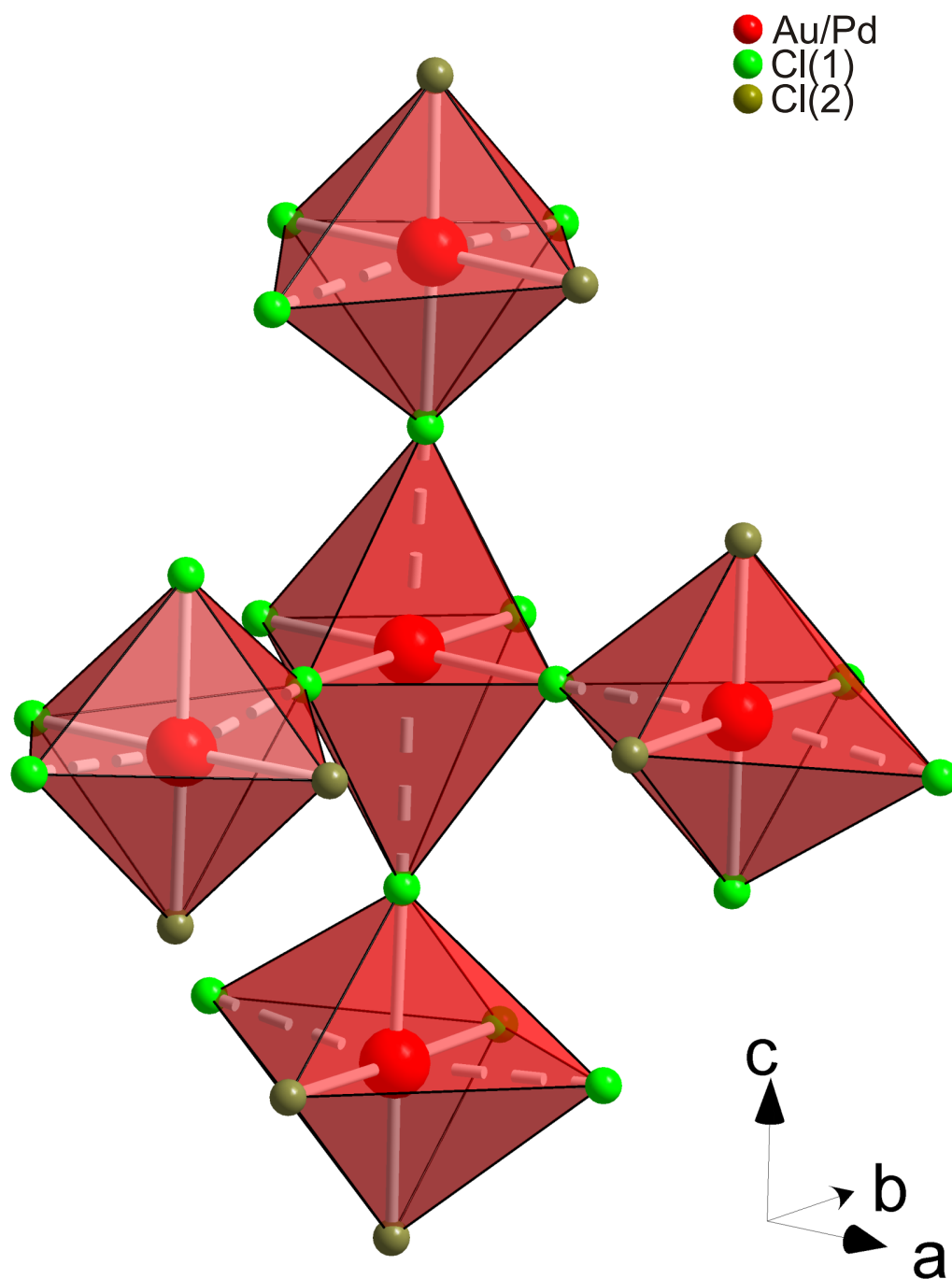


Abbildung 84: Ausschnitt aus der Polyederverknüpfung der koordinationserweiterten $[AuCl_6]$ -Oktaeder in $M_4Au_2PdCl_{12}$ ($M = Rb, Cs$). Ohne Verknüpfung bleiben die grünbraun unterlegten Chloratome Cl(2)

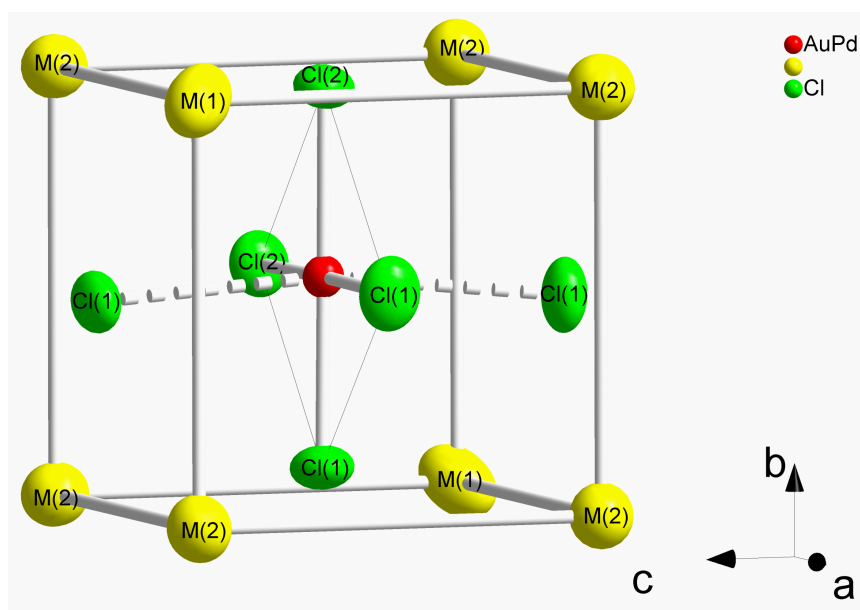


Abbildung 85: Darstellung eines M_8 -Würfels, der durch geeignetes Aneinanderfügen die Elementarzelle von $M_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) bildet (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

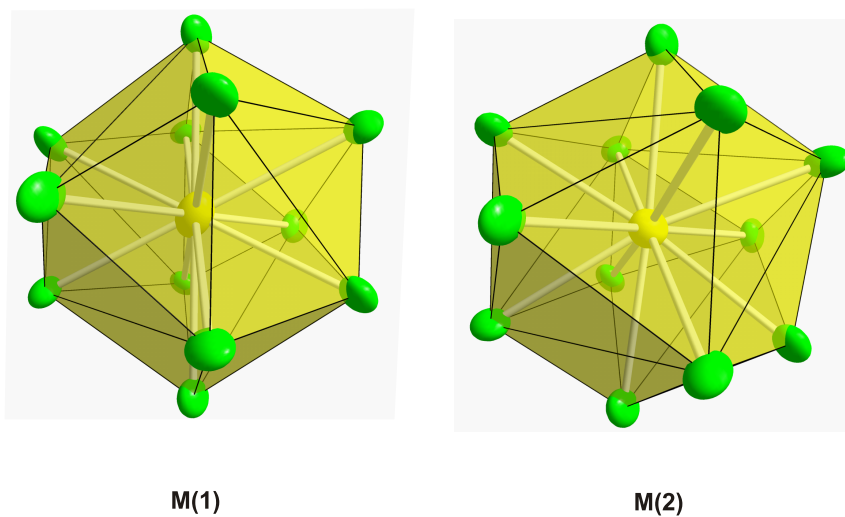


Abbildung 86: Darstellung der Umgebung um $M(1)$ und $M(2)$ in $M_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$). Die Alkalimetalle sind von zwölf Chloratomen in Form eines verzerrten Kuboktaeders umgeben (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

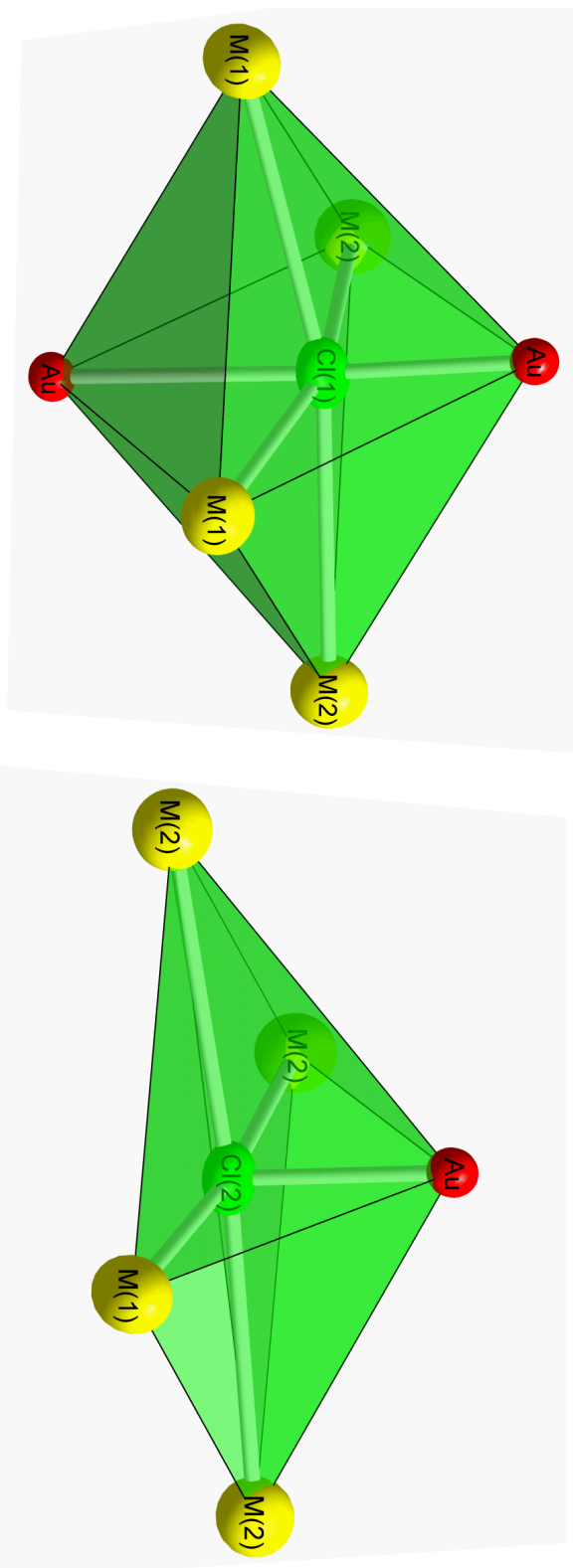


Abbildung 87: Darstellung der Umgebung um Cl(1) und Cl(2) in $M_4Au_2PdCl_{12}$ ($M = Rb, Cs$). Cl(1) Chloratome sind von vier Alkalimetallatomen und je zwei Goldatomen verzerrt oktaedrisch umgeben, Chloratome Cl(2) von vier Alkalimetall- und einem Goldatom verzerrt pyramidenförmig

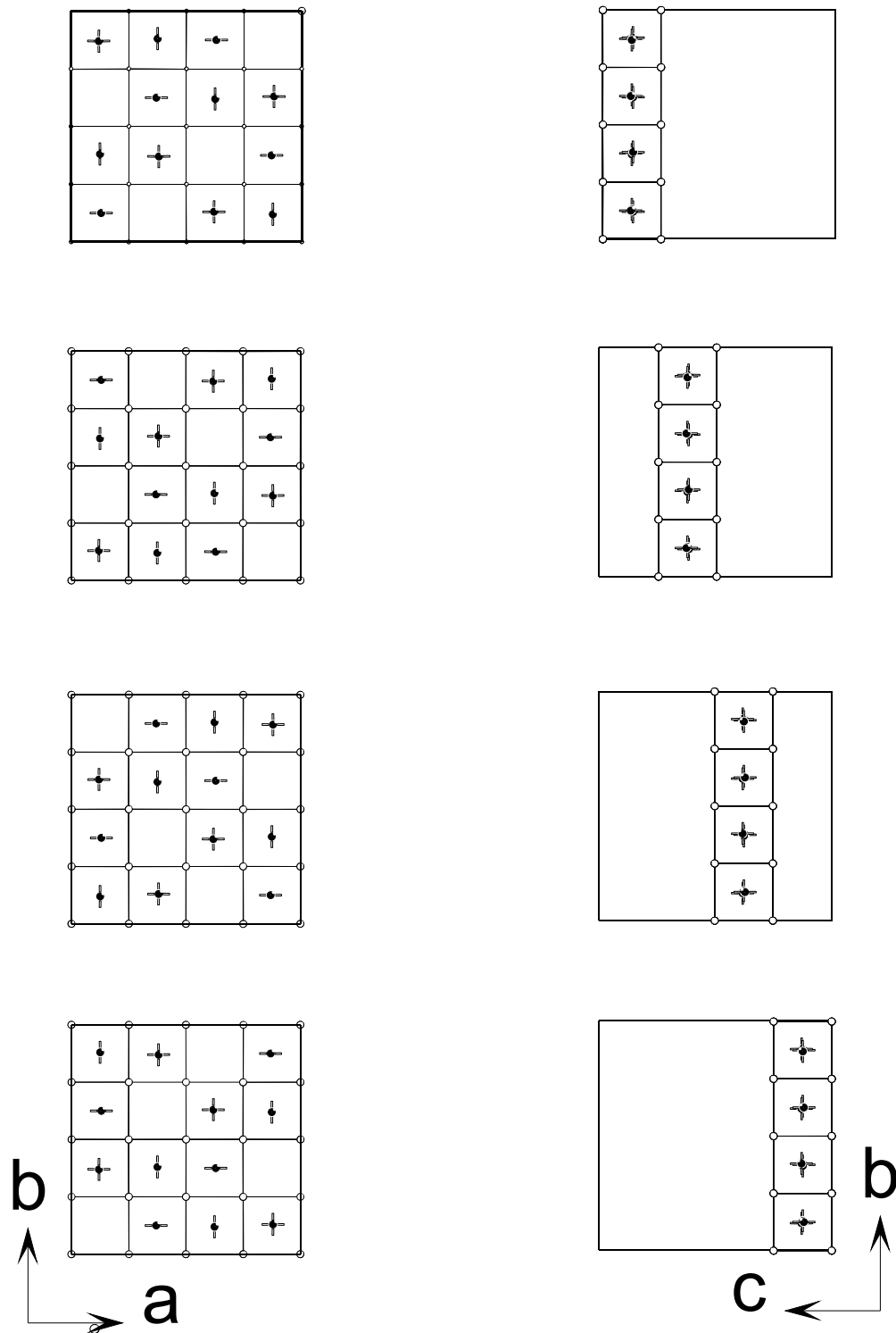


Abbildung 88: Aufbau der Kristallstruktur von $\text{M}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Dargestellt ist der schichtweise Aufbau einer Elementarzelle. Die kleinen Quadrate stellen M_8 -Würfel dar, die $[\text{AuCl}_4]$ -Baugruppen enthalten oder leer sind (vgl. Abb. 85). Links: Blick in Richtung $[001]$. Rechts: Blick in $[100]$

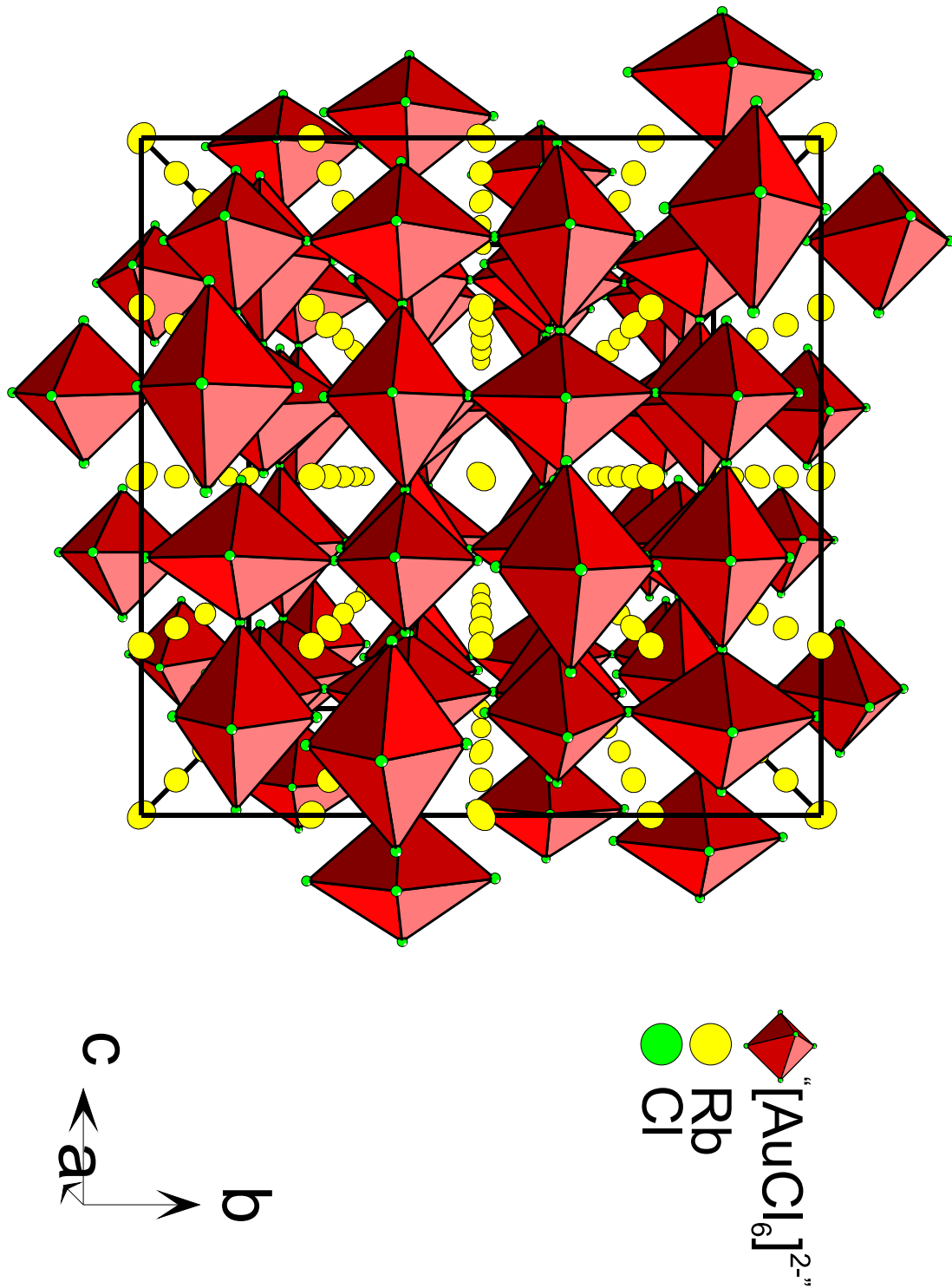
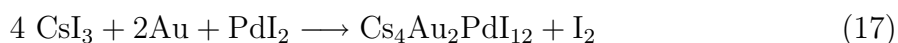


Abbildung 89: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Rb_4Au_2PdCl_{12}$ in Polyederdarstellung mit Blick in Richtung $[001]$

3.2 Cs₄Au₂PdI₁₂

Cs₄Au₂PdI₁₂ konnte bei Untersuchungen im System CsI₃/Au/PdI₂ synthetisiert werden. Im Unterschied zur Verbindung Cs₄Au₂PdCl₁₂ wurden die Synthesereaktionen nicht auf solvothermale Weg durchgeführt sondern aus einer Polyiodidschmelze, da die analogen Ausgangsverbindungen Cs[AuI₄] und Cs₂[PdI₄] nicht zugänglich waren. Dabei lässt sich die ablaufende Redoxgleichung wie folgt beschreiben:



Aus dem Reaktionsprodukt ließen sich nach Auswaschen von überschüssigem CsI₃ und I₂ glänzende, tiefschwarze Kristalle isolieren, die mittels röntgenographischer Methoden charakterisiert wurden.

3.2.1 Darstellung und Charakterisierung von Cs₄Au₂PdI₁₂

0,5 g eines Gemenges aus CsI₃, Au-Pulver und PdI₂ im Stoffmengenverhältnis 10:2:1 wurden innig vermengt und in Quarzglasampullen (l = 6 cm, Ø_i = 0,8 cm) gefüllt, evakuiert und zugeschmolzen. Das Reaktionsgemenge ist in einem computergesteuerten Widerstandsofen auf 250 °C mit 25 °C/h aufgewärmt, 240 h getempert und dann auf Raumtemperatur mit 0,5 °C/h abgekühlt worden. Der erhaltene tiefschwarze Feststoff wurde leicht gemörsert und solange mit einer Mischung aus bidest. Wasser und Ethanol (5:1) gewaschen bis das Filtrat farblos blieb. Einige der im Filter verbliebenen glänzenden, tiefschwarzen Kristalle konnten isoliert und für Einkristalluntersuchungen vorbereitet werden. Von einem gut streuenden Kristall sind Intensitätsdaten mit einem κ-CCD-Diffraktometer triklin gesammelt worden. Die aufgefundene Elementarzellenmetrik lässt sich in ein kubisches Kristallsystem mit Innenzentrierung transformieren.

$$\begin{array}{l} a = 20,1213(3) \text{ \AA}, \quad \alpha = 109,465(1)^\circ \\ b = 20,1198(3) \text{ \AA}, \quad \beta = 109,473(1)^\circ \\ c = 20,1202(3) \text{ \AA}, \quad \gamma = 109,483(1)^\circ \end{array} \xrightarrow{\vec{t} = \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}} a = 23,2327(4) \text{ \AA}$$

Anhand der systematischen Auslöschungen wurde der Raumgruppentyp $Ia\bar{3}d$ (Nr. 230) bestimmt. Die Kristallstruktur konnte durch Einsetzen des Strukturmodells von $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ gelöst und verfeinert werden. Ebenso wie $Cs_4Au_2PdCl_{12}$ weist $Cs_4Au_2PdI_{12}$ eine statistische Verteilung von Gold und Palladium auf. Die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyseⁱ bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung im Rahmen der Fehlerabweichung.

Element	Massenprozent	
	gemessen	berechnet
Cs	30,20	36,48
Au	29,03	27,03
I	33,21	29,19
Pd	7,56	7,31

Die Elementarzellenparameter der RIETVELD-Verfeinerung $a = 23,2306(5)$ Å stimmen mit denen der Einkristallverfeinerung sehr gut überein. Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung und Messparametern sind in den Tabellen 34–36, ausgewählte Abstände und Bindungswinkel in Tabelle 37 aufgeführt.

ⁱPd-L: Pd-Pulver; Au-M: Au-Pulver; I-L: KI; Cs-L: ohne

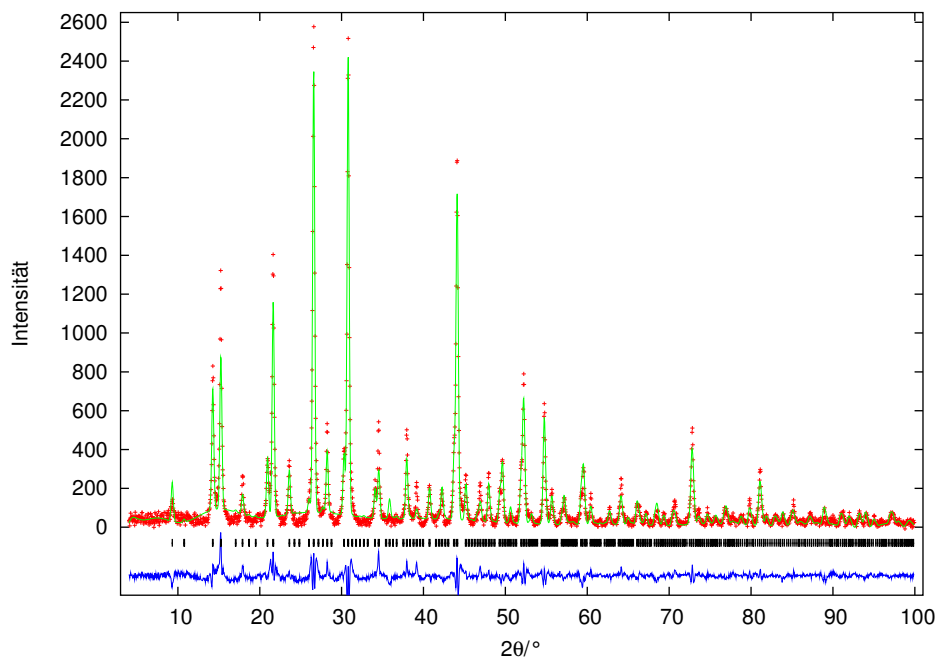


Abbildung 90: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$, (+) gemessen, (-) berechnet, (|) mögliche BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve

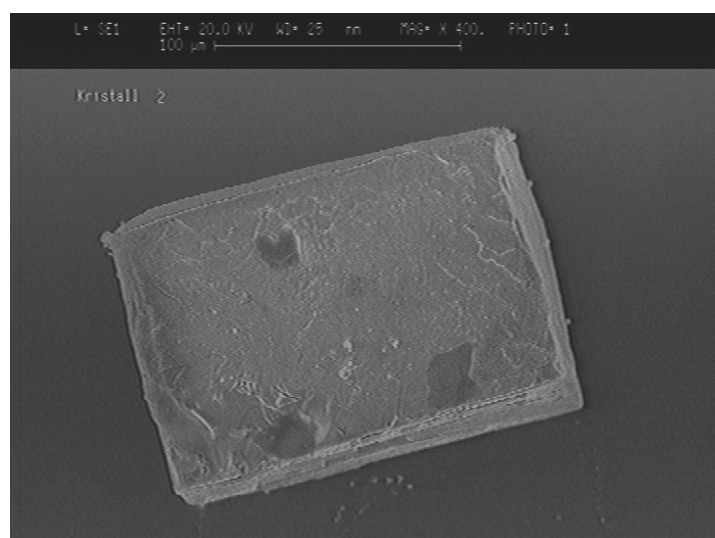


Abbildung 91: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$ -Kristalls

Tabelle 34: Kristallografische Daten und Messparameter von $Cs_4Au_2PdI_{12}$

κ -CCD Datensatznummer	1837
Summenformel	$Cs_4Au_2PdI_{12}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp (Nr.); Z	$Ia\bar{3}d$ (230); 16
Elementarzellenparameter [Å]	23,2327(4)
EZ-Volumen [Å ³]	12542,15(4)
Dichte (ber./gem.) [10 ³ kg/m ³]	5,41 / 5,39(4)
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,2 × 0,2
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K $_{\alpha}$, $\lambda = 0,71073$ Å, CCD-Detektor, Graphitmonochromator, ω -Scans, , T = 293 K,
Reflexbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 29^\circ$, $-32 \leq h, k, l \leq 32$
Completeness [%]	100
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\Sigma w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	26,285
Absorptionskorrektur	empirisch, MULTISCAN [84]
Transmission min./max.	0,3285 / 0,7269
F(000)	16974
Zahl der Reflexe	
gemessen	51780
unabhängige (N)	1533
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	484
Anzahl der Parameter	35
R_i (SHELXL-97) [%]	28,19
$R(F)_N$; $R(F)_{N'}$ [%]	12,91; 2,74
$wR(F^2)_N$; $wR(F^2)_{N'}$ [%]	4,95; 3,96
$Goof$	0,730
Extinktionskoeffizient	0,0000176(6)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-1,10 (0,93Å von Cs(2)) 2,20 (2,82Å von I(1))

Tabelle 35: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von Cs₄Au₂PdI₁₂ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ in Å² (Standardabweichung)

Besetzungsfaktor						
Atom	Punktlage		x	y	z	U _{eq}
Cs(1)	16a		0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,057(1)
Cs(2)	48f		0	$\frac{1}{4}$	0,49952(3)	0,0599(5)
Au	48g	0,626	0,11970(1)	0,13030(1)	$\frac{5}{8}$	0,0292(2)
Pd	48g	0,353	x(Au)	y(Au)	$\frac{5}{8}$	0,0292(2)
I(1)	96h		0,12135(4)	0,24448(2)	0,62515(5)	0,0472(2)
I(2)	96h		0,12124(4)	0,01693(2)	0,62541(4)	0,0487(2)

Tabelle 36: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in Å² für Cs₄Au₂PdI₁₂ (Standardabweichung). Die U_{ij} sind definiert für $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	0,057(1)	0,057(1)	0,057(1)	-0,0049(9)	0,0049(9)	-0,0049(9)
Cs(2)	0,062(2)	0,054(2)	0,064(2)	0	0	0,0001(8)
Au/Pd	0,0294(2)	0,0294(2)	0,0286(3)	0,0002(2)	0,0002(2)	-0,0003(4)
I(1)	0,0550(5)	0,0310(3)	0,0556(5)	0,0016(3)	0,0013(8)	0,0007(5)
I(2)	0,0612(6)	0,0346(3)	0,0504(5)	0,0016(3)	-0,0011(5)	-0,0022(4)

Tabelle 37: Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in $Cs_4Au_2PdI_{12}$ (Standardabweichung)

Bindung	Abstand [Å]		Bindung	Winkel [°]
Au – I(1)	2,634(1)	2×	I(2)- Au -I(2)	88,44(5)
Au – I(2)	2,653(1)	2×	I(2)- Au -I(1)	178,37(3)
Au – I(2)	3,3068(9)	2×	I(2)- Au -I(1)	89,95(4)
Au – Cs(2)	4,8955(5)	2×	I(1)- Au -I(1)	91,66(4)
Au – Cs(2)	5,0269(4)	2×		
Au – Cs(1)	5,0330(2)	2×		
Au – Cs(2)	5,1667(4)	2×		
Cs(2) – I(2)	4,0502(9)	2×		
Cs(2) – I(1)	4,055(1)	2×		
Cs(2) – I(1)	4,060(1)	2×		
Cs(2) – I(1)	4,1715(7)	4×		
Cs(2) – I(2)	4,1933(7)	2×		
Cs(1) – I(2)	4,0716(7)	6×		
Cs(1) – I(1)	4,1669(7)	6×		
I(1) – I(2)	3,737(1)			
I(1) – I(1)	3,806(1)			
I(1) – I(1)	4,168(1)			
I(1) – I(1)	4,297(1)			
I(1) – I(2)	4,317(1)			
I(1) – I(1)	4,347(1)	2×		
I(1) – I(2)	4,371(1)			

3.2.2 Beschreibung der Kristallstruktur von Cs₄Au₂PdI₁₂

Cs₄Au₂PdI₁₂ kristallisiert im Raumgruppentyp Ia $\bar{3}$ d (Nr. 230) mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist isotyp zu Rb₄Au₂PdCl₁₂ und Cs₄Au₂PdCl₁₂. Hier tritt ebenfalls eine statistische Verteilung von Gold und Palladium auf der kristallografischen Lage 48g auf, wobei $\frac{1}{3}$ der möglichen Atompositionen von Palladium- und $\frac{2}{3}$ von Goldatomen eingenommen werden. Eine Unterscheidung zwischen Gold und Palladium ist nicht möglich daher werden zur Vereinfachung der Strukturbeschreibung alle möglichen Atompositionen von Gold belegt.

Gold wird von vier Iodatomen im Abstand von $2 \times 2,634(1)$ Å und $2 \times 2,653(1)$ Å umgeben und weist, ähnlich wie in K[AuI₄] und Li[AuI₄] [87], eine leichte Abweichung von der idealen quadratisch planar koordinierten [AuI₄]-Baugruppe auf. Die aufgespannten Winkel liegen zwischen $88,44(5)^\circ$ für I(2)-Au-I(2) und $91,66(4)^\circ$ für I(1)-Au-I(1). Im Abstand von $3,307(1)$ Å wird die Koordination um Gold von zwei weiter entfernten Iodatomen benachbarter [AuI₄]-Baugruppen erweitert und weist somit einen um $0,153(1)$ Å kürzeren Abstand als in Cs₂[AuI₂][AuI₄] auf [88].

Acht Cäsiumatome umgeben jedes Goldatom in Form eines Kubus (vgl. Abb. 85) mit Abständen zwischen $4,896(1)$ Å und $5,167(1)$ Å, dabei beträgt die Abweichung vom idealen Kubuswinkel nur $0,11^\circ$. Zwei der acht Eckpositionen werden von Cs(1) eingenommen und liegen entlang einer Raumdiagonalen, alle weiteren Positionen werden von Cs(2) eingenommen. Die Länge der Cäsium-*Würfelkanten* liegt zwischen $5,786(1)$ Å und $5,830(1)$ Å.

Auf den Seitenflächen dieser Cs-Kuben liegen zentral die Iodatome I(1) und I(2), die jeweils von vier Cäsiumatomen im Abstand zwischen $4,050(1)$ Å und $4,193(1)$ Å umgeben werden (vgl. Abb. 87).

Die Cäsiumatome der Lagen 16a und 48f sind jeweils von zwölf Iodatomen in Form eines verzerrten Kuboktaeders im Abstand zwischen $4,050(1)$ Å bis $4,193(1)$ Å umgeben (vgl. Abb. 86).

3.3 Vergleich der Kristallstrukturen von $M_4Au_2PdX_{12}$

Alle drei Verbindungen kristallisieren im hochsymmetrischen Raumgruppentyp $Ia\bar{3}d$ (Nr. 230). Die Lage 48g wird statistisch von Gold und Palladium im Verhältnis $\frac{2}{3}$ zu $\frac{1}{3}$ besetzt. Um den Verlauf von Achslängen und interatomaren Abständen in der homologen Reihe abzuschätzen wurden Abstandparameter der Kristallstruktur von $Cs_4Au_2PdBr_{12}$ aus der Verbindungsreihe $Cs_2Au_2X_{12}$ ($X = Cl, Br, I$) und $Cs_4Au_2PdX_{12}$ ($X = Cl, I$) interpoliert.

Die Größe der Elementarzellenparameter steigt mit der Größe des Halogenatoms an (vgl. Abb. 92) und wie die Verbindungsreihen $Cs_2[PdX_4]I_2$ (vgl. S. 104) und $Cs_2[AuX_2][AuX_4]$ ($X = Cl, Br, I$) (vgl. S. 146) keinen linearen Verlauf.

Ebenso verhalten sich die interatomaren Abstände in den $[AuX_6]$ -Oktaedern. Mit steigendem Halogenatomradius wachsen die interatomaren Abstände an (vgl. Abb. 93), die sich wie bei $Cs_2[PdX_4]I_2$ oder $Cs_2[AuX_2][AuX_4]$ mit einer quadratischen Funktion nähern lassen.

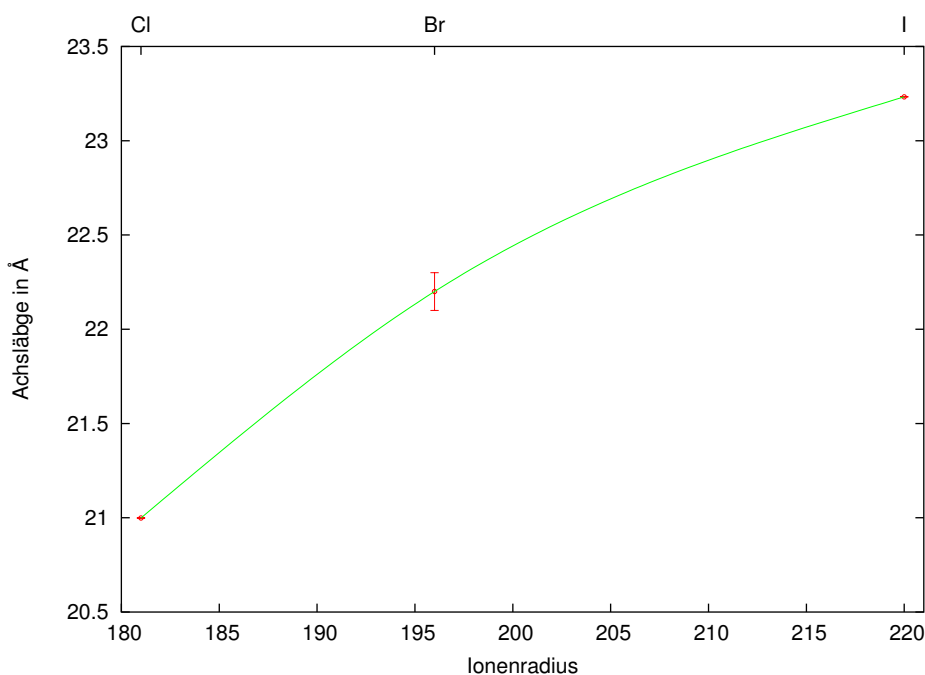


Abbildung 92: Verlauf der Elementarzellenparameter in $Cs_4Au_2PdX_{12}$ ($X = Cl, I$), Elementarzellenparameter von $Cs_4Au_2PdBr_{12}$ interpoliert

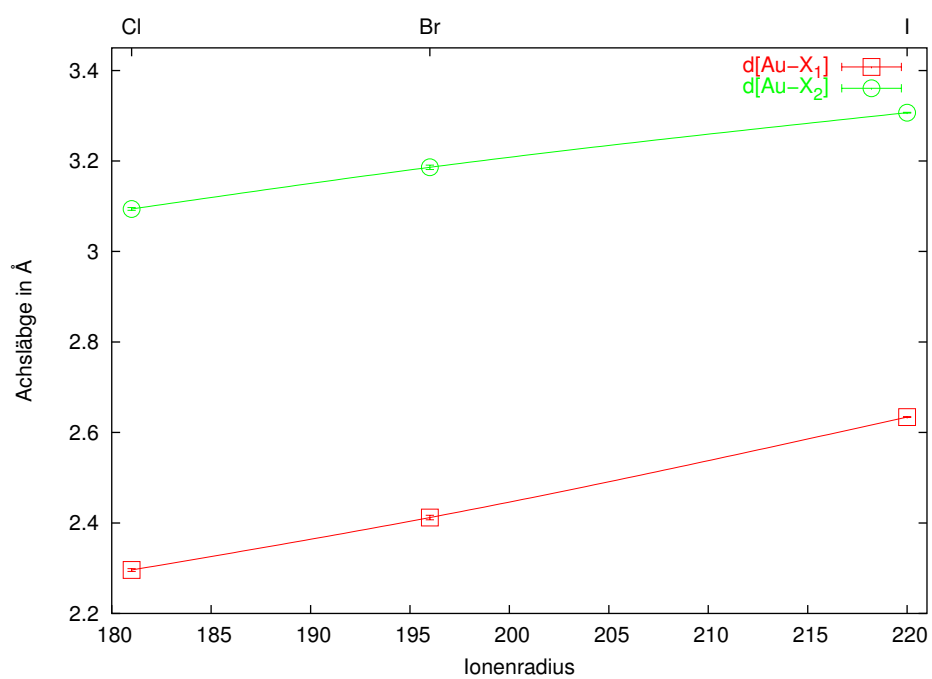


Abbildung 93: Verlauf der interatomaren Abstände der $[AuX_6]$ -Oktaeder ($X = Cl, Br, I$), $d[Au-X_1]$ beschreibt die kurze, $d[Au-X_2]$ die längere Bindungsachse

3.4 $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$

Bei den Untersuchungen im System $CsX_3/Au/PdX_2$ ($X=Br, I$) gelang die Einkristallsynthese der Verbindungen $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ und $Cs_2[AuI_2][AuI_4]$. Beide lassen sich durch direkte Umsetzung von $CsBr_3 / CsI_3$ und Goldpulver bei $220\text{ }^\circ\text{C} / 260\text{ }^\circ\text{C}$ in geschlossenen Quarzglasampullen synthetisieren. Die dabei ablaufende Redoxreaktion lässt sich wie folgt formulieren:



$Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ und $Cs_2[AuI_2][AuI_4]$ zeigen druck- und temperaturinduzierte Phasenübergänge, die mit einer Änderung der Oxidationsstufe von Gold ($Au^{+/3+} \rightleftharpoons Au^{2+}$) einhergehen, wie KOJIMA et al [25] an Verbindungen des Typs $M_2[AuX_2][AuX_4]$ ($M=K, Rb, Cs$; $X=Cl, Br, I$) zeigen konnten. Die Kristallstruktur von $Cs_2[AuI_2][AuI_4]$ wird von KOJIMA et al [88] beschrieben, SLEATER et al [89] und KOJIMA et al [25] geben jedoch von $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ nur Raumgruppentyp und Elementarzellenparameter an. Exakte Atomkoordinaten sind aber unverzichtbar für Bandstrukturrechnungen und Bestimmung physikalischer Eigenschaften. Aus diesem Grund und um die Verbindungsreihe $Cs_2[AuX_2][AuX_4]$ ($X=Cl, Br, I$) zu vervollständigen wurden Einkristallmessungen an $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ durchgeführt.

3.4.1 Darstellung und Charakterisierung von $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$

0,4185 g $CsBr_3$ und 0,1815 g Au-Pulver wurden innig vermengt, in Quarzglasampullen ($l = 6\text{ cm}$, $\varnothing_i = 0,6\text{ cm}$) gefüllt, evakuiert und zugeschmolzen. In einem computergesteuerten Widerstandsofen wurden die Ampullen auf $220\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt ($25\text{ }^\circ\text{C/h}$), 120 Stunden getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt ($0,5\text{ }^\circ\text{C/h}$). Das tiefschwarze Reaktionsgemenge ist durch Waschen mit Ethanol und bidest. Wasser von überschüssigem $CsBr_3$ befreit worden. Es verblieben schwarze nadelförmige Kristalle, die für Einkristallaufnahmen in Röntgenkapillaren gefüllt wurden. Nach Auswertung einiger Einkristallaufnahmen mit einem κ -CCD-Diffraktometer konnte ein gut streuender Kristall ausgewählt und bei Raumtemperatur Intensitätsdaten aufgezeichnet werden.

$$\begin{array}{l}
 a = 7,8485(3) \text{ \AA}, \quad \alpha = 119,525(1)^\circ \\
 b = 7,8477(3) \text{ \AA}, \quad \beta = 119,525(2)^\circ \\
 c = 7,9632(3) \text{ \AA}, \quad \gamma = 89,997(2)^\circ
 \end{array}
 \xrightarrow{\vec{t} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & \bar{2} \end{pmatrix}}
 \begin{array}{l}
 a = 7,8481(3) \text{ \AA} \\
 c = 11,4217(7) \text{ \AA}
 \end{array}$$

Die triklin gemessene Elementarzellenmetrik lässt sich in eine tetragonal innenzentrierte Aufstellung überführen. Die aus der RIETVELD-Verfeinerung erhaltenen Elementarzellenparameter stimmen mit den Literaturdaten gut und mit denen der Einkristallstrukturanalyse sehr gut überein.

Quelle	a [Å]	c [Å]
[89]	7,78	11,38
[25]	7,759(1)	11,308(1)
Pulver	7,8427(2)	11,4139(3)
Einkristall	7,8481(3)	11,4217(7)

Anhand der systematischen Auslöschungen sind die Raumgruppentypen I4 (Nr. 79), I $\bar{4}$ (Nr. 82), I4/m (Nr. 87), I422 (Nr. 97), I4mm (Nr. 107), I $\bar{4}$ m2 (Nr. 119), I $\bar{4}$ 2m (Nr. 121) und I4/mmm (Nr. 139) möglich. Im Laufe der Verfeinerung konnte der von SLEATER und KOJIMA angegebene zentrosymmetrische Raumgruppentyp I4/mmm (Nr. 139) als zutreffend bestätigt werden. Die Kristallstruktur wurde mittels direkter Methoden gelöst und alle Schweratompositionen anisotrop verfeinert. Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse und Messparameter sind in den Tabellen 38 bis 40 aufgeführt, ausgewählte Bindungswinkel und -abstände sind in Tabelle 41 wiedergegeben.

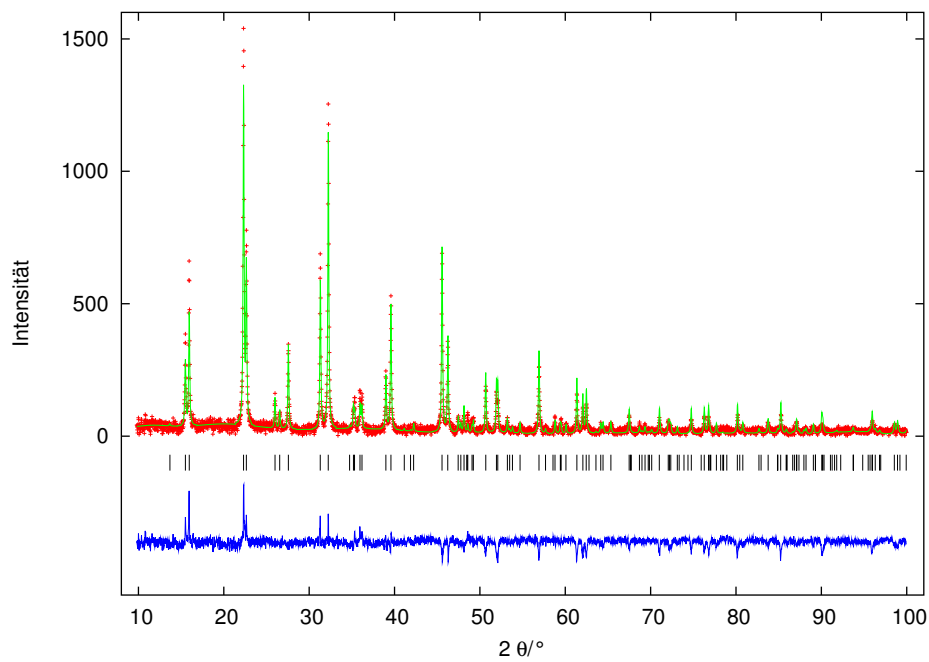


Abbildung 94: Pulverdiffraktogramm von $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$, (+) gemessen, (–) berechnet, (|) mögliche BRAGG-Positionen, darunter die Differenzkurve

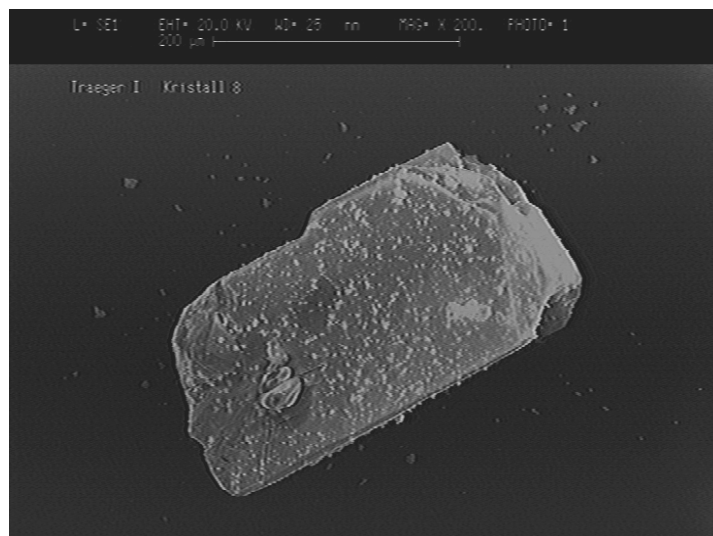


Abbildung 95: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ -Kristalls

Tabelle 38: Kristallografische Daten und Messparameter von Cs₂[AuBr₂][AuBr₄]

κ -CCD Datensatznummer	1917
Summenformel	Cs ₂ [AuBr ₂][AuBr ₄]
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp (Nr.); Z	I4/mmm (139); 2
Elementarzellenparameter [Å]	a= 7,8481(3) c=11,4217(7)
EZ-Volumen [Å ³]	703,49(6)
Kristallgröße [mm ³]	0,09 × 0,1 × 0,12
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K _α , λ = 0,71073 Å, CCD-Detektor, Graphitmonochromator, ω-Scans, , T = 293 K,
Reflexbereich	3° ≤ θ ≤ 29°, -10 ≤ h, k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15
Completeness [%]	100
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von Σw [F ² (o) - F ² (c)] ² , volle Matrix SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	42,917
Absorptionskorrektur	keine
F(000)	956
Zahl der Reflexe	
gemessen	3542
unabhängige (N)	299
davon mit I > 2σ(I) (N')	210
Anzahl der Parameter	15
R _i (SHELXL-97) [%]	6,82
R(F) _N ; R(F) _{N'} [%]	4,31; 2,21
wR(F ²) _N ; wR(F ²) _{N'} [%]	4,14; 4,03
Goof	0,860
Extinktionskoeffizient	0,00080(8)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-1,52 (0,73 Å von Br(1)) -1,07 (0,46 Å von I(1))

Tabelle 39: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ in \AA^2 (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Au(1)	2a	0	0	0	0,0338(3)
Au(2)	2b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,0374(3)
Cs(1)	4d	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$	0,0599(3)
Br(1)	4e	0	0	0,2113(1)	0,0516(5)
Br(2)	8h	0,22300(9)	0,22300(9)	0	0,0464(4)

Tabelle 40: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ (Standardabweichung). Die U_{ij} sind definiert für $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Au(1)	0,0343(3)	0,0343(3)	0,0329(5)	0	0	0
Au(2)	0,0405(4)	0,0405(4)	0,0312(5)	0	0	0
Cs(1)	0,0603(4)	0,0603(4)	0,0589(8)	0	0	0
Br(1)	0,0616(7)	0,0616(7)	0,032(1)	0	0	0
Br(2)	0,0432(4)	0,0432(4)	0,0528(8)	0	0	-0,0107(5)

Tabelle 41: Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in Cs₂[AuBr₂][AuBr₄] (Standardabweichung)

		Abstand [Å]		Bindung			Winkel [°]		
Au(1)	–	Br(1)	2,413(2)	2×	Br(2)-	Au(1)	-Br(2)	90	4×
Au(1)	–	Br(2)	3,074(1)	2×	Br(2)-	Au(1)	-Br(2)	180	2×
Au(2)	–	Br(2)	2,475(1)	4×	Br(1)-	Au(1)	-Br(2)	90	8×
Au(2)	–	Br(1)	3,298(2)	2×	Br(1)-	Au(1)	-Br(1)	180	
Cs	–	Br(1)	3,9489(2)	4×					
Cs	–	Br(2)	3,9928(5)	8×					
Au(1)	–	Au(2)	5,5494(2)	4×					
Au(1)	–	Cs	4,8530(2)	8×					
Au(2)	–	Cs	4,8530(2)	8×					

3.4.2 Beschreibung der Kristallstruktur von Cs₂[AuBr₂][AuBr₄]

Die divalente Verbindung Cs₂[AuBr₂][AuBr₄] ist isotyp zu Cs₂[AuCl₂][AuCl₄] und kristallisiert im Raumgruppentyp I4/mmm (Nr. 139) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur von Cs₂[AuBr₂][AuBr₄] wird aus linearen [AuBr₂]- und quadratisch planaren [AuBr₄]-Baugruppen sowie Cäsium-Kationen aufgebaut.

Die kristallografische Lage 2a wird von Au(1) in der Oxidationstufe 3+ eingenommen, das exakt quadratisch planar von vier Bromatomen Br(2) im Abstand 2,475(1) Å umgeben wird und einen typischen Abstandswert für quadratisch planare [AuBr₄]-Baugruppen wie z. B. in Cs[AuBr₄] mit 2,447 Å [90] oder in Rb₂[AuBr₂][AuBr₄] mit 2,438(4) Å [91] aufweist. Senkrecht zu den [AuBr₄]-Ebenen stehen in 3,298(2) Å entfernt zwei weitere Bromatome Br(1), die zu einer linearen [AuBr₂]-Baugruppe gehören und die Koordination zu einem gestreckten Oktaeder entlang der Längsachse erweitern (KZ = 4 + 2).

Die kristallografische Lage 2b wird von einwertigem Au(2) belegt, das in 2,413(2) Å linear von zwei Bromatomen Br(1) umgeben wird. Vier weitere Bromatome Br(2) von vier benachbarten [AuBr₄]-Baugruppen im Abstand von 3,074(1) Å erweitern die

Koordination zu einem entlang der Längsachse gestauchten Oktaeder ($KZ = 2 + 4$). Bindungsabstände zwischen Gold(I) und Brom von gleicher Größenordnung finden sich in der eng verwandten Struktur $Rb_2[AuBr_2][AuBr_4]$ [91] mit $2,402(8)$ Å. Sämtliche koordinationserweiterte $[AuBr_6]$ -Oktaeder sind über alle Ecken verknüpft und bilden das bekannte Strukturmotiv des verzerrten Perowskit-Typs in $Cs_2[AuCl_2][AuCl_4]$ (vgl. Abb. 97).

Die kristallografische Lage 4d wird von Cäsium eingenommen, das von vier Bromatomen Br(1) im Abstand von $3,949(1)$ Å in Form eines abgeflachten Tetraeders ($\angle 167^\circ$) umgeben wird. Acht weitere Bromatome Br(2) umgeben Cäsium im Abstand von $3,993(1)$ Å in Form eines verzerrten Quaders. Die gesamte Koordinationssphäre um Cäsium ($r \leq 4$ Å) kann als verzerrtes Kuboktaeder beschrieben werden (vgl. Abb. 98).

Bromatome Br(1) werden verzerrt oktaedrisch von vier Cäsiumatomen im Abstand $3,949(3)$ Å und jeweils einem Au(1) in $2,413(2)$ Å und Au(2) in $3,298(2)$ Å umgeben. Ebenfalls verzerrt oktaedrisch koordiniert liegen die Bromatome Br(2) der Lage 8h vor, vier Cäsiumatome im Abstand von $3,993(1)$ Å und jeweils ein Au(1) in $2,475(1)$ Å und Au(2) in $3,074(1)$ Å umgeben das Bromatom (vgl. Abb. 99).

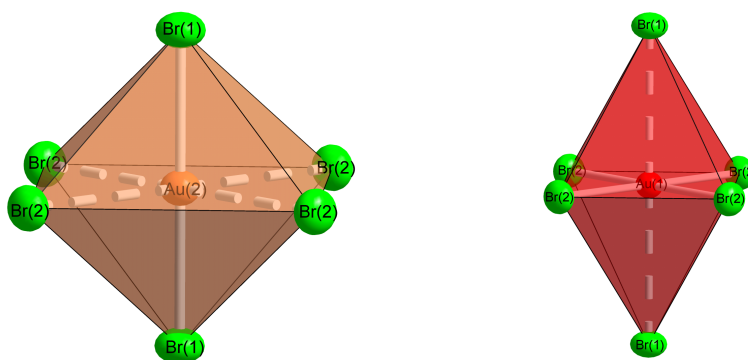


Abbildung 96: Darstellung der Koordinationspolyeder um Au^+ und Au^{3+} in $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

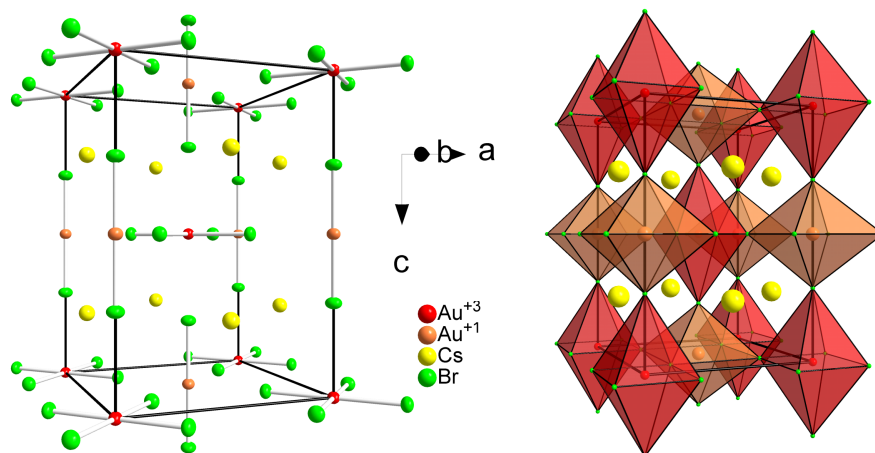


Abbildung 97: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

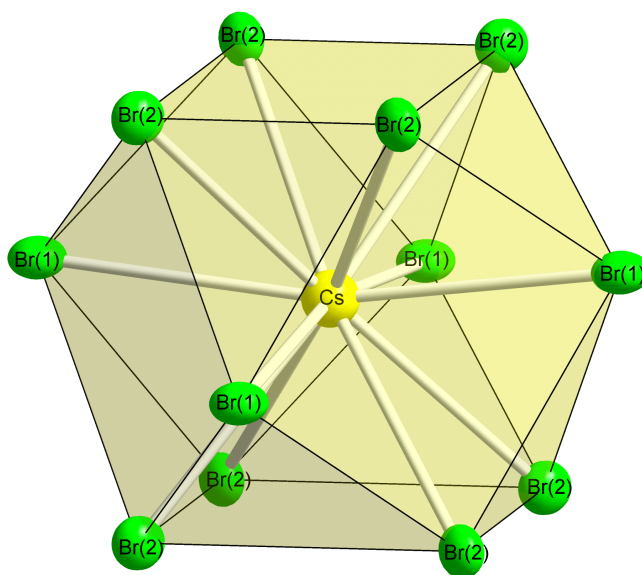


Abbildung 98: Darstellung des Koordinationspolyeders um Cäsium in $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

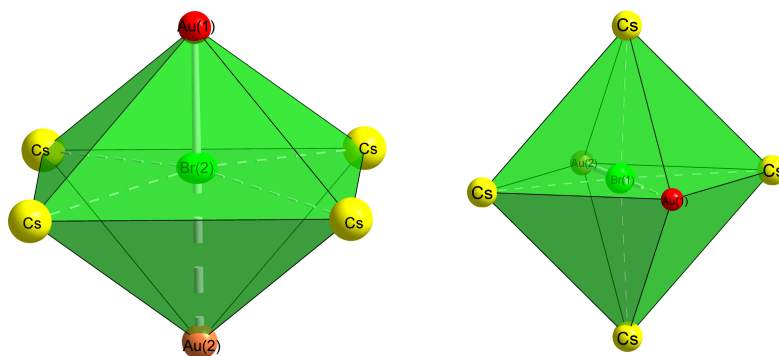


Abbildung 99: Darstellung der Koordinationspolyeder um Br(1) und Br(2) in $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

3.4.3 Einordnung von $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ in die Reihe $Cs_2[AuX_2][AuX_4]$ ($X = Cl, I$)

$Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ gliedert sich gut in die Verbindungsreihe $Cs_2[AuX_2][AuX_4]$ ($X = Cl, I$) ein. Diese zeigt ebenso wie die Verbindungsreihe $Cs_2[PdX_4]I_2$ ($X = Cl, Br, I$) einen nicht linearen Zusammenhang zwischen der Größe der Elementarzellenparameter (vgl. S. 104) und der Größe des Halogens X.

Anders als in der Verbindungsreihe $Cs_2[PdX_4]I_2$ steigt der Abstand zwischen Gold(III) und Halogenatom der linearen $[AuX_2]$ -Baugruppe mit größerem Anion nicht linear, sondern kann durch eine quadratischen Funktion genähert werden. Dies lässt darauf schließen, dass mit steigender Größe des Halogenatoms stärkere Wechselwirkungen zwischen Au(III) und Au(I) auftreten (*charge-transfer interactions*) die den Valenzzustand in Richtung Au(II) verschieben [88].

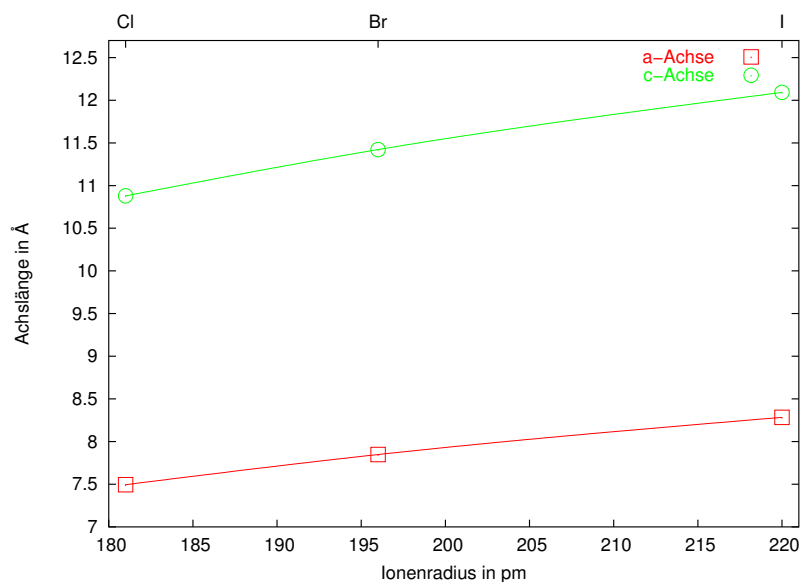


Abbildung 100: Verlauf der Elementarzellenparameter in der Verbindungsreihe Cs₂[AuX₂][AuX₄] (X = Cl, Br, I)

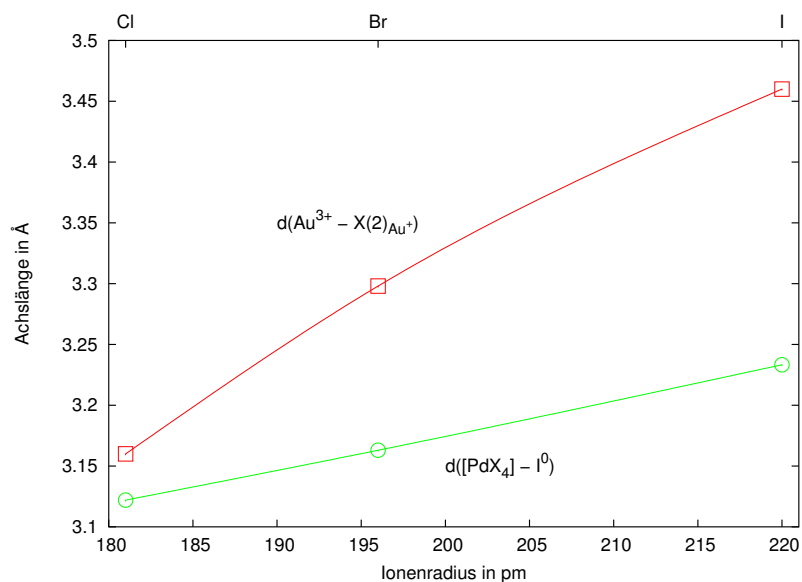


Abbildung 101: Vergleich des Abstandsverlaufs zwischen Au³⁺ und Halogen der linearen [AuX₂]-Hantel in Cs₂[AuX₂][AuX₄] sowie [PdX₄] und Iod in Cs₂[PdX₄]I₂ (X = Cl, Br, I)

3.4.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Analyse der Normalschwingungsmoden von $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ zeigt, dass 9 IR- und 8 RAMAN-aktive Schwingungen möglich sind. Charakteristische Schwingungsfrequenzen der $[AuBr_4]$ - und $[AuBr_2]$ -Baugruppen sind in Tabelle 42 zugeordnet. Die aufgezeichneten IR- und RAMAN-Spektren sind in Abb. 102 und Abb. 103 wiedergegeben.

Tabelle 42: IR- und RAMAN-Schwingungsfrequenzen von $Cs_2[AuBr_2][AuBr_4]$ in cm^{-1}

IR		RAMAN	
ν / cm^{-1}	Zuordnung ^{a,b}	ν / cm^{-1}	Zuordnung ^c
50	Gitter	43	—
60	Gitter	67	—
71	$\delta[AuBr_2]$	129	—
80	$\delta[AuBr_2]$	144	—
87	$\delta[AuBr_2]$	166	—
96	$\pi[AuBr_4]$	178	$\nu[AuBr_4]$
117	$\delta_u[AuBr_4]$	187	$\nu_s[AuBr_4]$
139	—	223	$\nu_s[AuBr_4]$
166	—		
189	$\delta_u[AuBr_6]$		
219	$\nu_{as}[AuBr_6]$		
241	$\nu_{as}[AuBr_4]$		
^a [91]	^b [90]	^c [92]	
— keine Zuordnung			

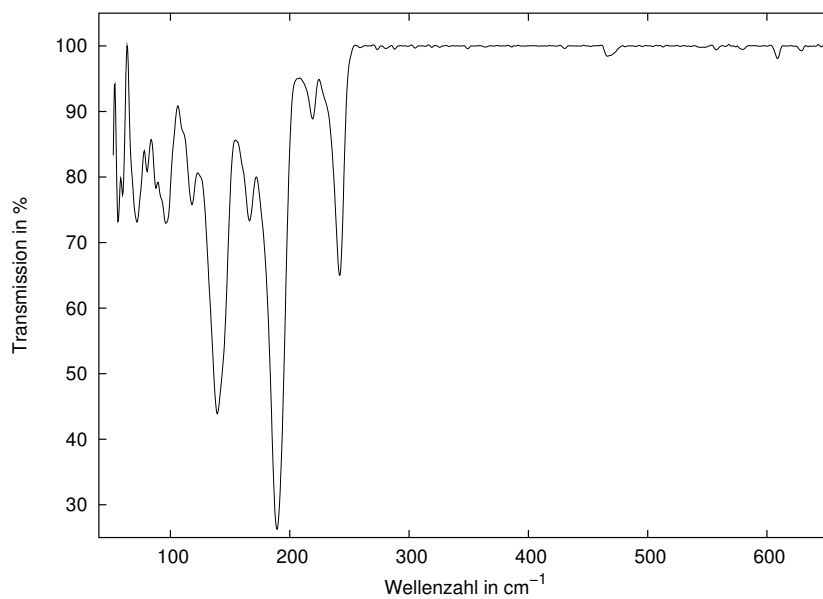


Abbildung 102: RAMAN-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$

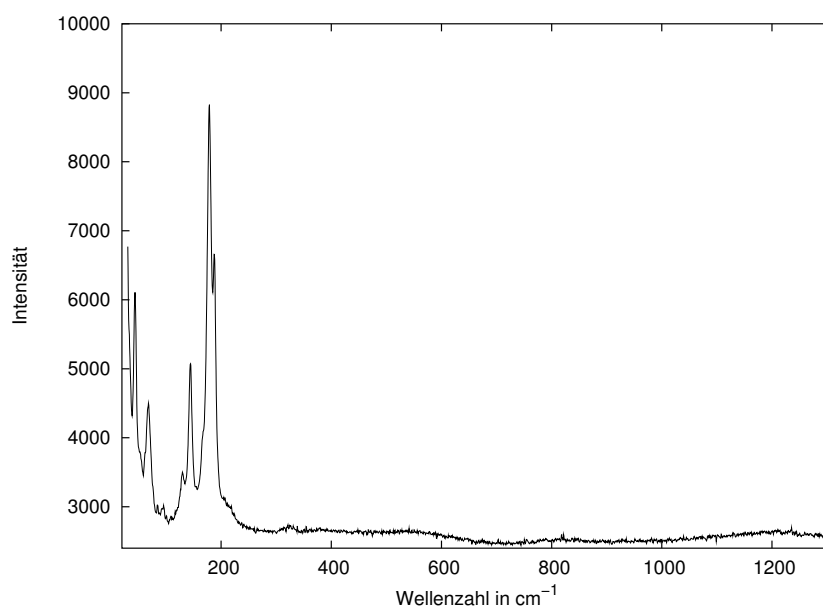


Abbildung 103: IR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$

3.5 Cs[AuCl₄]

Bei den Syntheseversuchen zu redoxaktiven Verbindungen konnten Kristalle der Verbindung Cs[AuCl₄] synthetisiert werden. Die Einordnung der Kristallstruktur zeigte, dass aus der Reihe der wasserfreien Alkalimetall-tetrachloroaurate(III) nur die Verbindungen der leichteren Homologen Na, K, Rb strukturell charakterisiert sind [85, 86, 93]. Ebenso sind die Kristallstrukturen der Verbindungen Ag[AuCl₄] und Tl[AuCl₄] aufgeklärt [94, 95]. Cs[AuCl₄] bildet hier eine Ausnahme, denn Elementarzellenparameter, Raumgruppentyp und Dichte der Verbindung sind bekannt [96], eine strukturelle Charakterisierung liegt jedoch nicht vor. Aus diesem Grund sind gezielt Kristalle von Cs[AuCl₄] synthetisiert worden um die Kristallstruktur zu charakterisieren.

3.5.1 Darstellung und Charakterisierung von Cs[AuCl₄]

0,02 g CsCl und 2 ml H[AuCl₄]-Lösung (Au-Gehalt: 2,21 mg/ml) wurden in 10 ml 3,2 % HCl-Lösung unter mäßigem Rühren gelöst und über Trockenmittel im Exsikkator gelagert. Nach fünf Tagen lagen in der Kristallisationschale gelb-transparente Kristalle vor. Unter einem Polarisationsmikroskop konnten einige gut auslöschende Kristalle isoliert, in Glaskapillaren überführt und für Einkristallmessungen mit einem κ -CCD-Diffraktometer vorbereitet werden. Nach Aufnahme einiger Beugungsbilder ist ein gut streuender Kristall ausgewählt und triklin vermessen worden. Die triklin primitive Metrik lässt sich in ein monoklines Kristallsystem mit C-Zentrierung überführen.

$$\begin{array}{l}
 a = 6,22673(1) \text{ \AA}, \quad \alpha = 104,161(1)^\circ \\
 b = 7,3026(2) \text{ \AA}, \quad \beta = 89,985(1)^\circ \\
 c = 9,6552(3) \text{ \AA}, \quad \gamma = 115,416(1)^\circ
 \end{array}
 \xrightarrow{\vec{t} = \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{2} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}}
 \begin{array}{l}
 a = 13,1916(4) \text{ \AA} \\
 b = 6,2673(1) \text{ \AA} \\
 c = 9,6552(3) \text{ \AA} \\
 \beta = 105,716(1)^\circ
 \end{array}$$

Tabelle 43: Vergleich der Elementarzellenparameter aus Einkristall- und Pulverdaten

Quelle	a [Å]	b [Å]	b [Å]	β [°]
Einkristall	13,1916(4)	6,2673(1)	9,6552(3)	105,716(1)
Pulver	13,1753(3)	6,2628(5)	9,645(7)	105,706(2)
Pulver [96]*	13,156(5)	6,252(1)	9,596(2)	105,461(5)
* rücktransformiert I2/c \rightarrow C2/c				

Die Auslöschungsbedingungen wiesen eindeutig auf die Raumgruppentypen C2/c (Nr. 15) und Cc (Nr. 9) hin, wovon sich der zentrosymmetrische Raumgruppentyp C2/c (Nr. 15) im Verlauf der Verfeinerungszyklen als zutreffend erwies. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Einzelheiten zur Bestimmung der Kristallstruktur und kristallografische Daten sind in den Tabellen 44, 45 und 46 wiedergegeben. Einige ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 47 aufgeführt.

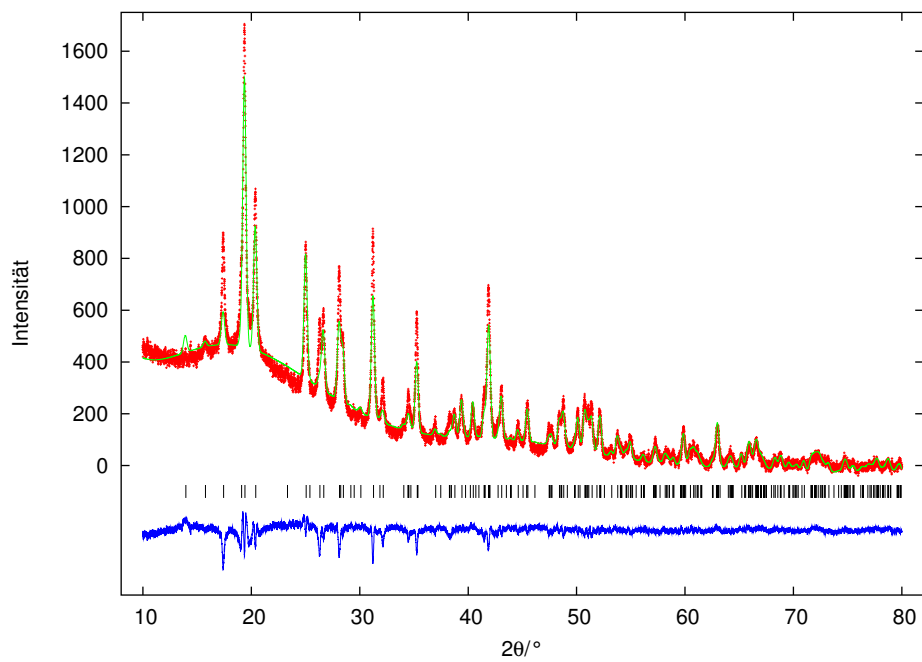


Abbildung 104: Pulverdiffraktogramm von $Cs[AuCl_4]$, (+) gemessen, (-) berechnet, (|) mögliche BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve



Abbildung 105: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $Cs[AuCl_4]$ -Kristalls

Tabelle 44: Kristallografische Daten und Messparameter von Cs[AuCl₄]

κ -CCD Datensatznummer	1849
Summenformel	Cs[AuCl ₄]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp (Nr.); Z	C2/c (15); 4
Elementarzellenparameter	a=13,1916(4) Å b= 6,2673(1) Å $\beta = 105,716(1)^\circ$ c= 9,6552(3) Å
EZ-Volumen [Å ³]	768,41(4)
Dichte (ber./gem.) [10 ³ kg/m ³]	4,077 / 4,07(4)
Kristallgröße [mm ³]	0,06 × 0,06 × 0,11
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator, CCD-Detektor; ω -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, T = 293 K,
Reflexbereich	$-18 \leq h \leq 18, -8 \leq k \leq 8, -13 \leq l \leq 13$
Completeness [%]	100
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	Direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\Sigma w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	25,087
Absorptionskorrektur	empirisch, MULTISCAN [84]
Transmission min./max.	0,37946 / 0,6725
F(000)	808
Zahl der Reflexe	
gemessen	4269
unabhängige (N)	1121
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	823
Anzahl der Parameter	31
R_i (SHELXL-97) [%]	4,84
$R(F)_N; R(F)_{N'}$ [%]	4,96; 3,40
$wR(F^2)_N; wR(F^2)_{N'}$ [%]	9,55; 9,31
Goof	1,06
Extinktionskoeffizient	0,0077(5)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-1,49 (0,82 Å von Au) 1,73 (0,47 Å von Cl(2))

Tabelle 45: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von $Cs[AuCl_4]$ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ in \AA^2 (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Au	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0,0383(2)
Cs	4e	0	0,6976(2)	$\frac{1}{2}$	0,0575(3)
Cl(1)	8f	0,0732(2)	0,1950(4)	0,4316(3)	0,0572(6)
Cl(2)	8f	0,2242(2)	0,5451(3)	0,6348(2)	0,0433(5)

Tabelle 46: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für $Cs[AuCl_4]$ (Standardabweichung). Die U_{ij} sind definiert für $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Au	0,0443(3)	0,0370(3)	0,0355(3)	0,0016(2)	0,0139(2)	-0,0036(2)
Cs	0,0702(6)	0,0485(5)	0,0635(6)	0	0,0346(5)	0
Cl(1)	0,045(1)	0,066(1)	0,060(1)	-0,006(1)	0,014(1)	-0,007(1)
Cl(2)	0,051(1)	0,037(1)	0,049(1)	-0,0146(8)	0,0261(9)	-0,0095(8)

Tabelle 47: Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in $Cs[AuCl_4]$ (Standardabweichung)

			Abstand [\AA]		Bindung	Winkel [$^\circ$]
Au	-	Cl(1)	2,272(2)	2×	Cl(1)- Au -Cl(1)	180
Au	-	Cl(2)	2,339(2)	2×	Cl(1)- Au -Cl(2)	89,36(8) 2×
Cs	-	Cl(1)	3,528(3)	2×	Cl(1)- Au -Cl(2)	90,64(8) 2×
Cs	-	Cl(1)	3,579(3)	2×	Cl(2)- Au -Cl(2)	180
Cs	-	Cl(1)	3,607(3)	2×		
Cs	-	Cl(2)	3,752(2)	2×		
Cs	-	Cl(2)	3,858(2)	2×		
Cs	-	Cl(2)	4,184(2)	2×		
Cs	-	Au	4,501(1)	2×		
Cs	-	Au	4,596(1)	4×		
Cs	-	Au	4,937(1)	4×		

3.5.2 Beschreibung der Kristallstruktur von Cs[AuCl₄]

Cs[AuCl₄] kristallisiert im Raumgruppentyp C2/c (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist isotyp zu Rb[AuCl₄] [96]. Au³⁺ ist von je zwei Chloratomen Cl(1) linear im Abstand von 2,272(2) Å und von je zwei Chloratomen Cl(2) linear im Abstand von 2,339(2) Å umgeben, dabei wird ein Winkel Cl(1)-Au-Cl(2) von 90,64(8)° aufgespannt. Die leicht verzerrt rechteckig planare Koordination um Gold tritt in einer Vielzahl von Verbindungen, die diese Baugruppe beinhalten (vgl. Tab. 48), auf.

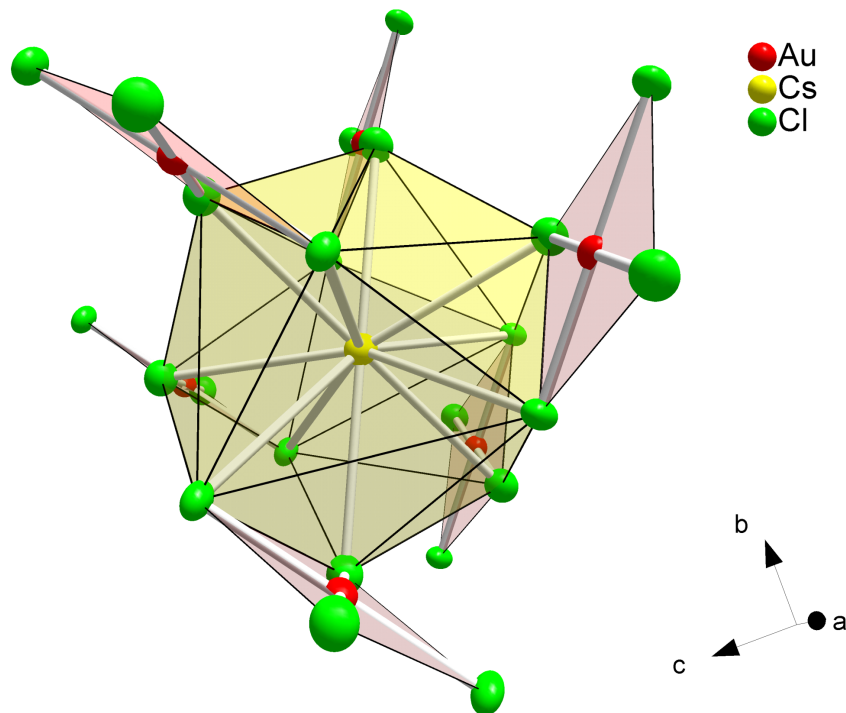
Cäsium wird unregelmäßig von zehn Chloratomen im Abstand zwischen 3,258(3) Å und 3,858(2) Å umgeben. Zählt man zwei weiter entfernte Cäsiumatome im Abstand von 4,184(2) Å zur Umgebung von Cäsium hinzu, kann man das Koordinationspolyeder um Cäsium als verzerrtes Kuboktaeder beschreiben. Dabei stammen jeweils zwei Chloratome von einer der sechs umgebenden [AuCl₄]-Baugruppen (vgl. Abb. 106).

Die Lage 8f wird von den Chloratomen Cl(1) und Cl(2) belegt. Cl(1) wird von drei Cäsiumatomen und einem Goldatom verzerrt tetraedrisch koordiniert. Cl(2) wird von zwei Cäsiumatomen und einem Goldatom trigonal umgeben, die Koordination wird durch ein weiter entferntes Cäsiumatom zu einem verzerrten Tetraeder erweitert (vgl. Abb. 107 und Abb. 108).

Ebenso wie Rb[AuCl₄] und Tl[AuCl₄] zeigt auch die dazu isotype Kristallstruktur von Cs[AuCl₄] einen schichtartigen Aufbau von alternierenden Lagen aus [AuCl₄]-Komplexionen und Cäsium-Kationen entlang der kristallografischen c-Achse (vgl. Abb. 109 und Abb. 110).

Tabelle 48: Vergleich von $Cs[AuCl_4]$ mit Verbindungen des Typs $M[AuCl_4]$

	\angle_{Au-Cl} [°]	d_{Au-Cl} [Å]	d_{M-Au} [Å]	d_{M-Cl} [Å]	SHANNON-Radien in pm M(I) mit KZ = 12 [97]
K[AuCl ₄]	93,73	2,195	3,938	3,115	164
Pc; [85]		2,373			
Tl[AuCl ₄]	90,89	2,271	4,295	3,350	170
C2/c; [95]		2,277			
Rb[AuCl ₄]	90,46	2,277	4,363	3,394	172
I2/c; [86]		2,282			
Cs[AuCl ₄]	90,64(8)	2,272(2)	4,501(6)	3,528(2)	188
C2/c		2,339(2)			

**Abbildung 106:** Darstellung des Koordinationspolyeders um Cäsium in $Cs[AuCl_4]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); $[AuCl_4]$ -Baugruppen, denen die Chloratome angehören, sind mit ein-gezeichnet

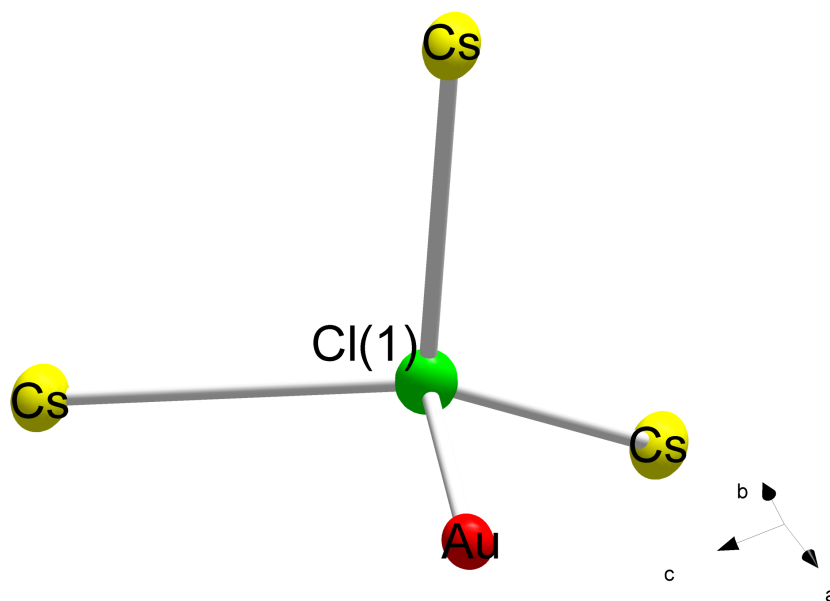


Abbildung 107: Koordination um Cl(1) in Cs[AuCl₄] (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

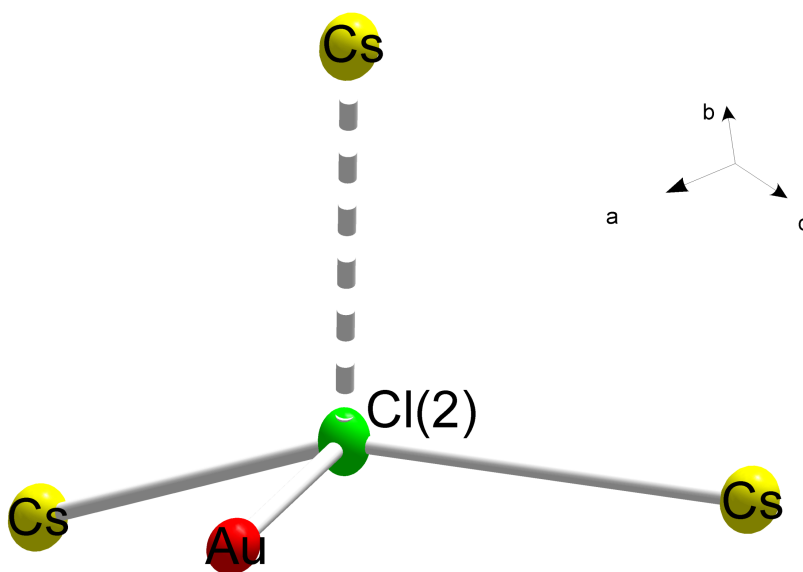


Abbildung 108: Koordination um Cl(2) in Cs[AuCl₄] (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); die punktierte Linie stellt die Bindung des weiter entfernten Cäsiumatoms dar, die die trigonale Koordination zu einer tetraedrischen erweitert

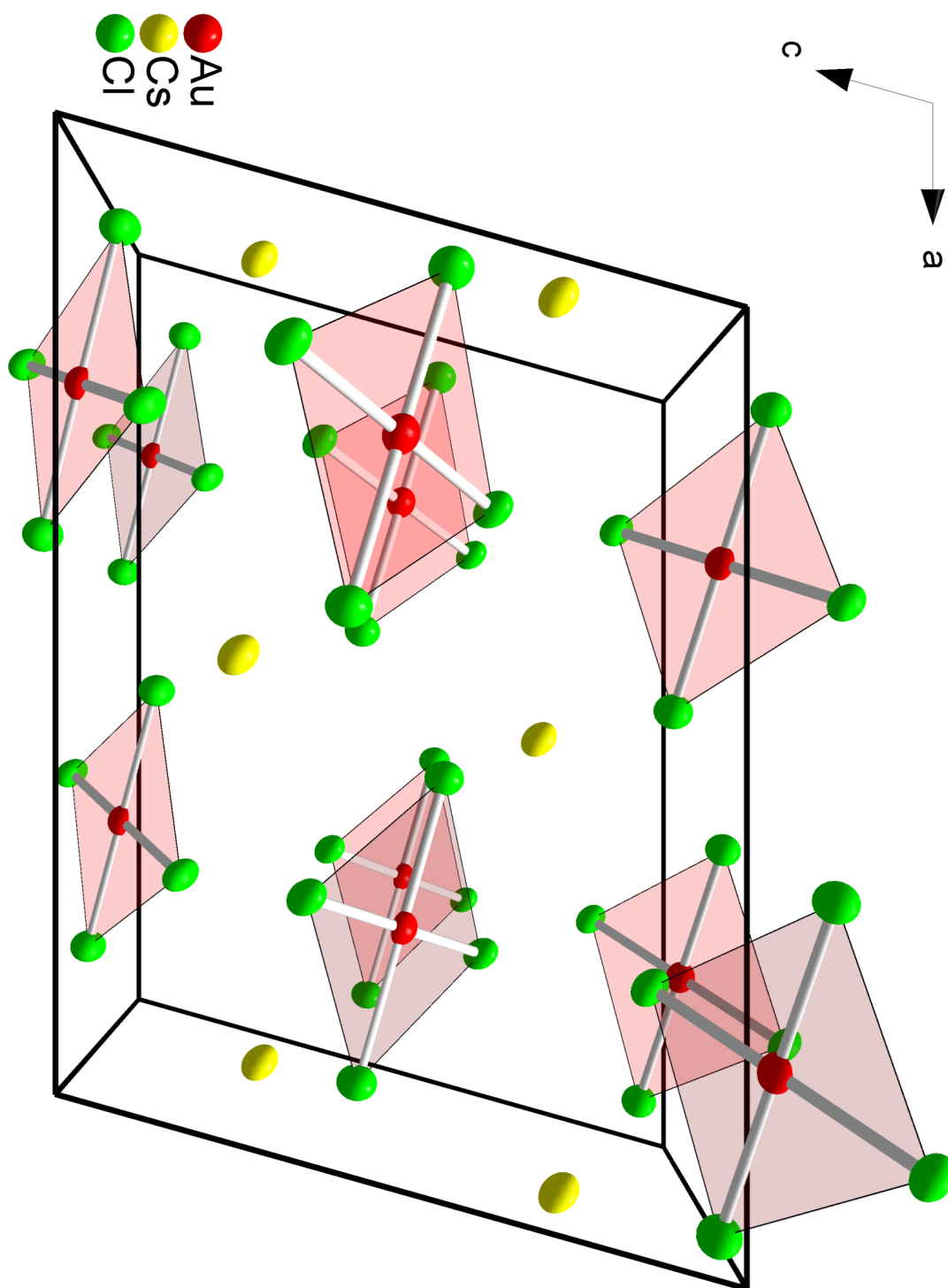


Abbildung 109: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cs[AuCl_4]$ mit Blick in Richtung $[010]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

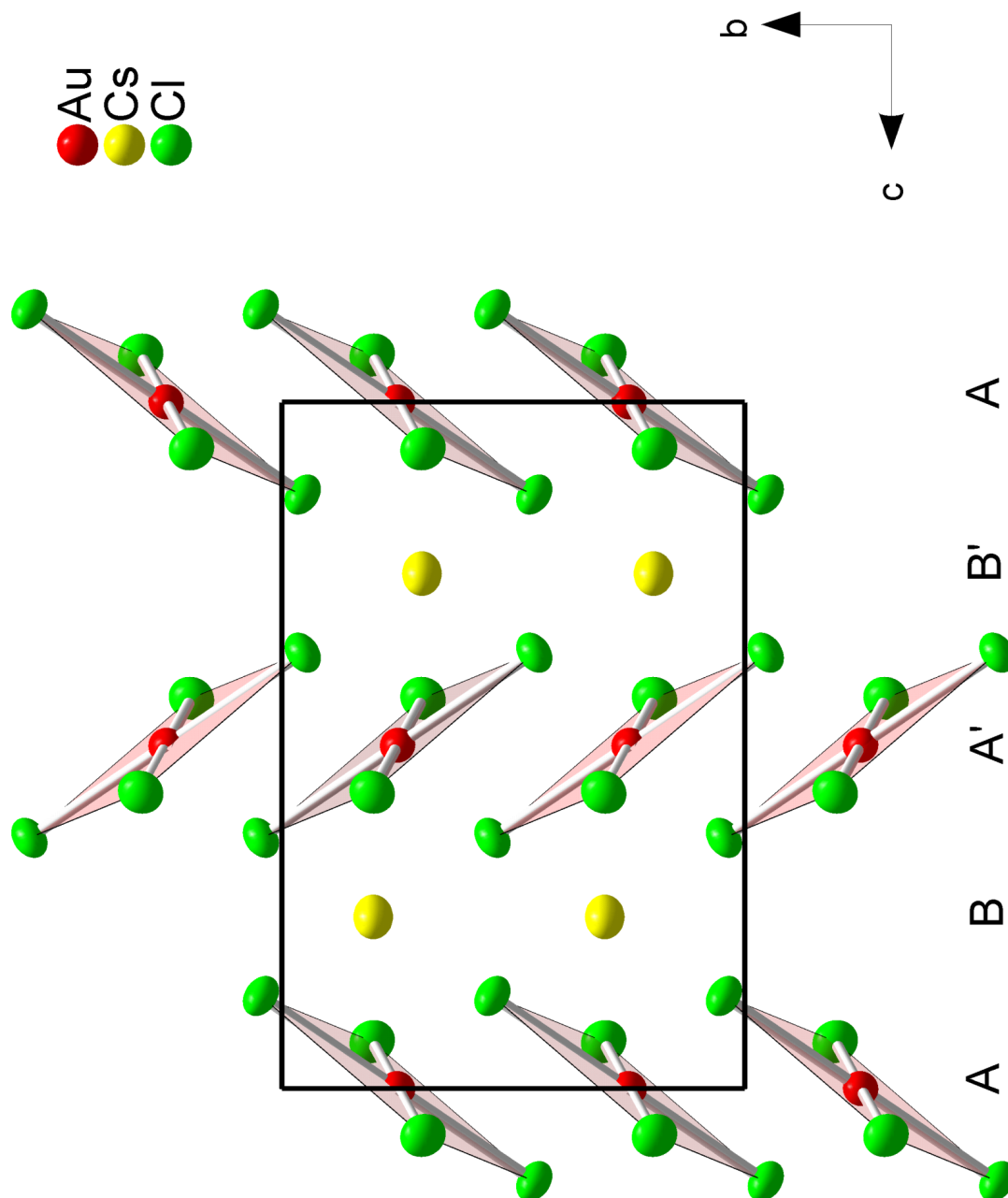


Abbildung 110: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs[AuCl₄] (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit Blick in Richtung [100] und Angabe der Schichtabfolge in Richtung [001]. Die Schichten A' und B' werden durch Symmetrieoperation aus den Schichten A und B erzeugt

3.5.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Anzahl möglicher normaler Schwingungsmoden beträgt 21 IR- und 15 RAMAN-aktive Schwingungen. Auf eine vollständige Zuordnung der Schwingungsbanden ist aufgrund der Komplexität des Schwingungsspektrums verzichtet worden. Charakteristische Schwingungsbanden sind in Anlehnung an die Zuordnung von $K[AuCl_4]$ [83] und $Rb[AuCl_4]$ [91] vorgenommen worden.

Tabelle 49: IR- und RAMAN-Schwingungsfrequenzen von $Cs[AuCl_4]$ in cm^{-1}

IR		RAMAN	
60, 71, 100, 104	–	33, 57, 68, 122	–
110, 125, 139	–	137, 155	–
149	$\pi([AuCl_4])$	177	$\delta([AuCl_4])$
167	$\delta_u([AuCl_4])$	201, 234	–
189, 202, 206	–	324	$\nu([AuCl_4])$
212	–	350	$\nu_s([AuCl_4])$
227, 242, 253, 267	–		
280, 295, 307, 334	–		
354	$\nu_{as}([AuCl_4])$		
401, 482, 633	–		

– keine Zuordnung

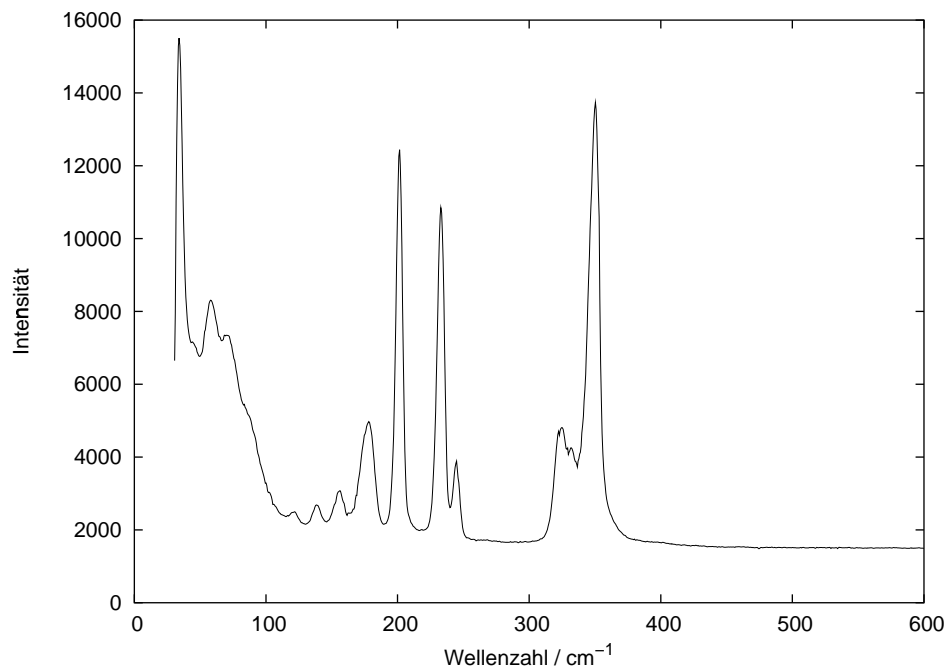


Abbildung 111: RAMAN-Spektrum von Cs[AuCl₄]

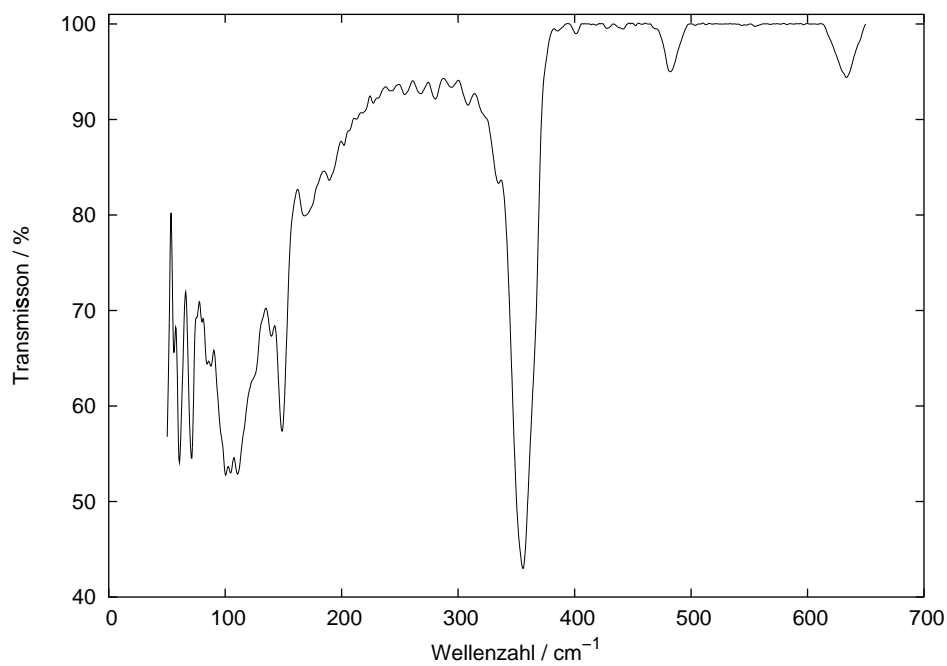


Abbildung 112: IR-Spektrum von Cs[AuCl₄]

3.6 $[N(C_2H_5)_4][AuCl_4]$

Bei Versuchen im System $[AuCl_4]_{aq}/[PdCl_4]_{aq}/HCl_{aq}$ wurde durch Umsetzung mit $[(C_2H_5)_4N]Cl$ ein hellgelber Niederschlag erhalten. Die Vermutung, dass es sich hierbei um $[Et_4N][AuCl_4]$ handelte, konnte schnell durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Versuche, Strukturdaten über die Verbindung $[Et_4N][AuCl_4]$ zu erhalten, verliefen jedoch alle ergebnislos. Obwohl $[Et_4N][AuCl_4]$ eine handelsübliche Substanz darstellt, existiert in der zugänglichen Literatur keine Strukturbeschreibung. Aus der Reihe der Verbindungen $[Et_4N][MX_4]$ sind die Kristallstrukturen mit $M = Co, Cu, Ni, Zn, Fe, Cd$ und $X = Cl, Br$ bekannt. Weiterhin findet sich in der Literatur die Strukturbeschreibung der einwertigen Goldverbindung $[Et_4N][AuCl_2]$ mit linearen $Cl-Au-Cl$ -Baugruppen [98].

Um die Struktur zu bestimmen sind gezielt Einkristalle von $[Et_4N][AuCl_4]$ durch Hydrothermalsynthese gezüchtet und röntgenografisch charakterisiert worden.

3.6.1 Darstellung und Charakterisierung von $[Et_4N][AuCl_4]$

11 mg $[Et_4N]Cl$ ist in 2 ml 3,2 % HCl -Lösung gelöst und mit 5 ml $H[AuCl_4]$ -Lösung (Au-Gehalt: 2,21 mg/ml) versetzt worden. Der sofort ausfallende hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit bidest. Wasser und Diethylether gewaschen. Der Filtrückstand ist in eine Quarzglasampulle ($\varnothing_i = 0,6$ cm, $l = 6$ cm) überführt, mit 0,5 ml H_2O überschichtet und abgeschmolzen worden. Bei 130 °C wurde die Ampulle 12 Stunden getempert und dann mit 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. In der Ampulle lagen zitronengelbe nadelförmige Kristalle vor, die unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und für Einkristallmessungen vorbereitet wurden. Anhand weniger Beugungsbilder wurde ein gut streuender Kristall ausgewählt und bei -120 °C vermessen.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
Einkristall _{153K}	9,0248(2)	7,8881(2)	10,1669(2)	89,992(3)	92,069(9)	90,005(8)
Pulver _{293K}	9,1017(3)	7,9179(2)	10,3120(3)	90	92,018(2)	90

Anhand der systematischen Auslöschungen konnte auf die Raumgruppentypen Pn (Nr. 7) und $P2/n$ (Nr. 13) geschlossen werden, wovon der zentrosymmetrische Raum-

gruppentyp $P2/n$ (Nr. 13) sich im Laufe der Strukturverfeinerung als zutreffend erwies. Die Lage der Wasserstoffatome konnte aus den Differenzfourierkarten bestimmt und frei verfeinert werden. Einzelheiten zu den Messparametern sowie kristallografische Daten sind in den Tabellen 50 - 52 wiedergeben. Ausgewählte Winkel und Abstände sind in Tabelle 53 aufgeführt.

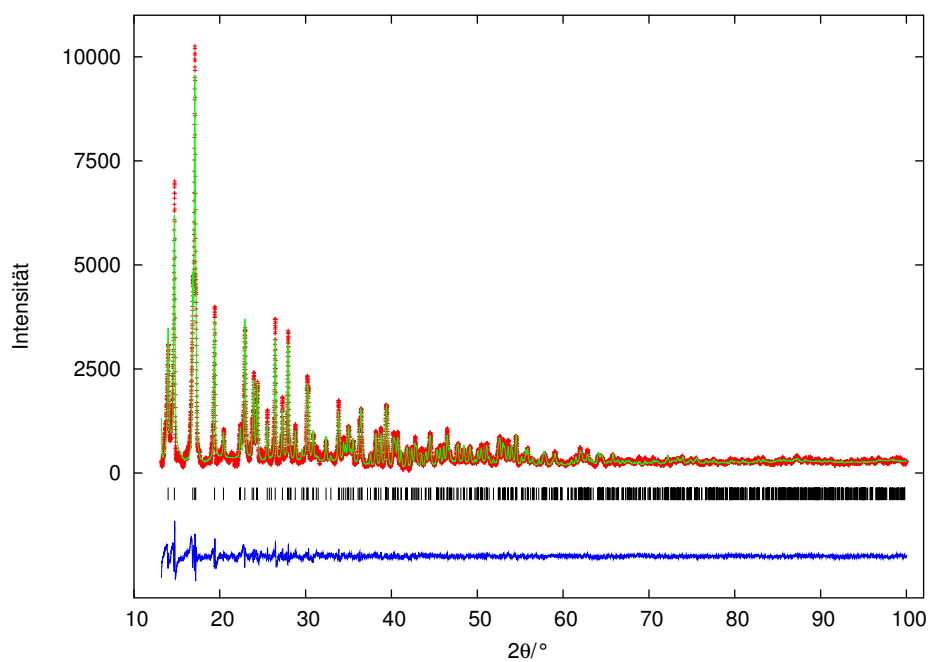


Abbildung 113: Pulverdiffraktogramm von $[Et_4N][AuCl_4]$, (+) gemessen, (-) berechnet, (|) mögliche BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve

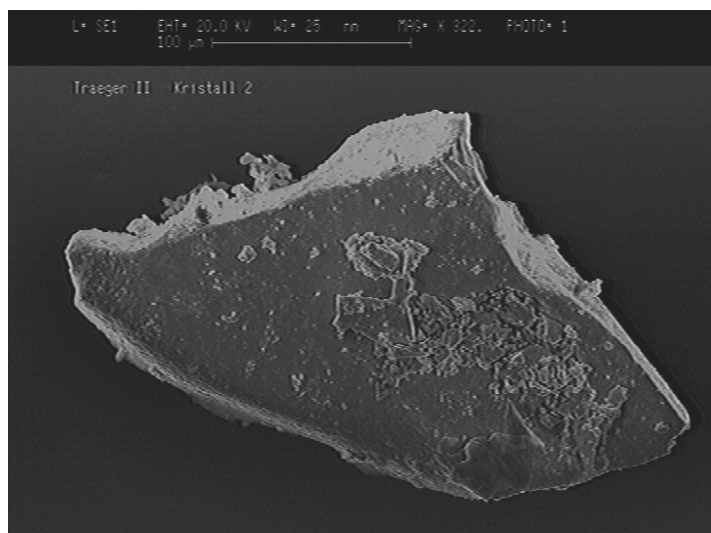


Abbildung 114: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $[Et_4N][AuCl_4]$ -Kristalls

Tabelle 50: Kristallografische Daten und Messparameter von [Et₄N][AuCl₄]

κ -CCD Datensatznummer	1776
Summenformel	[Et ₄ N][AuCl ₄] (AuC ₈ Cl ₄ H ₂₀ N ₄)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp (Nr.); Z	P2/n (13); 2
Elementarzellenparameter	a=9,0248(2) Å b=7,8881(2) Å $\beta = 92,069(9)^\circ$ c=10,1669(2) Å
EZ-Volumen [Å ³]	723,291(3)
Kristallgröße [mm ³]	0,12 x 0,12 x 0,14
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator, CCD-Detektor; ω -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, T = 153 K,
Reflexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-11 \leq k \leq 9$, $-14 \leq l \leq 14$
Completeness [%]	99,9
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\Sigma w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	10,877
Absorptionskorrektur	keine
F(000)	444
Zahl der Reflexe	
gemessen	3691
unabhängige (N)	2121
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	1746
Anzahl der Parameter	109
R_i (SHELXL-97) [%]	7,04
$R(F)_N$; $R(F)_{N'}$ [%]	5,48; 3,98
$wR(F^2)_N$; $wR(F^2)_{N'}$ [%]	8,35; 8,00
$Goof$	0,995
Extinktionskoeffizient	0,0115(7)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-1,92 (0,90 Å von Au) 2,72 (0,87 Å von Au)

Tabelle 51: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von $[Et_4N][AuCl_4]$. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*a_i a_j$ in \AA^2 (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Au	2e	$\frac{1}{4}$	0,35607(4)	$\frac{1}{4}$	0,0222(1)
Cl(1)	2e	$\frac{1}{4}$	0,6438(3)	$\frac{1}{4}$	0,0363(5)
Cl(2)	2e	$\frac{1}{4}$	0,0665(3)	$\frac{1}{4}$	0,0369(5)
N	2f	$\frac{1}{4}$	0,1175(8)	$\frac{3}{4}$	0,022(2)
Cl(3)	4g	0,4577(2)	0,3577(2)	0,1290(2)	0,0331(3)
C(1)	4g	0,2081(8)	0,0093(9)	0,6318(6)	0,028(1)
C(2)	4g	0,1147(7)	0,2260(9)	0,7750(7)	0,029(1)
C(3)	4g	0,133(1)	0,349(1)	0,8886(8)	0,041(2)
C(4)	4g	0,322(1)	-0,119(1)	0,5935(7)	0,038(2)
H(1)	4g	0,185(7)	0,09(1)	0,570(7)	0,04(2)
H(2)	4g	0,125(6)	-0,041(8)	0,656(5)	0,01(1)
H(3)	4g	0,086(7)	0,268(9)	0,699(7)	0,03(1)
H(4)	4g	0,035(9)	0,151(8)	0,781(8)	0,04(2)
H(5)	4g	0,405(7)	-0,081(9)	0,569(6)	0,02(2)
H(6)	4g	0,276(7)	-0,188(9)	0,514(7)	0,03(1)
H(7)	4g	0,055(9)	0,388(9)	0,895(7)	0,04(2)
H(8)	4g	0,23(1)	0,43(1)	0,869(9)	0,07(3)
H(9)	4g	0,142(8)	0,286(9)	0,954(7)	0,03(2)
H(10)	4g	0,353(8)	-0,20(1)	0,653(8)	0,04(2)

Tabelle 52: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für $[Et_4N][AuCl_4]$ (Standardabweichung) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Au	0,0266(2)	0,0223(2)	0,0175(2)	0	-0,0032(1)	0
Cl(1)	0,032(1)	0,022(1)	0,055(1)	0	-0,005(1)	0
Cl(2)	0,050(1)	0,024(1)	0,037(1)	0	0,005(1)	0
N	0,019(3)	0,026(4)	0,021(3)	0	-0,002(2)	0
Cl(3)	0,0331(8)	0,0367(9)	0,0296(7)	0,0025(7)	0,0045(6)	0,0001(7)
C(1)	0,036(4)	0,031(4)	0,016(3)	-0,001(2)	-0,002(3)	-0,004(3)
C(2)	0,029(3)	0,033(4)	0,025(3)	0,001(3)	-0,006(2)	0,003(3)
C(3)	0,041(4)	0,042(4)	0,040(4)	-0,009(4)	-0,005(3)	0,018(4)
C(4)	0,048(4)	0,041(5)	0,025(3)	-0,006(3)	0,007(3)	0,003(4)

Tabelle 53: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$ (Standardabweichung)

Bindung		Abstand [Å]	Bindung		Winkel [°]
C(1)	– H(1)	0,89(8)	C(1)- C(4)	-H(5)	117(5)
C(1)	– H(2)	0,89(6)	C(1)- C(4)	-H(6)	108(4)
C(2)	– H(3)	0,87(7)	C(1)- C(4)	-H(10)	120(5)
C(2)	– H(4)	0,94(8)	C(2)- C(3)	-H(7)	104(6)
C(3)	– H(7)	0,77(7)	C(2)- C(3)	-H(8)	108(5)
C(3)	– H(8)	1,1(1)	C(2)- C(3)	-H(9)	103(5)
C(3)	– H(9)	0,83(7)	C(3)- C(2)	-H(3)	117(5)
C(4)	– H(5)	0,86(6)	C(3)- C(2)	-H(4)	114(5)
C(4)	– H(6)	1,04(7)	C(4)- C(1)	-H(1)	115(5)
C(4)	– H(10)	0,94(8)	C(4)- C(1)	-H(2)	111(4)
C(1)	– C(4)	1,50(1)	H(1)- C(1)	-H(2)	109(6)
C(2)	– C(3)	1,52(1)	H(3)- C(2)	-H(4)	96(6)
C(1)	– N	1,510(7)	H(5)- C(4)	-H(6)	106(6)
C(2)	– N	1,520(7)	H(5)- C(4)	-H(10)	101(6)
Cl(1)	– Au	2,270(2)	H(6)- C(4)	-H(10)	103(6)
Cl(2)	– Au	2,284(2)	H(7)- C(3)	-H(8)	120(8)
Cl(3)	– Au	2,279(2)	H(7)- C(3)	-H(9)	104(8)
			H(8)- C(3)	-H(9)	116(7)
Cl(3)	⋯ H(2)	2,92(6)	N- C(1)	-H(2)	103(3)
			N- C(2)	-H(3)	106(5)
			N- C(1)	-H(1)	102(5)
			N- C(2)	-H(4)	107(4)
			C(1)- N	-C(1)	111,2(7)
			C(1)- N	-C(2)	111,4(4)
			C(1)- N	-C(2)	105,8(4)
			C(1)- N	-C(2)	105,8(4)
			C(1)- N	-C(2)	111,4(4)
			C(2)- N	-C(2)	111,4(7)
			C(3)- C(2)	-N	115,0(5)
			C(4)- C(1)	-N	115,7(5)
			Cl(1)- Au	-Cl(3)	89,68(4)
			Cl(3)- Au	-Cl(3)	179,36(8)
			Cl(1)- Au	-Cl(2)	180
			Cl(3)- Au	-Cl(2)	90,32(4)

3.6.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $[Et_4N][AuCl_4]$

$[Et_4N][AuCl_4]$ kristallisiert im Raumgruppentyp $P2/n$ (Nr. 13) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur wird aus isolierten, alternierenden Schichten von Komplexkationen $[Et_4N]$ und Komplexanionen $[AuCl_4]$ in Richtung $[101]$ ausgebildet (vgl. Abb. 116). Gold liegt darin in der Oxidationstufe $3+$ vor und ist von vier Chloratomen im Abstand von $2,270(2)$ Å bis $2,284(2)$ Å umgeben. Der Winkel $Cl(1)-Au-Cl(2)$ beträgt 180° , die transständigen Chloratome $Cl(3)$ bilden einen Winkel $Cl(3)-Au-Cl(3)$ von $179,36(8)^\circ$ und durchbrechen dadurch die Planarität der $[AuCl_4]$ -Baugruppe (vgl. hierzu auch Tab. 48 S. 156).

Die Ethylgruppen der Komplexkationen $[Et_4N]$ (s. Abb. 115) liegen wie erwartet in gestaffelter Konformation vor. Die Bindungswinkel $C(1)-N-C(1)$ mit $111,2(7)^\circ$ sowie $C(1)-N-C(2)$ mit $105,8(4)^\circ$ weichen vom idealen Tetraederwinkel ($109,47^\circ$) ab, jedoch zeigen die $[Et_4N]$ -Gruppen in der Verbindung $[Et_4N][AuCl_2]$ ähnliche Abweichungen ($106,5^\circ$ bis $112,4^\circ$) vom Idealwinkel. Die C–C- und C–N-Bindungsabstände liegen mit rd. $1,51$ Å im Erwartungsbereich und zeigen keine signifikanten Abweichungen auf.

Auffällig ist jedoch die Verkipfung der $[AuCl_4]$ -Baugruppen in Richtung der $[Et_4N]$ -Schichten, die gleichzeitig mit $2,92(6)$ Å auch den kürzesten Abstand zwischen $H(2)$ des Komplexkations und $Cl(3)$ des Komplexanions aufweist (s. Abb. 116). Hier ist von einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen $Cl(3)$ und $H(2)$ auszugehen, welche die Verkipfung der $[AuCl_4]$ -Baugruppe in Richtung der $[Et_4N]$ -Baueinheit verursacht. Eine solche Wechselwirkung tritt in $[Et_4N][AuCl_2]$ nicht auf, hier liegen die Komplexmolekülschichten zueinander parallel (vgl. Abb. 118).

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Et_4N][AuCl_4]$ ist in Abb. 119 wiedergegeben.

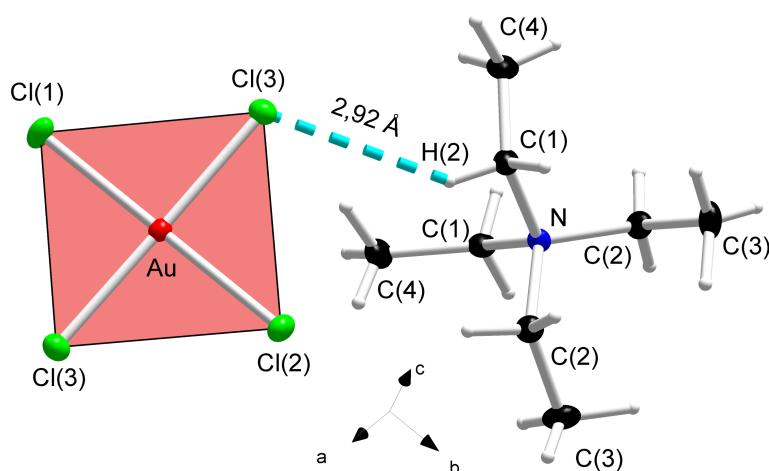


Abbildung 115: Darstellung und Atombezeichnung von $[\text{AuCl}_4]$ (links) und $[\text{Et}_4\text{N}]$ (rechts) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Eingezeichnet ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Cl(3) und H(2), auf eine vollständige Benennung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet

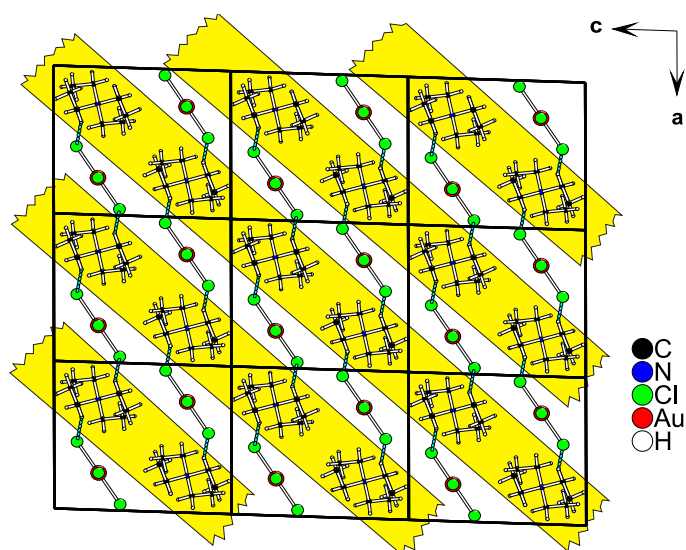


Abbildung 116: 3×3 Elementarzellen von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$ mit Blick in Richtung $[010]$. Gelb unterlegt sind $[\text{Et}_4\text{N}]$ -Baugruppen, die exakt übereinander in $[010]$ gestapelt liegen und Schichten in Richtung $[101]$ ausbilden. Nicht unterlegt sind in Richtung $[010]$ exakt gestapelte $[\text{AuCl}_4]$ -Baugruppen, die in Richtung $[\text{Et}_4\text{N}]$ -Schichten verkippt sind und ebenfalls Schichten in Richtung $[101]$ ausbilden

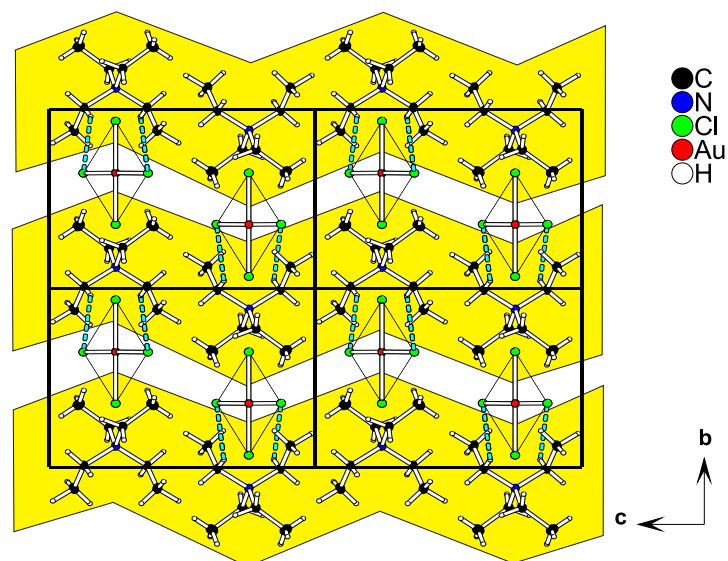


Abbildung 117: Vier Elementarzellen von $[Et_4N][AuCl_4]$ mit Blick in Richtung $[100]$. Gelb unterlegt sind $[Et_4N]$ -Gruppen

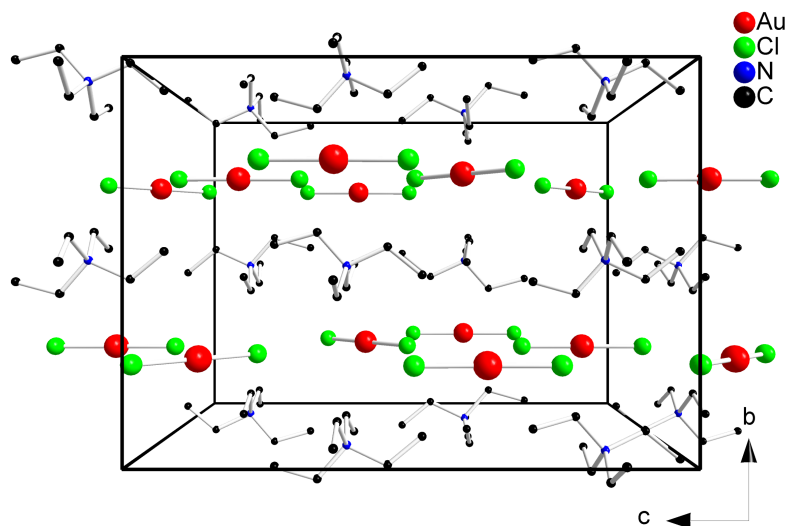


Abbildung 118: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Et_4N][AuCl_2]$

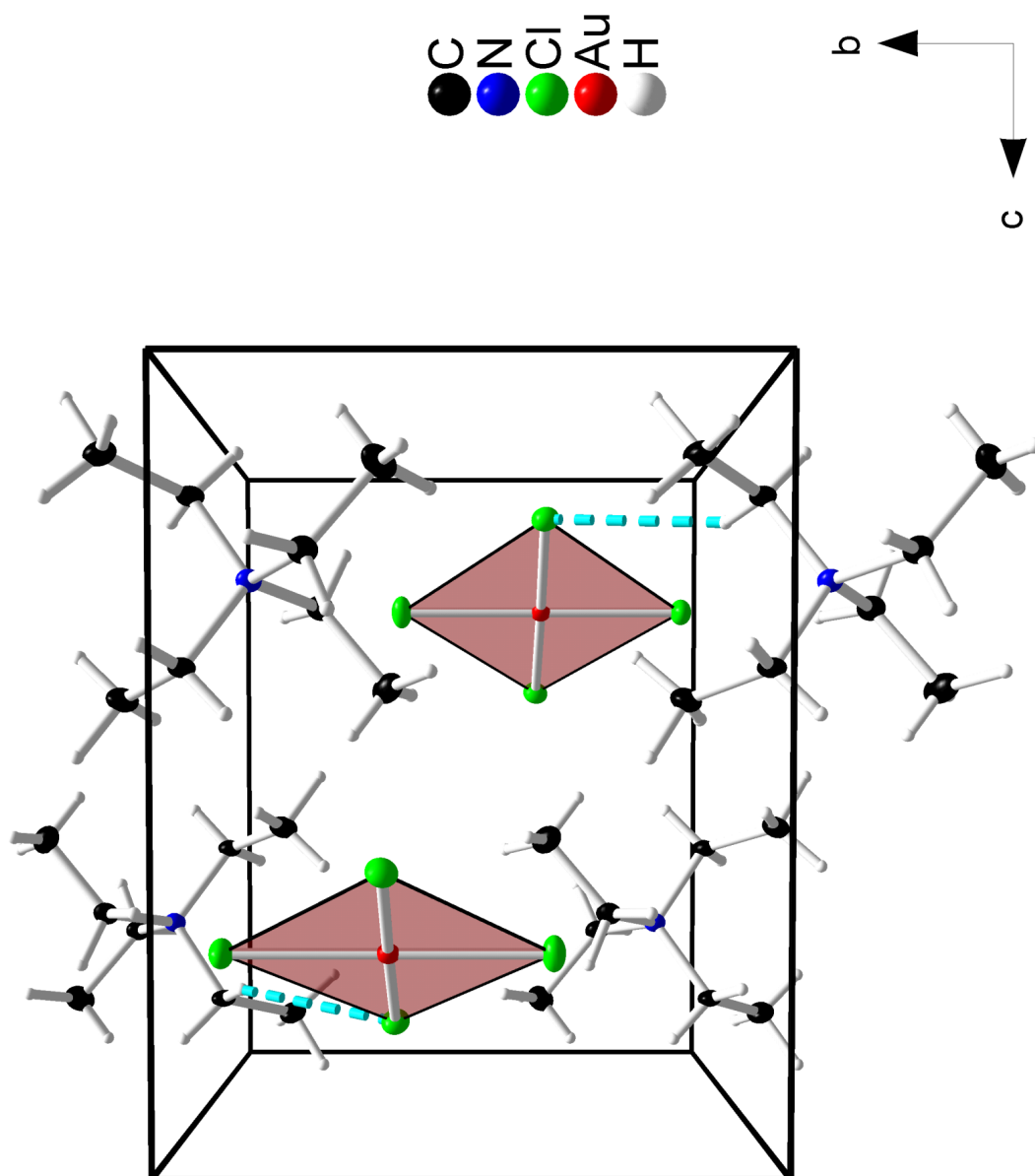


Abbildung 119: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$ mit Blick in Richtung $[100]$ (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

3.6.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Von $[Et_4N][AuCl_4]$ wurden IR- und RAMAN-Spektren angefertigt. Aufgrund der Komplexität der Spektren (94 IR- und 96 RAMAN-aktive) und der geringen Anzahl an Literaturdaten wurde auf eine vollständige Zuordnung der Spektren verzichtet, charakteristische Banden sind zugeordnet.

Tabelle 54: IR- und RAMAN-Schwingungsfrequenzen von $[Et_4N][AuCl_4]$ in cm^{-1}

IR ^a		IR ^a		IR ^a		RAMAN ^c	
56	–	240	–	<i>738</i>	CH ₂ rock	45	–
60	–	253	–	<i>902</i>	ν_s (C-C)	60	–
69	–	266	–	<i>997</i>	CH ₃ rock	89	–
80	–	280	–	<i>1055</i>	ν_{as} (C-N)	147	–
86	–	289	–	<i>1092</i>	ν_{as} (C-C)	173	ν_s (Au-Cl)
96	–	302	–	<i>1171</i>	CH ₃ rock	238	–
105	–	323	–	<i>1187</i>	–	327	ν (Au-Cl)
118	–	327	–	<i>1272</i>	CH ₂ twist	351	δ (Au-Cl)
123	–	357	ν_{as} (Au-Cl)	<i>1364</i>	δ_s (CH ₃)	358	–
133	–	393	–	<i>1374</i>	δ_{as} (CH ₃)	420	–
139	–	406	–	<i>1391</i>	–	673	–
149	π (AuCl ₄)	419	–	<i>1418</i>	δ_s (CH ₂)	787	–
172	δ_u (Cl-Au-Cl)	431	–	<i>1446</i>	δ_{as} (CH ₂)	892	–
186	–	469	δ (C-C-N)	<i>1486</i>	–	907	–
197	–	535	–	<i>2946</i>	ν_{as} (CH ₂), ν_s (CH ₂)	1003	–
212	–	549	–	<i>2981</i>	ν_{as} (CH ₃), ν_s (CH ₃)	1120	–
226	–	628	–				

^a Zuordnung nach [83, 99]

^b Zuordnung nach [100]

– ohne Zuordnung

Kursiv : FT-NIR Spektrum (4000 - 500 cm^{-1}) ohne Abb.; Probe zwischen KCl-Scheiben

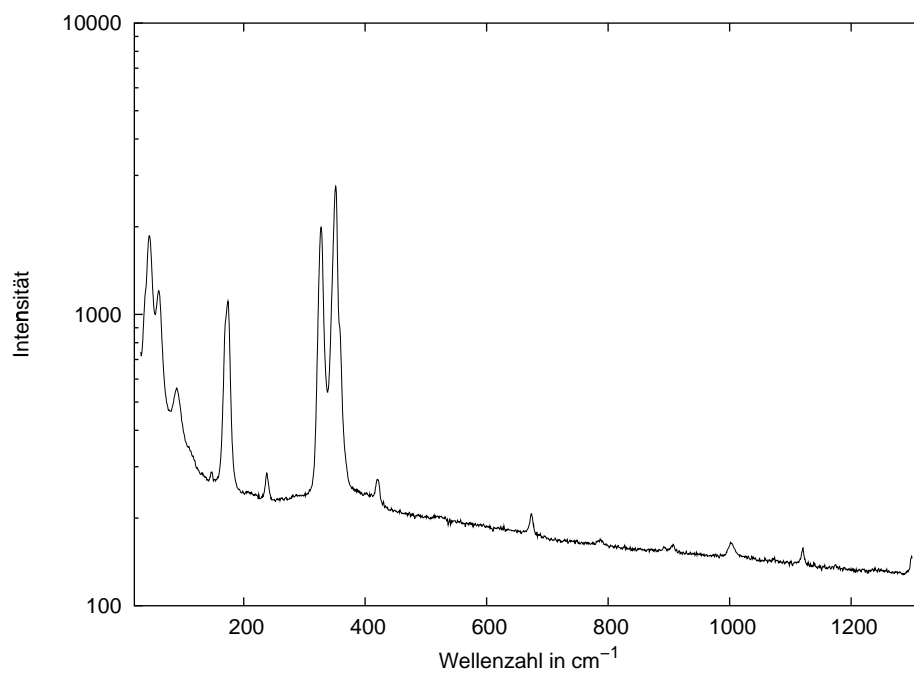


Abbildung 120: RAMAN-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$ mit logarithmischer Darstellung der Intensität

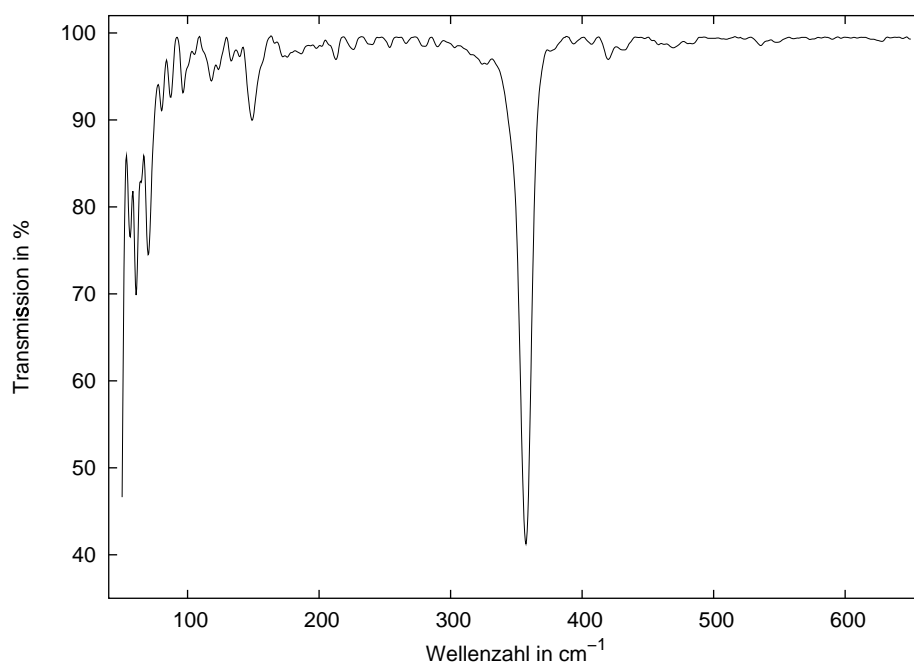


Abbildung 121: IR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$

4 Tetra-alkyl-ammonium-halogenopalladate(II)

4.1 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$

Di-tetramethylammonium-tetrachloropalladat(II) ist ein Nebenprodukt von Syntheseversuchen im System $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}/[\text{PdX}_4]_{aq}/[\text{AuX}_4]_{aq}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Über die Synthese der Verbindung sowie Elementarzellenparameter und DTA-Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen -163 °C und 176 °C berichten SATO et al [101]. Eine Kristallstrukturanalyse liegt jedoch nicht vor. Aus diesem Grund wurden gezielt Kristalle für die Sammlung von Intensitätsdaten und zur Strukturaufklärung synthetisiert

4.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$

Die Verbindung lässt sich durch sehr langsames Eintrocknen aus einer Lösung von PdCl_2 und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) in verdünnter Salzsäure (3,2 %) erhalten. Nach wenigen Tagen bilden sich kleine orangerote Kristallplättchen, die aus der Mutterlauge isoliert werden können. Die Kristalle sind hygroskopisch und zerfließen schnell an der Luft. Einige Kristalle wurden an einem Polarisationsmikroskop unter Paraffinöl in Markröhrchen abgefüllt und verschlossen. Mit einem κ -CCD-Diffraktometer wurden von diesen Kristalle einige Beugungsaufnahmen aufgezeichnet und ein gut streuendes Exemplar vermessen. Die verfeinerten Elementarzellenparameter der Einkristallstrukturanalyse stimmen gut mit denen der Pulververfeinerung und den von SATO gefundenen Werten überein.

Tabelle 55: Elementarzellenparameter von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$ aus Einkristallstruktur-, Pulverstrukturverfeinerung und Literaturdaten

Parameter	Einkristall	Pulver	SATO et al [101]
a [Å]	8,8283(2)	8,8211(4)	8,86(5)
b [Å]	8,8292(2)	8,8211(4)	8,86(5)
c [Å]	11,4262(3)	11,4145(8)	11,42(5)
$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	90	90	90

Anhand der Auslöschungsbedingungen konnten die Raumgruppentypen $P4_2nm$ (Nr. 102), $P\bar{4}n2$ (Nr. 118) und $P4_2/mnm$ (Nr. 136) bestimmt werden, von denen sich die zentrosymmetrische Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) im Verlauf der Strukturbestimmung als zutreffend erwies. Die Lage der Wasserstoffatome wurde aus den Differenzfourierkarten bestimmt und verfeinert. Weitere kristallografische Daten und Messparameter sind den Tabellen 56, 57 und 58 zu entnehmen, ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in Tabelle 59 aufgeführt.

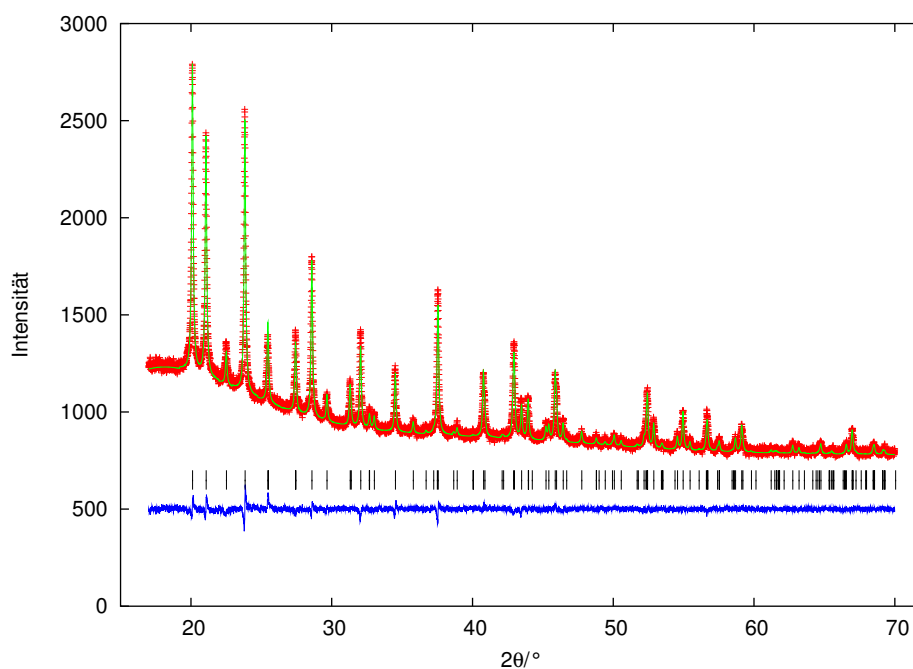


Abbildung 122: Pulverdiffraktogramm von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$, (+) gemessene und (-) berechnete Intensitätsdaten; (|) Lage möglicher BRAGG-Reflexe und darunter die Differenzkurve

Tabelle 56: Kristallografische Daten und Messparameter von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$

κ -CCD Datensatznummer	1987
Summenformel	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$ ($\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Pd}$)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp (Nr.); Z	$\text{P}4_2/\text{mmm}$ (136); 2
Elementarzellenparameter [\AA]	$a = 8,8287(2)$ $c = 11,426(2)$
EZ-Volumen [\AA^3]	890,65(4)
Kristallgröße [mm^3]	$0,2 \times 0,17 \times 0,14$
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo- $\text{K}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, CCD-Detektor; ω -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, $T = 293 \text{ K}$,
Reflexbereich	$-12 \leq h, l \leq 12; -16 \leq l \leq 16$
Completeness [%]	98,4
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\sum w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm^{-1}]	1,621
Absorptionskorrektur	analytisch [102]
Transmission min. / max.	0,7220 / 0,8426
F(000)	400
Zahl der Reflexe	
gemessen	10363
unabhängige (N)	793
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	545
Anzahl der Parameter	36
R_i (SHELXL-97) [%]	4,40
$R(F)_N; R(F)_{N'}$ [%]	4,64; 2,36
$wR(F^2)_N; wR(F^2)_{N'}$ [%]	7,24; 6,69
$GooF$	0,942
Extinktionskoeffizient	0,0008(15)
Restelektronendichte [\AA^{-3}]	-0,52 (0,94 \AA von Pd) 0,61 (3,02 \AA von H(3))

Tabelle 57: Atomlageparameter und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} für [N(CH₃)₄]₂[PdCl₄] entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ in Å² (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd	2a	0	0	0	0,0490(1)
N	4d	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,0532(7)
Cl(1)	4e	0	0	0,2009(1)	0,0716(3)
Cl(2)	4f	0,1849(1)	0,1849(1)	0	0,0676(3)
C	16k	0,1215(3)	0,5640(4)	0,1752(3)	0,0817(7)
H(1)	16k	0,197(3)	0,594(3)	0,220(2)	0,095(8)
H(2)	16k	0,086(3)	0,630(3)	0,133(2)	0,098(9)
H(3)	16k	0,168(4)	0,480(3)	0,137(3)	0,105(10)

Tabelle 58: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in Å² für [N(CH₃)₄]₂[PdCl₄] (Standardabweichung) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0,0378(2)	0,0378(2)	0,0714(3)	0	0	0,0019(1)
N	0,0473(9)	0,0473(9)	0,065(2)	0	0	0
Cl(1)	0,0714(4)	0,0714(4)	0,0720(6)	0	0	-0,0154(4)
Cl(2)	0,0565(3)	0,0565(3)	0,0900(6)	0	0	-0,0135(4)
C	0,060(1)	0,088(2)	0,095(2)	0,016(2)	0,008(1)	-0,005(1)

Tabelle 59: Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel von [N(CH₃)₄]₂[PdCl₄] (Standardabweichung)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Winkel [°]
Pd - Cl(2)	2,3095(7) 2×	Cl(1)- Pd -Cl(2)	90 4×
Pd - Cl(1)	2,296(1) 2×	N- C -H(2)	108(2) 4×
N - C(1)	1,483(3) 4×	N- C -H(1)	109(2) 4×
C - H(1)	0,88(3) 4×	N- C -H(3)	106(2) 4×
C - H(2)	0,82(3) 4×	H(2)- C -H(1)	114(3) 4×
C - H(3)	0,95(3) 4×	H(2)- C -H(3)	100(3) 4×
		H(1)- C -H(3)	116(3) 4×

4.1.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$

Di-tetramethylammonium-tetrachloropalladat(II) kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P4_2/mnm$ (Nr. 136) mit zwei Formeleinheiten und enthält isolierte $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Einheiten (vgl. Abb. 123). Pd^{2+} ist von zwei Cl(1) im Abstand von 2,296(1) Å und zwei Cl(2) im Abstand von 2,3095(7) Å rechteckig planar koordiniert.

Die Tetramethylammonium-Kationen zeigen C–N-Bindungslängen von 1,483(3) Å, die denen in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_6] \cdot x\text{Cl}_2$ ($x \leq 1$) mit 1,45(2) Å bis 1,51(1) Å entsprechen [103]. Ebenso sind die C–N–C-Bindungswinkel mit $109,7(2)^\circ$ und $109,3(2)^\circ$ mit denen in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_6] \cdot x\text{Cl}_2$ ($x \leq 1$) mit $109,5(1)^\circ$ und $109,1(3)^\circ$ zu vergleichen. Acht $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kationen umgeben eine isolierte $[\text{PdCl}_4]$ -Baueinheit in Form eines quaderförmigen Polyeders, dabei beträgt der Abstand der $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kationen von N zu N innerhalb der (ab)-Ebene 6,243(1) Å und in der (ac)-Ebene 5,713(1) Å (vgl. Abb. 124). Durch allseitige Kantenverknüpfung solcher Polyeder lässt sich die Struktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$ aufbauen.

Eine weitere Möglichkeit die Struktur zu betrachten ist, sie aus Schichten aufgebaut zu beschreiben. Abbildung 125 gibt eine solche Schichtabfolge wieder, dargestellt sind sechs Elementarzellen mit Blick in Richtung [100]. Die Schichtabfolge in Richtung der c-Achse, bestehend aus $[\text{PdCl}_4]$ - (A) und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ - (B) Baueinheiten, kann mit ABA'B' beschrieben werden, wobei die Schichten A' und B' durch Schraubung aus A bzw. B erzeugt werden.

Die Kristallstruktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$ kann als homöotyp zu $[\text{NH}_4]_2[\text{CuCl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden, in der Cu^{2+} linear von zwei Chloratomen und zwei Wassermolekülen koordiniert wird. Die Koordination wird zu einem stark verzerrten Oktaeder durch zwei weiter entfernte Chloratome der Lage 4g, die in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$ nicht besetzt wird, erweitert. Acht Ammonium-Kationen umgeben einen verzerrten Cu^{2+} -Oktaeder in Form eines quaderförmigen Polyeders wie in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$.

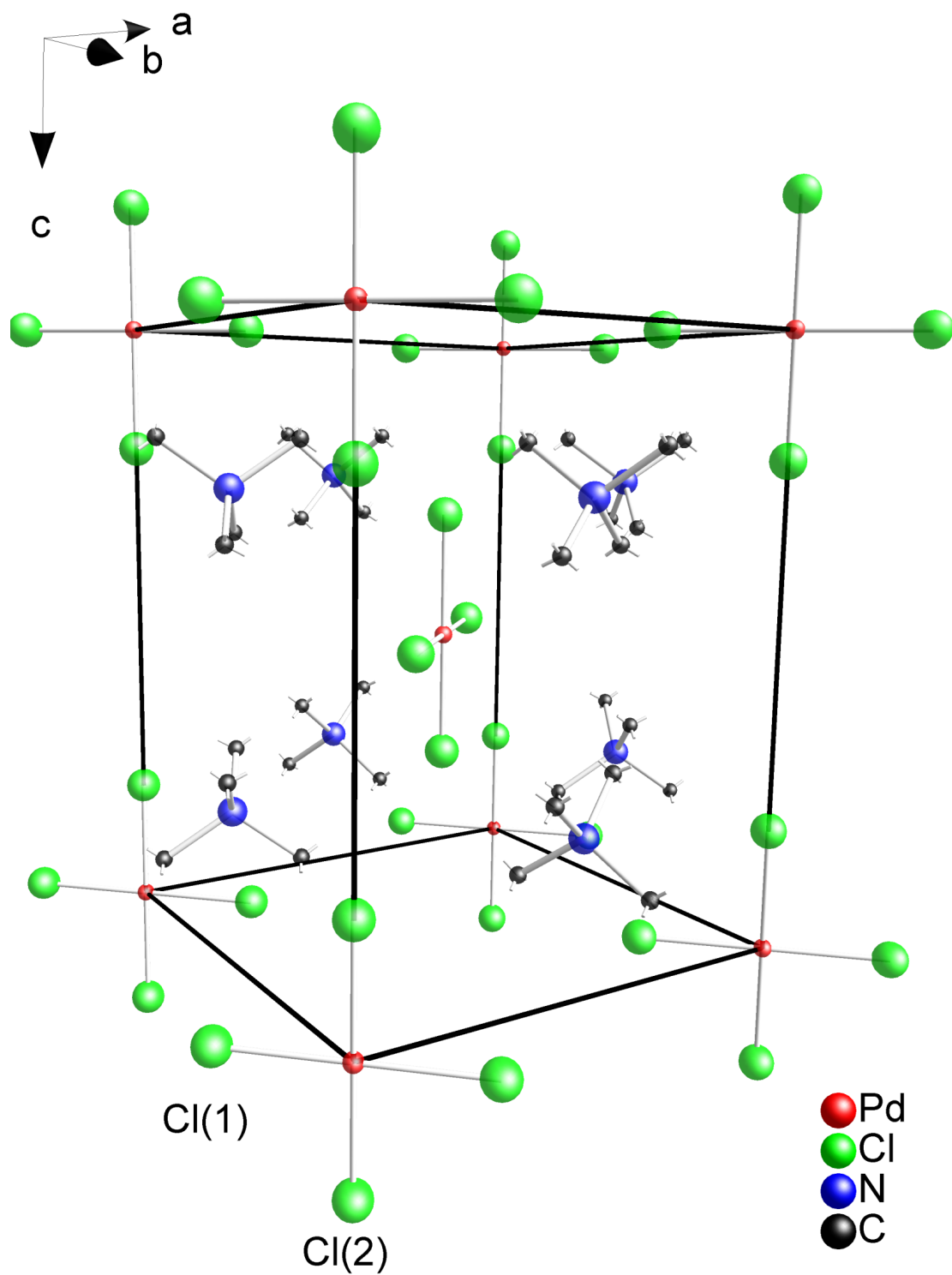


Abbildung 123: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$

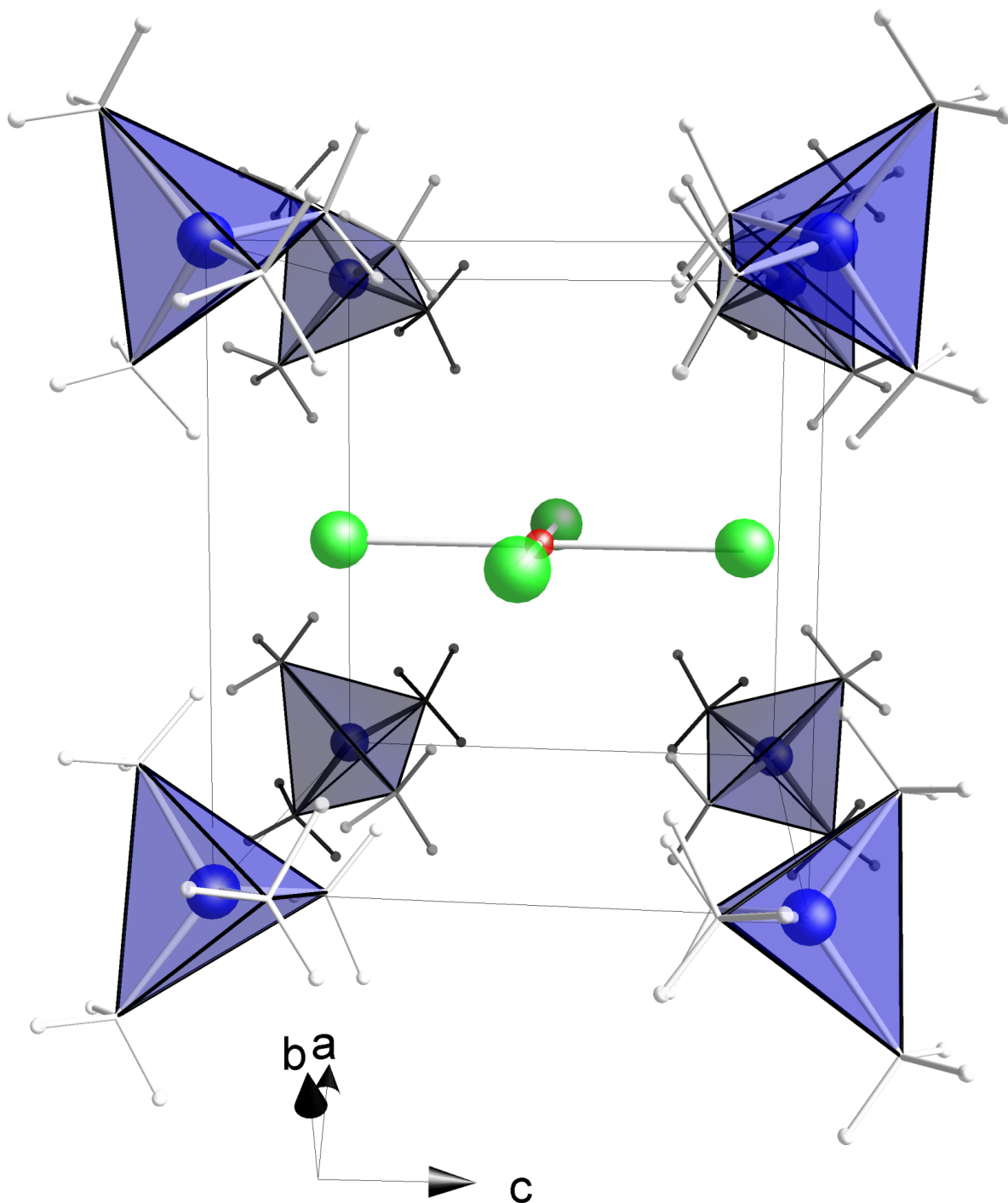


Abbildung 124: Koordination von $[N(CH_3)_4]^+$ -Kationen um eine $[PdCl_4]^{2-}$ -Gruppe

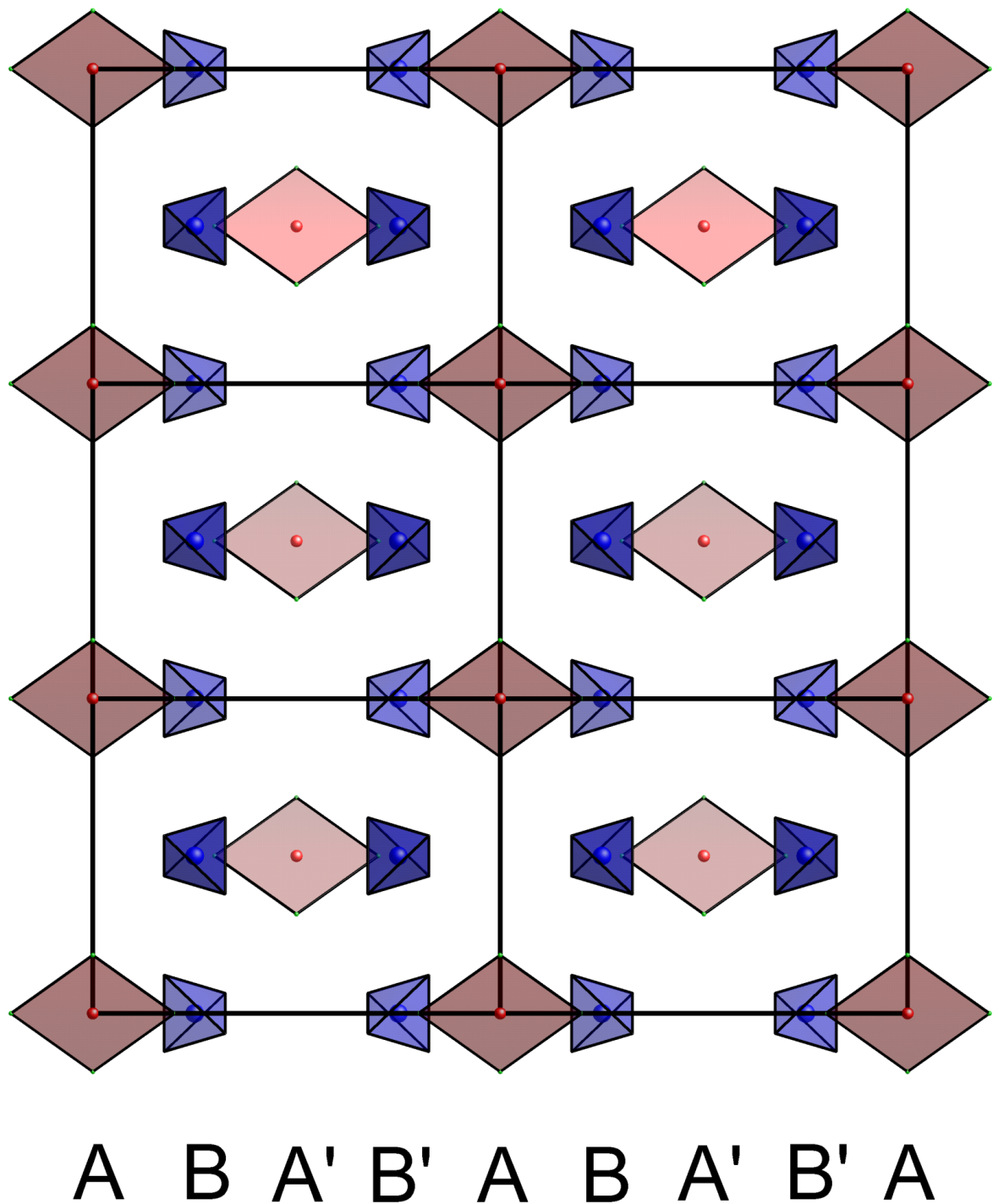


Abbildung 125: Schichtabfolge in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$ mit Blick in Richtung $[100]$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Baupruppen sind als blaue Tetraeder dargestellt

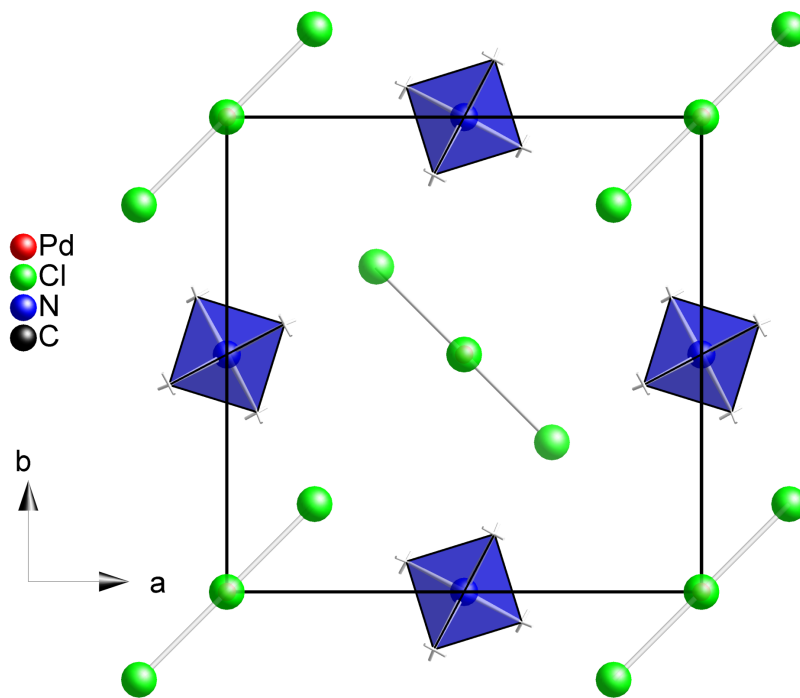


Abbildung 126: Blick in Richtung [001] von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kationen sind als blaue Polyeder dargestellt

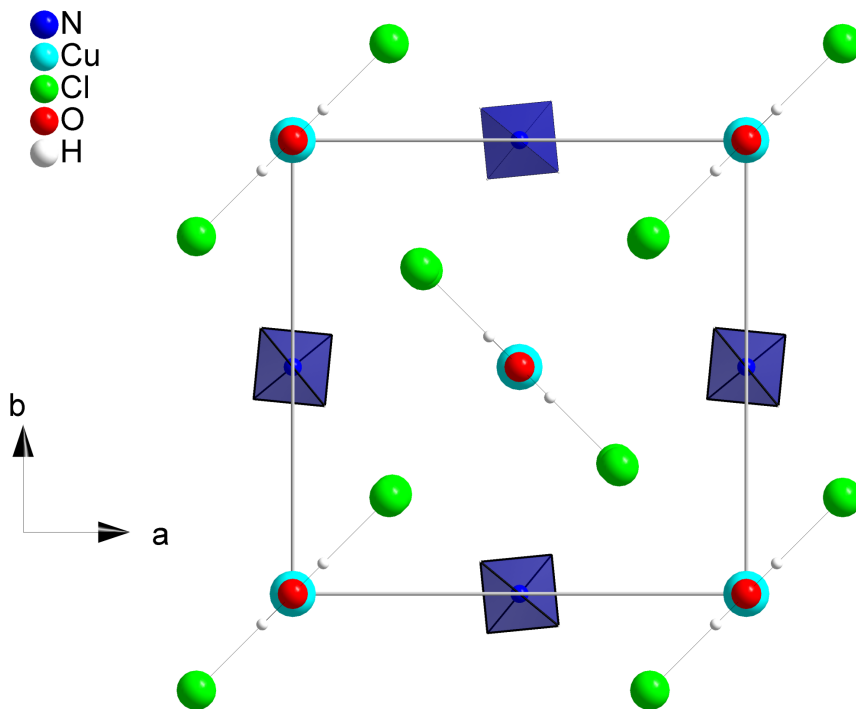


Abbildung 127: Blick in Richtung [001] von $[\text{NH}_4]_2[\text{CuCl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NH}_4]$ -Kationen sind als blaue Polyeder dargestellt

4.2 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$

Die Verbindung $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ konnte bei Versuchen, Iodeinlagerungsverbindung mit einwertigen Kationen herzustellen, die größer als Cäsium sind, im System $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{I}/\text{PdI}_2/\text{I}_2$ synthetisiert werden. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ liegt als Strukturvariante des $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$ -Typs [1] mit eckenverknüpften dimeren $[\text{Pd}_2\text{I}_5]$ -Baugruppen vor.

4.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$

Ein Gemenge aus PdI_2 , I_2 und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{I}$ im Stoffmengenverhältnis 1:1:1 (Gesamtmasse 0,5 g) wurde in 1 ml frisch destillierter HI-Lösung bei 150 °C in einer Quarzglasampulle umgesetzt. Nach acht Wochen Temperdauer ist die Ampulle auf Raumtemperatur mit 1 °C/h abgekühlt, der Inhalt abfiltriert und mit wenig Ethanol und Diethylether gewaschen worden. Im Filter verblieben wenige farblose stabförmige Kristalle, von denen einige Kristalle mit gut ausgebildeten Begrenzungsflächen unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und für Einkristallmessungen in Röntgenkapillaren abgefüllt wurden. Mit einem κ -CCD-Diffraktometer sind bei -150 °C Intensitätsdaten triklin gesammelt worden. Die Elementarzellenparameter aus Pulverbeugungsaufnahmen und Einkristallmessungen bei Raumtemperatur zeigen sehr gute Übereinstimmung.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
Einkristall	11,8899(2)	11,4562(2)	12,2366(2)	99,3994(7)	89,9941(7)	89,9980(6)
Pulver	11,883(2)	11,446(2)	12,226(2)	99,39(1)	90	90

Anhand der Auslöschungsbedingungen konnte der zentrosymmetrische Raumgruppentyp $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14) bestimmt werden. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst und die Lage der Wasserstoffatome aus den Differenzfourierkarten bestimmt und verfeinert. Weitere kristallografische Daten und Messparameter sind in den Tabellen 60 bis 62 wiedergegeben, ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 63 und 64 aufgeführt.

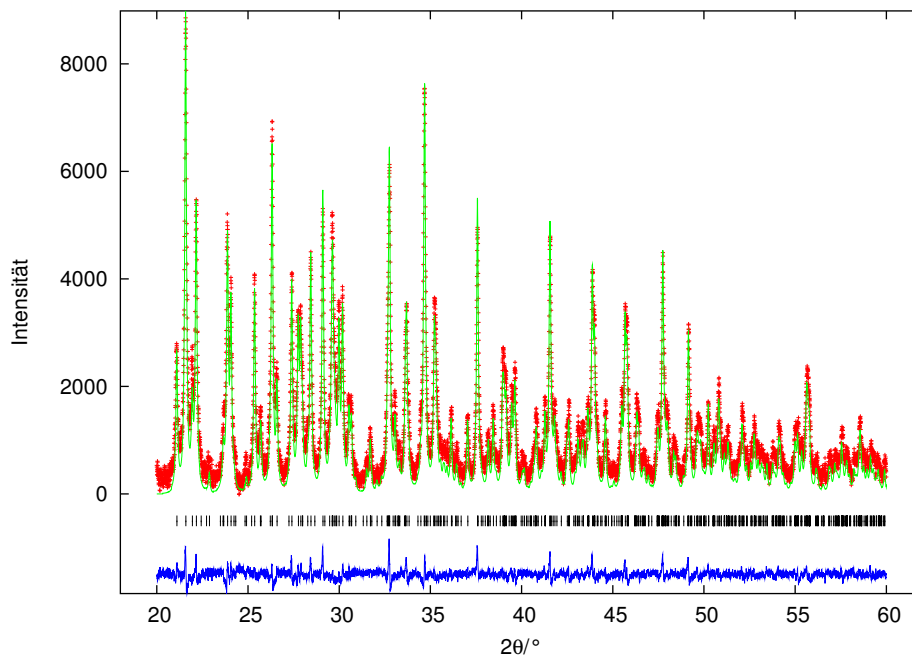


Abbildung 128: Pulverdiffraktogramm von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$, (+) gemessene, (-) berechnete Intensitätsdaten, (|) Lage möglicher BRAGG-Reflexe und darunter die Differenzkurve

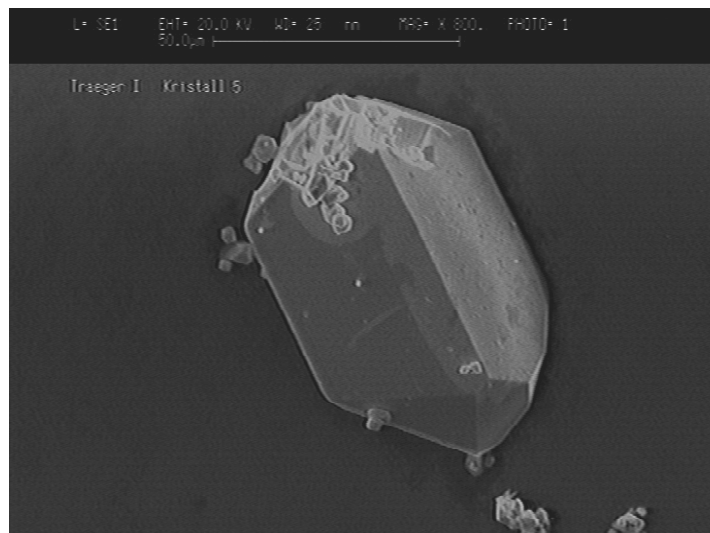


Abbildung 129: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ -Kristalls

Tabelle 60: Kristallografische Daten und Messparameter von [N(CH₃)₄][Pd₂I₅]

κ -CCD Datensatznummer	1807
Summenformel	[N(CH ₃) ₄][Pd ₂ I ₅] (C ₄ H ₁₂ I ₅ NPd ₂)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp (Nr.); Z	P2 ₁ /c (14); 4
Elementarzellenparameter	a = 11,7816(2) Å b = 11,2589(2) Å c = 12,1980(2) Å β = 98,471(1)°
EZ-Volumen [Å ³]	1600,39(5)
Kristallgröße [mm ³]	0,08 × 0,08 × 0,22
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α , λ = 0,71073 Å, Graphitmonochromator, CCD-Detektor, ω -Scans, 3,8° ≤ θ ≤ 31°
Reflexbereich	-17 ≤ h, l ≤ 17; -16 ≤ k ≤ 16
Completeness [%]	100
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\Sigma w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	11,858
Absorptionskorrektur	keine
F(000)	1600
Zahl der Reflexe	
gemessen	16990
unabhängige (N)	5058
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	3952
Anzahl der Parameter	158
R _i (SHELXL-97) [%]	6,37
R(F) _N ; R(F) _{N'} [%]	5,70; 3,05
wR(F ²) _N ; w(F ²) _{N'} [%]	4,96; 4,65
Goof	1,040
Extinktionskoeffizient	0,00068(4)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-1,239 (0,79 Å von Pd(2)) 1,146 (0,90 Å von I(3))

Tabelle 61: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ in \AA^2 (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
C(1)	4e	0,3639(4)	0,5004(7)	0,0489(5)	0,042(1)
C(2)	4e	0,1997(4)	0,3693(5)	0,0318(5)	0,036(1)
C(3)	4e	0,1713(5)	0,5822(6)	0,0102(5)	0,038(1)
C(4)	4e	0,2412(5)	0,4997(6)	0,1923(4)	0,035(1)
H(1a)	4e	0,388(4)	0,570(5)	0,079(4)	0,03(1)
H(1b)	4e	0,359(4)	0,506(5)	-0,020(5)	0,04(2)
H(1b)	4e	0,417(4)	0,441(4)	0,097(4)	0,03(1)
H(2a)	4e	0,190(5)	0,363(6)	-0,054(6)	0,09(2)
H(2b)	4e	0,249(5)	0,313(6)	0,084(6)	0,10(2)
H(2c)	4e	0,116(4)	0,370(4)	0,059(4)	0,03(1)
H(3a)	4e	0,204(5)	0,648(6)	0,026(5)	0,06(2)
H(3b)	4e	0,094(5)	0,576(5)	0,017(5)	0,07(2)
H(3c)	4e	0,168(4)	0,568(5)	-0,075(5)	0,05(2)
H(4a)	4e	0,266(4)	0,576(5)	0,219(4)	0,03(1)
H(4b)	4e	0,294(4)	0,447(5)	0,228(4)	0,03(1)
H(4c)	4e	0,168(4)	0,485(5)	0,209(4)	0,04(1)
I(1)	4e	0,28458(2)	0,86709(3)	0,21332(2)	0,02163(7)
I(2)	4e	0,13353(2)	0,44329(3)	0,47627(2)	0,02183(7)
I(3)	4e	0,44382(2)	0,64427(3)	0,46901(2)	0,02431(8)
I(4)	4e	0,39649(2)	0,32275(3)	-0,23503(2)	0,02644(8)
I(5)	4e	0,00450(2)	0,74778(3)	0,25073(2)	0,02520(8)
N(1)	4e	0,2440(3)	0,4883(3)	0,0705(3)	0,0211(8)
Pd(1)	4e	0,07494(2)	0,59503(3)	0,61910(2)	0,01771(8)
Pd(2)	4e	0,41544(2)	0,48853(3)	0,62128(2)	0,01788(8)

Tabelle 62: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in Å² für [N(CH₃)₄][Pd₂I₅] (Standardabweichung) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^* c^*))$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0,027(2)	0,060(5)	0,039(3)	-0,002(3)	0,004(2)	-0,009(3)
C(2)	0,040(3)	0,033(4)	0,032(3)	-0,003(3)	-0,004(2)	-0,006(2)
C(3)	0,045(3)	0,030(4)	0,037(3)	0,009(3)	0,003(2)	0,010(3)
C(4)	0,055(3)	0,030(4)	0,022(3)	-0,001(2)	0,007(2)	0,005(3)
I(1)	0,0179(1)	0,0260(2)	0,0210(1)	0,0056(1)	0,0028(1)	-0,0014(1)
I(2)	0,0173(1)	0,0237(2)	0,0243(1)	-0,0053(1)	0,0024(1)	0,0025(1)
I(3)	0,0303(1)	0,0213(2)	0,0230(1)	0,0013(1)	0,0094(1)	0,0065(1)
I(4)	0,0302(1)	0,0262(2)	0,0231(1)	0,0027(1)	0,0046(1)	-0,0019(1)
I(5)	0,0250(1)	0,0263(2)	0,0257(2)	0,0058(1)	0,0082(1)	-0,0016(1)
N(1)	0,025(2)	0,016(2)	0,022(2)	-0,003(2)	0,004(1)	-0,001(2)
Pd(1)	0,0167(1)	0,0186(2)	0,0181(2)	-0,0012(1)	0,0036(1)	0,0007(1)
Pd(2)	0,0166(1)	0,0205(2)	0,0164(2)	-0,0014(1)	0,0023(1)	0,0013(1)

Tabelle 63: Ausgewählte Abstände in [N(CH₃)₄][Pd₂I₅] (Standardabweichung)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
I(1) - Pd(1)	2,6013(3)	C(1) - H(1a)	0,89(6)
I(1) - Pd(2)	2,6057(4)	C(1) - H(1b)	0,84(6)
I(2) - Pd(1)	2,5943(3)	C(1) - H(1c)	1,04(5)
I(2) - Pd(1a)	2,6048(4)	C(2) - H(2a)	1,04(7)
I(3) - Pd(2)	2,5954(4)	C(2) - H(2b)	1,02(7)
I(3) - Pd(2b)	2,6114(4)	C(2) - H(2c)	1,09(5)
I(4) - Pd(2)	2,5925(4)	C(3) - H(3a)	0,84(7)
I(5) - Pd(1)	2,6060(4)	C(3) - H(3b)	0,93(6)
N(1) - C(1)	1,482(6)	C(3) - H(3c)	1,05(6)
N(1) - C(2)	1,489(7)	C(4) - H(4a)	0,95(6)
N(1) - C(3)	1,486(7)	C(4) - H(4b)	0,92(5)
N(1) - C(4)	1,496(6)	C(4) - H(4c)	0,93(5)

Tabelle 64: Ausgewählte Winkel in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ (Standardabweichung)

Bindung			Winkel [°]	Bindung			Winkel [°]
Pd(1)-	I(1)	-Pd(2)	106,91(1)	N(1)-	C(1)	-H(1c)	111(3)
Pd(1)-	I(2)	-Pd(1a)	94,72(1)	H(1a)-	C(1)	-H(1b)	108(5)
Pd(2)-	I(3)	-Pd(2b)	94,11(1)	H(1a)-	C(1)	-H(1c)	102(4)
I(1)-	Pd(1)	-I(2)	179,55(1)	H(1b)-	C(1)	-H(1c)	124(4)
I(1)-	Pd(1)	-I(5)	89,10(1)	N(1)-	C(2)	-H(2a)	111(4)
I(1)-	Pd(1)	-I(2a)	94,31(1)	N(1)-	C(2)	-H(2b)	103(4)
I(2)-	Pd(1)	-I(5)	91,31(1)	N(1)-	C(2)	-H(2c)	101(2)
I(2)-	Pd(1)	-I(2a)	85,28(1)	H(2a)-	C(2)	-H(2b)	124(5)
I(2a)-	Pd(1)	-I(5)	175,81(1)	H(2a)-	C(2)	-H(2c)	110(4)
I(1)-	Pd(2)	-I(3)	176,17(2)	H(2b)-	C(2)	-H(2c)	106(4)
I(1)-	Pd(2)	-I(4)	92,44(1)	N(1)-	C(3)	-H(3a)	108(4)
I(1)-	Pd(2)	-I(3b)	91,92(1)	N(1)-	C(3)	-H(3b)	114(4)
I(3)-	Pd(2)	-I(4)	89,78(1)	N(1)-	C(3)	-H(3c)	109(3)
I(3)-	Pd(2)	-I(3b)	85,89(1)	H(3a)-	C(3)	-H(3b)	118(5)
I(3b)-	Pd(2)	-I(4)	175,64(2)	H(3a)-	C(3)	-H(3c)	108(5)
C(1)-	N(1)	-C(2)	108,9(4)	H(3b)-	C(3)	-H(3c)	101(5)
C(1)-	N(1)	-C(3)	110,0(4)	N(1)-	C(4)	-H(4a)	112(3)
C(1)-	N(1)	-C(4)	109,3(4)	N(1)-	C(4)	-H(4b)	108(3)
C(2)-	N(1)	-C(3)	109,5(4)	N(1)-	C(4)	-H(4c)	111(3)
C(2)-	N(1)	-C(4)	109,5(4)	H(4a)-	C(4)	-H(4b)	106(4)
C(3)-	N(1)	-C(4)	109,6(4)	H(4a)-	C(4)	-H(4c)	110(4)
				N(1)-	C(1)	-H(1a)	105(3)
				H(4b)-	C(4)	-H(4c)	111(5)
				N(1)-	C(1)	-H(1b)	105(3)

4.2.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$

In $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ liegt Palladium in der Oxidationstufe 2+ vor und ist von vier Iodatomen im Abstand von 2,5925(4) Å bis 2,6114(4) Å umgeben, die verknüpft über eine gemeinsame Kante dimere $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Baueinheiten bilden. Aus der Kristallstrukturanalyse resultieren fünf Iodlagen und zwei Palladiumlagen, die zwei unterschiedliche dimere Baugruppen mit Pd(1) und Pd(2) ausbilden (vgl. Abb. 131). Die Kantenverknüpfung innerhalb der $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Gruppen wird über I(2) und I(3) realisiert. Der Winkel der verbrückenden Kante im Pd(1)-Dimeren beträgt $85,28(1)^\circ$, im Pd(2)-Dimeren beträgt der Winkel $85,89(1)^\circ$, und beide sind erwartungsgemäß für eine Kantenverknüpfung gestaucht. Die $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Baueinheiten sind transständig eckenverknüpft über I(1) mit einem Winkel von $106,91(1)^\circ$. Dabei werden die terminalen Iodpositionen von I(5) am Pd(1)-Dimer und von I(4) am Pd(2)-Dimer, welches zugleich den kürzesten Pd–I-Abstand von 2,5925(4) Å aufweist, eingenommen. Die so gebildeten tetrameren $[\text{Pd}_4\text{I}_{11}]$ -Baugruppen stellen die kleinste repetierende Einheit dar (vgl. Abb. 133), aus der gewellte, eindimensional unendliche Ketten vom Typ ${}^1_\infty[(\text{PdI}_{3/2}\text{I})_2^-]$ gebildet werden, die die Pd–I-Teilstruktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ formen. Diese Pd–I-Teilstruktur ist direkt aus der Struktur von $\beta\text{-PdI}_2$ abzuleiten, in der dimere $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Baueinheiten allseitig eckenverknüpft gewellte Schichten ausbilden (${}^2_\infty[\text{PdI}_{4/2}]$). Anders als in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$, wo I(4) und I(5) die terminalen Positionen eines unendlichen Strangs bilden, sind sie in $\beta\text{-PdI}_2$ zu parallelen Nachbarsträngen verbunden und bilden so die 2-dimensionale Netzstruktur aus (vgl. Abb. 134). Dabei ist der Bindungswinkel zweier eckenverknüpfter $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Baugruppen mit $100,56^\circ$ leicht gestaucht gegenüber $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ mit $106,91(1)^\circ$.

Die Struktur, Bindungswinkel und Abstände des $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kations entsprechen publizierten Werten [103, 104], auf eine weitere Beschreibung wird an dieser Stelle verzichtet.

In der Elementarzelle von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ liegen entlang der kristallografischen a-Achse fünf parallele ${}^1_\infty[(\text{PdI}_{3/2}\text{I})_2^-]$ -Ketten, die eine tetragonale Stabpackung ausbilden [74]. Die leeren Kanäle werden mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kationen aufgefüllt (vgl. Abb. 137). Der kolumnare Aufbau der Struktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ ist in Abbildung 136 verdeut-

licht, die $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Baueinheiten werden von jeweils acht $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kationen koordiniert, so dass das gebildete Polyeder als verzerrtes Quader beschrieben werden kann. In Abbildung 138 ist das Verknüpfungsmuster der verzerrten Polyeder um die beiden dimeren $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Gruppen wiedergeben. Die gewellten ${}^1_\infty[(\text{PdI}_{3/2}\text{I})_2]^-$ -Ketten werden durch gewellte Schichten aus $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kationen voneinander getrennt, die eine $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kationenröhre bilden, in die ${}^1_\infty[(\text{PdI}_{3/2}\text{I})_2]^-$ -Ketten eingelagert sind.

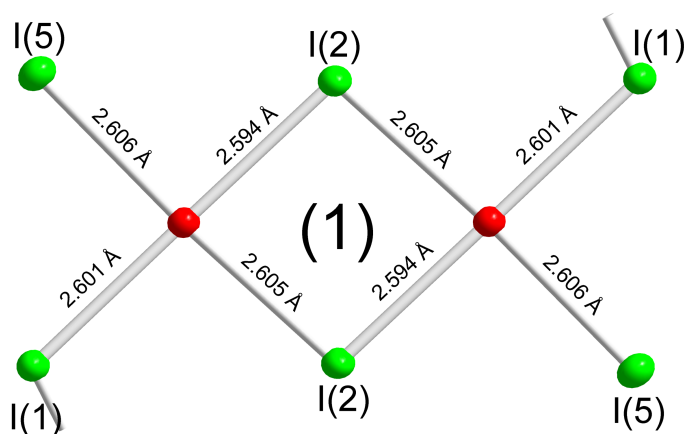


Abbildung 130: Pd(1)-Dimer in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

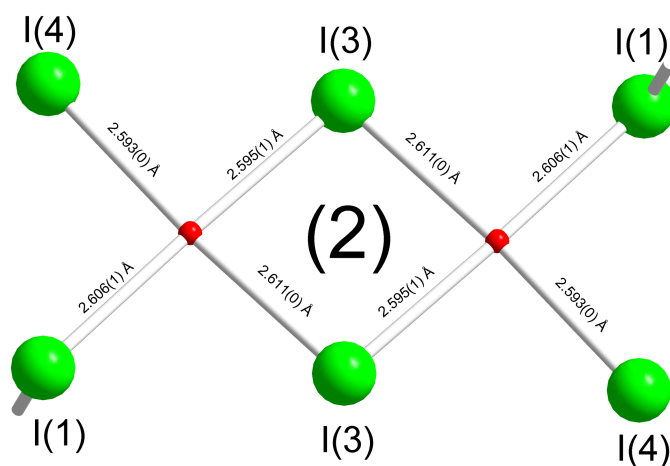


Abbildung 131: Pd(2)-Dimer in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

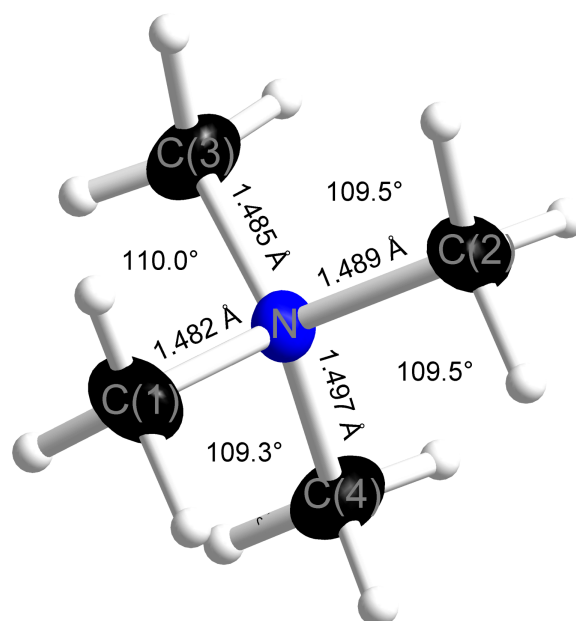


Abbildung 132: $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kation (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

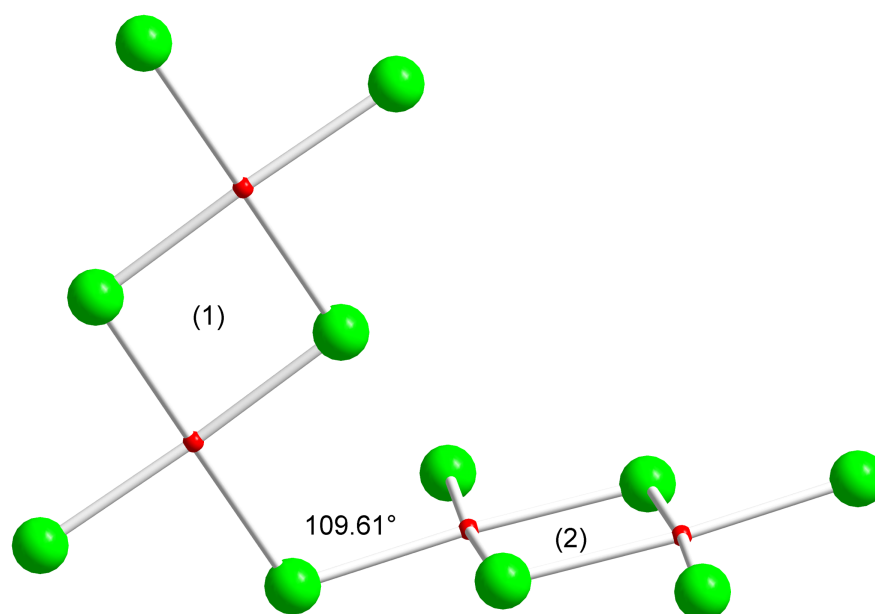


Abbildung 133: Tetramer aus den Dimeren von Pd(1) und Pd(2), verbrückt über I(1) mit einem Bindungswinkel von $106,91(1)^\circ$. Weitere Bindungswinkel sind Tabelle 64 zu entnehmen

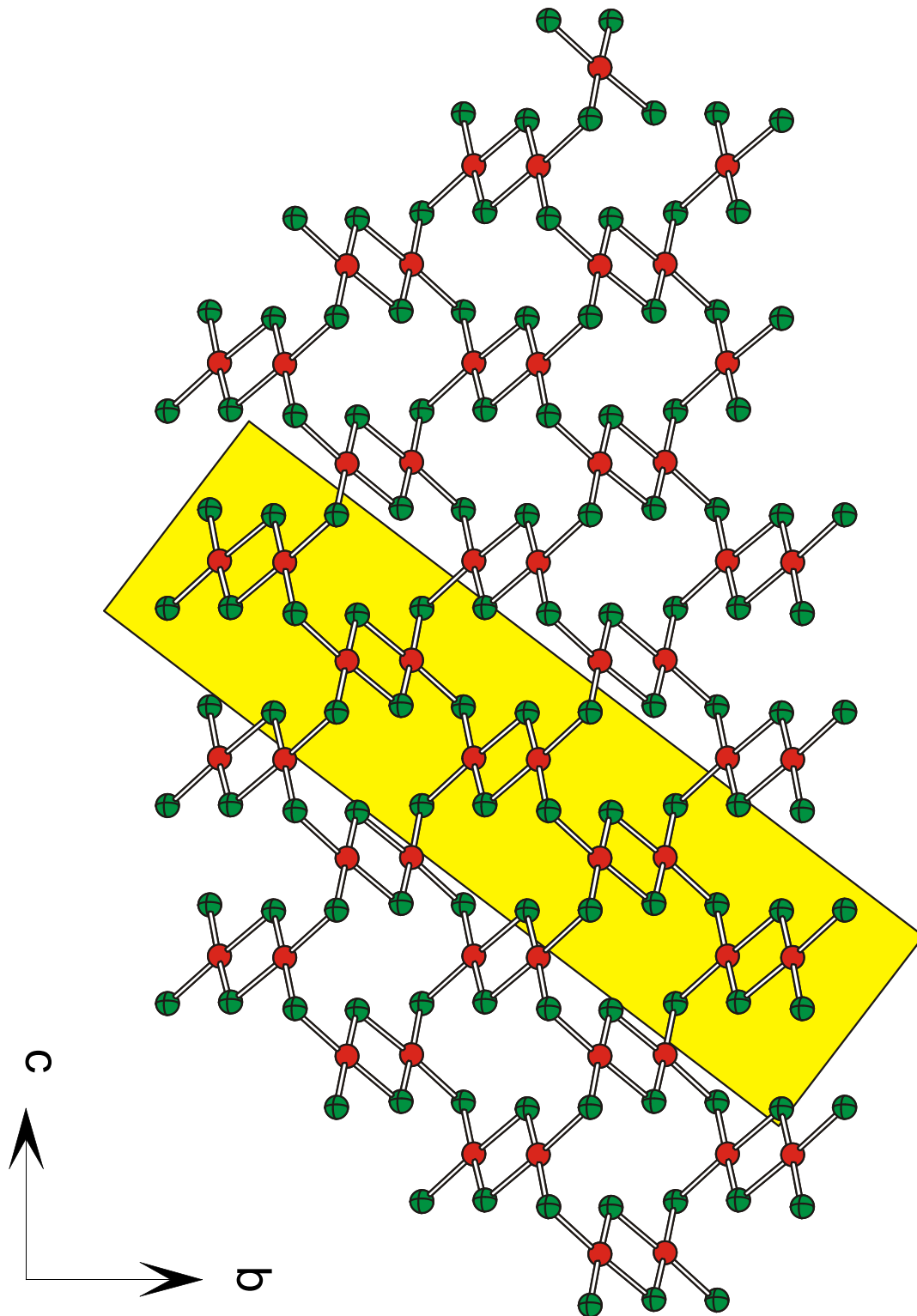


Abbildung 134: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -PdI₂ mit Blick in Richtung [100]. Gelb unterlegt ist eine isolierte $\frac{1}{\infty}[(\text{PdI}_{3/2}\text{I})_2]^-$ -Kette in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$

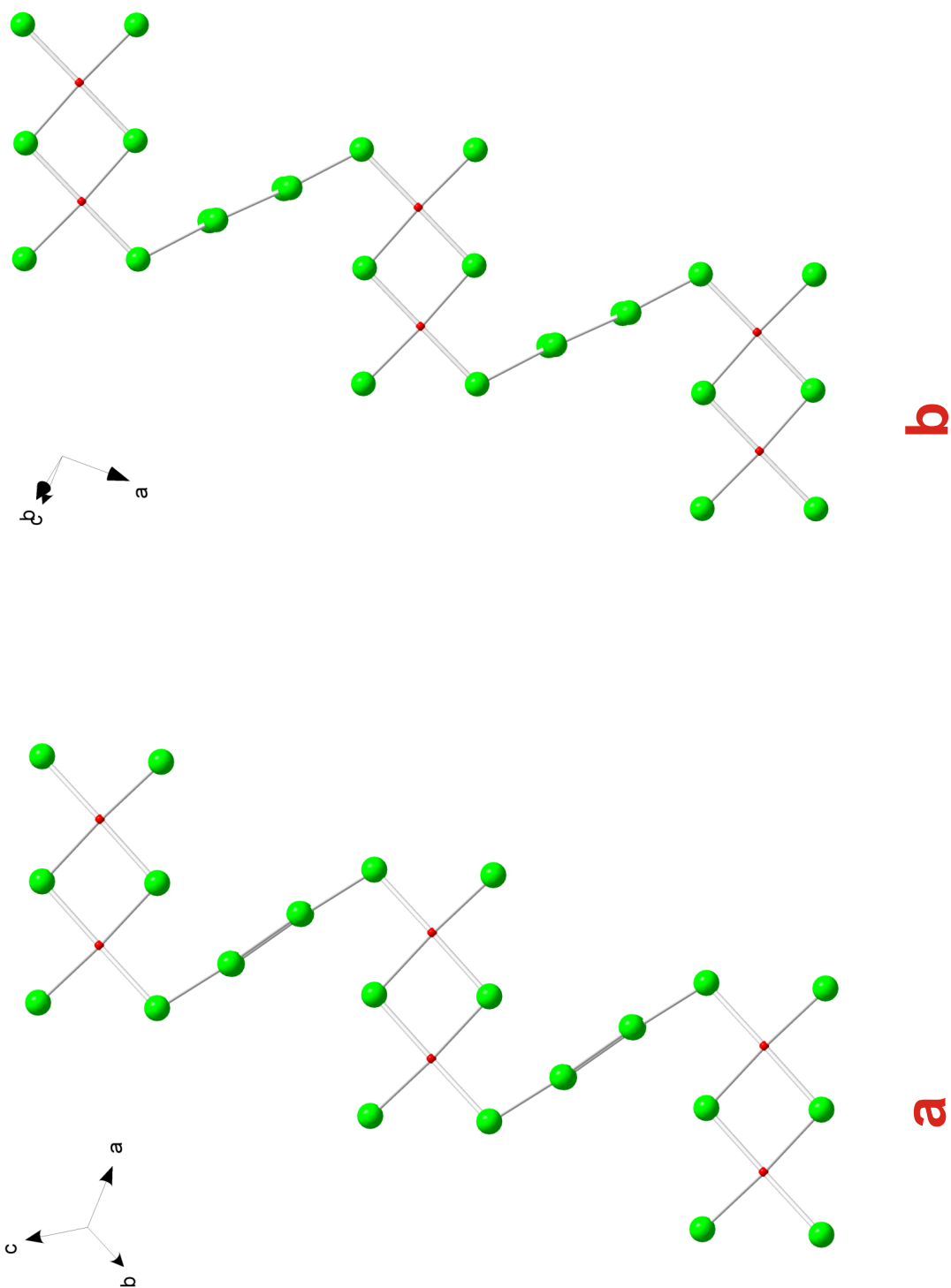


Abbildung 135: a) Abbildung einer ${}^1_{\infty}[\text{PdI}_{4/2}]$ -Kette in $\beta\text{-PdI}_2$

b) Isolierte ${}^1_{\infty}[(\text{PdI}_{3/2}\text{I})_2^-]$ -Kette in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$

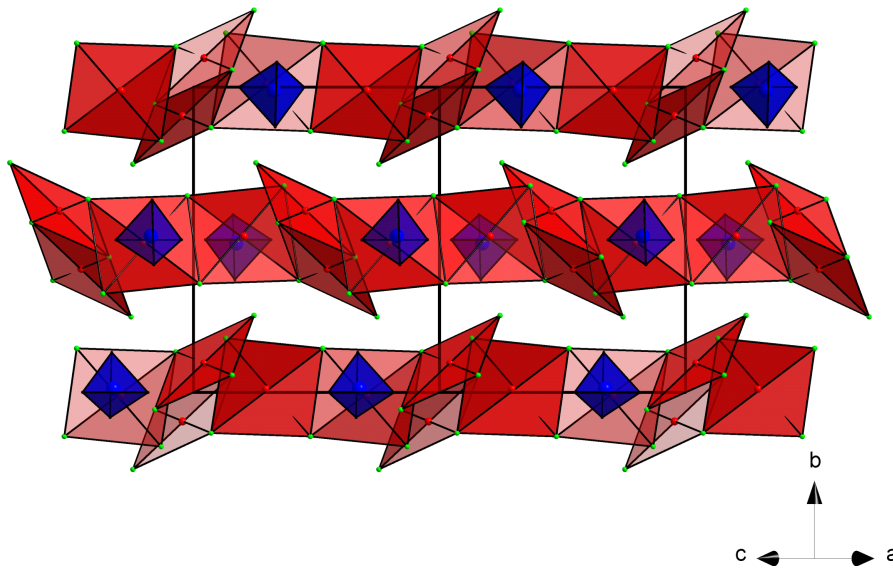


Abbildung 136: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[N(CH_3)_4][Pd_2I_5]$ mit Blick entlang $[101]$, $[N(CH_3)_4]$ -Kationen sind als blaue Tetraeder dargestellt

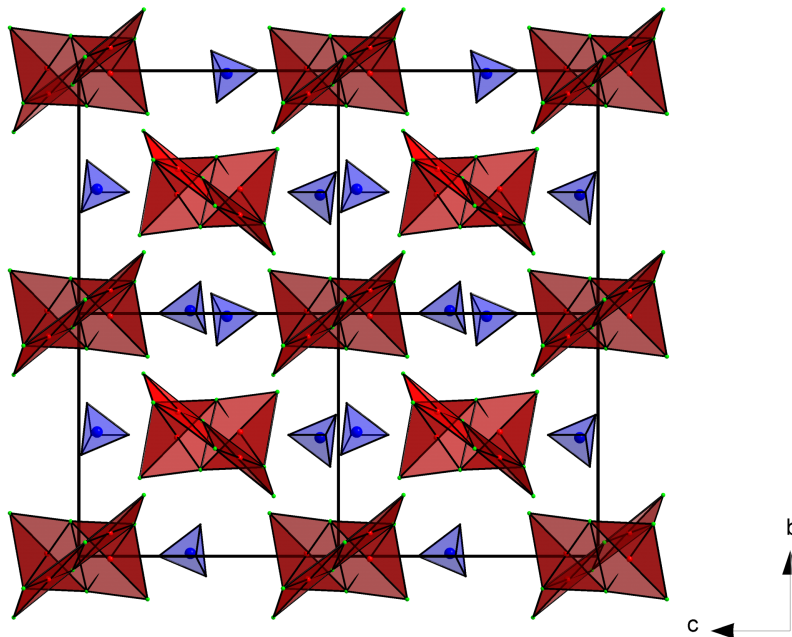


Abbildung 137: Blick in $[100]$, abgebildet sind 4 Elementarzellen von $[N(CH_3)_4][Pd_2I_5]$. $[N(CH_3)_4]$ -Kationen sind als blaue Polyeder dargestellt

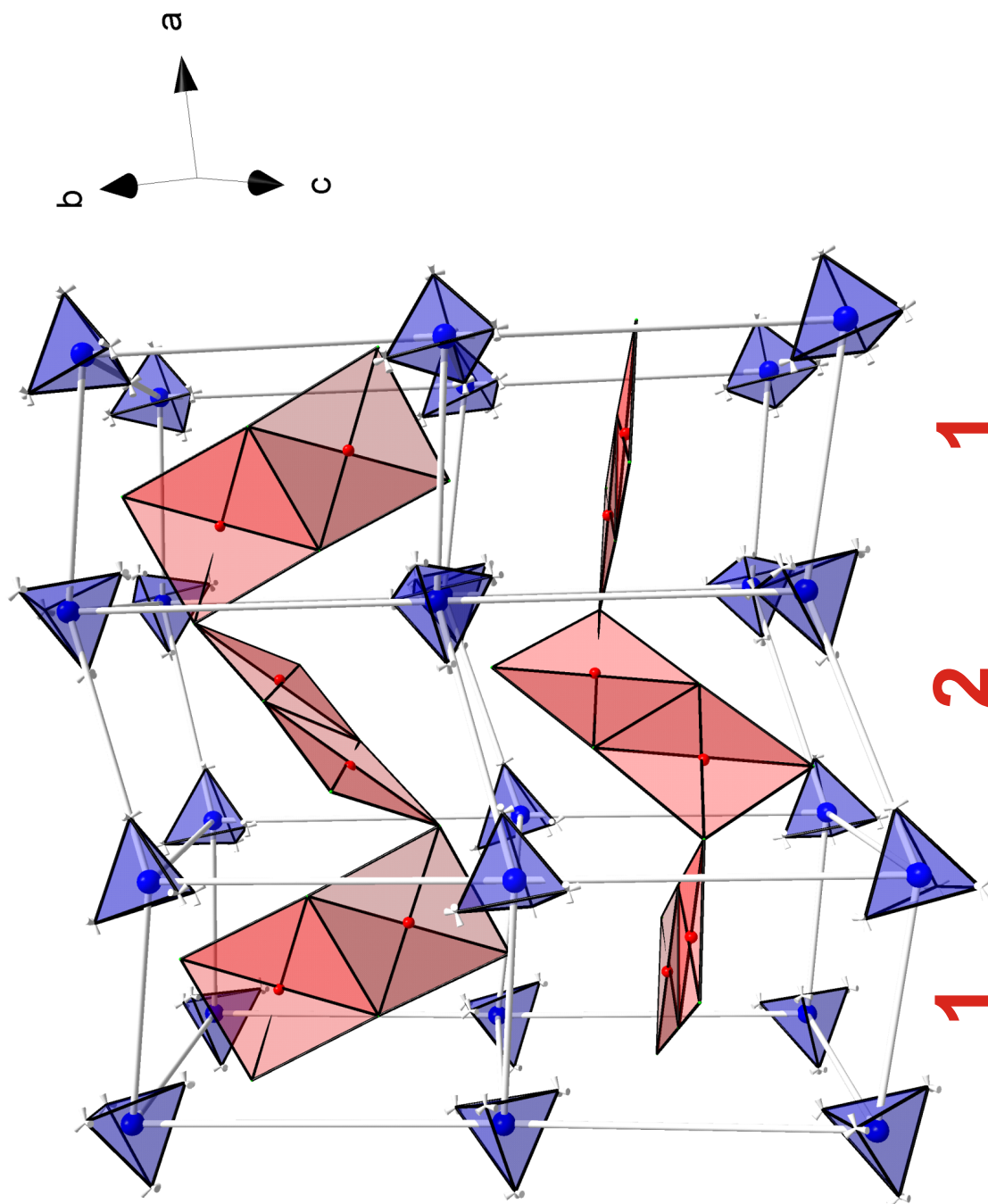


Abbildung 138: Polyederdarstellung der Kationenumgebung um dimere $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Einheiten und deren Verknüpfung. Die Bezeichnungen **1** und **2** beziehen sich auf die Benennung der Dimeren (vgl. Abb. 131)

4.2.3 Vergleich mit $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ enthält wie $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$ [1] unendliche Ketten aus ${}^1_{\infty}[(\text{PdX}_{3/2}\text{X})_2^-]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), die direkt aus der Struktur von $\beta\text{-PdI}_2$ abgeleitet werden können. Dabei werden aufgrund der unterschiedlichen Anionen leicht unterschiedliche Kettenstränge ausgebildet, die sich vor allem im Bindungswinkel der dimeren Baugruppen unterscheiden (vgl. Abb. 139 und Abb. 140).

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$ wird durch alternierende Lagen in Richtung $[100]$ aus unendlichen Ketten und Cäsium gebildet, wobei die ${}^1_{\infty}[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2^-]$ -Ketten in Richtung $[001]$ übereinander gestapelt liegen (vgl. Abb. 141). In der Kristallstruktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ wird jede unendliche Kette von einem Kanal aus $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Kationen eingeschlossen (s. Abb. 137).

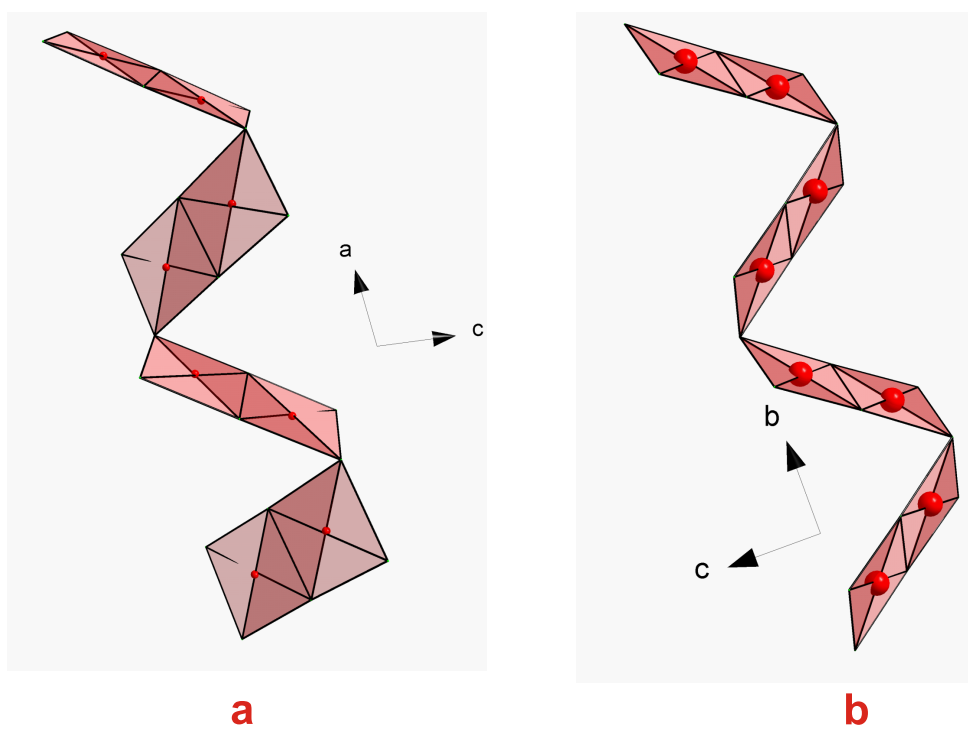


Abbildung 139: Vergleich der Kettenstruktur von a) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ und b) $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$

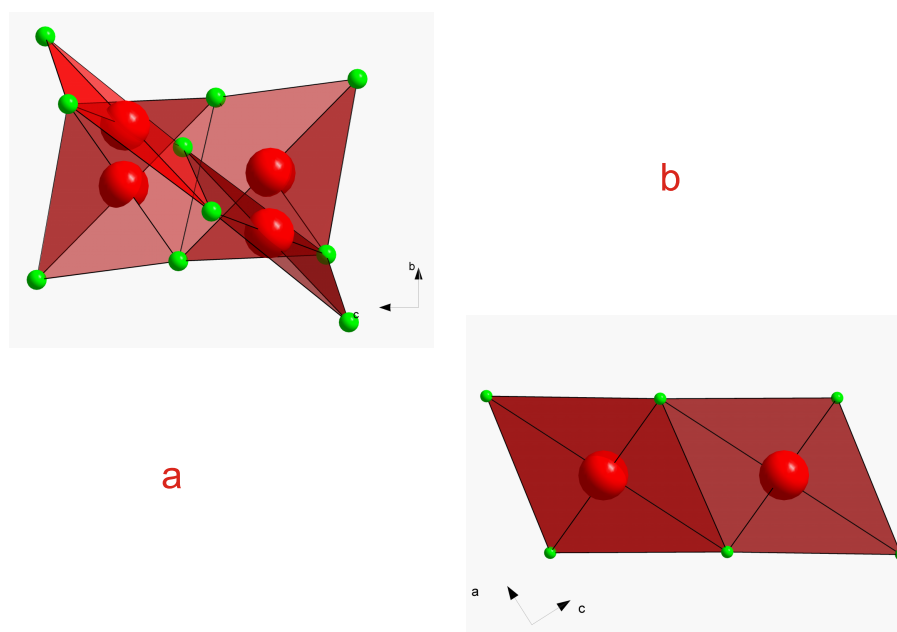


Abbildung 140: Vergleich der Kettenstruktur von a) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ und b) $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$, mit Blick in die Kettenlängsachse

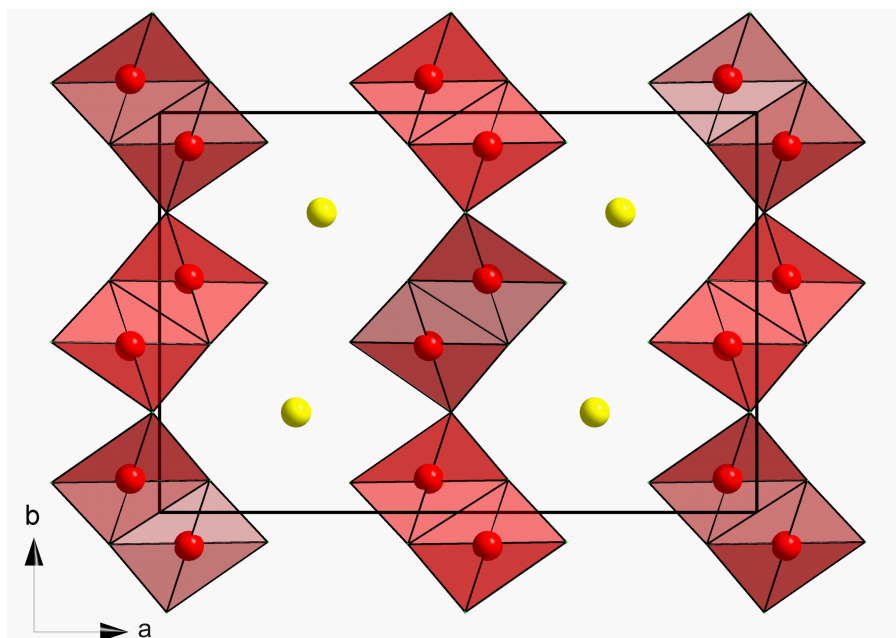


Abbildung 141: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{Pd}_2\text{Cl}_5]$ mit Blick in Richtung $[001]$

4.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$

Es wurden RAMAN- und IR-Spektren von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ angefertigt. Die Anzahl möglicher Normalschwingungen weist auf komplizierte Spektren hin. So sind im IR-Spektrum 34 Schwingungen ($12 \text{ B}_{1u} + 10 \text{ B}_{3u} + 12 \text{ B}_{3u}$) und im RAMAN-Spektrum 48 Banden ($13 \text{ A}_g + 11 \text{ B}_{1g} + 13 \text{ B}_{2g} + 11 \text{ B}_{3g}$) zu erwarten. Von einer Zuordnung wurde aufgrund der Vielzahl möglicher Schwingungen und der Komplexität der Spektren verzichtet.

Tabelle 65: Lage der Schwingungsbanden von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$ in cm^{-1}

RAMAN		IR	
38	100	53	193
44	108	62	203
50	117	70	213
61	124	77	238
68	132	87	281
72	140	91	290
76	148	112	313
84	156	153	453
92	175	180	
96	191	190	

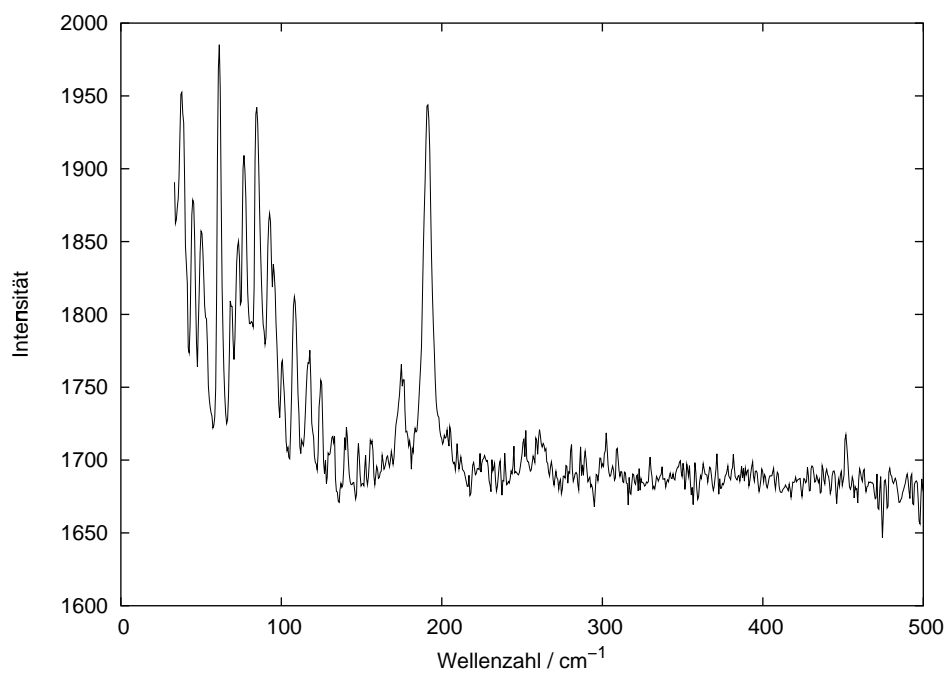


Abbildung 142: RAMAN-Spektrum von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$

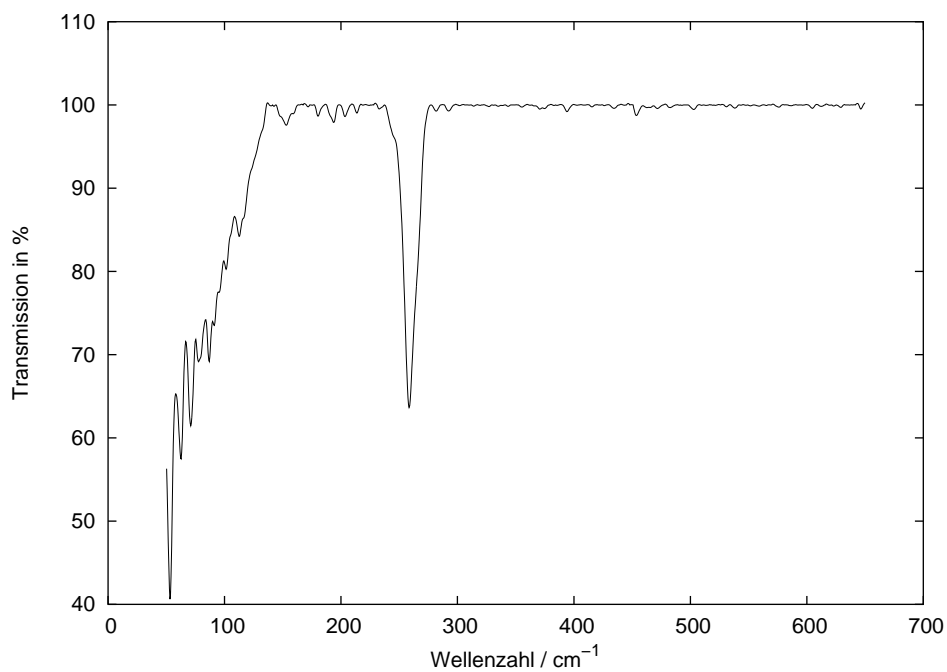


Abbildung 143: IR-Spektrum von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Pd}_2\text{I}_5]$

5 Pd(II)-Pyridinaddukte

5.1 Pd(SCN)₂(C₅H₅N)₂

Versuche mikrokristallines Pd(SCN)₂, dessen Kristallstruktur noch nicht charakterisiert ist, aus unterschiedlichen Lösungsmitteln umzukristallisieren führten bei Einsatz von Pyridin zur Ausbildung des Adduktes trans-[Pd(py)₂](SCN)₂. Die Struktur von trans-[Pd(py)₂](SCN)₂ reiht sich in die Gruppe der Pyridinaddukte der trans-Palladium(II)-halogeniden [105–107] ein.

5.1.1 Darstellung und Charakterisierung von trans-[Pd(py)₂](SCN)₂

1 g Pd(SCN)₂ wurden in 5 ml Pyridin unter starkem Rühren unter Rückfluß gelöst und heiß filtriert. Das Filtrat ist im Exsikkator über Trockenmittel gelagert worden. Nach sieben Tagen kristallisierten hellgelbe bis orange stäbchenförmige Kristalle aus, die unter einem Polarisationsmikroskop gut auslöschten. Einige Kristalle sind isoliert und für Messungen an einem κ -CCD-Diffraktometer in Glaskapillaren abgefüllt worden. Anhand einiger Beugungsaufnahmen konnte ein geeigneter Kristall für die Sammlung von Intensitätsdaten ausgewählt werden, dessen verfeinerte Elementarzellenparameter gut mit denen der RIETVELD-Analyse übereinstimmen.

Parameter	Einkristall	Pulver
a [Å]	5,2918(1)	5,2726(4)
b [Å]	6,9133(2)	6,8849(7)
c [Å]	10,5353(3)	10,498(1)
α [°]	96,964(1)	96,962(7)
β [°]	98,121(1)	98,087(7)
γ [°]	107,282(1)	107,247(5)

Die Auslöschungsbedingungen der Einkristalldaten wiesen auf die möglichen Raumgruppentypen P1 (Nr. 1) und P $\bar{1}$ (Nr. 2) hin, wovon sich der zentrosymmetrische Raumgruppentyp P $\bar{1}$ (Nr. 2) im Laufe der Verfeinerung als zutreffend erwies. Die Schweratomla-

gen sind durch direkte Methoden aufgefunden, die Lage der Wasserstoffatome aus den Differenzfourierkarten ermittelt und frei verfeinert worden. Angaben zur Sammlung der Intensitäts- und kristallografischen Daten sind in den Tabellen 66, 67 und 68 aufgeführt. Ausgewählte Winkel und Abstände sind in Tabelle 69 aufgelistet.

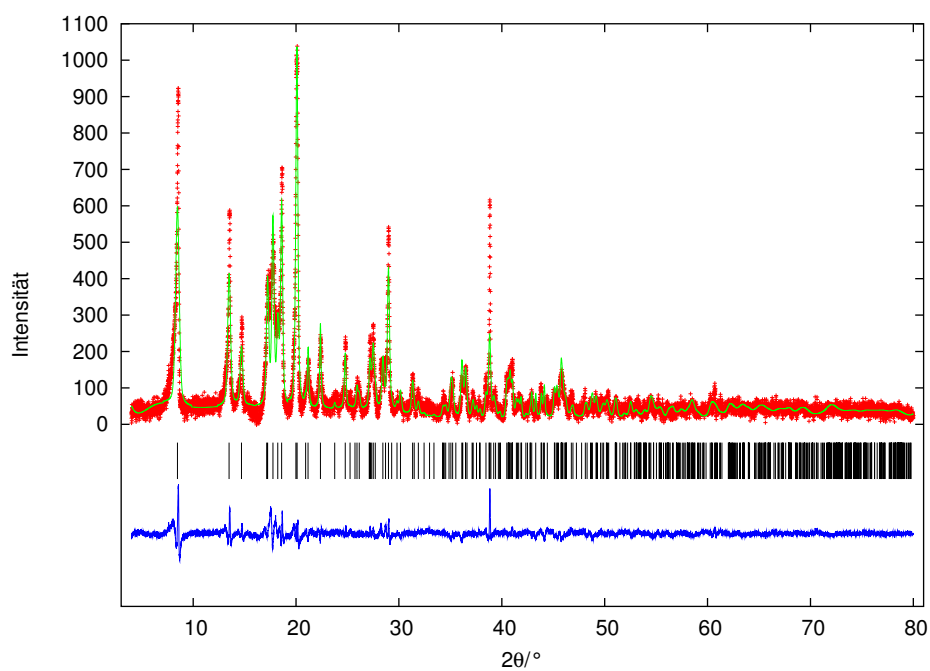


Abbildung 144: Pulverdiffraktogramm von $\text{trans-[Pd(py)}_2\text{](SCN)}_2$, (+) gemessen, (–) berechnet, (|) mögliche BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve. Die asymmetrische Verbreiterung der Beugungsreflexe im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ ist für das verwendete GUINIER-Diffraktometer (Huber G670) charakteristisch

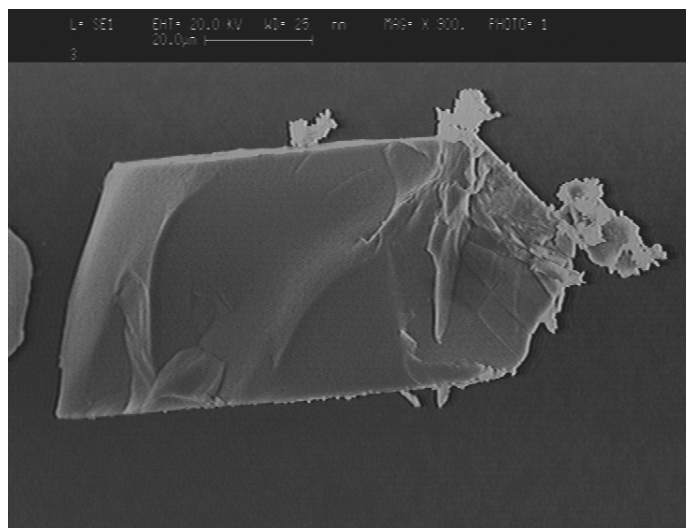


Abbildung 145: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{trans-[Pd(py)}_2\text{](SCN)}_2$ -Kristalls

Tabelle 66: Kristallografische Daten und Messparameter von trans-[Pd(py)₂](SCN)₂

κ -CCD Datensatznummer	1910	
Summenformel	[Pd(py) ₂](SCN) ₂	(C ₁₂ H ₁₀ N ₄ PdS ₂)
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppentyp (Nr.); Z	P $\bar{1}$ (2); 1	
Elementarzellenparameter	a = 5,2918(1) Å	α = 96,964(1)°
	b = 6,9133(2) Å	β = 98,121(1)°
	c = 10,5353(3) Å	γ = 107,282(1)°
EZ-Volumen [Å ³]	358,86(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0,25 × 0,27 × 0,27	
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α , λ = 0,71073 Å, Graphitmonochromator, CCD-Detektor; ω -Scans, 4° ≤ θ ≤ 29°, T = 293 K,	
Reflexbereich	−7 ≤ h ≤ 6; −9 ≤ k ≤ 9; −14 ≤ l ≤ 14	
Completeness [%]	98,2	
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]	
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]	
Verfeinerung	minimieren von $\Sigma w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix SHELXL-97 [32]	
linearer Absorptions- koeffizient [mm ^{−1}]	1,573	
Absorptionskorrektur	keine	
F(000)	188	
Zahl der Reflexe		
gemessen	3606	
unabhängige (N)	1830	
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	1334	
Anzahl der Parameter	109	
R_i (SHELXL-97) [%]	2,17	
$R(F)_N$; $R(F)_{N'}$ [%]	3,75; 2,17	
$wR(F^2)_N$; $wR(F^2)_{N'}$ [%]	3,40; 3,31	
$Goof$	0,84	
Extinktionskoeffizient	0,013(1)	
Restelektronendichte [Å ^{−3}]	−0,30 (0,96 Å von Pd) 0,26 (0,91 Å von S)	

Tabelle 67: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von trans-[Pd(py)₂](SCN)₂ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ in Å² (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U _{eq}
Pd	1a	0	0	0	0,0449(1)
C(1)	2i	-0,0778(4)	0,2717(3)	-0,1880(2)	0,0534(5)
C(2)	2i	-0,0579(4)	0,3534(3)	-0,2990(2)	0,0656(6)
C(3)	2i	0,0868(4)	0,2943(3)	-0,3845(2)	0,0616(5)
C(4)	2i	0,2099(4)	0,1544(3)	-0,3561(2)	0,0572(5)
C(5)	2i	0,1825(4)	0,0757(3)	-0,2444(2)	0,0532(5)
H(1)	2i	-0,169(3)	0,306(2)	-0,130(2)	0,054(5)
H(2)	2i	-0,139(4)	0,441(3)	-0,312(2)	0,075(7)
H(3)	2i	0,095(3)	0,341(3)	-0,459(2)	0,058(5)
H(4)	2i	0,310(3)	0,111(3)	-0,406(2)	0,058(5)
H(5)	2i	0,260(3)	-0,015(2)	-0,222(2)	0,056(5)
C	2i	0,4197(3)	0,2530(3)	0,2601(2)	0,0506(4)
N(1)	2i	0,0400(2)	0,13198(19)	-0,1597(1)	0,0422(3)
N	2i	0,4563(3)	0,2422(3)	0,3686(2)	0,0709(5)
S	2i	0,38052(9)	0,27541(7)	0,10258(5)	0,0627(1)

Tabelle 68: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in Å² für trans-[Pd(py)₂](SCN)₂ (Standardabweichung) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pd	0,0510(1)	0,0507(1)	0,0380(1)	0,01923(9)	0,01184(8)	0,01433(9)
C(1)	0,061(1)	0,054(1)	0,051(1)	0,023(1)	0,0170(1)	0,016(1)
C(2)	0,079(1)	0,060(1)	0,068(1)	0,030(1)	0,014(1)	0,030(1)
C(3)	0,070(1)	0,065(1)	0,046(1)	0,009(1)	0,011(1)	0,025(1)
C(4)	0,057(1)	0,068(1)	0,045(1)	0,014(1)	0,017(1)	0,012(1)
C(5)	0,057(1)	0,062(1)	0,049(1)	0,027(1)	0,0152(9)	0,019(1)
C	0,052(1)	0,045(1)	0,0531(1)	0,0116(8)	0,0122(9)	0,008(1)
N(1)	0,0461(8)	0,0457(8)	0,0376(8)	0,0156(7)	0,0103(6)	0,0125(7)
N	0,079(1)	0,075(1)	0,048(1)	0,0108(9)	0,0094(9)	0,0102(9)
S	0,0681(3)	0,0634(3)	0,0473(3)	0,0055(3)	0,0070(2)	0,0180(3)

Tabelle 69: Ausgewählte Abstände, Multiplizitäten und Winkel in trans-[Pd(py)₂](SCN)₂ (Standardabweichung)

Bindung		Abstand [Å]		Bindung			Winkel [°]
C	— N	1,147(3)	2×	N-	C	-S	177,5(2)
C	— S	1,675(2)	2×	C(2)-	C(1)	-N(1)	121,8(2)
C(1)	— C(2)	1,363(3)		C(2)-	C(1)	-H(1)	123(1)
C(1)	— N(1)	1,336(3)		N(1)-	C(1)	-H(1)	115(1)
C(1)	— H(1)	0,89(2)		C(1)-	C(2)	-C(3)	120,1(2)
C(2)	— C(3)	1,362(3)		C(1)-	C(2)	-H(2)	117(1)
C(2)	— H(2)	0,85(2)		C(3)-	C(2)	-H(2)	122(1)
C(3)	— C(4)	1,355(3)		C(2)-	C(3)	-C(4)	118,6(2)
C(3)	— H(3)	0,88(2)		C(2)-	C(3)	-H(3)	121(1)
C(4)	— C(5)	1,363(3)		C(4)-	C(3)	-H(3)	120(1)
C(4)	— H(4)	0,88(2)		C(3)-	C(4)	-C(5)	119,2(2)
C(5)	— N(1)	1,340(2)		C(3)-	C(4)	-H(4)	123(1)
C(5)	— H(5)	0,88(2)		C(5)-	C(4)	-H(4)	117(1)
N(1)	— Pd	2,016(1)	2×	C(4)-	C(5)	-N(1)	122,8(2)
S	— Pd	2,3358(4)	2×	C(4)-	C(5)	-H(5)	122(1)
				N(1)-	C(5)	-H(5)	114(1)
				C(1)-	N(1)	-C(5)	117,4(1)
				C(1)-	N(1)	-Pd	122,5(1)
				C(5)-	N(1)	-Pd	120,0(1)
				C-	S	-Pd	105,2(1)
				N(1)-	Pd	-S	85,19(4) 2×
				N(1)-	Pd	-S	94,81(4) 2×
				N(1)-	Pd	-N(1)	180
				S-	Pd	-S	180

5.1.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{trans-[Pd(py)}_2\text{]}(\text{SCN})_2$

Trans- $[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$ kristallisiert im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und besteht aus neutralen trans- $[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$ -Komplexen. Darin ist Pd^{2+} von zwei Thiocyanat-Gruppen mit einem Pd–S-Abstand von $2 \times 2,3358(4)$ Å transständig gebunden. Der aufgespannte Winkel zwischen S–Pd–S beträgt 180° . Pd wird von zwei weiteren Pyridin-Moleküle im Winkel N(1)–Pd–N(1) von 180° mit einem Pd–N(1)-Abstand von $2 \times 2,016(1)$ Å koordiniert. Die so aufgespannte PdN_2S_2 -Baugruppe ist planar und die Pyridinmoleküle liegen symmetriebedingt in einer Ebene. Die Geometrie der Pyridinringe ist vergleichbar mit der in den wenigen untersuchten Verbindungen, die eine $[\text{Pd}(\text{py})]^{2+}$ Umgebung enthalten, nämlich trans- $\text{Pd}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ [106], trans- $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_2$ [105] und trans- $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$ [107]. Unterschiede bestehen in den aufgespannten Winkeln zwischen Palladium und (Pseudo-)Halogen. Hier beträgt der Winkel genau 180° , ebenso wie in trans- $\text{Pd}(\text{py})\text{I}_2$ und trans- $\text{Pd}(\text{py})\text{I}_6$, wohingegen in trans- $\text{Pd}(\text{py})\text{Cl}_2$ der Winkel nur $178,3(1)^\circ$ beträgt.

Die C–C-Bindungsabstände im Pyridinmolekül von trans- $[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$ liegen zwischen $1,355(3)$ Å und $1,363(3)$ Å und sind mit denen von trans- $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$ mit $1,363(15)$ Å bis $1,392(14)$ Å und denen von trans- $\text{Pd}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ mit $1,336(7)$ Å bis $1,388(8)$ Å vergleichbar. Ebenso verhält es sich mit den C–N-Bindungslängen im Pyridinmolekül, die zwischen $1,336(3)$ Å und $1,340(2)$ Å liegen, trans- $\text{Pd}(\text{py})_2\text{I}_6$ $d[\text{C–N}] = 1,328(9)$ Å bis $1,336(9)$ Å und trans- $\text{Pd}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ $d[\text{C–N}] = 1,336(6)$ Å bis $1,356(6)$ Å.

Innerhalb der Thiocyanatgruppe treten S–C-Abstände mit $1,675(2)$ Å und C–N-Abstände mit $1,147(3)$ Å auf, diese sind mit denen von CuSCN ($d[\text{C–S}] = 1,695$ Å, $d[\text{C–N}] = 1,116$ Å [108]), $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ($d[\text{C–S}] = 1,623$ Å, $d[\text{C–N}] = 1,176$ Å [109]) oder $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ ($d[\text{C–S}] = 1,653$ Å, $d[\text{C–N}] = 1,159$ Å [110]) vergleichbar. Der Pd–S-Abstand von $2,3358(2)$ Å zeigt keine großen Abweichungen zu typischen Abstandswerten in $[\text{M}(\text{SCN})_4]$ -Komplexen wie z. B. $d[\text{Cu–S}] = 2,367$ Å [108], $d[\text{Ni–S}] = 2,511$ Å [110], $d[\text{Ag–S}] = 2,428$ Å und $d[\text{Pd–S}] = 2,343$ Å [111].

In der Kristallstruktur sind trans- $[\text{Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$ -Komplexmoleküle entlang der kristallografischen a-Achse gestapelt, deren kürzester Pd–Pd-Abstand $5,2918(1)$ Å beträgt.

Es treten keine ungewöhnlich kurzen intermolekularen Kontakte auf. Es existieren auch keine bemerkenswerten Wechselwirkungen zwischen den SCN-Gruppen und den Pyridinringen, der Abstand zum Ringmittelpunkt ($N \cdots M_{py}$) liegt bei 3,438(3) Å.

Genauso wie trans-Pd(py)₂Cl₂ [106] und trans-Pd(py)₂I₂ [105] bildet trans-[Pd(py)₂](SCN)₂ eine Kristallstruktur, die aus isolierten Komplexmolekülen aufgebaut wird (vgl. Abb. 148). Ebenso wie in trans-Pd(py)₂Cl₂, wo die Pyridinringe um 132,9° bzw. 109,1° aus der PdN₂X₂-Ebene (X = Cl, I, S) gedreht sind (vgl. Abb. 148c) oder bei Pd(py)₂I₂, wo die Pyridinringe eine Rotation von 76,4° aus der Ebene (vgl. Abb. 148b) aufzeigen, liegen in trans-[Pd(py)₂](SCN)₂ die Pyridinringe um 88,1 (1)° aus der Ebene gedreht vor (vgl. Abb. 148a).

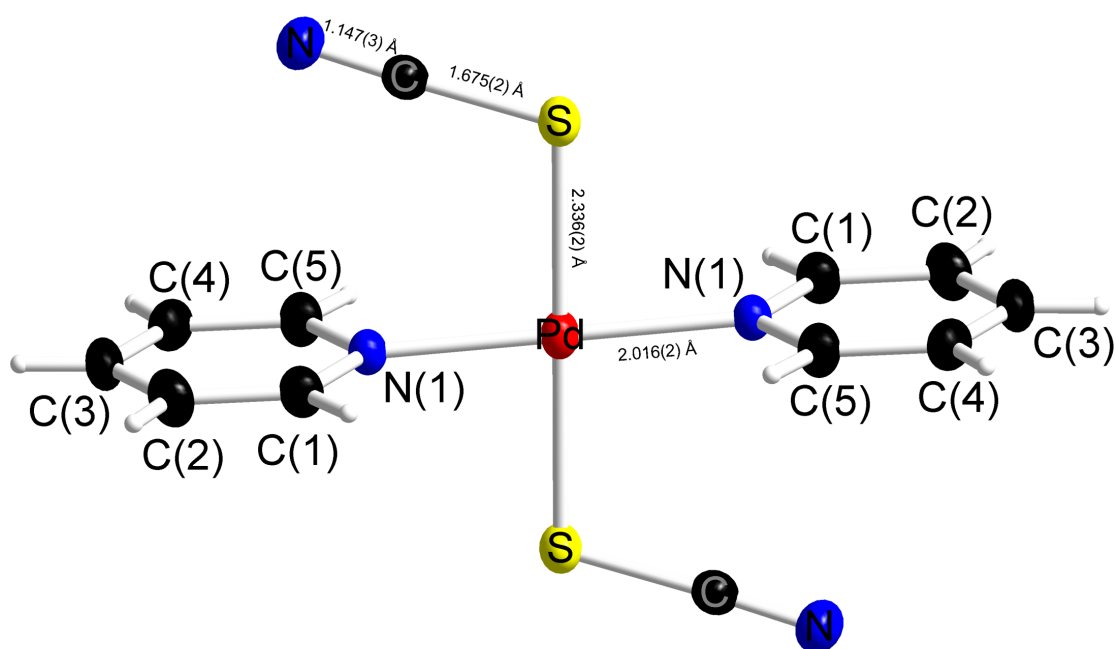


Abbildung 146: Darstellung eines neutralen [Pd(py)₂](SCN)₂-Komplexes. (Schwingsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

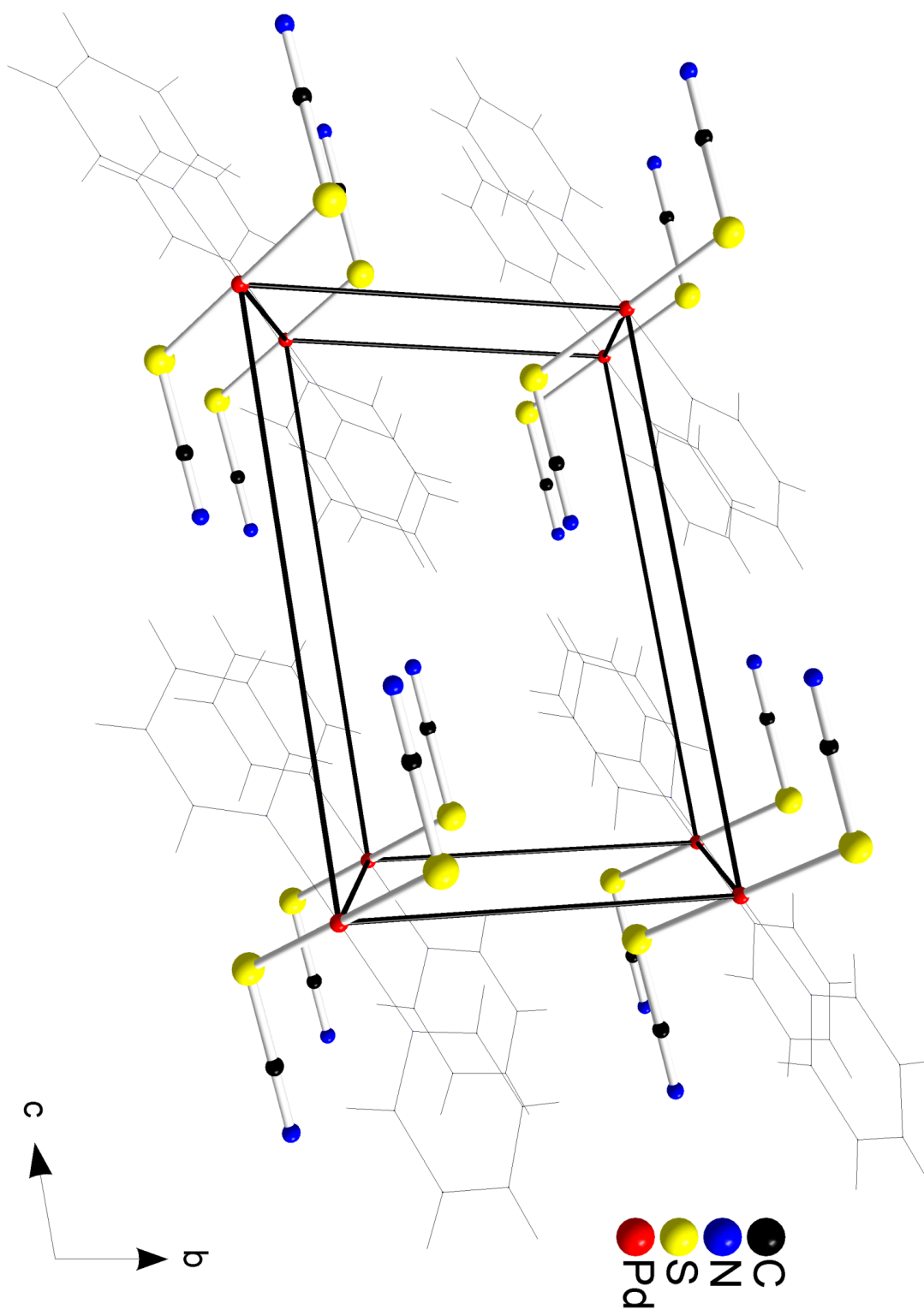


Abbildung 147: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{trans-[Pd(py)}_2\text{](SCN)}_2$ mit Blick in Richtung [100]

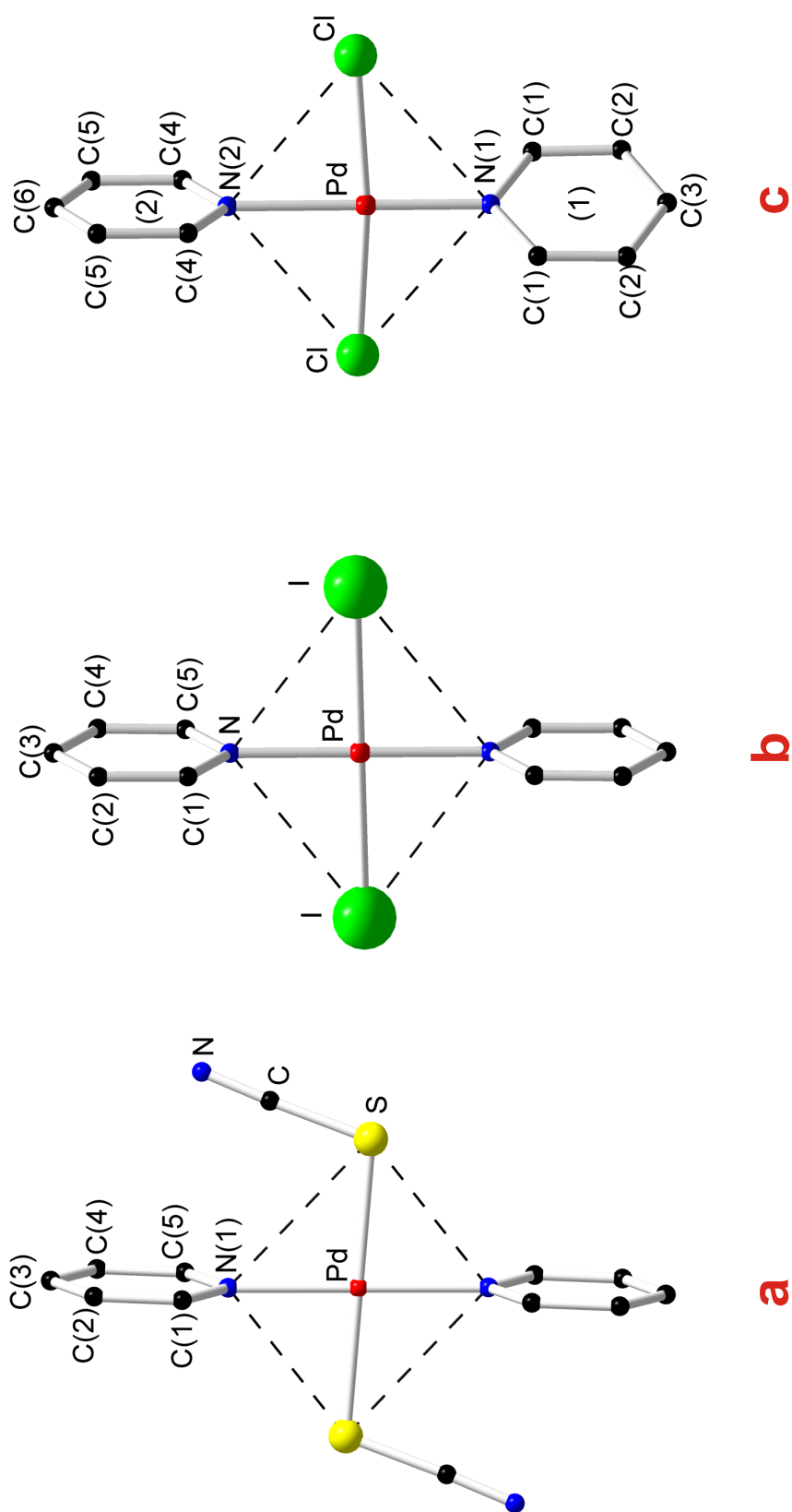


Abbildung 148: Molekülstruktur von a) trans-[Pd(py)₂](SCN)₂, b) trans-Pd(py)₂I₂ und c) trans-Pd(py)₂Cl₂

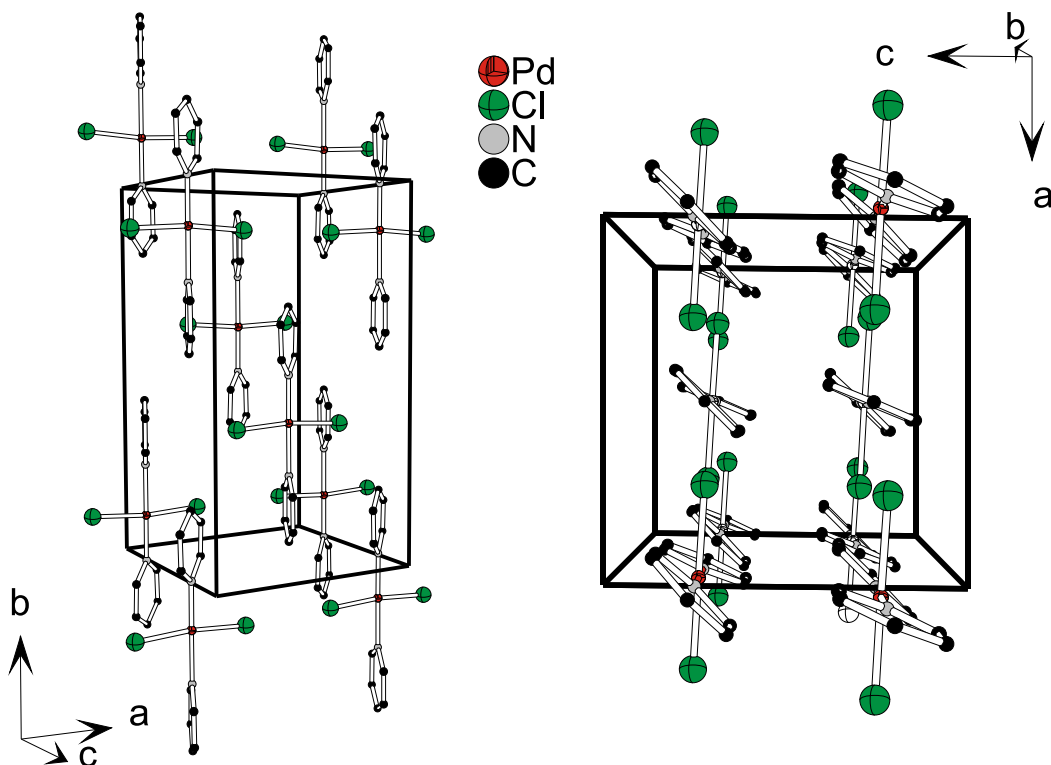


Abbildung 149: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{trans-Pd}(\text{py})_2\text{Cl}_2$

5.1.3 Thermochemische Untersuchungen

An $\text{trans-[Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$ sind DTA/TG-Untersuchungen im Bereich zwischen Raumtemperatur und $150\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt worden. Innerhalb des Untersuchungsbereichs ist $\text{trans-[Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$ stabil und zeigt keinerlei thermische Effekte.

5.1.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der niedrigen Symmetrie der Verbindung $\text{trans-[Pd}(\text{py})_2](\text{SCN})_2$ sind komplexe RAMAN- und IR-Spektren zu erwarten. Die Analyse der Normalschwingungsmoden [64] ergibt 87 RAMAN- und IR-aktive Schwingungen. Die aufgezeichneten Spektren (vgl. Abb. 150 und Abb. 151) zeigen wie erwartet den komplexen Verlauf, der eine vollständige Zuordnung aller Schwingungsbanden nicht ermöglicht. Charakteristische

Schwingungsbanden sind in nachfolgender Tabelle der aufgezeichneten Schwingungsfrequenzen aufgeführt.

Tabelle 70: IR- und RAMAN-Frequenzen von trans-[Pd(py)₂](SCN)₂ in cm⁻¹

IR		RAMAN	
56, 64, 70, 80	—	41, 57, 67, 98	—
86, 106, 111, 117	—	126, 210, 273	—
123, 152, 175	—	461, 649, 659, 681	$\nu(\text{py})$
195	—	697, 760, 772, 887	$\nu(\text{py})$
214	$\nu(\text{Pd-NC}_5\text{H}_5)$	944	$\nu(\text{py})$
252	—	1025	$\nu(\text{py})$
273	$\nu(\text{Pd-SCN})$	1077	$\nu(\text{py})$
291	$\nu(\text{Pd-SCN})$	1159	$\nu(\text{py})$
303, 390	—	1208, 1246	$\nu(\text{py})$
431	$\delta(\text{SCN})$	1309	—
457	—	1344	$\nu(\text{py})$
469	—	1401	—
		1451, 1486, 1572, 1608	$\nu(\text{py})$
		2121	$\nu(\text{C-N})$
Zuordnung nach [62, 63]		— keine Zuordnung	

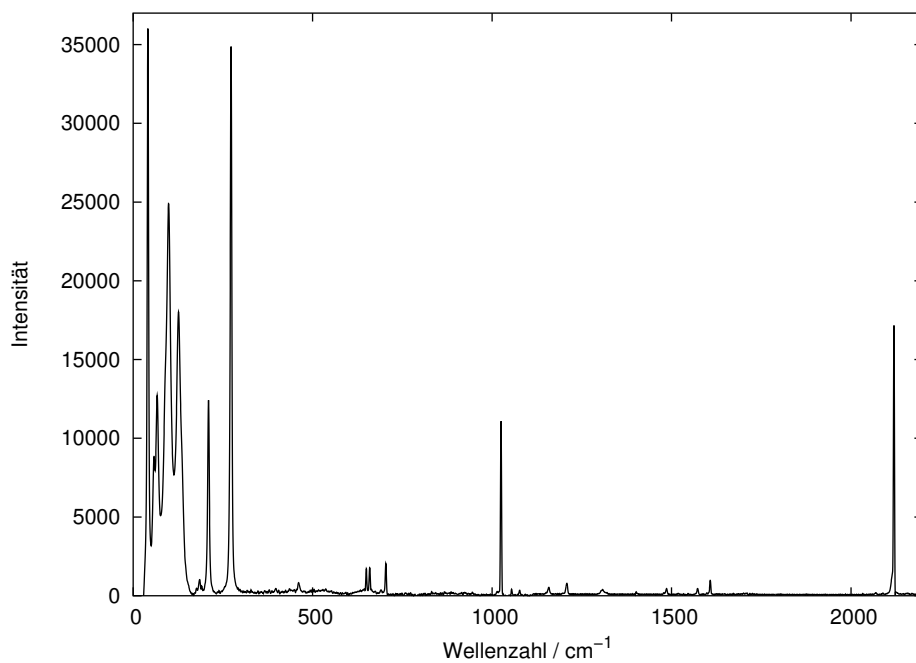


Abbildung 150: RAMAN-Spektrum von $\text{trans-[Pd(py)}_2\text{](SCN)}_2$

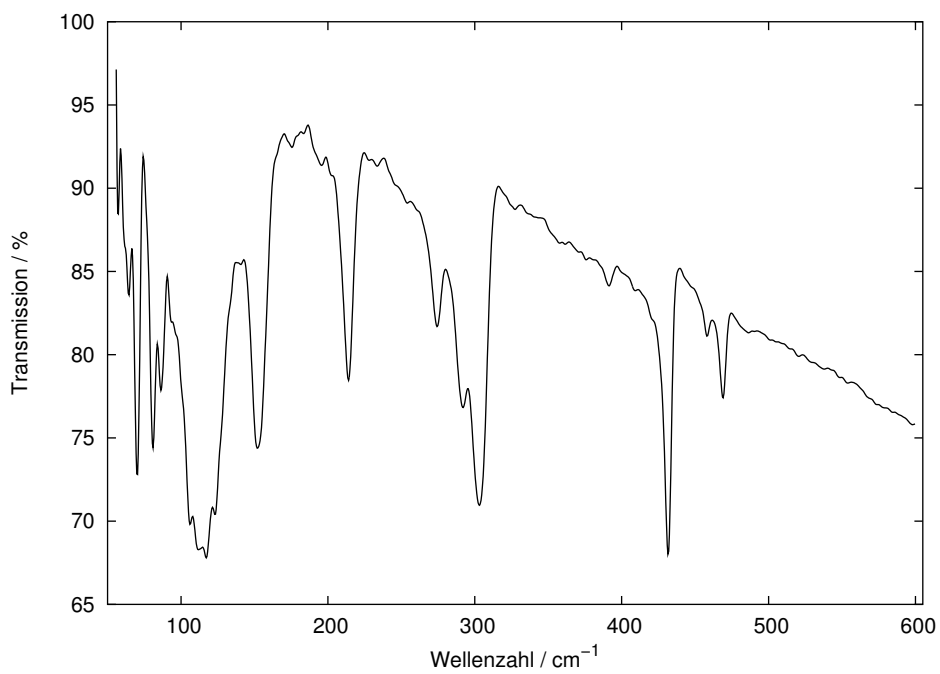


Abbildung 151: IR-Spektrum von $\text{trans-[Pd(py)}_2\text{](SCN)}_2$

5.2 [Pd(C₅H₅N)₄][Hg(SCN)₄]

Tetrapyridinpalladium-tetrathiocyanatomercurat(II) entsteht bei der Umsetzung von Pd(SCN)₂ und Hg(SCN)₂ in Pyridin und bildet eine Kristallstruktur, die aus den Komplexionen [Pd(py)₄]²⁺ und [Hg(SCN)₄]²⁻ besteht.

5.2.1 Darstellung und Charakterisierung von [Pd(py)₄][Hg(SCN)₄]

0,222 g Pd(SCN)₂ und 0,316 g Hg(SCN)₂ wurden in 1 g Pyridin unter leichtem Erwärmen mäßig gerührt und warm filtriert. Nach dem Eintrocknen des Filtrats verblieben farblose, leicht verwachsene Kristalle mit gut ausgebildeten Begrenzungsflächen, von denen einige unter einem Polarisationsmikroskop isoliert und in Glaskapillaren für Einkristallaufnahmen gefüllt wurden. Ein gut streuender Kristall ist ausgewählt und bei Raumtemperatur mit einem κ -CCD-Diffraktometer triklin vermessen worden. Die aus der Verfeinerung über alle gemessenen Reflexe bestimmten Elementarzellenparameter lassen sich durch geeignete Transformation in ein monoklines Kristallsystem mit C-Zentrierung überführen.

$$\begin{array}{lcl}
 a = 9,7451(1) \text{ \AA}, & \alpha = 89,637(1)^\circ & \vec{t} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 b = 10,1033(1) \text{ \AA}, & \beta = 89,999(1)^\circ & \longrightarrow \\
 c = 16,8939(3) \text{ \AA}, & \gamma = 61,164(1)^\circ & \\
 & & \begin{array}{l} a = 17,7011(2) \text{ \AA} \\ b = 9,7451(1) \text{ \AA} \\ c = 16,8939(3) \text{ \AA} \\ \beta = 90,414(1)^\circ \end{array}
 \end{array}$$

Die verfeinerten Elementarzellenparameter der Pulverdaten $a = 17,6825(8) \text{ \AA}$, $b = 9,7326(5) \text{ \AA}$, $c = 16,879(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,481(4)^\circ$ stimmten mit denen der Einkristallmessungen gut überein. Die systematischen Auslöschungen ließen auf die möglichen Raumgruppentypen Cc (Nr. 9) und C2/c (Nr. 15) schließen, wovon sich C2/c (Nr. 15) im Laufe der Verfeinerung als zutreffend erwies. Die Schweratomlagen konnten durch direkte Methoden aufgefunden und die Lage der Wasserstoffatome aus den Differenzfourierkarten ermittelt und frei verfeinert werden. Angaben zur Sammlung der Intensitäts- und kristallografischen Daten sind in den Tabellen 71, 72 und 73 aufgeführt. Ausgewählte Winkel und Abstände sind in Tabelle 74 aufgelistet.

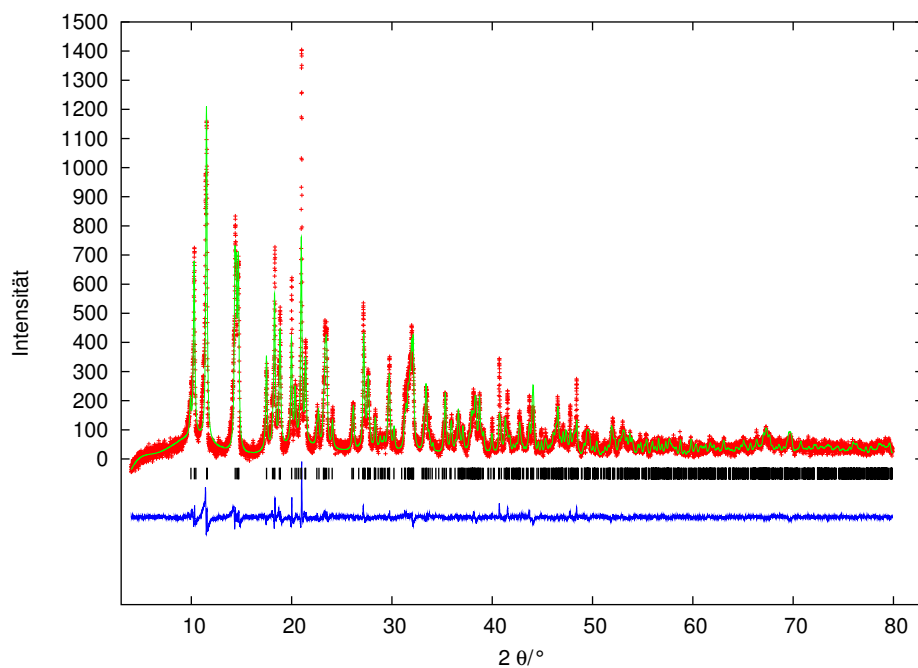


Abbildung 152: Pulverdiffraktogramm von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, (+) gemessen, (-) berechnet, (|) mögliche BRAGG-Positionen und darunter die Differenzkurve

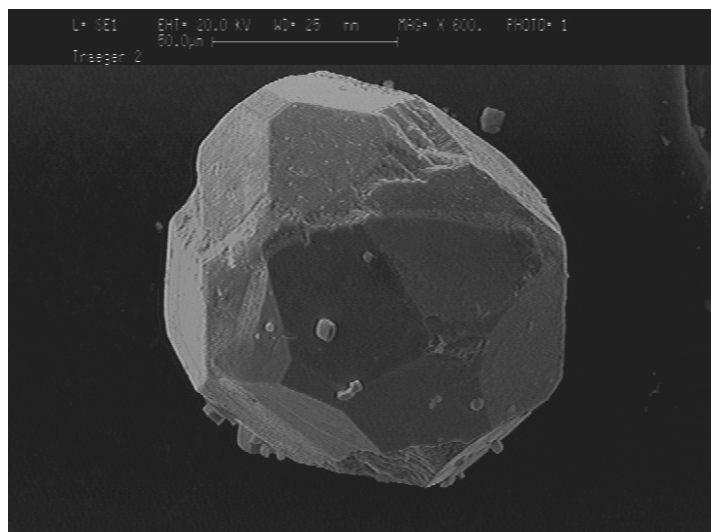


Abbildung 153: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ -Kristalls

Tabelle 71: Kristallografische Daten und Messparameter von [Pd(py)₄][Hg(SCN)₄]

κ -CCD Datensatznummer	1971
Summenformel	[Pd(py) ₄][Hg(SCN) ₄] (C ₂₄ H ₂₀ HgN ₈ PdS ₄)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp (Nr.); Z	C2/c (15); 4
Elementarzellenparameter	a=17,7011(2) Å b= 9,7451(1) Å β =90,414(1)° c=16,8939(3) Å
EZ-Volumen [Å ³]	2914,10(7)
Kristallgröße [mm ³]	0,18 × 0,18 × 0,18
Messung	Enraf-Nonius κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α , λ = 0,71073 Å, Graphitmonochromator, CCD-Detektor; ω -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, T = 293 K,
Reflexbereich	$-25 \leq h \leq 25$, $-14 \leq k \leq 15$, $-24 \leq l \leq 24$
Completeness [%]	99,8
Datenreduktion	DENZO + SCALEPACK [30]
Strukturaufklärung	direkte Methoden, SHELXS-97 [31]
Verfeinerung	minimieren von $\Sigma w [F^2(o) - F^2(c)]^2$, volle Matrix SHELXL-97 [32]
linearer Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	6,195
Absorptionskorrektur	keine
F(000)	1640
Zahl der Reflexe	
gemessen	17515
unabhängige (N)	4645
davon mit $I > 2\sigma(I)$ (N')	3389
Anzahl der Parameter	215
R_i (SHELXL-97) [%]	3,11
$R(F)_N$; $R(F)_{N'}$ [%]	3,78; 2,10
$wR(F^2)_N$; $wR(F^2)_{N'}$ [%]	3,91; 3,71
$Goof$	0,877
Extinktionskoeffizient	0,00056(3)
Restelektronendichte [Å ⁻³]	-0,55 (0,74 Å von Hg) 0,49 (0,86 Å von S(2))

Tabelle 72: Fraktionelle Atomlagekoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ entsprechend $U_{eq} = \frac{1}{3} \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$ in Å^2 (Standardabweichung)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	4d	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	0,03616(6)
Hg(1)	4e	$\frac{1}{2}$	0,60440(1)	$\frac{1}{4}$	0,04913(5)
C(1)	8f	0,5754(1)	0,7531(2)	0,0948(1)	0,0578(6)
C(2)	8f	0,6584(1)	0,4825(2)	0,3292(1)	0,0449(5)
C(11)	8f	0,8026(1)	0,6545(3)	0,6566(1)	0,0471(5)
C(12)	8f	0,8232(1)	0,5647(3)	0,7156(1)	0,0567(6)
C(13)	8f	0,8204(1)	0,4266(3)	0,7005(2)	0,0590(6)
C(14)	8f	0,7969(1)	0,3829(3)	0,6281(2)	0,0559(6)
C(15)	8f	0,7771(1)	0,4759(2)	0,5707(1)	0,0467(5)
C(21)	8f	0,8990(1)	0,8594(2)	0,4550(1)	0,0444(5)
C(22)	8f	0,9709(1)	0,8602(3)	0,4253(1)	0,0518(6)
C(23)	8f	0,9998(1)	0,7435(3)	0,3942(2)	0,0659(7)
C(24)	8f	0,9561(1)	0,6280(3)	0,3927(2)	0,0748(8)
C(25)	8f	0,8840(1)	0,6321(2)	0,4231(2)	0,0570(6)
H(11)	8f	0,799(1)	0,742(2)	0,665(1)	0,067(8)
H(12)	8f	0,835(1)	0,603(2)	0,763(1)	0,059(7)
H(13)	8f	0,835(1)	0,371(2)	0,740(1)	0,065(7)
H(14)	8f	0,789(1)	0,297(3)	0,616(1)	0,072(8)
H(15)	8f	0,7564(7)	0,452(1)	0,5127(9)	0,012(3)
H(21)	8f	0,877(1)	0,931(2)	0,480(1)	0,040(6)
H(22)	8f	0,998(1)	0,936(2)	0,424(1)	0,054(7)
H(23)	8f	1,050(1)	0,740(2)	0,375(1)	0,073(8)
H(24)	8f	0,969(1)	0,540(3)	0,374(2)	0,10(1)
H(25)	8f	0,853(1)	0,546(2)	0,428(1)	0,071(7)
N(1)	8f	0,6346(1)	0,7577(3)	0,0687(2)	0,1032(9)
N(2)	8f	0,6899(1)	0,5008(2)	0,3878(1)	0,0664(6)
N(11)	8f	0,7803(8)	0,6114(1)	0,5850(1)	0,0380(4)
N(21)	8f	0,85575(8)	0,7469(1)	0,45439(9)	0,0383(4)
S(1)	8f	0,48779(3)	0,75465(6)	0,12863(4)	0,0606(2)
S(2)	8f	0,61692(3)	0,45185(7)	0,24278(3)	0,0597(2)

Tabelle 73: Thermische Auslenkungsparameter U_{ij} in Å² für [Pd(py)₄][Hg(SCN)₄] (Standardabweichung) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*))$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pd(1)	0,0351(1)	0,0349(1)	0,0384(1)	0,00330(8)	-0,00041(9)	0,00229(8)
Hg(1)	0,04526(7)	0,05552(9)	0,04658(8)	0	-0,00094(5)	0
C(1)	0,062(1)	0,051(1)	0,060(2)	0,012(1)	-0,001(1)	-0,000(1)
C(2)	0,048(1)	0,036(1)	0,051(1)	0,0001(9)	0,002(1)	0,0030(8)
C(11)	0,049(1)	0,047(1)	0,045(1)	0,001(1)	-0,003(1)	-0,003(1)
C(12)	0,057(1)	0,071(2)	0,042(1)	0,006(1)	-0,005(1)	-0,004(1)
C(13)	0,054(1)	0,065(2)	0,058(2)	0,023(1)	-0,003(1)	0,007(1)
C(14)	0,058(1)	0,041(1)	0,068(2)	0,009(1)	-0,003(1)	0,006(1)
C(15)	0,049(1)	0,042(1)	0,049(1)	0,002(1)	-0,007(1)	0,0064(9)
C(21)	0,048(1)	0,046(1)	0,039(1)	0,0013(9)	-0,000(1)	-0,000(1)
C(22)	0,048(1)	0,060(2)	0,048(1)	0,010(1)	0,001(1)	-0,007(1)
C(23)	0,047(1)	0,075(2)	0,076(2)	0,014(1)	0,018(1)	0,007(1)
C(24)	0,067(2)	0,055(2)	0,103(2)	0,002(1)	0,030(1)	0,015(1)
C(25)	0,055(1)	0,0426(1)	0,074(2)	0,001(1)	0,013(1)	0,003(1)
N(1)	0,068(2)	0,121(2)	0,121(2)	0,049(2)	0,020(2)	0,010(1)
N(2)	0,079(1)	0,061(1)	0,059(1)	-0,008(1)	-0,018(1)	0,014(1)
N(11)	0,0339(8)	0,0377(9)	0,042(1)	0,0037(7)	-0,0018(7)	0,0023(7)
N(21)	0,0352(8)	0,0389(9)	0,041(1)	0,0040(7)	0,0010(7)	0,0024(7)
S(1)	0,0542(3)	0,0697(4)	0,0580(4)	0,0166(3)	0,0000(3)	0,0050(3)
S(2)	0,0509(3)	0,0772(4)	0,0509(4)	-0,0146(3)	-0,0063(3)	0,0170(3)

Tabelle 74: Ausgewählte Abstände und Winkel in [Pd(py)₄][Hg(SCN)₄] (Standardabweichung)

Bindung			Abstand [Å]	Bindung			Winkel [°]
C(11)	—	C(12)	1,374(4)	S(2)-	Hg	-S(2a)	108,73(2)
C(12)	—	C(13)	1,371(4)	S(1a)-	Hg	-S(2a)	111,31(2)
C(13)	—	C(14)	1,357(4)	S(1)-	Hg	-S(1a)	109,20(2)
C(14)	—	C(15)	1,372(4)	S(1)-	Hg	-S(2a)	108,16(2)
C(21)	—	C(22)	1,370(3)	S(1)-	Hg	-S(2)	111,31(2)
C(22)	—	C(23)	1,354(4)	S(1a)-	Hg	-S(2)	108,16(2)
C(23)	—	C(24)	1,366(4)	N(11)-	Pd	-N(21b)	88,90(6)
C(24)	—	C(25)	1,379(4)	N(11b)-	Pd	-N(21)	88,90(6)
C(11)	—	H(11)	0,87(2)	N(11)-	Pd	-N(21)	91,10(6)
C(12)	—	H(12)	0,90(2)	N(11b)-	Pd	-N(21b)	91,10(6)
C(13)	—	H(13)	0,89(2)	N(11)-	Pd	-N(11b)	180
C(14)	—	H(14)	0,87(3)	N(21)-	Pd	-N(21b)	180
C(15)	—	H(15)	1,07(1)	Hg-	S(1)	-C(1)	101,53(9)
C(21)	—	H(21)	0,90(2)	Hg-	S(2)	-C(2)	101,97(7)
C(22)	—	H(22)	0,88(2)	Pd-	N(11)	-C(11)	120,2(1)
C(23)	—	H(23)	0,95(3)	Pd-	N(11)	-C(15)	120,9(1)
C(24)	—	H(24)	0,94(3)	C(11)-	N(11)	-C(15)	118,9(2)
C(25)	—	H(25)	1,01(2)	Pd-	N(21)	-C(21)	121,0(1)
Hg	—	S(2a)	2,5519(6)	Pd-	N(21)	-C(25)	120,8(1)
Hg	—	S(1)	2,5275(6)	C(21)-	N(21)	-C(25)	118,2(2)
Hg	—	S(2)	2,5519(6)	N(11)-	C(11)	-C(12)	122,1(3)
Hg	—	S(1a)	2,5275(6)	C(11)-	C(12)	-C(13)	118,8(2)
N(11)	—	C(11)	1,337(3)	C(12)-	C(13)	-C(14)	119,1(3)
N(11)	—	C(15)	1,344(2)	C(13)-	C(14)	-C(15)	120,3(3)
N(21)	—	C(21)	1,338(2)	N(11)-	C(15)	-C(14)	120,8(2)
N(21)	—	C(25)	1,336(3)	N(21)-	C(21)	-C(22)	122,3(2)
N(1)	—	C(1)	1,140(4)	C(21)-	C(22)	-C(23)	119,5(2)
N(2)	—	C(2)	1,146(3)	C(22)-	C(23)	-C(24)	118,9(2)
Pd	—	N(21)	2,030(1)	C(23)-	C(24)	-C(25)	119,6(3)
Pd	—	N(11b)	2,040(2)	N(21)-	C(25)	-C(24)	121,5(2)
Pd	—	N(21b)	2,030(1)	S(1)-	C(1)	-N(1)	176,2(2)
Pd	—	N(11)	2,040(2)	S(2)-	C(2)	-N(2)	176,9(2)
S(1)	—	C(1)	1,657(3)				
S(2)	—	C(2)	1,658(2)				

$$a = -x, y, \frac{1}{2}-z$$

$$b = \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$$

5.2.2 Beschreibung der Kristallstruktur von [Pd(py)₄][Hg(SCN)₄]

[Pd(py)₄][Hg(SCN)₄] kristallisiert im monoklinen Kristallsystem des Raumgruppentyps C2/c (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist aus Komplexkationen [Pd(py)₄] und Komplexanionen [Hg(SCN)₄] aufgebaut.

Das Komplexanion [Hg(SCN)₄]²⁻: Vier Schwefelatome umgeben Quecksilber nahezu regulär tetraedrisch mit Bindungswinkeln S–Hg–S zwischen 108,16(2)° und 111,31(2)° und Bindungsabständen zwischen 2,5275(6) Å und 2,5519(6) Å. Die berechneten Hg–S-Abstände sind vergleichbar mit den Hg–S-Abständen in K₂[Hg(SCN)₄] mit 2,515 Å bzw. 2,573 Å [112] oder mit denen in Cd[Hg(SCN)₄] mit 2,577 Å [113]. Die Winkel Hg–S–C mit 101,53(9) Å und 101,97(7) Å bewegen sich im Rahmen beobachteter Bindungswinkel [113,114]. Die Bindungsabstände C–S mit 1,657(3) Å und 1,658(2) Å zeigen keine Abweichung von den Erwartungswerten [109,114]. C–N-Bindungslängen der SCN-Gruppen zeigen mit 1,140(4) Å und 1,146(3) Å typische Abstandswerte einer CN-Dreifachbindung auf.

Das Komplexkation [Pd(py)₄]²⁺: Pd²⁺ ist nahezu quadratisch planar im Abstand von 2,030(1) Å bzw. 2,040(2) Å von vier Pyridinmolekülen umgeben und spannt N–Pd–N-Winkel auf, die zwischen 88,90(6)° und 91,10(6)° liegen. Transständige Pyridinringe liegen in einer Ebene, cisständige Pyridinringe bilden einen Diederwinkel von 92,5(1)°. Die mittleren C–C-Abstände der Pyridinringe liegen mit 1,367 Å im gleichen Bereich wie z. B. bei Pd(py)₄I₆ [107] mit 1,373 Å oder bei Pd(py)₂Cl₂ [106] mit 1,365 Å. Ebenso zeigen die gemittelten Bindungsabstände von C–N mit 1,338 Å und die berechneten Bindungswinkel keine auffälligen Abweichungen zu [Pd(py)₄]F₂ · $\frac{3}{2}$ HF · 2H₂O [115], Pd(py)₂Cl₂ [106] und Pd(py)₄I₆ [107]. Die Komplexmoleküle [Pd(py)₄] und [Hg(SCN)₄] sind in Abb. 154 wiedergegeben.

Zwischen terminalem N(2) der SCN-Gruppen und Palladium tritt ein kurzer Abstand von 3,255(2) Å auf, der eine gerichtete Wechselwirkung auf die Komplexmoleküle ausübt. Ein [Hg(SCN)₄]-Molekül koordiniert jeweils zwei [Pd(py)₄]-Moleküle, es entsteht so eine unendliche [Pd(py)₄][Hg(SCN)₄]-Kette. Die beobachtete Verkippung der

Pyridinringebenen gegeneinander lässt sich so verstehen, dass dadurch eine zu starke Annäherung zwischen Pyridinringen (2) und SCN-Gruppen (1) verhindert wird (vgl. Abb. 155).

Die Kristallstruktur wird aus alternierenden Lagen der Komplexmoleküle gebildet, deren Abfolge entlang der *c*-Achse mit ABA'B' beschrieben werden kann (vgl. Abb. 156). A' und B' bezeichnen die symmetrieverknüpften Komplexmoleküllagen zu A ([Pd(py)₄]) und B ([Hg(SCN)₄]). Die Kristallstruktur kann auch als tetragonale Stabpackung [116] betrachtet werden, die aus unendlichen Ketten von [Pd(py)₄][Hg(SCN)₄] aufgebaut wird. Dies wird deutlich mit Blick in Richtung [101] in die Kristallstruktur von [Pd(py)₄][Hg(SCN)₄] (vgl. Abb. 159).

Eine verwandte Struktur, die ebenfalls aus Komplexmolekülen aufgebaut ist, findet sich mit [P(C₆H₅)₄]₂[Hg(SCN)₄] [114]. Sie besteht aus isolierten Komplexionenschichten von [P(py)₄] und [Hg(SCN)₄], die in der (ab)-Ebene liegen (vgl. Abb. 160).

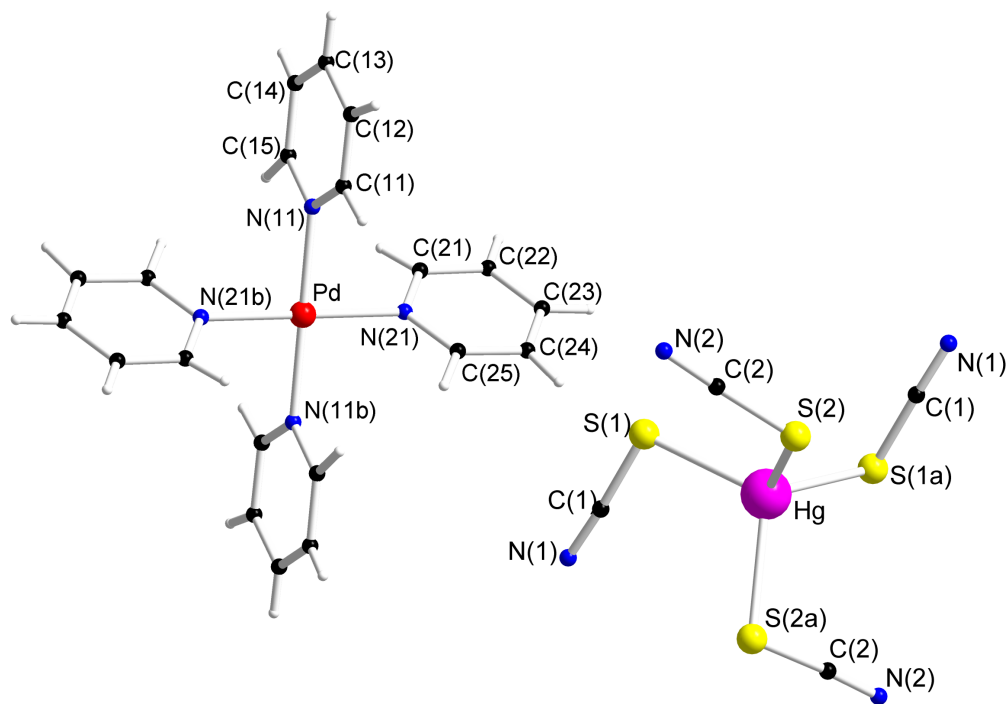


Abbildung 154: Darstellung der Komplexmoleküle Tetrathiocyanatomercurat(II) und Tetrapyridinpalladium(II) in willkürlicher Konformation. Links [Pd(py)₄] und rechts [Hg(SCN)₄]

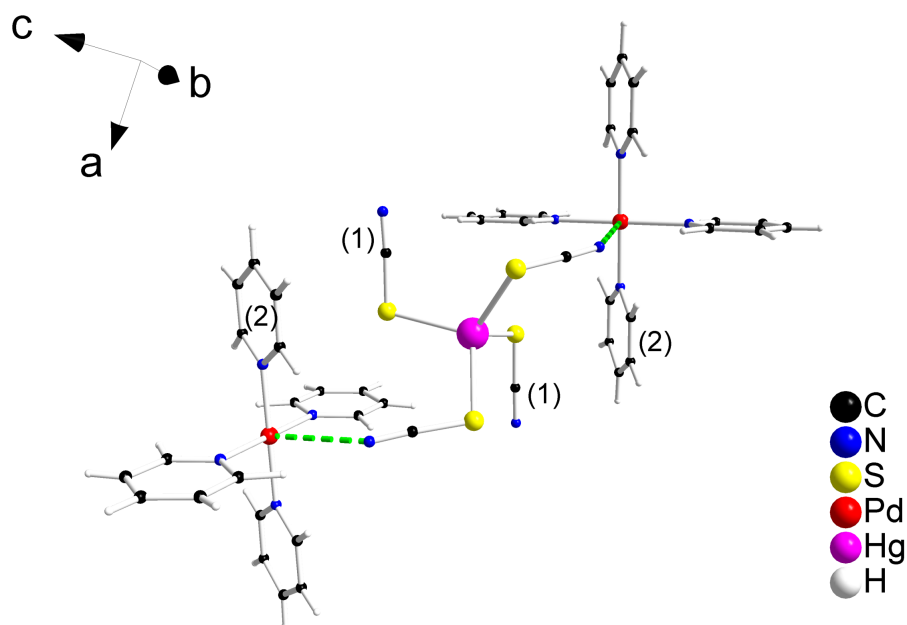


Abbildung 155: Verknüpfung von $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ mit zwei $[\text{Pd}(\text{py})_4]$ Molekülen

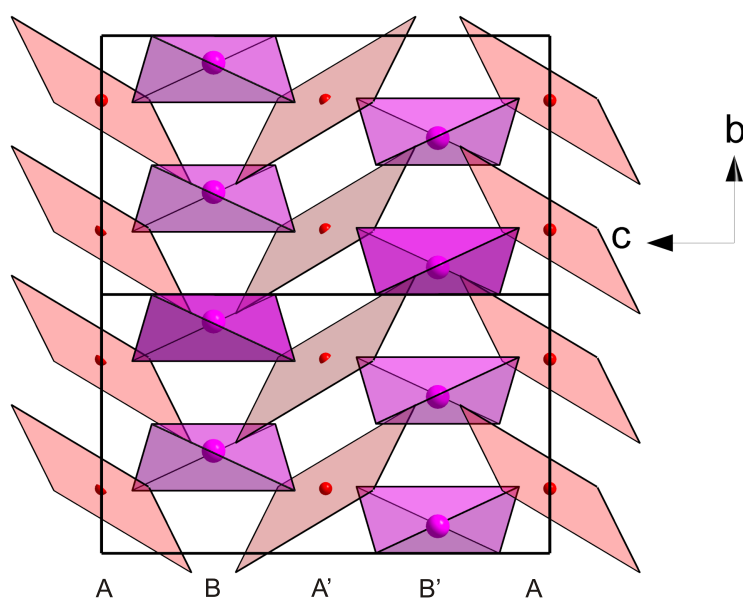


Abbildung 156: Darstellung der Schichtstruktur von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ mit zwei Elementarzellen in Blickrichtung $[100]$. Links: schematische Abfolge der Komplexionenschichten, Rechtecke = $A = A' = [\text{Pd}(\text{py})_4]$ und Tetraeder = $B = B' = [\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur

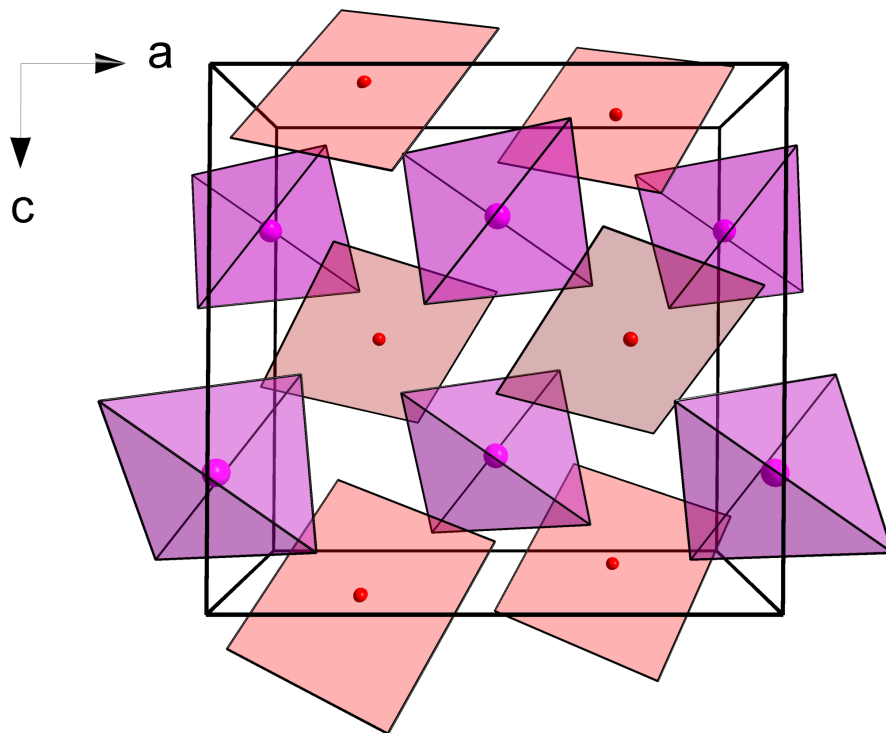


Abbildung 157: Schematische Darstellung von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ mit Blick in Richtung $[010]$. Rechtecke = $[\text{Pd}(\text{py})_4]$ und Tetraeder = $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

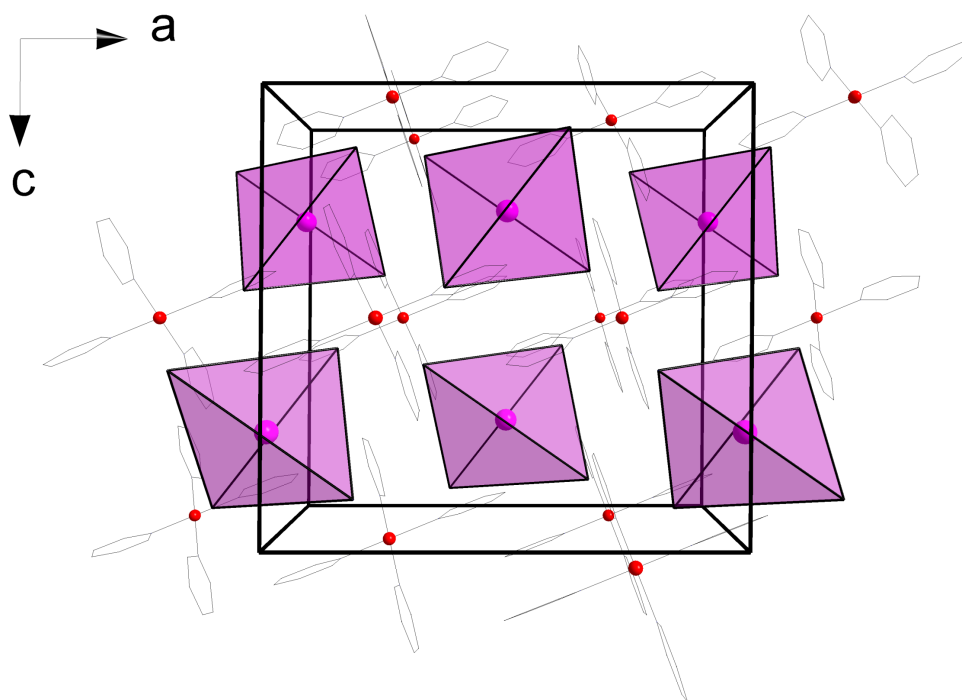


Abbildung 158: Darstellung von Abb. 157 mit Komplexmolekülen

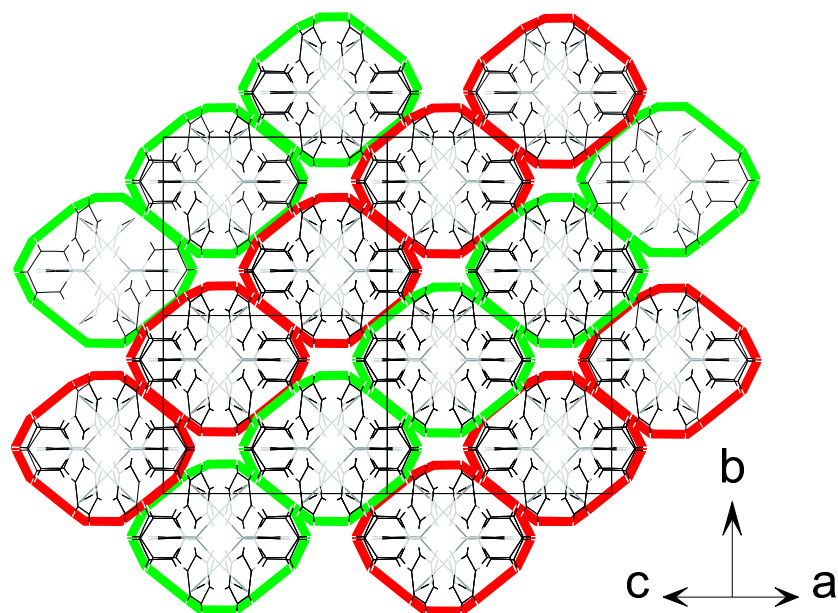


Abbildung 159: Darstellung der Stabpackung von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ in Richtung $[101]$

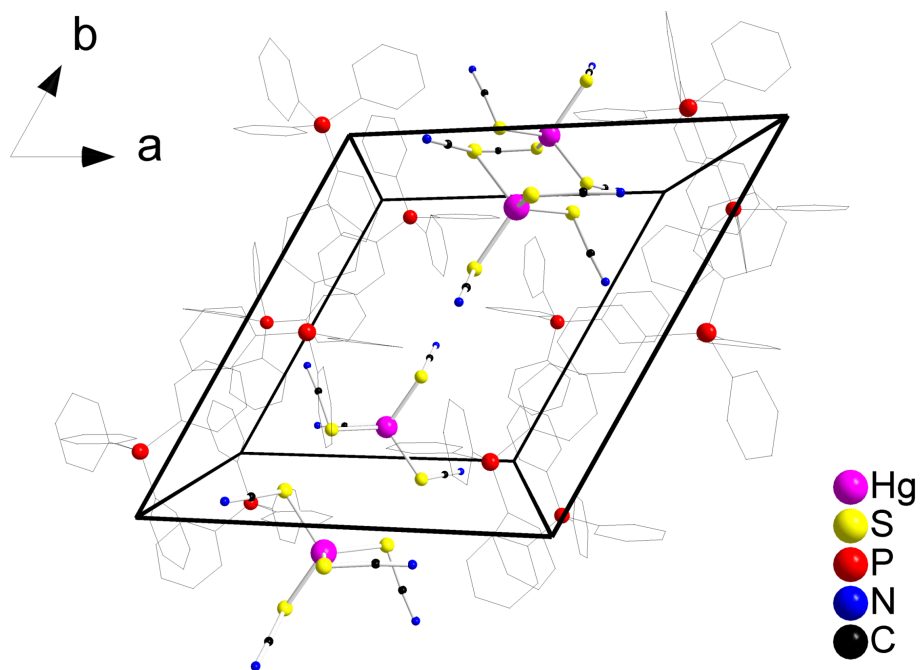


Abbildung 160: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{P}(\text{py})_4]_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

5.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ angefertigten Schwingungsspektren zeigen wie erwartet ein komplexes Muster an Schwingungsbanden. Aufgrund der großen Anzahl an möglichen Schwingungsmoden, 171 RAMAN-aktive ($85 A_g + 86 B_g$) und 177 IR-aktive ($88 A_u + 89 B_u$), wurde von einer vollständigen Zuordnung der Schwingungsspektren abgesehen. Einzelne charakteristische Banden wurden zugeordnet.

Tabelle 75: IR- und RAMAN-Schwingungsfrequenzen von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ in cm^{-1}

IR		RAMAN	
52, 55, 61, 65	—	37, 45, 55, 67	—
71, 99, 113, 184	—	104, 113, 131, 135	—
200, 207	—	172, 208	—
215	$\nu(\text{Pd-N})$	217	—
278	$\nu(\text{Hg-S})$	237	—
295	$\nu(\text{Hg-S})$	648	$\nu(\text{py})$
386	—	653	$\nu(\text{py})$
429	$\delta(\text{SCN})$	661	$\nu(\text{py})$
441	—	1021	$\nu(\text{py})$
458	—	1026	$\nu(\text{py})$
466	—		

Zuordnung nach [62]

— keine Zuordnung

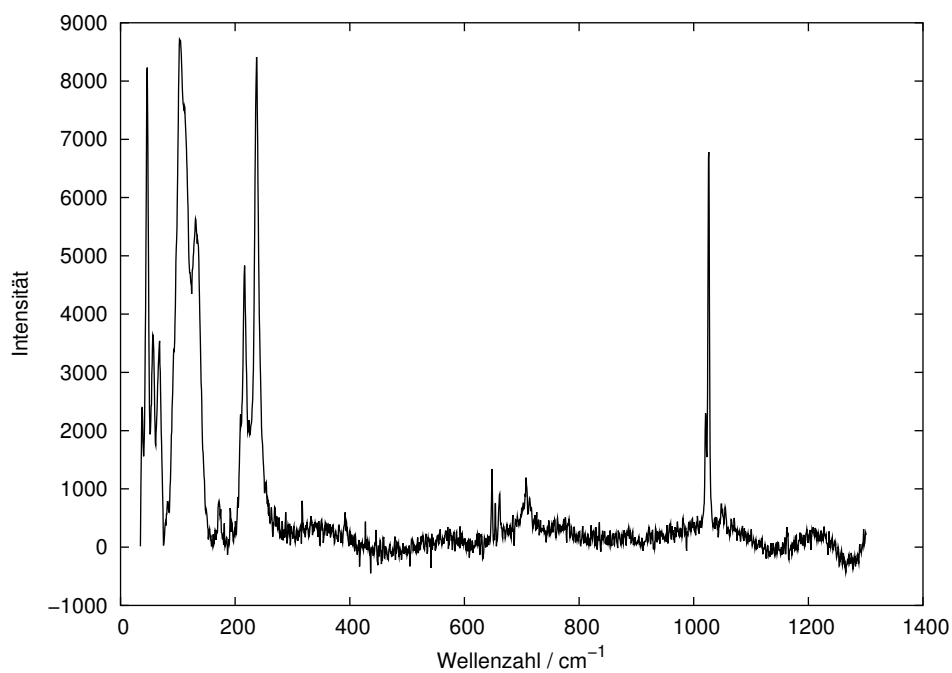


Abbildung 161: RAMAN-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

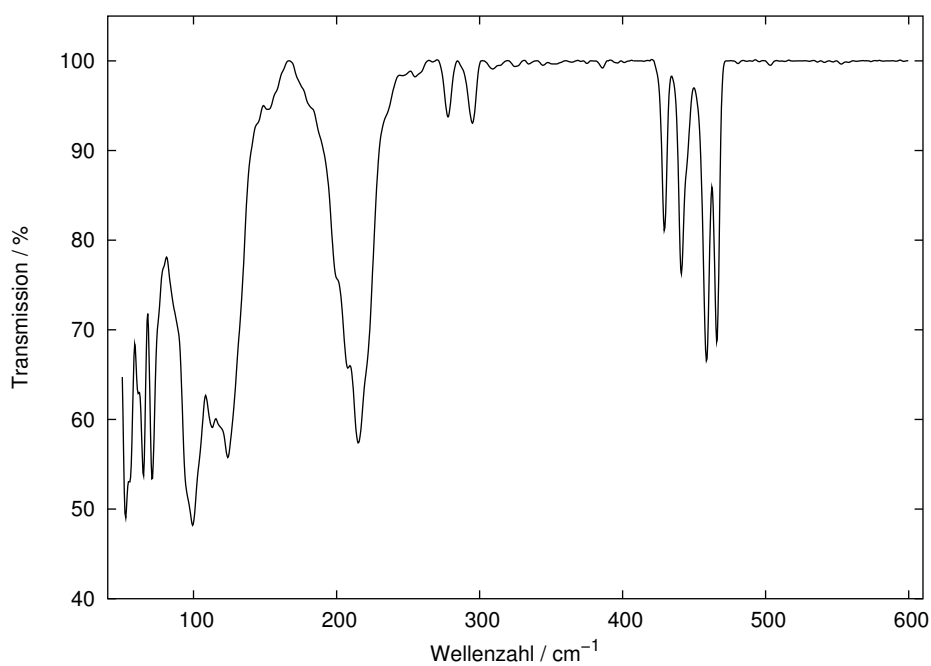


Abbildung 162: IR-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{py})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese und Kristallstrukturanalyse ternärer und quaternärer Halogenopalladate(II) berichtet. Als geeignete Synthesemethode hat sich die Solvothermalsynthese bei 150 °C mit 0,5 ml Lösungsmittel in Quarzglasampullen bewährt.

Im System $\text{MX}/\text{PdX}_2/\text{I}_2/\text{HX}$ ($\text{M} = \text{Cs}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I ; $\text{M} = \text{Rb}$, $\text{X} = \text{Br}$) konnten die Verbindungen $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$, $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ und $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ synthetisiert und charakterisiert werden. $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$, $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ und $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ kristallisieren alle im tetragonalen Kristallsystem ($\text{I4}/\text{mmm}$ (Nr. 139)) und sind isotyp zu $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ [12]. Typisches Merkmal der Verbindungsreihe sind die eingelagerten Iodmoleküle in der Kristallstruktur, die senkrecht zu $[\text{PdX}_4]$ -Baugruppen entlang der kristallografischen c-Achse liegen. Die Bindungslänge der Iodmoleküle ist im Vergleich zu elementarem Iod leicht aufgeweitet und wächst mit steigender Größe des Halogenatoms X an. Die Aufweitung der I_2 -Bindung spricht für eine *Charge-Transfer*-Wechselwirkung im Sinne eines Ladungsübertrags von Pd^{2+} auf I_2 .

Druckinduziert lassen sich die Verbindungen $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4]\text{I}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) mit Palladium im Valenzzustand 2+ in Palladium mit Valenzzustand 4+ überführen, dabei werden die I_2 -Bindungen gelöst und neue Pd-I-Bindungen geknüpft. Der Übergangsdruck steigt mit der Größe des Halogenatoms X an.

Das Redoxverhalten der Verbindungen $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$, $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ und $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ wurde mittels Hochdruck-Pulverbeugungsexperimenten untersucht, und es konnten kristallografische Daten extrahiert werden. Die Hochdruck-Pulverexperimente wurden am **European Synchrotron Radiation Facility** in Grenoble/Frankreich an den Experimentierstationen ID30 und ID09 durchgeführt.

- $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$: Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ wurde neu bestimmt, und durch Hochdruckpulverdiffraktometrie ist die Festkörper-Redoxreaktion von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ nach $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ untersucht worden. Der Übergang von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ zu $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ erfolgt zwischen 19 kbar und 20 kbar und bestätigt somit den von SCHÜPP [12]

angegebenen Übergangsbereich zwischen 12,4 kbar bis 20,3 kbar.

Durchgeführte Hochdruck-EXAFS-Experimente bestätigen den Übergangsbereich von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ zu $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ zwischen 17 kbar bis 20 kbar.

Aus temperaturabhängigen Hochdruck-Pulverexperimenten im Bereich des Übergangs kann abgeleitet werden, dass die Reaktion von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ zu $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ nicht reversibel ist. Pulverproben von phasenreinem $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ können in geschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur über 2 Jahre gelagert werden, ohne dass eine Umwandlung zu $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ stattfindet. Stress (Temperatur oder Druck) auf $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ führt jedoch zu einer vollständigen Umwandlung in $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ innerhalb weniger Wochen. Daraus lässt sich folgern, dass die Reaktion von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ zu $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ kinetisch gehemmt ist.

Theoretische Berechnungen (Dichte-Funktional, *Plane-Wave-Pseudopotentials*) [117] untermauern diese Beobachtungen, aus energetischer Sicht ist $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ bei Normaldruck rund 3 kJ/mol stabiler als $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$.

- **$\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$** : Hochdruck-Pulverbeugungsexperimente an $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ weisen darauf hin, dass im Bereich oberhalb von 112 kbar eine neue Hochdruckphase von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ auftritt, deren Kristallstruktur nicht bestimmt werden konnte. Die Existenz einer dichter gepackten, vermutlich hexagonalen Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ kann aufgrund der durchgeführten Hochdruckexperimente nicht ausgeschlossen werden.
- **$\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$** : Die druckinduzierte reversible Redoxreaktion von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ zu $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ mit Phasenübergang (tetragonal nach monoklin) konnte eindeutig im Bereich zwischen 78,8 kbar und 90,4 kbar anhand von Pulverbeugungsmethoden nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Hochdruck-RAMAN-Spektroskopie, die den Übergangsbereich bei rd. 90 kbar anzeigt, untermauern die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente.

Aus theoretischen Berechnungen (Dichte-Funktional, *Plane-Wave-Pseudopotentials*) [117] lässt sich der Phasenübergang um 73 kbar festlegen, und zeigt im Rahmen

der Genauigkeit der Methode gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Ebenso stimmen die berechneten Strukturparameter gut mit den experimentellen bestimmten überein und bestätigen die Spaltung der I₂-Bindung und Bildung neuer Pd-I-Bindungen. Der Koexistenzbereich von tetragonaler Phase (Cs₂[PdBr₄]I₂) und monokliner Phase (Cs₂[PdBr₄I₂]) wird für den Bereich zwischen 55 kbar und 80 kbar vorhergesagt. Die Energie-Volumen-Zustandsgleichung der Kristallstrukturen von Cs₂[PdBr₄]I₂ und Cs₂[PdBr₄I₂], liegen in diesem Druckbereich sehr dicht beieinander, und können so die Koexistenz beider Phasen in diesem Druckbereich erklären.

Die Hochdruckverbindung Cs₂[PdBr₄I₂] ist bis 218 kbar stabil und zeigt keine weiteren Phasenübergänge. Nach Druckentlastung wandelt sich Cs₂[PdBr₄I₂] in die Ausgangsverbindung Cs₂[PdBr₄]I₂ zurück.

- **Cs₂[PdCl₄]I₂** : Die druckinduzierte reversible Redoxreaktion von Cs₂[PdCl₄]I₂ nach Cs₂[PdCl₄] mit Phasenübergang (tetragonal nach tetragonal) konnte im Bereich zwischen 120 kbar und 160 kbar anhand von Pulverbeugungsmethoden nachgewiesen werden. Die Hochdruckverbindung von Cs₂[PdCl₄]I₂ ist bis 254 kbar stabil und wandelt sich nach Druckentlastung in die Ausgangsverbindung Cs₂[PdBr₄]I₂ zurück.

Einen tieferen Einblick in die Festkörper-Redoxreaktionen können Hochdruck-Einkristallmessungen liefern. EXAFS- und MÖSSBAUER-Spektroskopie im Bereich des Phasenübergangs können definierte Aussagen über die Oxidationszustände von Cs₂[PdBr₄]I₂ und Cs₂[PdCl₄]I₂ während des Übergangs ermöglichen.

Die Umsetzung von PdI₂ und Iod mit [N(CH₃)₄]I in wässriger Iodwasserstoffsäure führte zur Verbindung [N(CH₃)₄][Pd₂I₅]. Die Kristallstruktur von [N(CH₃)₄][Pd₂I₅] enthält dimere [Pd₂I₆]-Baugruppen, die eindimensional unendliche Ketten in Form einer tetragonalen Stabpackung ausbilden. [N(CH₃)₄][Pd₂I₅] stellt eine Strukturvariante des Cs[Pd₂Cl₅]-Typs [1] dar.

Einkristalle der Verbindung [N(CH₃)₄]₂[PdCl₄] konnten aus einer Lösung von

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ und PdCl_2 in verd. Salzsäure in Form orangeroter Kristallplättchen isoliert werden. Von der Verbindung waren nur die Elementarzellenparameter aus Röntgenpulveraufnahmen bekannt. Anhand von Einkristallaufnahmen konnte die Kristallstruktur bestimmt werden. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{PdCl}_4]$ kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem $P4/mnm$ (Nr. 136).

Durch die Umsetzung von $[\text{PdCl}_4]_{aq}$ und $[\text{AuCl}_4]_{aq}$ mit MCl ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$) bzw. durch Umsetzung von CsI_3 , PdI_2 und Au-Pulver konnten die Verbindungen **$\text{Rb}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$** , **$\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$** und **$\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdI}_{12}$** synthetisiert und röntgenografisch charakterisiert werden. Die Verbindungen sind isotyp und kristallisieren im höchstsymmetrischen Raumgruppentyp $\text{Ia}\bar{3}d$ (Nr. 230). Allen Verbindungen gemeinsam ist die statistische Verteilung der Gold- und Palladiumatompositionen im Verhältnis $\frac{2}{3}$ zu $\frac{1}{3}$ in der Kristallstruktur.

Aus Leitfähigkeituntersuchungen an den Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdCl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{PdBr}_{12}$ sowie $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{CuCl}_{12}$ und $\text{Cs}_4\text{Au}_2\text{CuBr}_{12}$ im Vergleich zu $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ [82] lässt sich ableiten, dass die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Größe des Halogenatoms anwächst. Durch die stärkere Überlappung der gefüllten d_z^2 -Orbitalen von Gold und Palladium mit den gefüllten p_z -Orbitalen der Halogenatome entsteht ein gefülltes Valenzband. Eine Überlappung der leeren hochenergetischen p_z -Orbitale führt zu einem leeren Leitungsband. Letzteres würde durch eine stärkere Überlappung der Palladium- und Gold-Orbitale mit den größer werdenden Halogenatom-Orbitalen zu breiteren Leitungsbändern und einer verbesserten Leitfähigkeit führen.

Bei der Umsetzung von CsBr_3 mit Au-Pulver und PdBr_2 konnten Einkristalle der Verbindung **$\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$** erhalten werden. Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{AuBr}_2][\text{AuBr}_4]$ konnte aufgeklärt und als isotyp zu $\text{Cs}_2[\text{AuCl}_2][\text{AuCl}_4]$, die Gold in den Oxidationsstufen $1+$ und $3+$ enthält, beschrieben werden.

Als Nebenprodukte der Untersuchungen im System $[\text{AuCl}_4]_{aq}/[\text{PdCl}_4]_{aq}/\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$) konnten Einkristalle der Verbindungen **$\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$** und **$[\text{Et}_4\text{N}][\text{AuCl}_4]$** erhalten werden.

- **Cs[AuCl₄]**: Die Struktur von Cs[AuCl₄] konnte aufgeklärt werden, sie ist isotyp zu Rb[AuCl₄] und kristallisiert im Raumgruppentyp C2/c (Nr. 15).
- Die Struktur von **[Et₄N][AuCl₄]** konnte anhand von Einkristallen, die durch Fällung mit [N(C₂H₅)₄] aus einer Lösung von [AuCl₄]_{aq} und [PdCl₄]_{aq} erhalten wurden, aufgeklärt werden.

Bei Versuchen Einlagerungsverbindungen mit [Pd(SCN)₄]-Baugruppen zu kristallisieren konnten die Verbindungen **[Pd(py)₂](SCN)₂** und **[Pd(py)₄][Hg(SCN)₄]** synthetisiert und charakterisiert werden.

- **[Pd(py)₂](SCN)₂** kristallisiert im Raumgruppentyp P $\bar{1}$ (Nr. 2) und wird aus zwei Molekülen Pyridin und einem Molekül Pd(SCN)₂ gebildet. [Pd(py)₂](SCN)₂ gliedert sich in die Reihe der Palladium(II)-dihalogenid-dipyridinaddukte ein.
- **[Pd(py)₄][Hg(SCN)₄]** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem C2/c (Nr. 15) und besteht aus voluminösen Komplexmolekülen, die einzeln für sich in einer Reihe von Verbindungen enthalten und gut charakterisiert sind. In der Kristallstruktur von [Pd(py)₄][Hg(SCN)₄] binden ein Molekül [Hg(SCN)₄] zwei Moleküle [Pd(py)₄] und formen so unendliche Ketten, die eine tetragonale Stabpackung ausbilden.

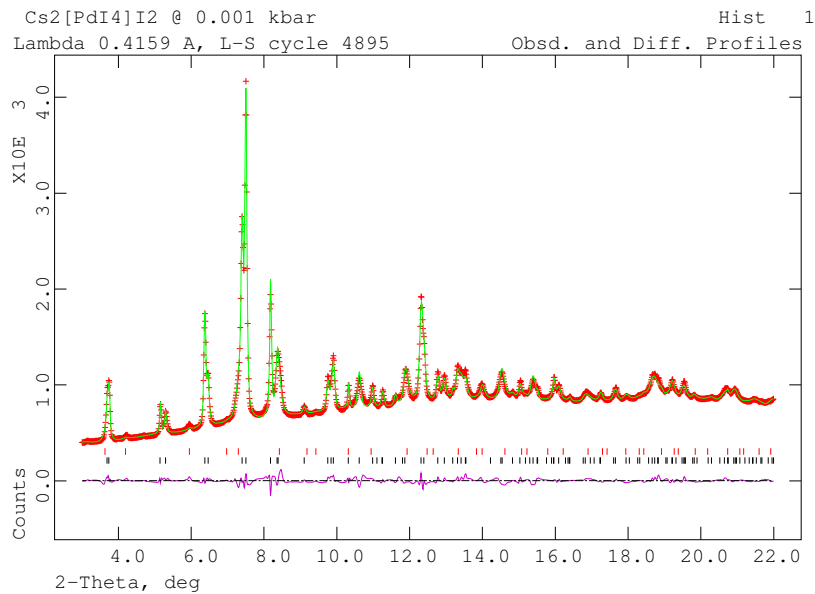
A Anhang

Kristallografische Daten und Pulverdiffraktogramme von
 $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ gemessen am ESRF an der Experimentierstation
ID09 (Experiment-Nr. CH-1052)

Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₄]I₂ bei 0,001 kbar

Druck [kbar]	0,001
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	8,9873(7)
c [Å]	9,2415(7)
V [Å ³]	746,4(2)
Anzahl der Datenpunkte	1484
Anzahl beobachteter Reflexe	178
Anzahl verfeinerter Parameter	43
R_p [%]	1,66
wR_p [%]	2,21
R_{F^2} [%]	6,54
χ^2	0,42

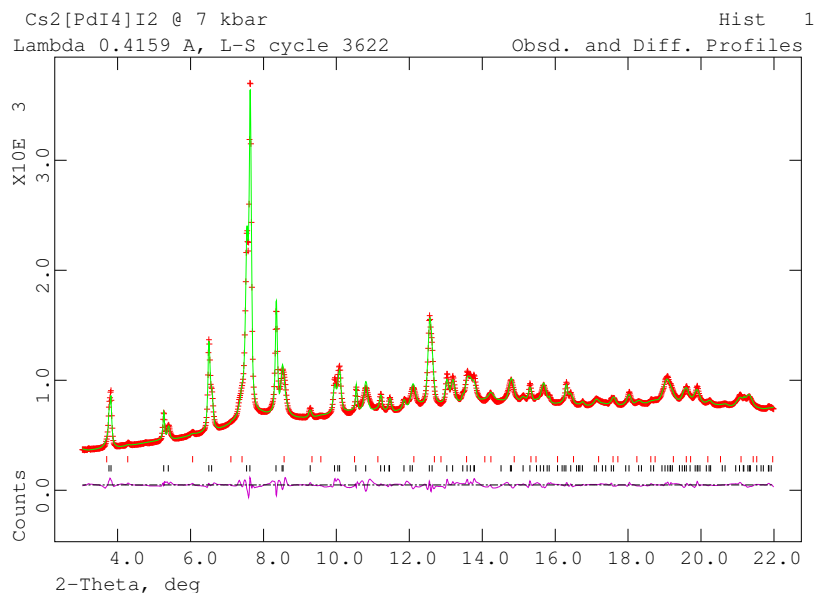
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,011(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,051(2)
I(1)	0,2036(2)	0,2036(2)	0	0,037(2)
I(2)	0	0	0,3502(5)	0,032(2)



 Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ bei 7,27 kbar

Druck [kbar]	7,27
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	8,8292(7)
c [Å]	9,0497(8)
V [Å ³]	705,4(2)
Anzahl der Datenpunkte	1482
Anzahl beobachteter Reflexe	166
Anzahl verfeinerter Parameter	45
R_p [%]	1,45
wR_p [%]	1,96
R_{F^2} [%]	5,64
χ^2	0,31

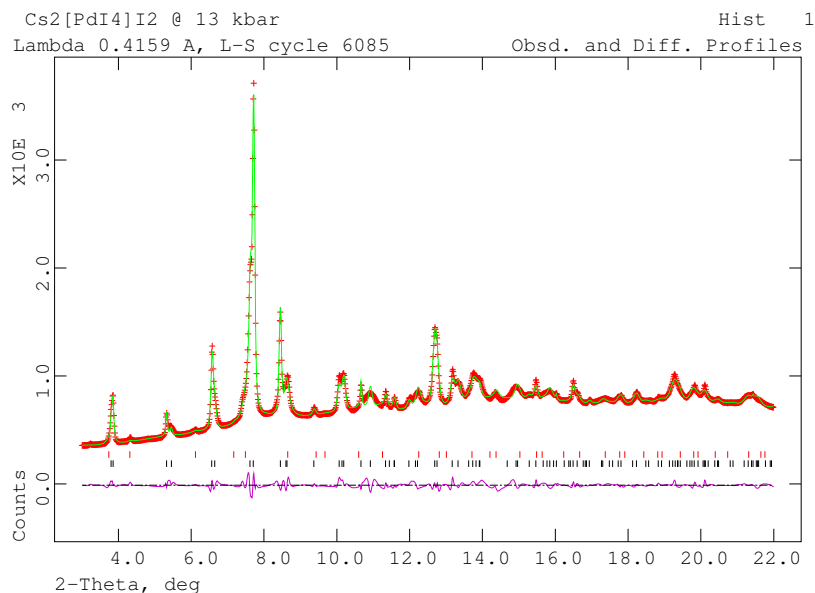
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,007(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,041(2)
I(1)	0,2076(2)	0,2076(2)	0	0,028(2)
I(2)	0	0	0,3474(5)	0,025(2)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ bei 13,32 kbar

Druck [kbar]	13,32
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	8,736(1)
c [\AA]	8,945(1)
V [\AA^3]	682,8(2)
Anzahl der Datenpunkte	1484
Anzahl beobachteter Reflexe	163
Anzahl verfeinerter Parameter	45
R_p [%]	1,77
wR_p [%]	2,44
R_{F^2} [%]	6,37
χ^2	0,46

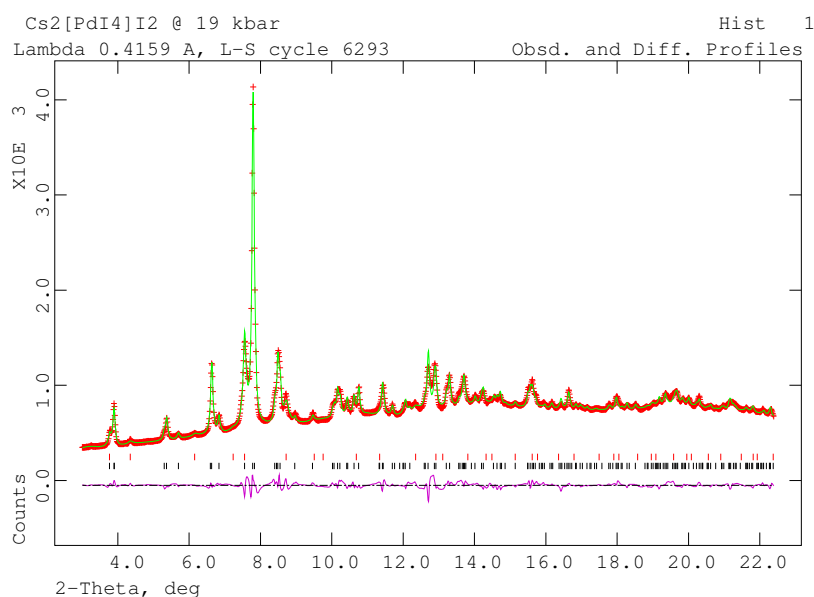
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,007(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,038(3)
I(1)	0,2093(3)	0,2093(3)	0	0,023(2)
I(2)	0	0	0,3428(5)	0,022(2)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₄]I₂ bei 18,86 kbar

Druck [kbar]	18,86
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Immm (Nr. 71)
a [Å]	8,358(1)
b [Å]	8,978(1)
c [Å]	8,8680(8)
V [Å ³]	665,5(1)
Anzahl der Datenpunkte	1515
Anzahl beobachteter	
Reflexe	268
Anzahl verfeinerter Parameter	43
R_p [%]	1,99
wR_p [%]	2,76
R_{F^2} [%]	9,74
χ^2	0,58

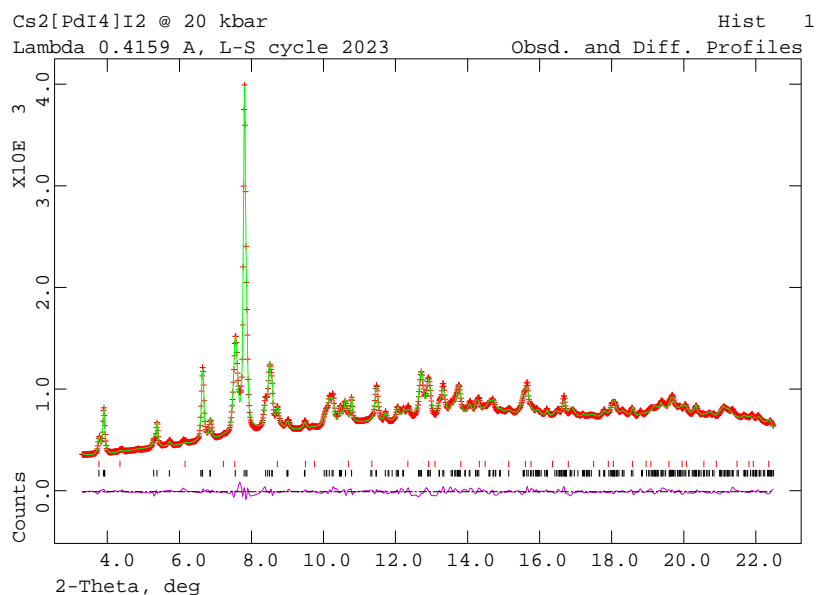
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,007(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	0,2363(7)	0,030(3)
I(1)	0,2171(5)	0,2020(5)	0	0,032(2)
I(2)	0	0	0,3398(7)	0,044(2)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₄]I₂ bei 20,13 kbar

Druck [kbar]	20,13
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Immm (Nr. 71)
a [Å]	8,313(1)
b [Å]	8,993(1)
c [Å]	8,8527(9)
V [Å ³]	661,9(2)
Anzahl der Datenpunkte	1601
Anzahl beobachteter	
Reflexe	295
Anzahl verfeinerter Parameter	47
R_p [%]	2,12
wR_p [%]	2,96
R_{F^2} [%]	10,76
χ^2	0,66

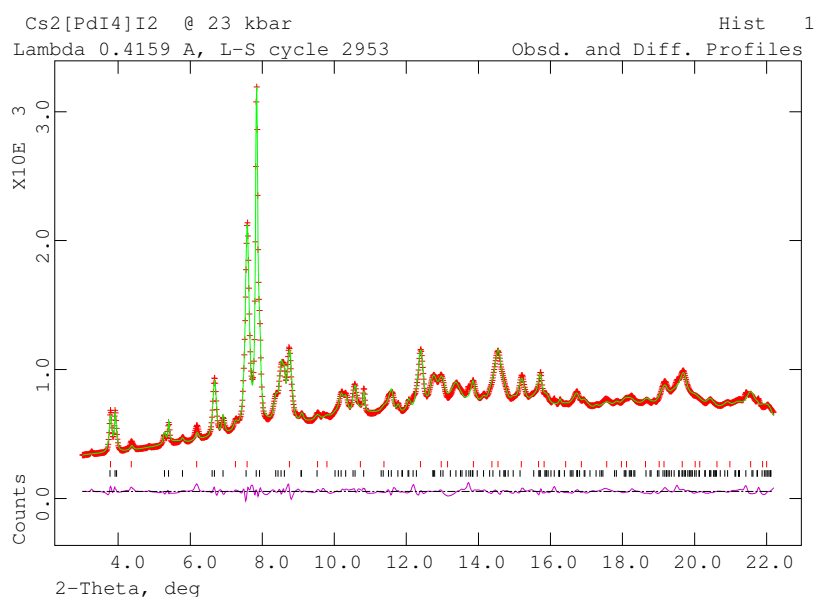
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,004(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	0,2346(8)	0,026(3)
I(1)	0,2182(6)	0,2022(6)	0	0,025(2)
I(2)	0	0	0,3445(7)	0,026(2)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₄]I₂ bei 22,91 kbar

Druck [kbar]	22,91
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Immm (Nr. 71)
a [Å]	8,236(1)
b [Å]	9,019(1)
c [Å]	8,820(1)
V [Å ³]	655,3(2)
Anzahl der Datenpunkte	1500
Anzahl beobachteter	
Reflexe	246
Anzahl verfeinerter Parameter	57
R_p [%]	1,46
wR_p [%]	1,98
R_{F^2} [%]	5,77
χ^2	0,30

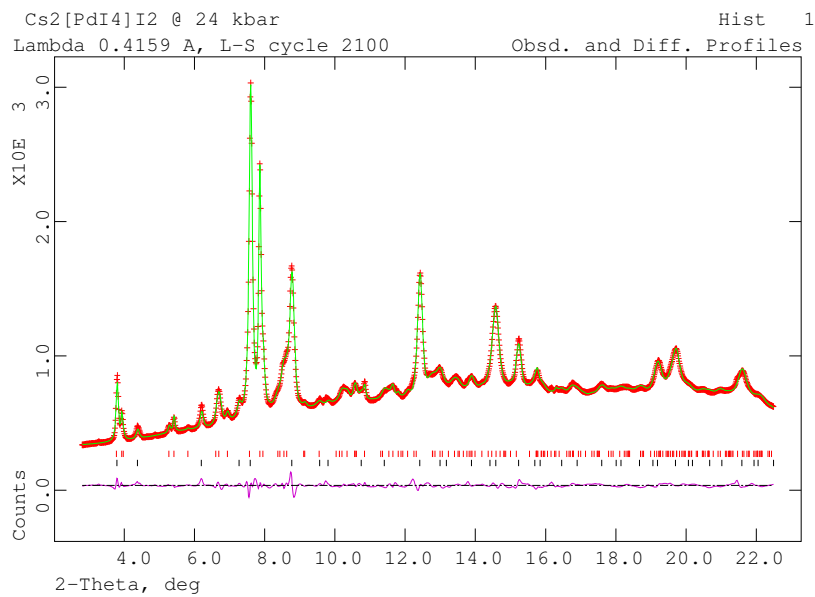
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,016(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	0,2260(8)	0,015(3)
I(1)	0,2227(5)	0,2020(6)	0	0,013(3)
I(2)	0	0	0,3434(7)	0,026(2)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4]\text{I}_2$ bei 24,86 kbar

Druck [kbar]	24,86
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Immm (Nr. 71)
a [\AA]	8,197(2)
b [\AA]	9,027(2)
c [\AA]	8,802(2)
V [\AA^3]	651,3(2)
Anzahl der Datenpunkte	1539
Anzahl beobachteter Reflexe	274
Anzahl verfeinerter Parameter	60
R_p [%]	1,25
wR_p [%]	1,71
R_{F^2} [%]	4,27
χ^2	0,23

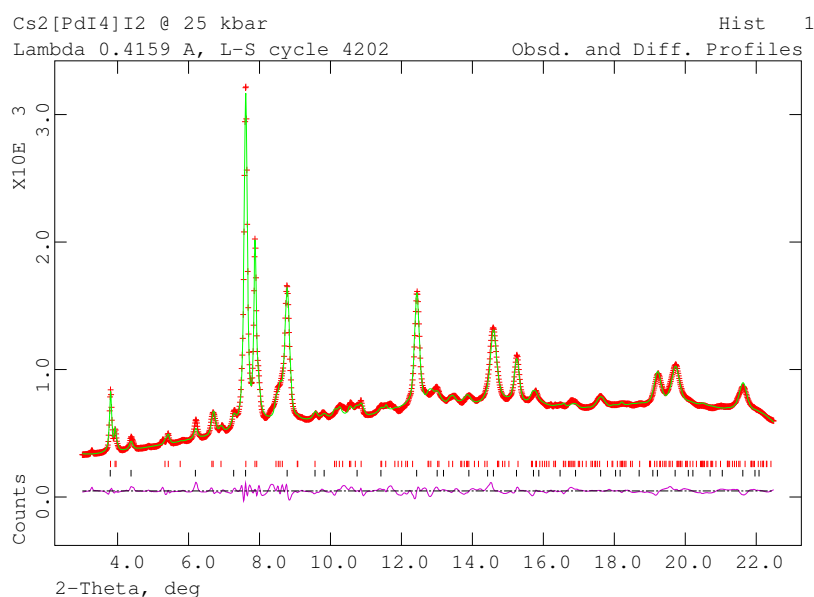
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,008(9)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	0,222(1)	0,012(4)
I(1)	0,2264(8)	0,2015(8)	0	0,014(3)
I(2)	0	0	0,342(1)	0,019(2)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₄]I₂ bei 25,77 kbar

Druck [kbar]	25,77
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Immm (Nr. 71)
a [Å]	8,246(2)
b [Å]	8,902(2)
c [Å]	8,768(2)
V [Å ³]	643,7(2)
Anzahl der Datenpunkte	1523
Anzahl beobachteter	
Reflexe	271
Anzahl verfeinerter Parameter	53
R_p [%]	1,75
wR_p [%]	2,31
R_{F^2} [%]	6,75
χ^2	0,40

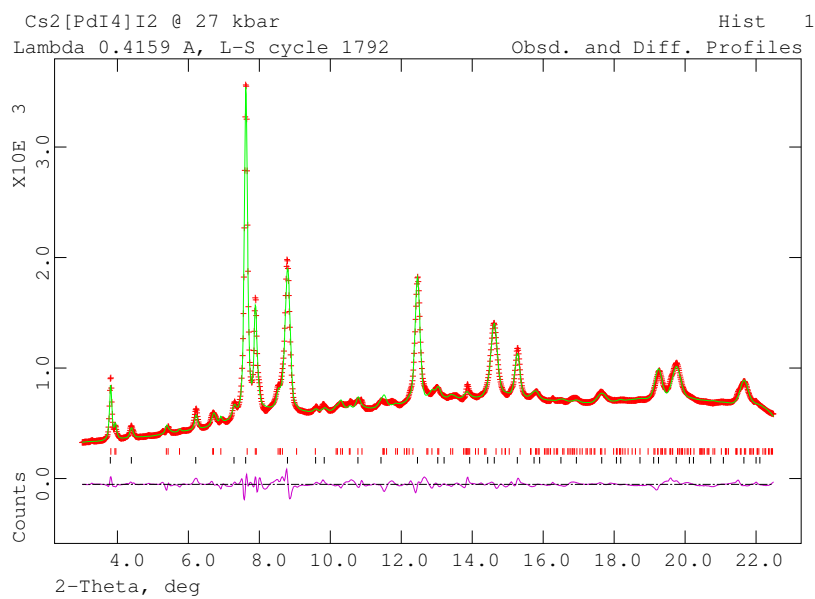
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,05(1)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	0,239(1)	0,027(8)
I(1)	0,222(1)	0,198(1)	0	0,053(7)
I(2)	0	0	0,324(2)	0,2(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₄]I₂ bei 27,15 kbar

Druck [kbar]	27,15
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Immm (Nr. 71)
a [Å]	8,281(3)
b [Å]	8,847(5)
c [Å]	8,760(6)
V [Å ³]	641,9(5)
Anzahl der Datenpunkte	1523
Anzahl beobachteter	
Reflexe	263
Anzahl verfeinerter Parameter	43
R_p [%]	2,04
wR_p [%]	2,79
R_{F^2} [%]	7,84
χ^2	0,57

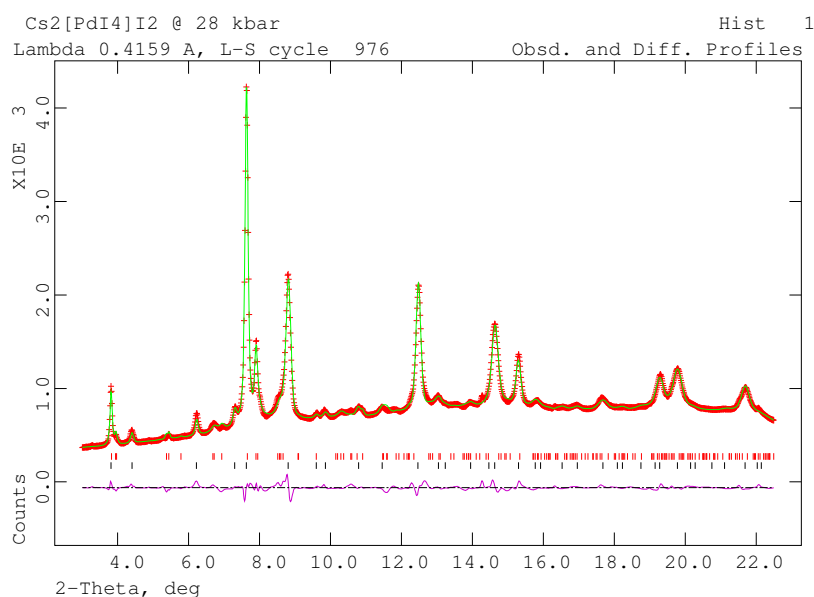
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,018(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	0,238(3)	0,069(2)
I(1)	0,224(2)	0,199(2)	0	0,1(1)
I(2)	0	0	0,330(3)	0,070(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₄]I₂ bei 28,53 kbar

Druck [kbar]	28,53
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Immm (Nr. 71)
a [Å]	8,240(4)
b [Å]	8,871(5)
c [Å]	8,752(5)
V [Å ³]	639,9(4)
Anzahl der Datenpunkte	1523
Anzahl beobachteter	
Reflexe	270
Anzahl verfeinerter Parameter	40
R_p [%]	1,68
wR_p [%]	2,46
R_{F^2} [%]	5,39
χ^2	0,50

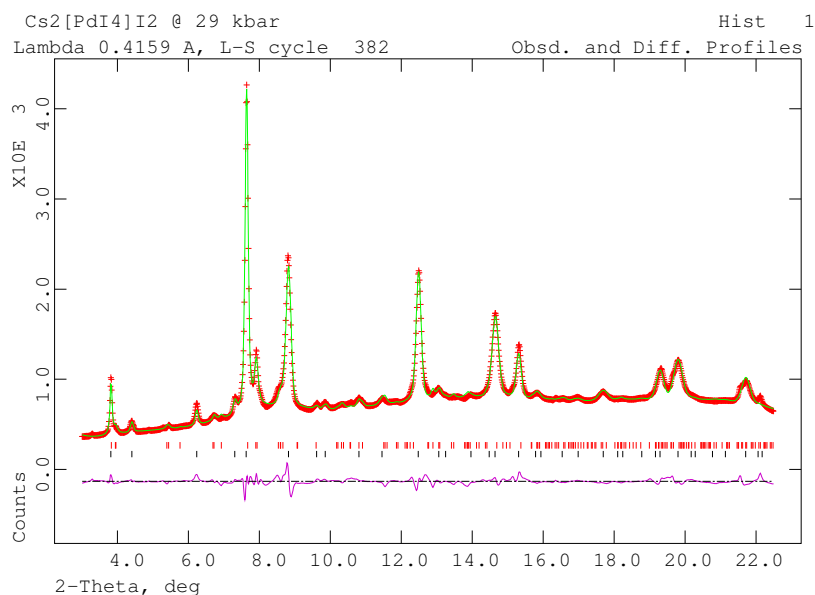
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,05
Cs	0	$\frac{1}{2}$	0,220(3)	0,05
I(1)	0,226(2)	0,193(2)	0	0,05
I(2)	0	0	0,330(3)	0,05



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₄]I₂ bei 29,64 kbar

Druck [kbar]	29,64
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Immm (Nr. 71)
a [Å]	8,268(4)
b [Å]	8,832(5)
c [Å]	8,752(6)
V [Å ³]	639,1(4)
Anzahl der Datenpunkte	1523
Anzahl beobachteter	
Reflexe	425
Anzahl verfeinerter Parameter	35
R_p [%]	2,25
wR_p [%]	3,11
R_{F^2} [%]	14,61
χ^2	0,78

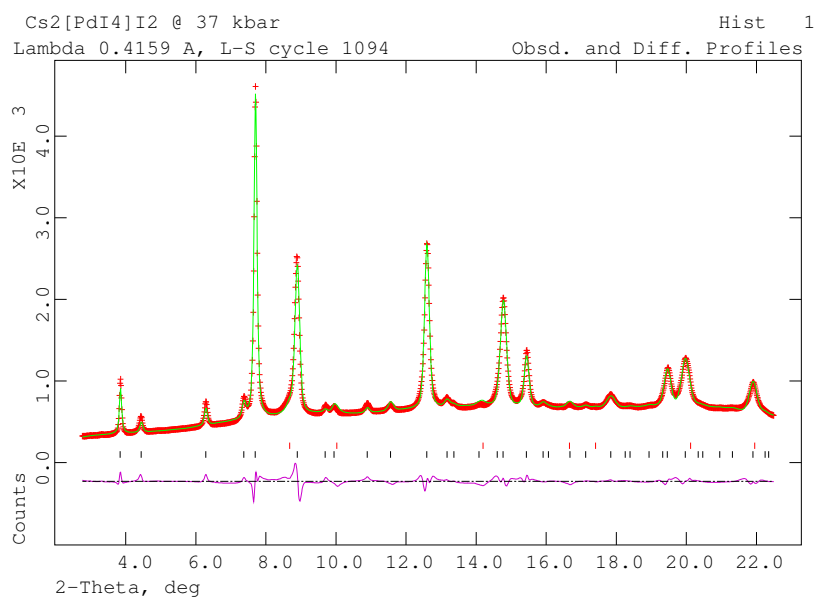
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,06
Cs	0	$\frac{1}{2}$	0,225(4)	0,06
I(1)	0,222(3)	0,191(3)	0	0,06
I(2)	0	0	0,323(3)	0,06



 Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₄]I₂ bei 37,17 kbar

Druck [kbar]	37,17
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	10,7252(9)
V [Å ³]	1233,7(3)
Anzahl der Datenpunkte	1542
Anzahl beobachteter	
Reflexe	61 (2. Phase Argon)
Anzahl verfeinerter Parameter	27
R_p [%]	2,64
wR_p [%]	3,78
R_{F^2} [%]	3,97
χ^2	1,06

Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,004(4)
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,006(2)
I	0,2451(3)	0	0	0,008(1)

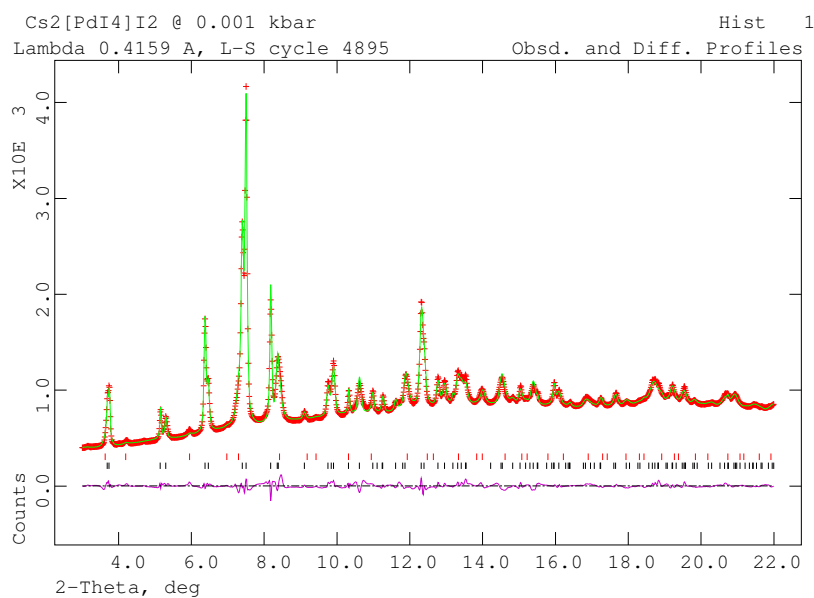


Kristallografische Daten und Pulverdiffraktogramme von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ gemessen am ESRF an den Experimentierstationen ID09 (Experiment-Nr. CH-1052) und ID30 (Experiment-Nr. CH-1086)

 Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 0,001 kbar

Druck [kbar]	0,001
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	11,314(1)
V [Å ³]	1448,4(7)
Anzahl der Datenpunkte	1484
Anzahl beobachteter	
Reflexe	178
Anzahl verfeinerter Parameter	43
R_p [%]	1,66
wR_p [%]	2,21
R_{F^2} [%]	6,54
χ^2	0,42

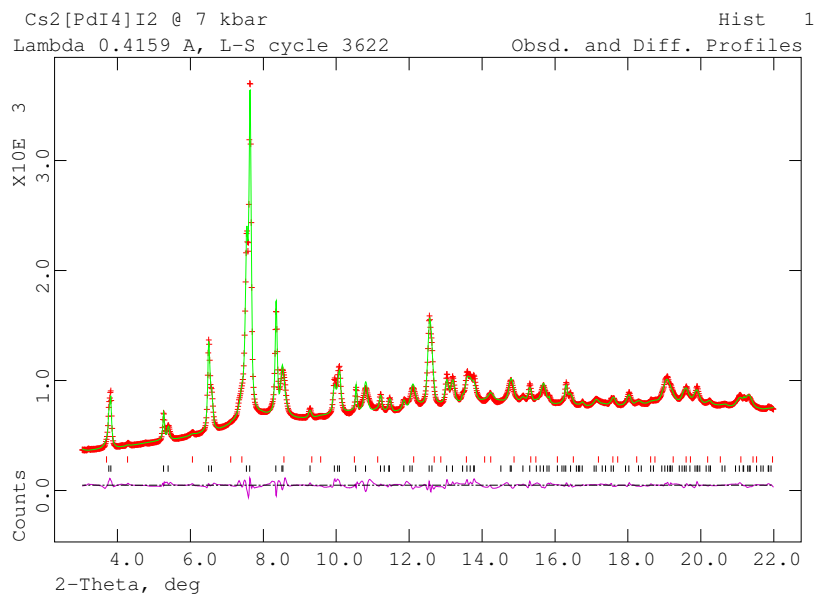
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,02
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,02
I	0,233(1)	0	0	0,02



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 7,27 kbar

Druck [kbar]	7,27
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	11,127(2)
V [Å ³]	1377,6(9)
Anzahl der Datenpunkte	1482
Anzahl beobachteter Reflexe	178
Anzahl verfeinerter Parameter	45
R_p [%]	1,45
wR_p [%]	1,96
R_{F^2} [%]	5,64
χ^2	0,31

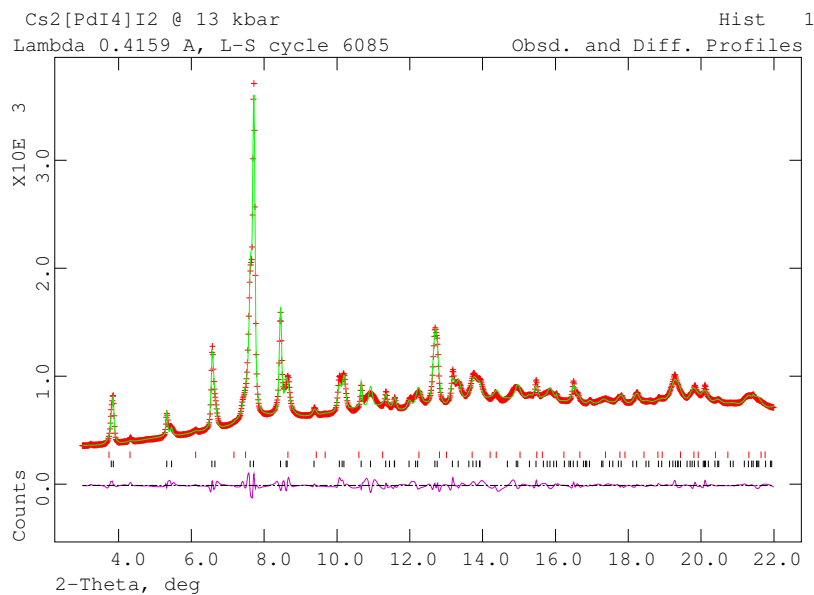
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,02
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,02
I	0,234(1)	0	0	0,02



 Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 13,32 kbar

Druck [kbar]	13,32
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}m$ (Nr. 225)
a [Å]	11,014(3)
V [Å ³]	1336(1)
Anzahl der Datenpunkte	1484
Anzahl beobachteter Reflexe	163
Anzahl verfeinerter Parameter	45
R_p [%]	1,77
wR_p [%]	2,44
R_{F^2} [%]	6,37
χ^2	0,46

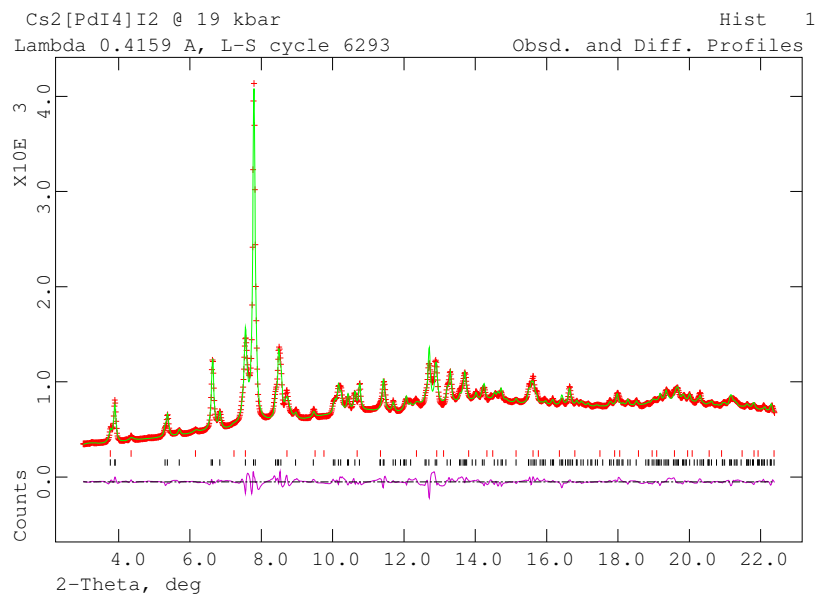
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,02
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,02
I	0,238(2)	0	0	0,02



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 18,86 kbar

Druck [kbar]	18,86
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [\AA]	10,924(3)
V [\AA^3]	1303(1)
Anzahl der Datenpunkte	1515
Anzahl beobachteter	
Reflexe	268
Anzahl verfeinerter Parameter	43
R_p [%]	1,99
wR_p [%]	2,76
R_{F^2} [%]	9,74
χ^2	0,58

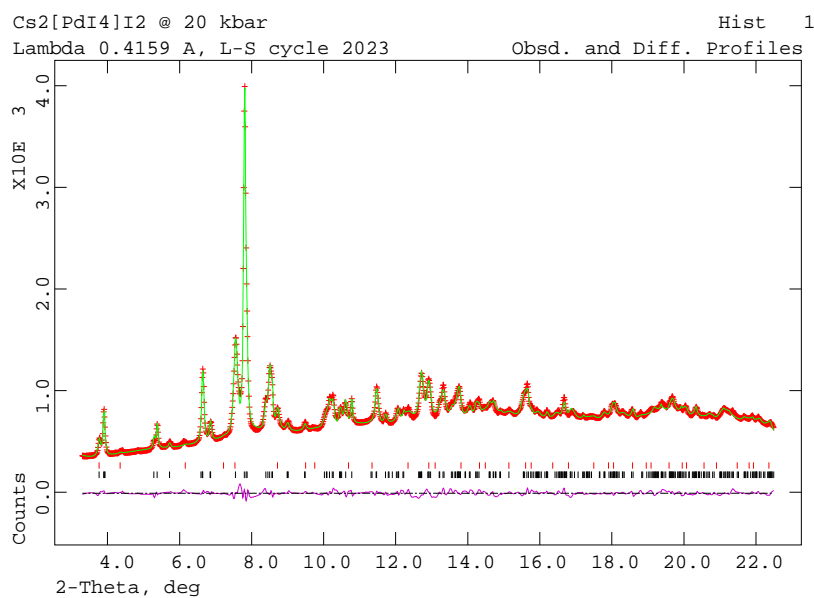
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,02
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,02
I	0,251(1)	0	0	0,02



 Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 20,13 kbar

Druck [kbar]	20,13
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	10,935(3)
V [Å ³]	1307(1)
Anzahl der Datenpunkte	1601
Anzahl beobachteter	
Reflexe	295
Anzahl verfeinerter Parameter	47
R_p [%]	2,12
wR_p [%]	2,96
R_{F^2} [%]	10,76
χ^2	0,66

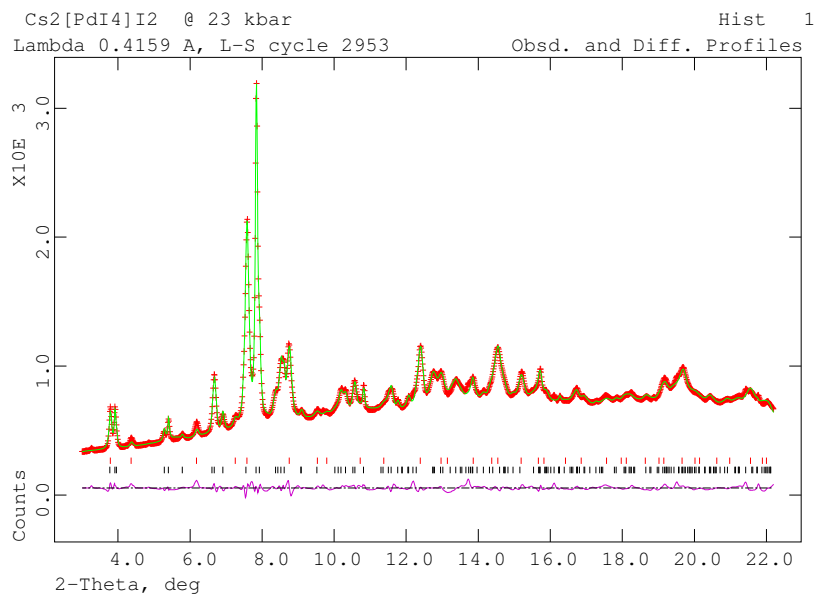
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,02
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,02
I	0,227(1)	0	0	0,02



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ bei 22,91 kbar

Druck [kbar]	22,91
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 225)
a [\AA]	10,892(1)
V [\AA^3]	1292,3(4)
Anzahl der Datenpunkte	1500
Anzahl beobachteter	
Reflexe	246
Anzahl verfeinerter Parameter	57
R_p [%]	1,46
wR_p [%]	1,98
R_{F^2} [%]	5,77
χ^2	0,30

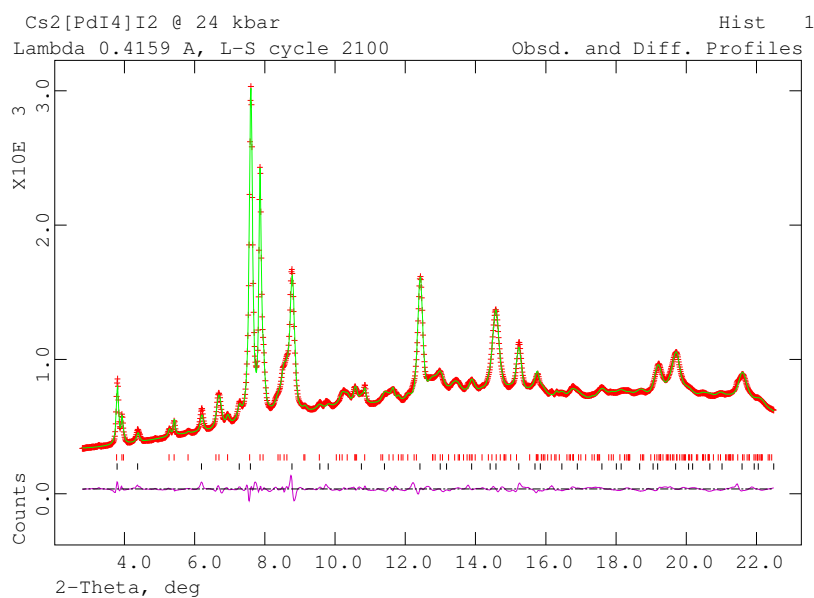
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,006(5)
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,02
I	0,2412(4)	0	0	0,022(2)



 Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 24,86 kbar

Druck [kbar]	24,86
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	10,8718(7)
V [Å ³]	1285,0(2)
Anzahl der Datenpunkte	1539
Anzahl beobachteter	
Reflexe	274
Anzahl verfeinerter Parameter	60
R_p [%]	1,25
wR_p [%]	1,71
R_{F^2} [%]	4,27
χ^2	0,23

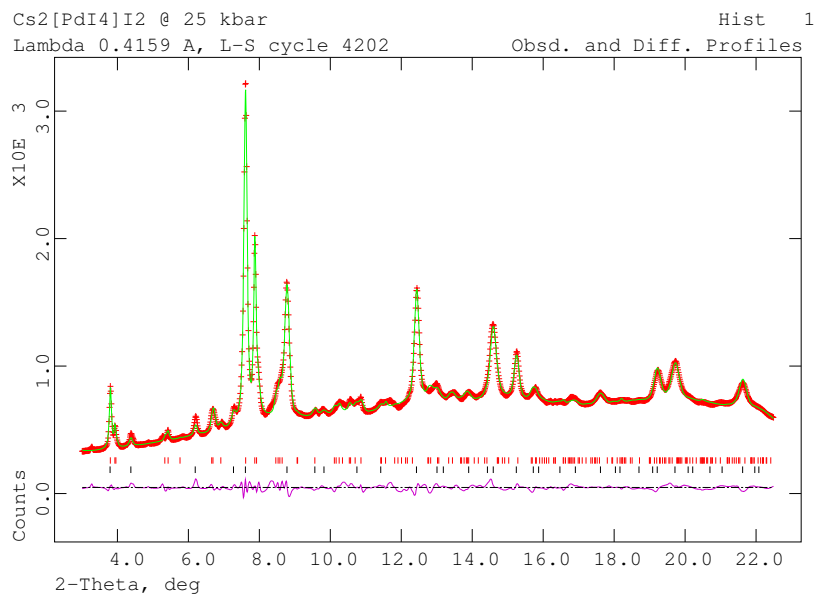
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,01(2)
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,004(2)
I	0,234(1)	0	0	0,024(1)



 Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 25,77 kbar

Druck [kbar]	25,77
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	10,8516(4)
V [Å ³]	1277,8(1)
Anzahl der Datenpunkte	1523
Anzahl beobachteter	
Reflexe	271
Anzahl verfeinerter Parameter	53
R_p [%]	1,75
wR_p [%]	2,31
R_{F^2} [%]	6,75
χ^2	0,40

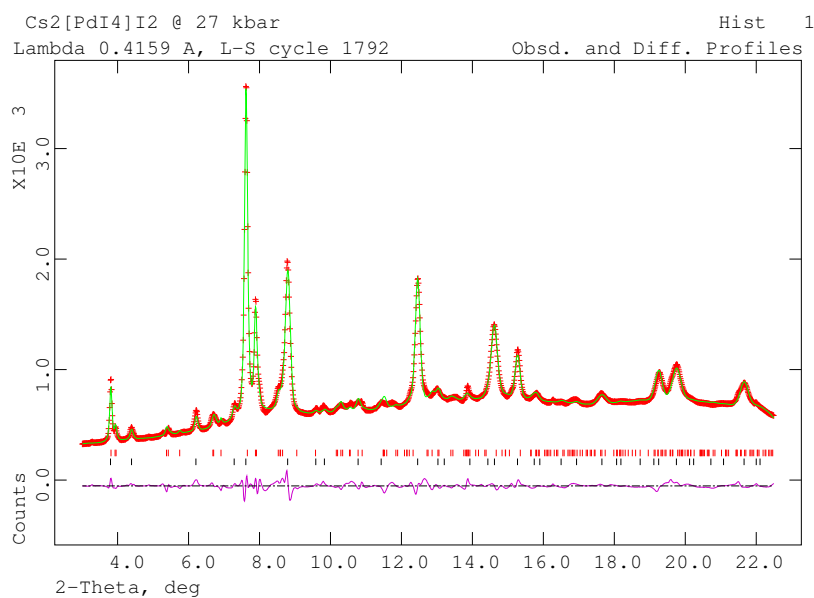
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,01(3)
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,006(3)
I	0,2512(8)	0	0	0,005(1)



 Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 27,15 kbar

Druck [kbar]	27,15
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	10,839(1)
V [Å ³]	1273,7(3)
Anzahl der Datenpunkte	1523
Anzahl beobachteter	
Reflexe	263
Anzahl verfeinerter Parameter	43
R_p [%]	2,04
wR_p [%]	2,79
R_{F^2} [%]	7,84
χ^2	0,57

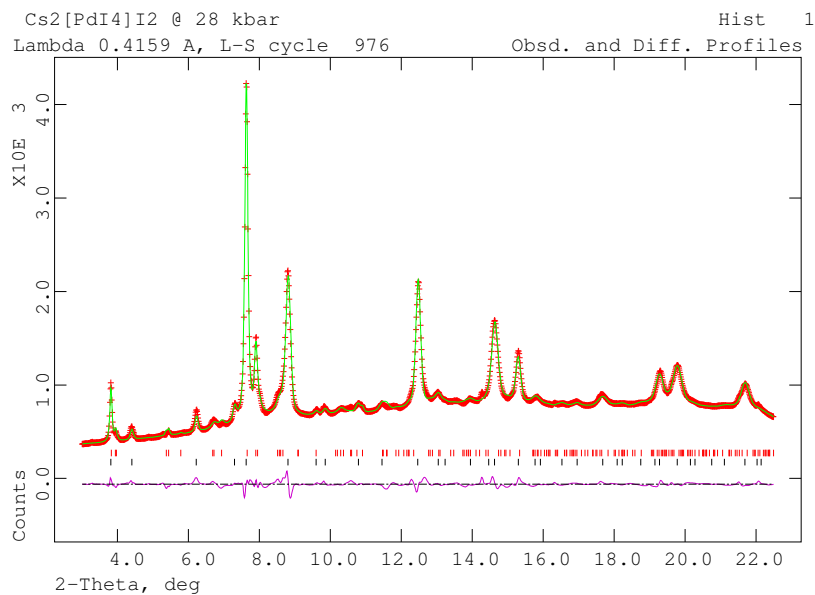
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,009(2)
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,012(1)
I	0,234(1)	0	0	0,014(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 28,53 kbar

Druck [kbar]	28,53
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [\AA]	10,8270(8)
V [\AA^3]	1269,2(3)
Anzahl der Datenpunkte	1523
Anzahl beobachteter Reflexe	270
Anzahl verfeinerter Parameter	40
R_p [%]	1,68
wR_p [%]	2,46
R_{F^2} [%]	5,39
χ^2	0,50

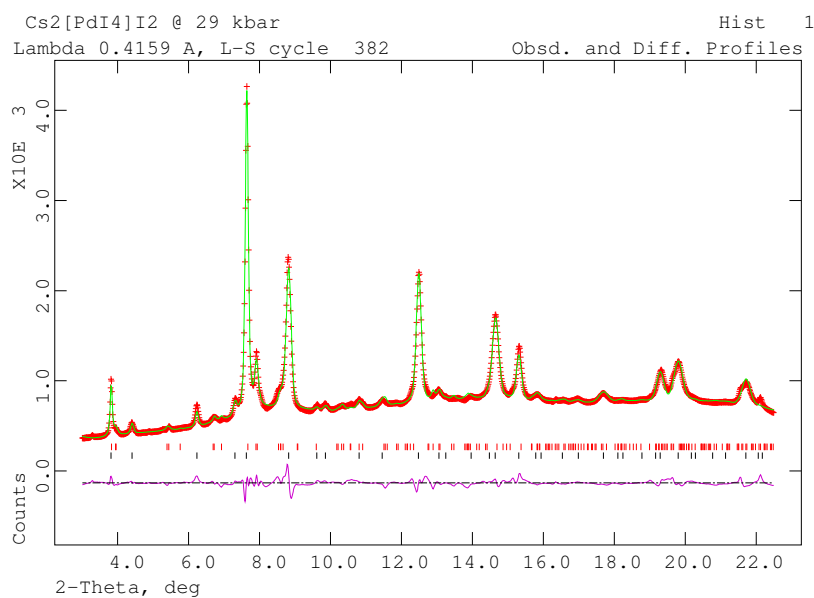
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,002(2)
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,017(2)
I	0,234(1)	0	0	0,021(1)



 Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 29,64 kbar

Druck [kbar]	29,64
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	10,815(1)
V [Å ³]	1265,1(3)
Anzahl der Datenpunkte	1523
Anzahl beobachteter	
Reflexe	425
Anzahl verfeinerter Parameter	35
R_p [%]	2,25
wR_p [%]	3,11
R_{F^2} [%]	14,61
χ^2	0,78

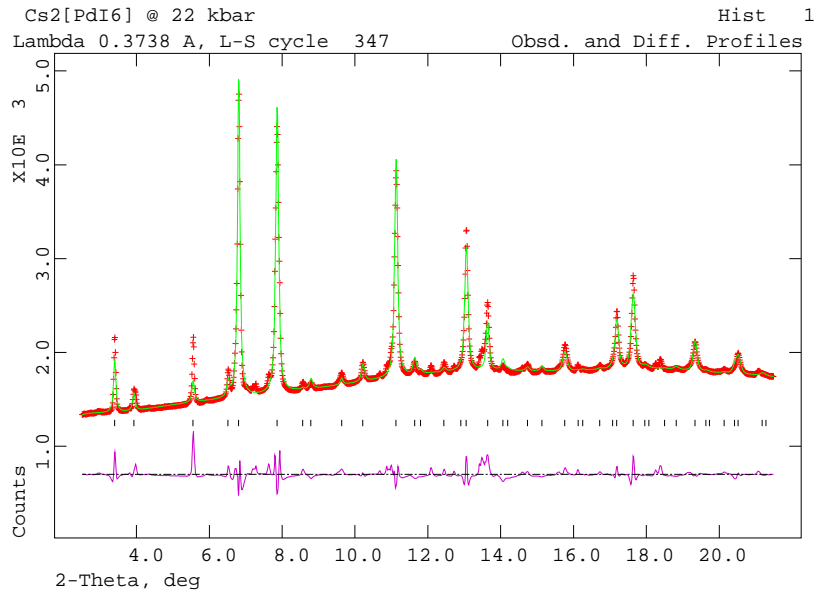
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,002(3)
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,009(2)
I	0,2451(4)	0	0	0,011(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdI}_6]$ bei 22,0 kbar

Druck [kbar]	22,0
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 225)
a [\AA]	10,901(1)
V [\AA^3]	1295,5(4)
Anzahl der Datenpunkte	1544
Anzahl beobachteter	
Reflexe	59
Anzahl verfeinerter Parameter	27
R_p [%]	1,37
wR_p [%]	2,32
R_{F^2} [%]	8,93
χ^2	0,97

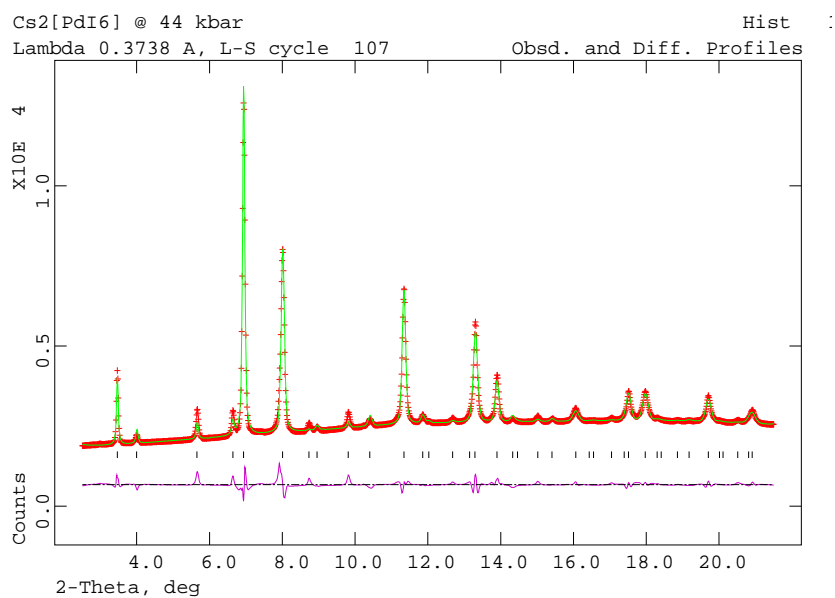
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,025
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,025
I	0,2408(4)	0	0	0,025



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 44,5 kbar

Druck [kbar]	44,5
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	10,7015(7)
V [Å ³]	1225,5(3)
Anzahl der Datenpunkte	1545
Anzahl beobachteter	
Reflexe	56
Anzahl verfeinerter Parameter	21
R_p [%]	1,43
wR_p [%]	2,43
R_{F^2} [%]	5,33
χ^2	1,60

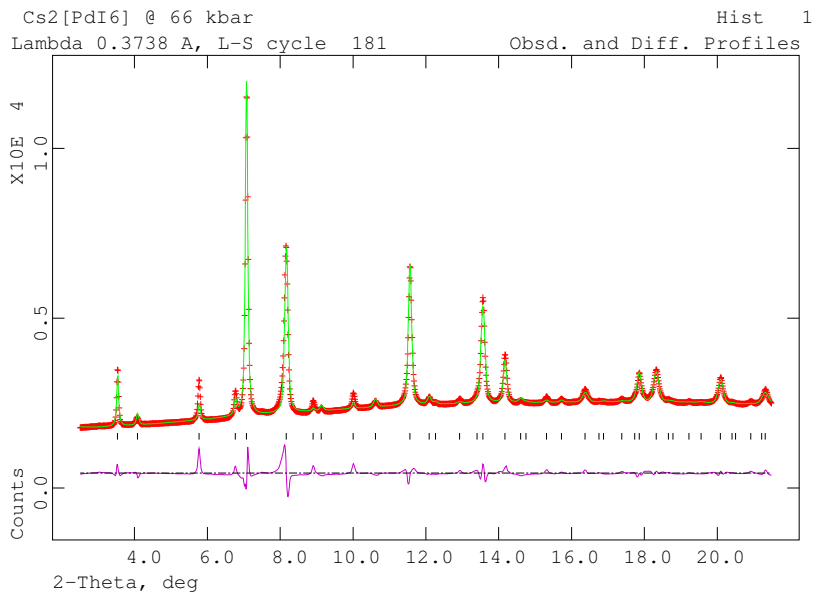
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,025
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,025
I	0,2414(2)	0	0	0,025



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 66,2 kbar

Druck [kbar]	66,2
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	10,4995(9)
V [Å ³]	1157,4(3)
Anzahl der Datenpunkte	1544
Anzahl beobachteter Reflexe	56
Anzahl verfeinerter Parameter	21
R_p [%]	1,76
wR_p [%]	3,17
R_{F^2} [%]	5,56
χ^2	1,60

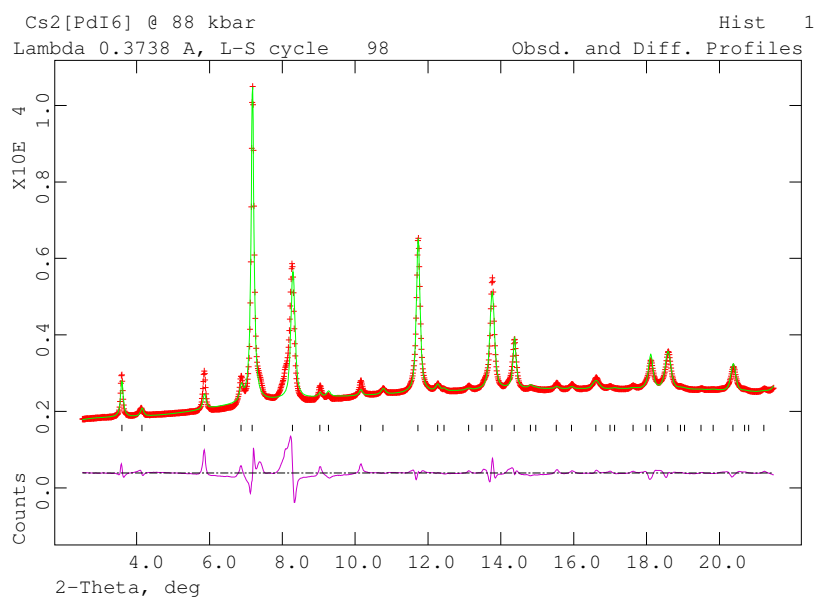
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,025
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,025
I	0,2440(4)	0	0	0,025



 Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 88,9 kbar

Druck [kbar]	88,9
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}m$ (Nr. 225)
a [Å]	10,356(1)
V [Å ³]	1110,8(4)
Anzahl der Datenpunkte	1544
Anzahl beobachteter	
Reflexe	56
Anzahl verfeinerter Parameter	21
R_p [%]	2,18
wR_p [%]	4,06
R_{F^2} [%]	5,37
χ^2	4,34

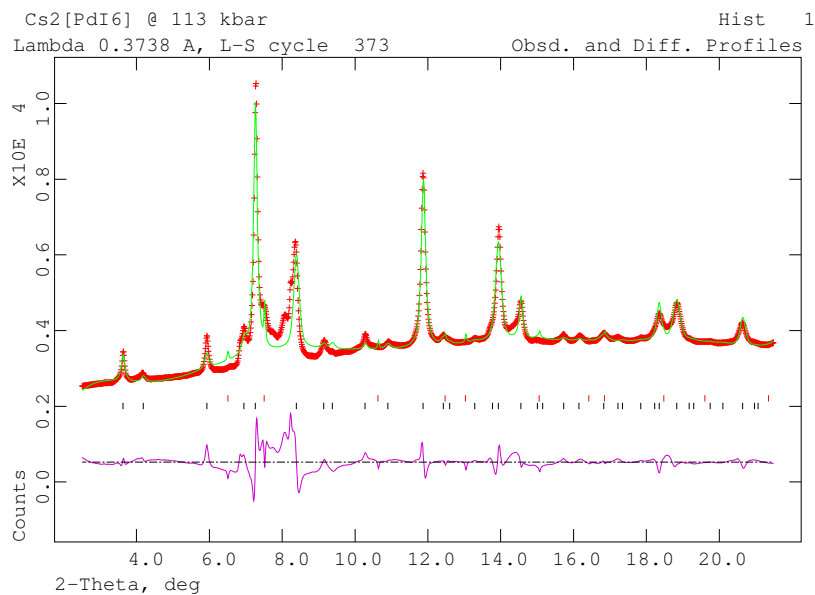
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,025
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,025
I	0,2465(6)	0	0	0,025



Kristallografische Daten von Cs₂[PdI₆] bei 113,0 kbar

Druck [kbar]	113,0
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)
a [Å]	10,2173(8)
V [Å ³]	1066,6(2)
Anzahl der Datenpunkte	1544
Anzahl beobachteter	
Reflexe	70 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	22
R_p [%]	3,00
wR_p [%]	4,86
R_{F^2} [%]	7,66
χ^2	8,87

Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,025
Cs	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,025
I	0,247(1)	0	0	0,025

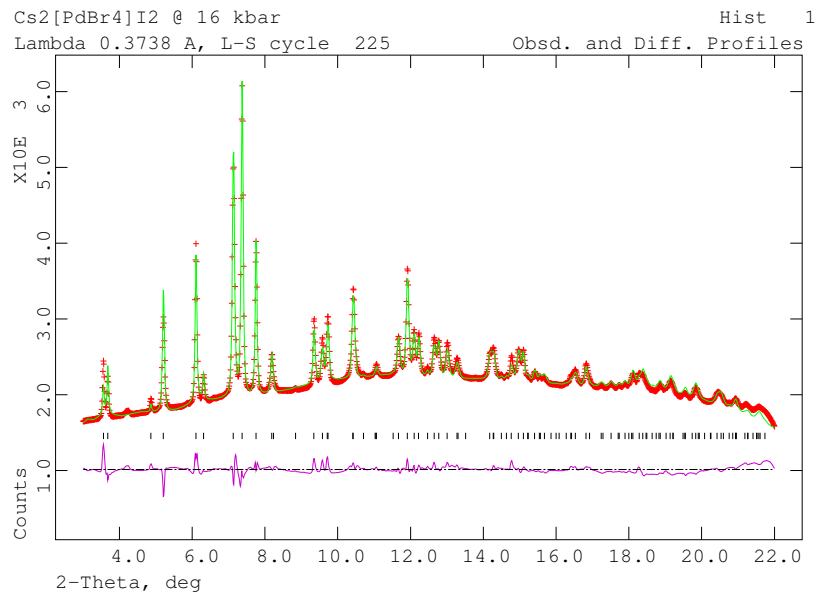


Kristallografische Daten und Pulverdiffraktogramme von
 $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ gemessen am ESRF an der Experimentierstation
ID30 (Experiment-Nr. CH-1086)

Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 16,7 kbar

Druck [kbar]	16,7
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	8,2213(6)
c [\AA]	8,8015(7)
V [\AA^3]	594,9(1)
Anzahl der Datenpunkte	1545
Anzahl beobachteter	
Reflexe	131
Anzahl verfeinerter Parameter	33
R_p [%]	0,94
wR_p [%]	1,51
R_{F^2} [%]	11,07
χ^2	0,50

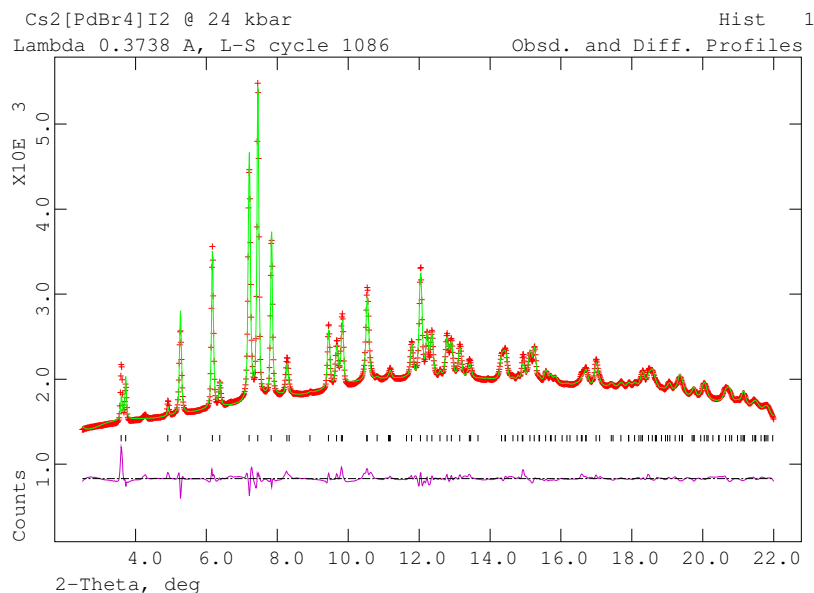
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,022(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,017(1)
Br	0,2066(3)	0,2066(3)	0	0,010(2)
I	0	0	0,3444(4)	0,051(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 24,6 kbar

Druck [kbar]	24,6
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	8,1357(6)
c [Å]	8,7136(7)
V [Å ³]	576,7(1)
Anzahl der Datenpunkte	1586
Anzahl beobachteter Reflexe	127
Anzahl verfeinerter Parameter	33
R_p [%]	0,97
wR_p [%]	1,61
R_{F^2} [%]	8,73
χ^2	0,51

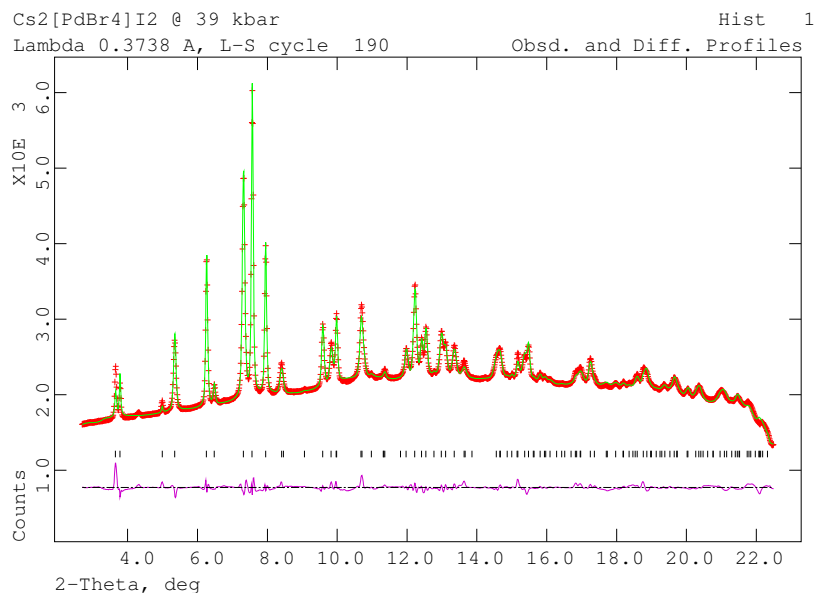
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,005(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,012(1)
Br	0,2082(3)	0,2082(3)	0	0,005(1)
I	0	0	0,3437(5)	0,047(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 39,1 kbar

Druck [kbar]	39,1
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	8,0087(7)
c [Å]	8,5890(7)
V [Å ³]	550,9(1)
Anzahl der Datenpunkte	1586
Anzahl beobachteter Reflexe	99
Anzahl verfeinerter Parameter	39
R_p [%]	1,03
wR_p [%]	1,61
R_{F^2} [%]	7,15
χ^2	0,58

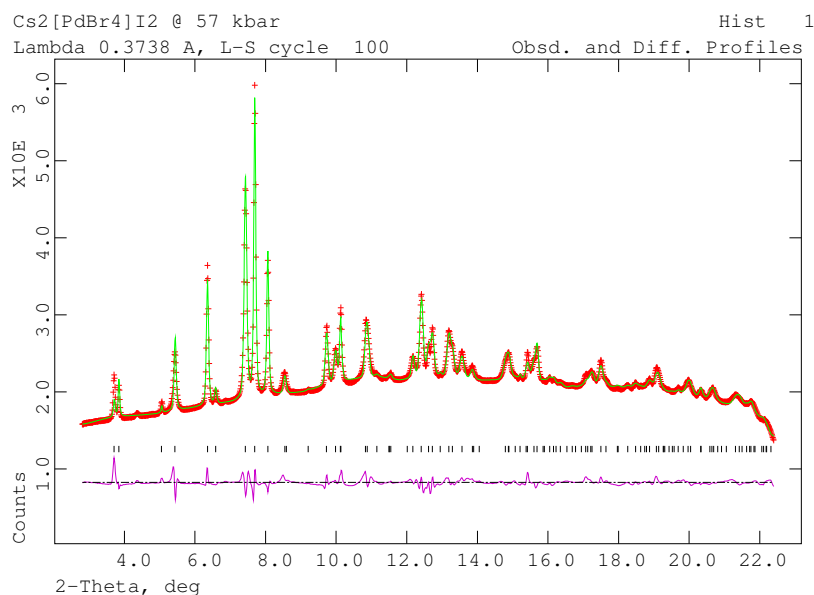
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,005(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,005(1)
Br	0,2100(3)	0,2100(3)	0	0,005(1)
I	0	0	0,3408(5)	0,044(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 57,6 kbar

Druck [kbar]	57,6
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,8808(9)
c [Å]	8,4734(9)
V [Å ³]	526,2(2)
Anzahl der Datenpunkte	1593
Anzahl beobachteter Reflexe	120
Anzahl verfeinerter Parameter	37
R_p [%]	1,15
wR_p [%]	1,80
R_{F^2} [%]	8,74
χ^2	0,69

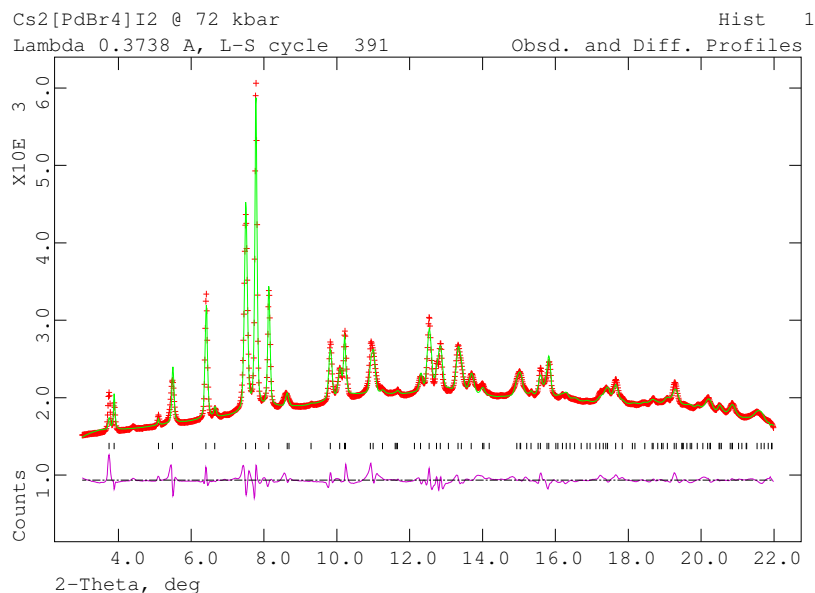
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,005(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,005(1)
Br	0,2144(4)	0,2144(4)	0	0,004(1)
I	0	0	0,3391(6)	0,043(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 72 kbar

Druck [kbar]	72
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,798(1)
c [Å]	8,404(1)
V [Å ³]	511,1(2)
Anzahl der Datenpunkte	1472
Anzahl beobachteter Reflexe	112
Anzahl verfeinerter Parameter	36
R_p [%]	1,33
wR_p [%]	2,05
R_{F^2} [%]	9,76
χ^2	0,86

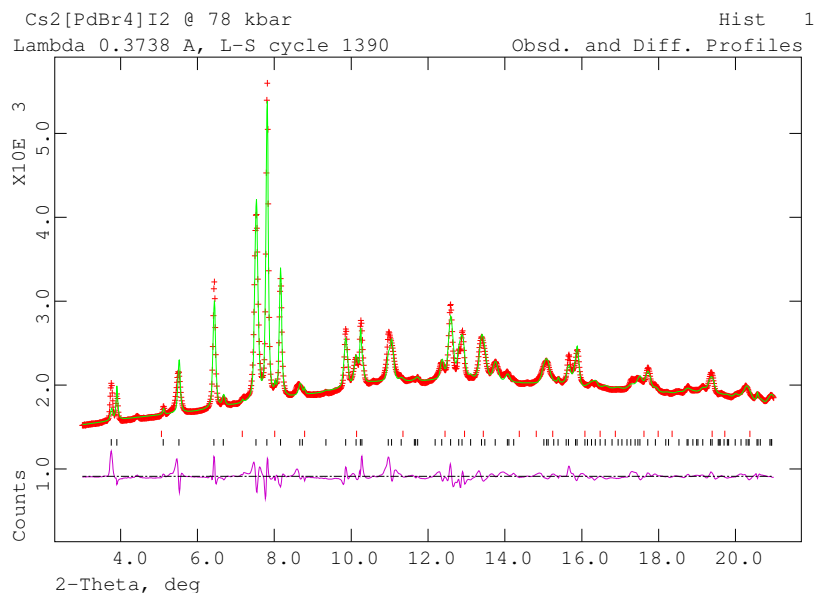
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,017(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,001(2)
Br	0,2183(5)	0,2183(5)	0	0,004(2)
I	0	0	0,3358(9)	0,037(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 78,8 kbar

Druck [kbar]	78,8
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,798(1)
c [Å]	8,404(1)
V [Å ³]	504,6(2)
Anzahl der Datenpunkte	1463
Anzahl beobachteter Reflexe	132 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	29
R_p [%]	1,45
wR_p [%]	2,18
R_{F^2} [%]	10,85
χ^2	0,97

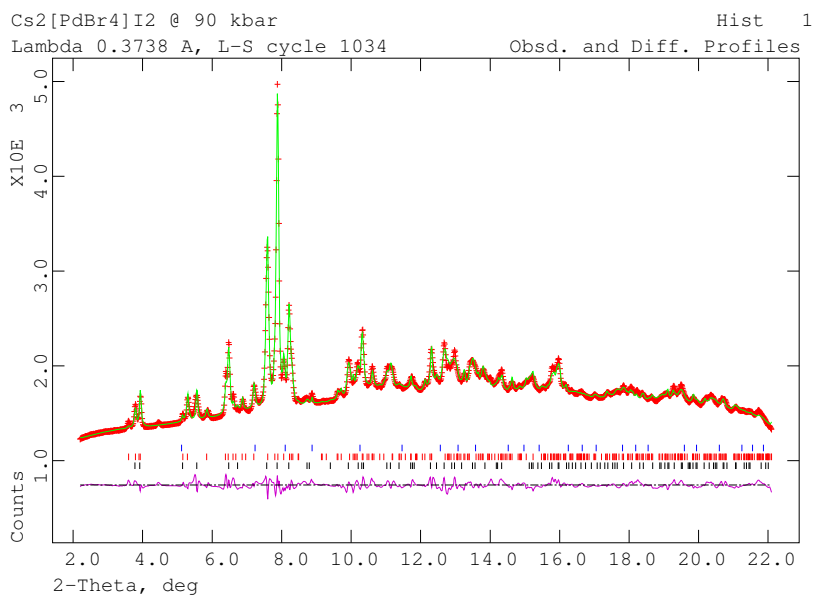
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,005(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,007(2)
Br	0,2177(6)	0,2177(6)	0	0,004(3)
I	0	0	0,3383(9)	0,043(2)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 90,4 kbar

Druck [kbar]	90,4	
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)	I2/m(Nr. 15)
a [Å]	7,699(2)	8,292(2)
b [Å]	7,669(2)	7,328(2)
c [Å]	8,315(1)	8,086(1)
β [°]	90	93,04(1)
V [Å ³]	493,0(2)	490,7(2)
Anzahl der Datenpunkte	1543	
Anzahl beobachteter		
Reflexe	511 (3. Phase N ₂)	
Anzahl verfeinerter Parameter	43	
R_p [%]	1,36	
wR_p [%]	1,78	
R_{F^2} [%]	22,33	
χ^2	0,55	

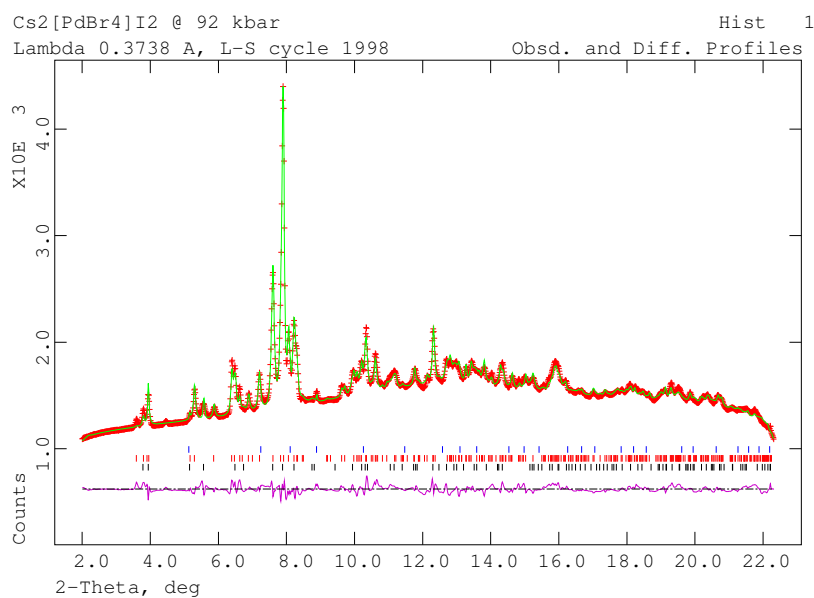
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0,014(4)/0,02
Cs	0 / 0,751(2)	$\frac{1}{2}$ / 0	$\frac{1}{4}$ / 0,472(2)	0,015(3)/0,02
Br	0,2177(6)/0,986(2)	0,2177(6)/0,763(3)	0 / 0,786(2)	0,035(5)/0,02
I	0 / 0,673(2)	0 / 0	0,3383(9)/0,022(2)	0,059(3)/0,02



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 92,4 kbar

Druck [kbar]	92,4	
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)	I2/m(Nr. 15)
a [Å]	7,684(1)	8,294(1)
b [Å]	7,684(1)	7,293(1)
c [Å]	8,311(2)	8,093(1)
β [°]	90	93,088(9)
V [Å ³]	490,7(2)	488,9(2)
Anzahl der Datenpunkte	1575	
Anzahl beobachteter		
Reflexe	510 (3. Phase N ₂)	
Anzahl verfeinerter Parameter	55	
R_p [%]	1,25	
wR_p [%]	1,61	
R_{F^2} [%]	14,36	
χ^2	0,41	

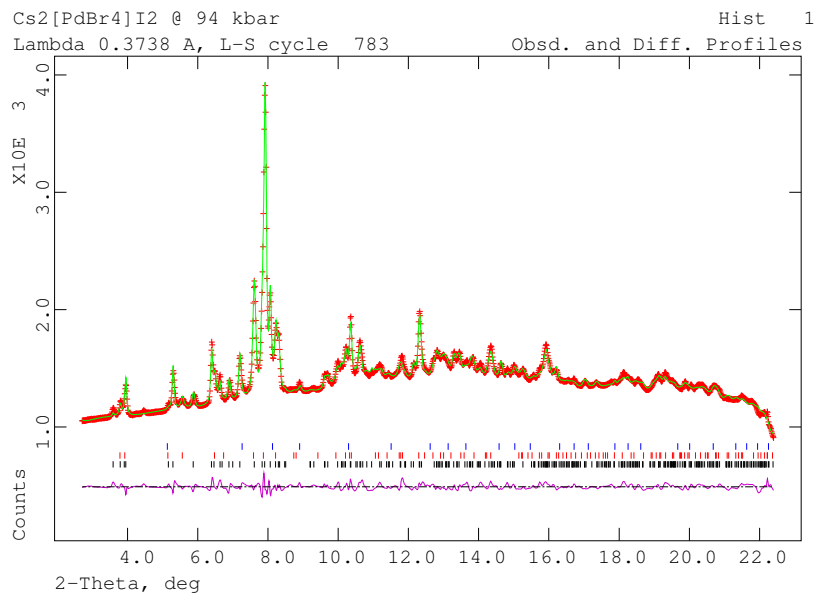
Atom	x		y		z		$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	/ 0	0	/ 0	0	/ 0	0,006(6)/0,02
Cs	0	/0,761(1)	$\frac{1}{2}$	/ 0	$\frac{1}{4}$	/0,473(1)	0,009(5)/0,02
Br	0,217(1)/0,976(1)		0,217(1)/0,769(1)		0	/0,783(1)	0,006(6)/0,02
I	0	/0,671(1)	0	/ 0	0,336(2)/0,019(1)		0,066(5)/0,02



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 94,3 kbar

Druck [kbar]	94,3	
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)	I2/m(Nr. 15)
a [Å]	7,689(3)	8,285(1)
b [Å]	7,689(3)	7,280(1)
c [Å]	8,298(2)	8,086(1)
β [°]	90	93,199(8)
V [Å ³]	490,7(4)	486,9(2)
Anzahl der Datenpunkte	1527	
Anzahl beobachteter	Reflexe	
	511 (3. Phase N ₂)	
Anzahl verfeinerter Parameter	62	
R_p [%]	1,01	
wR_p [%]	1,33	
R_{F^2} [%]	9,06	
χ^2	0,41	

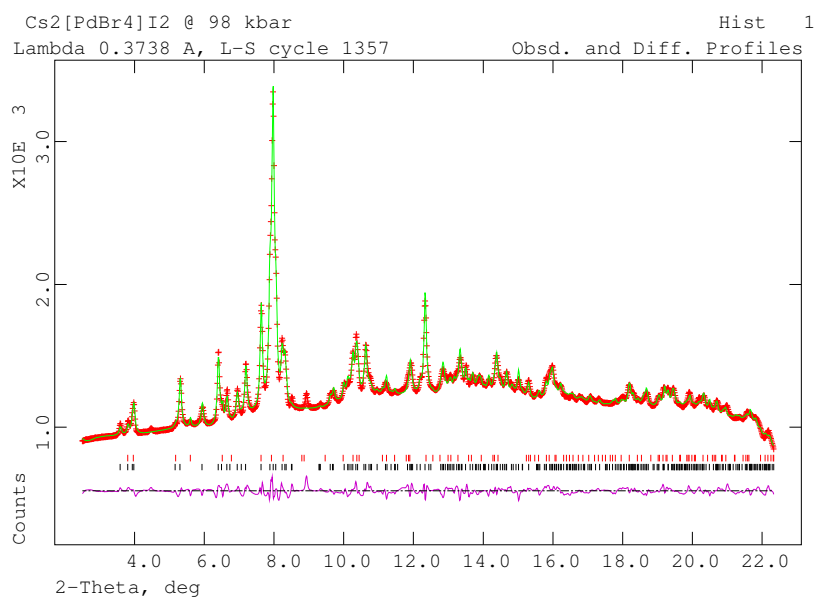
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0,013(9)/0,02
Cs	0 / 0,7624(8)	$\frac{1}{2}$ / 0	$\frac{1}{4}$ / 0,4746(9)	0,006(5)/0,02
Br	0,201(2)/0,9744(9)	0,201(2)/0,768(1)	0 / 0,7846(9)	0,034(9)/0,02
I	0 / 0,6760(7)	0 / 0	0,342(2)/0,0216(8)	0,103(9)/0,02



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 98,4 kbar

Druck [kbar]	98,4	
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)	I2/m(Nr. 15)
a [Å]	7,643(2)	8,2954(8)
b [Å]	7,642(2)	7,2075(8)
c [Å]	8,267(4)	8,0805(9)
β [°]	90	93,391(6)
V [Å ³]	483,1(3)	482,2(1)
Anzahl der Datenpunkte	1538	
Anzahl beobachteter		
Reflexe	486 (3. Phase N ₂)	
Anzahl verfeinerter Parameter	57	
R_p [%]	1,09	
wR_p [%]	1,47	
R_{F^2} [%]	8,16	
χ^2	0,27	

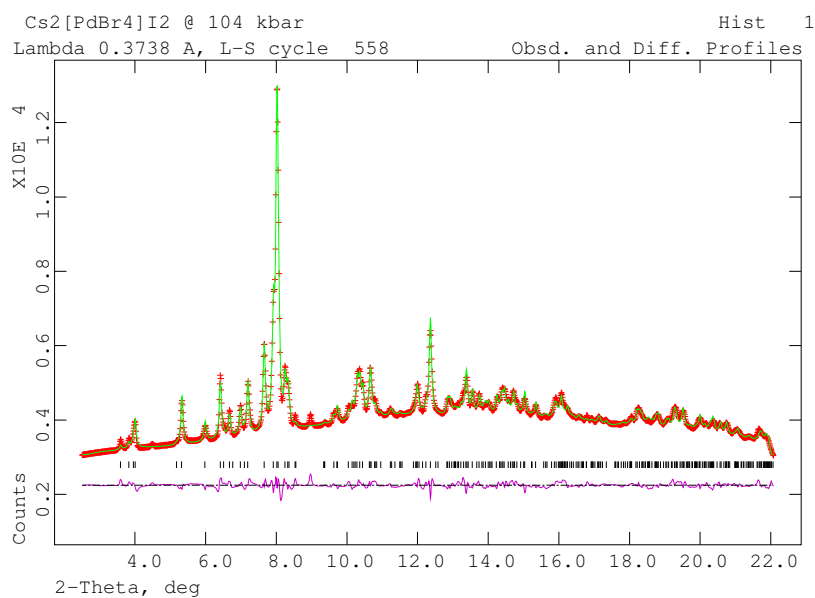
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0,025/0,002(2)
Cs	0 / 0,7619(7)	$\frac{1}{2}$ / 0	$\frac{1}{4}$ / 0,4711(7)	0,025/0,014(2)
Br	0,257(5)/0,9656(8)	0,257(5)/0,7684(9)	0 / 0,7886(8)	0,025/0,003(2)
I	0 / 0,680(1)	0 / 0	0,356(4)/ 0,020(1)	0,025/0,068(4)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 104,3 kbar

Druck [kbar]	104,3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 12)
a [Å]	8,2920(5)
b [Å]	7,1562(6)
c [Å]	8,0570(5)
β [°]	93,543(5)
V [Å ³]	477,18(6)
Anzahl der Datenpunkte	1557
Anzahl beobachteter	
Reflexe	132
Anzahl verfeinerter Parameter	42
R_p [%]	1,05
wR_p [%]	1,46
R_{F^2} [%]	8,0
χ^2	0,89

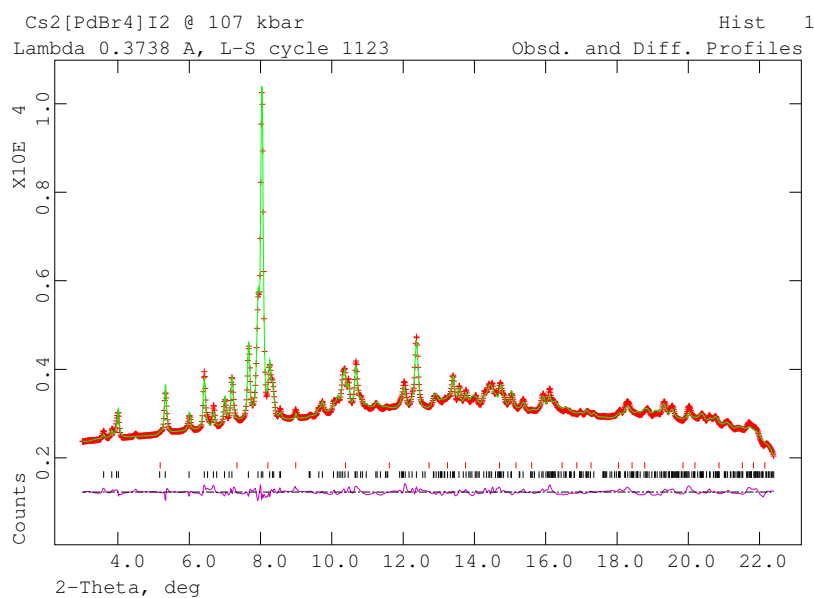
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,006(2)
Cs	0,2356(8)		0,5230(2)	0,024(2)
Br	0,0345(9)	0,231(2)	0,2139(8)	0,073(4)
I	0,680(1)	0	0,0239(8)	0,005(2)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 106,9 kbar

Druck [kbar]	106,9
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,2884(9)
b [Å]	7,1403(9)
c [Å]	8,0503(9)
β [°]	93,586(7)
V [Å ³]	475,2(1)
Anzahl der Datenpunkte	1504
Anzahl beobachteter Reflexe	380 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	46
R_p [%]	1,03
wR_p [%]	1,37
R_{F^2} [%]	11,07
χ^2	0,59

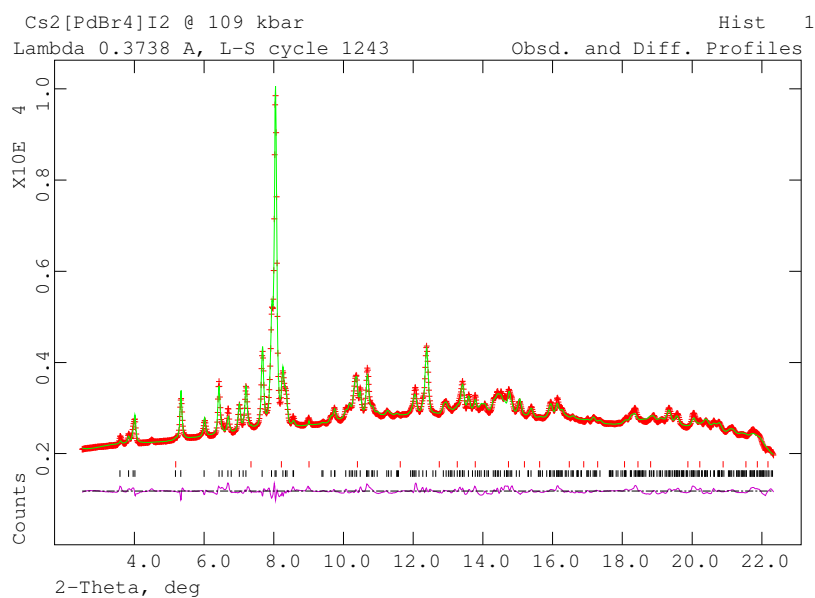
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,02
Cs	0,7649(6)		0,4650(6)	0,02
Br	0,9628(9)	0,7646(8)	0,7814(8)	0,02
I	0,6833(7)	0	0,0288(8)	0,02



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 109 kbar

Druck [kbar]	109
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,2798(7)
b [Å]	7,1248(7)
c [Å]	8,0428(5)
β [°]	93,586(7)
V [Å ³]	473,52(4)
Anzahl der Datenpunkte	1538
Anzahl beobachteter	
Reflexe	351 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	45
R_p [%]	1,08
wR_p [%]	1,44
R_{F^2} [%]	12,33
χ^2	0,60

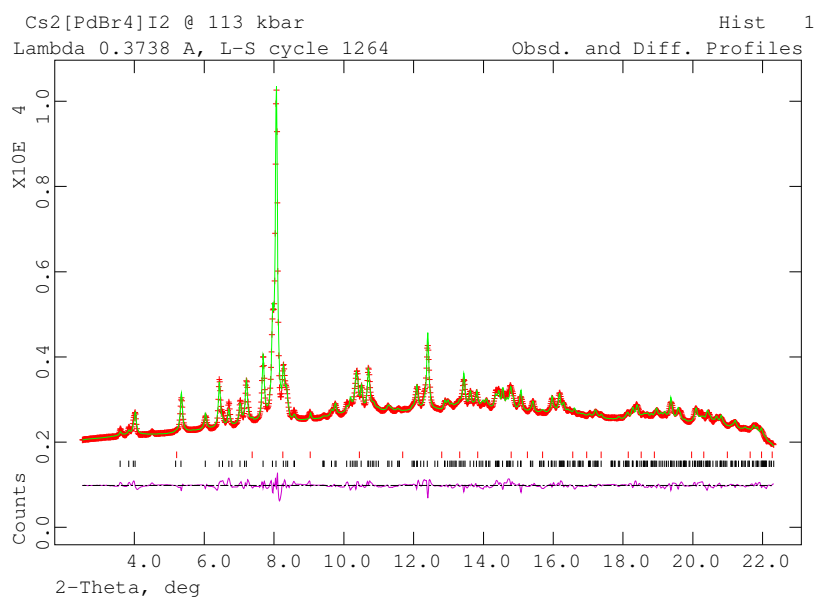
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,02
Cs	0,7666(7)	0	0,4655(6)	0,02
Br	0,9648(9)	0,7636(8)	0,7826(7)	0,02
I	0,6809(7)	0	0,0283(8)	0,02



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 112,4 kbar

Druck [kbar]	112,4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,2726(6)
b [Å]	7,0993(5)
c [Å]	8,0289(5)
β [°]	93,675(5)
V [Å ³]	470,58(3)
Anzahl der Datenpunkte	1536
Anzahl beobachteter Reflexe	346 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	49
R_p [%]	1,13
wR_p [%]	1,65
R_{F^2} [%]	10,34
χ^2	0,76

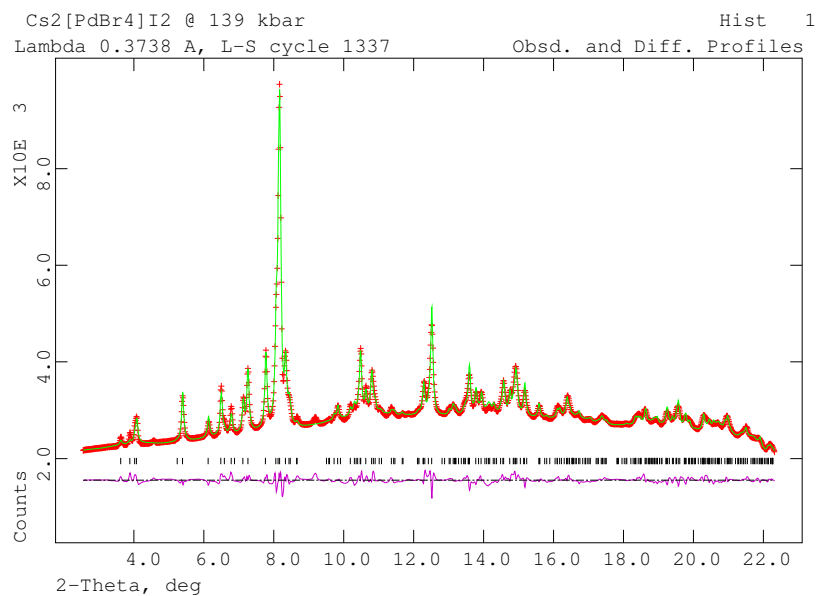
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,004(3)
Cs	0,7656(9)	0	0,4645(8)	0,17(2)
Br	0,9615(9)	0,762(1)	0,7834(8)	0,002(2)
I	0,679(1)	0	0,026(1)	0,065(4)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 139,3 kbar

Druck [kbar]	139,3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,1997(7)
b [Å]	6,9863(7)
c [Å]	7,9631(8)
β [°]	93,899(5)
V [Å ³]	455,1(1)
Anzahl der Datenpunkte	1533
Anzahl beobachteter Reflexe	
Anzahl verfeinerter Parameter	47
R_p [%]	1,20
wR_p [%]	1,68
R_{F^2} [%]	10,18
χ^2	0,83

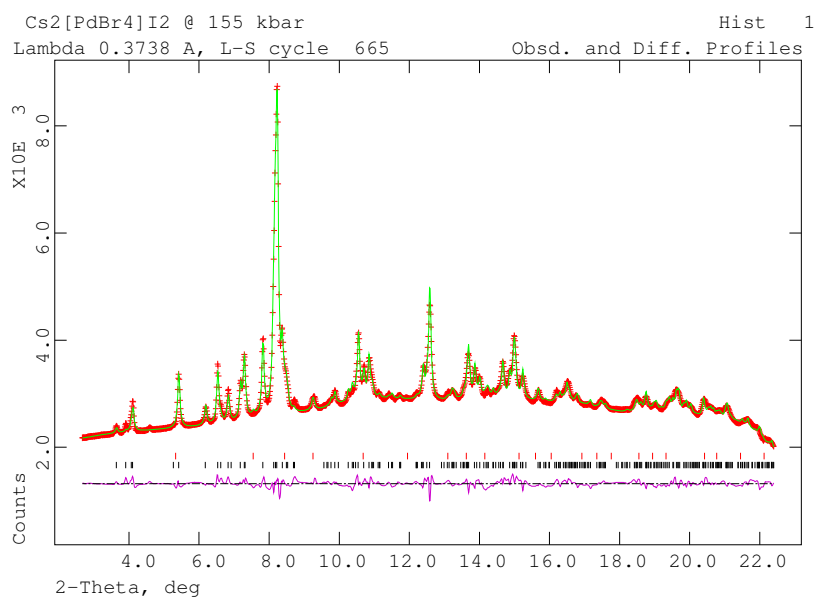
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,023(3)
Cs	0,7739(9)	0	0,4653(8)	0,004(2)
Br	0,961(1)	0,761(1)	0,7851(9)	0,006(2)
I	0,680(1)	0	0,027(1)	0,044(3)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 156,4 kbar

Druck [kbar]	156,4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,1546(8)
b [Å]	6,9270(8)
c [Å]	7,9285(8)
β [°]	94,015(5)
V [Å ³]	446,7(1)
Anzahl der Datenpunkte	1530
Anzahl beobachteter Reflexe	342 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	50
R_p [%]	1,13
wR_p [%]	1,55
R_{F^2} [%]	9,44
χ^2	0,71

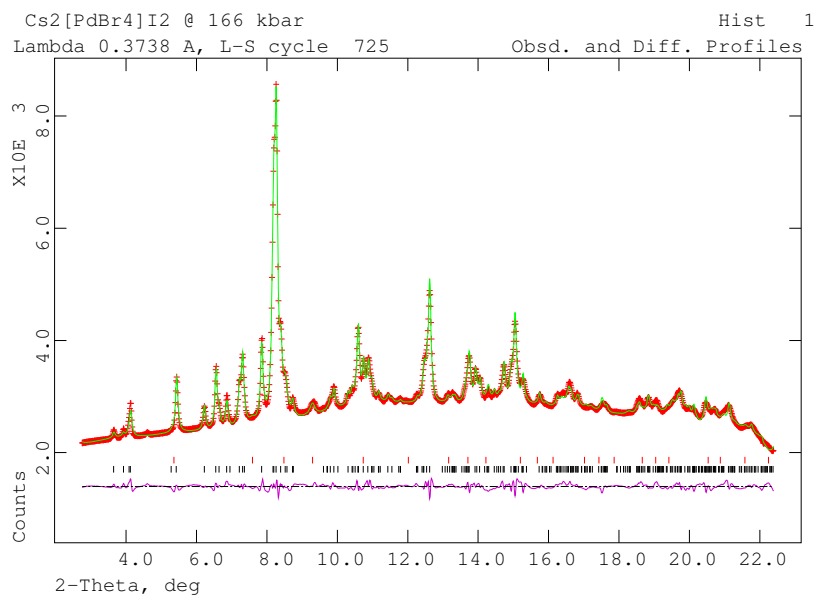
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,038(3)
Cs	0,7748(8)	0	0,4677(8)	0,005(2)
Br	0,9575(9)	0,758(1)	0,7888(8)	0,001(2)
I	0,6791(9)	0	0,026(1)	0,033(3)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 166,6 kbar

Druck [kbar]	166,6
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,1266(9)
b [Å]	6,8896(9)
c [Å]	7,9100(8)
β [°]	94,100(6)
V [Å ³]	441,7(1)
Anzahl der Datenpunkte	1523
Anzahl beobachteter	
Reflexe	340 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	50
R_p [%]	1,16
wR_p [%]	1,64
R_{F^2} [%]	8,86
χ^2	0,80

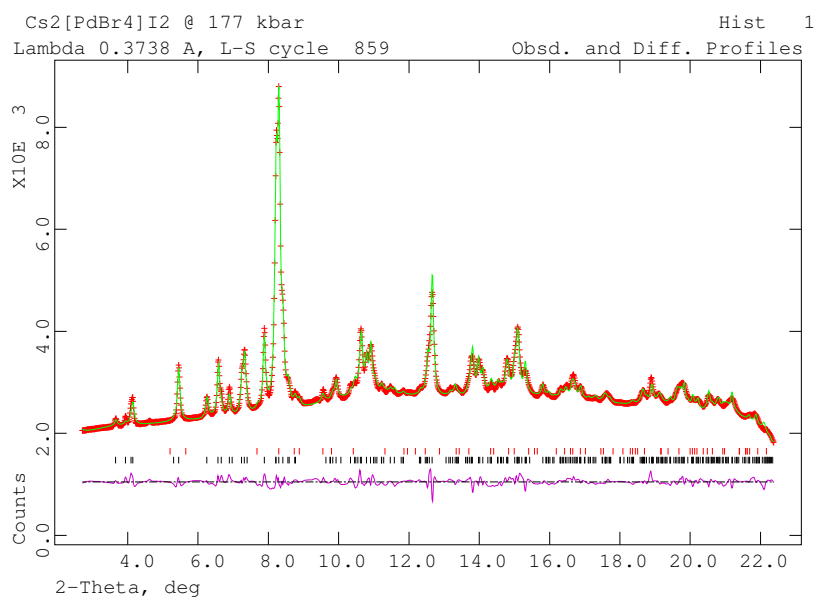
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,039(4)
Cs	0,7715(8)	0	0,4654(7)	0,002(2)
Br	0,956(1)	0,758(1)	0,7869(8)	0,003(2)
I	0,678(9)	0	0,028(1)	0,037(4)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 178,1 kbar

Druck [kbar]	178,1
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,0946(9)
b [Å]	6,8505(7)
c [Å]	7,8807(8)
β [°]	94,188(6)
V [Å ³]	435,8(1)
Anzahl der Datenpunkte	1525
Anzahl beobachteter Reflexe	376 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	71
R_p [%]	1,05
wR_p [%]	1,46
R_{F^2} [%]	5,92
χ^2	0,62

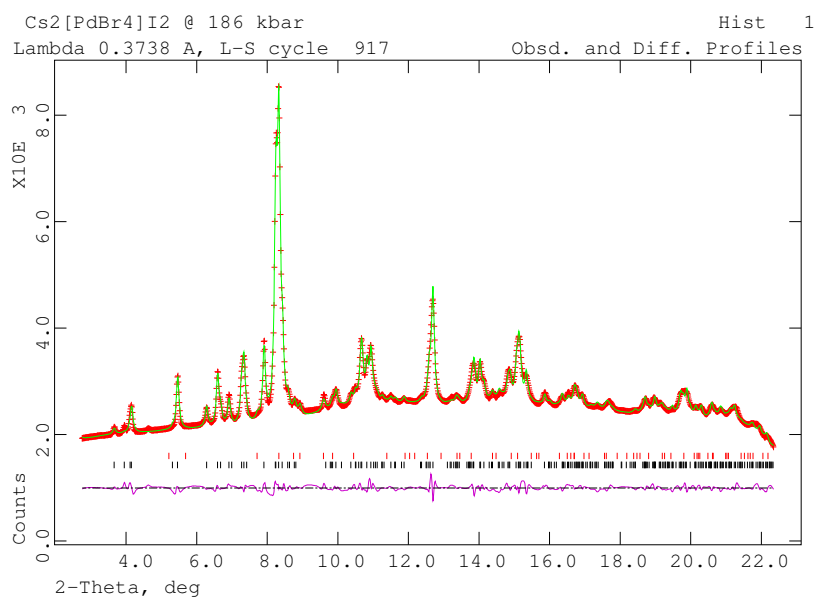
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,008(3)
Cs	0,7773(9)	0	0,4692(7)	0,017(2)
Br	0,954(1)	0,763(1)	0,7845(6)	0,017(2)
I	0,678(1)	0	0,021(1)	0,061(3)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 187,4 kbar

Druck [kbar]	187,4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,0700(9)
b [Å]	6,8213(8)
c [Å]	7,8629(8)
β [°]	94,279(6)
V [Å ³]	431,6(1)
Anzahl der Datenpunkte	1519
Anzahl beobachteter	
Reflexe	369 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	71
R_p [%]	1,10
wR_p [%]	1,52
R_{F^2} [%]	5,29
χ^2	0,64

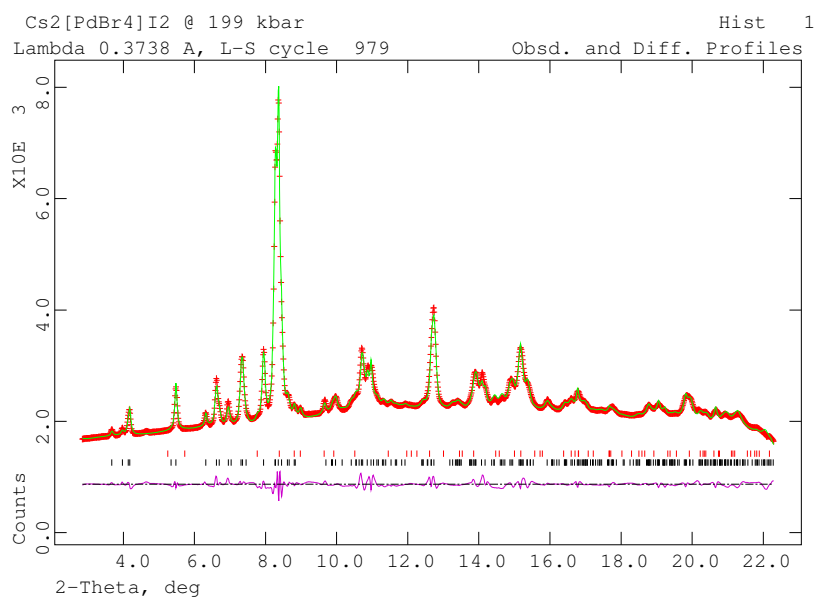
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,014(3)
Cs	0,776(1)	0	0,4666(7)	0,026(2)
Br	0,954(1)	0,759(1)	0,7836(7)	0,009(2)
I	0,679(1)	0	0,022(1)	0,063(3)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 199,4 kbar

Druck [kbar]	199,4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,0442(9)
b [Å]	6,7853(9)
c [Å]	7,8504(9)
β [°]	94,396(6)
V [Å ³]	427,2(1)
Anzahl der Datenpunkte	1508
Anzahl beobachteter Reflexe	353 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	47
R_p [%]	1,13
wR_p [%]	1,58
R_{F^2} [%]	6,51
χ^2	0,60

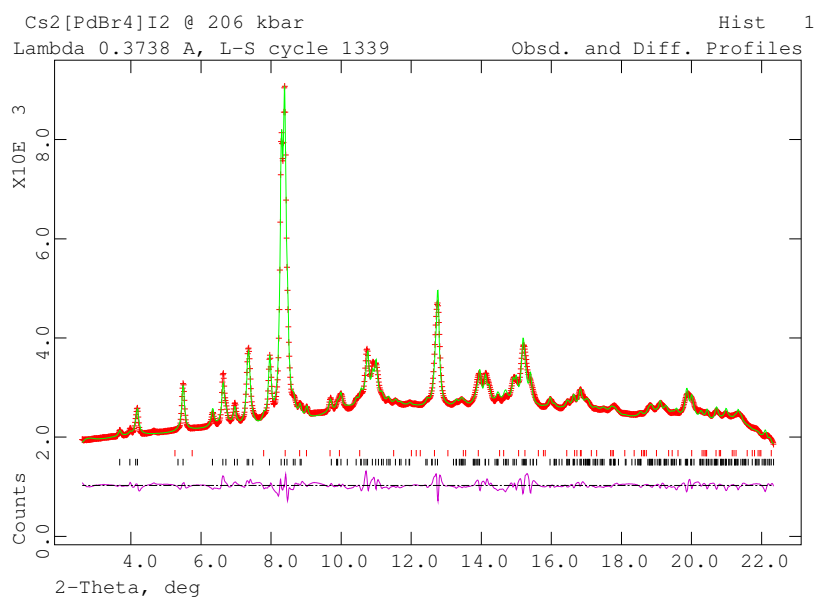
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,003(3)
Cs	0,7740(8)	0	0,4638(7)	0,015(2)
Br	0,9586(9)	0,7523(8)	0,7839(7)	0,002(2)
I	0,6845(9)	0	0,028(1)	0,054(3)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 206,8 kbar

Druck [kbar]	206,8
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	8,026(1)
b [Å]	6,766(1)
c [Å]	7,827(1)
β [°]	94,416(8)
V [Å ³]	423,8(1)
Anzahl der Datenpunkte	1530
Anzahl beobachteter	
Reflexe	363 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	44
R_p [%]	1,47
wR_p [%]	2,06
R_{F^2} [%]	11,06
χ^2	1,15

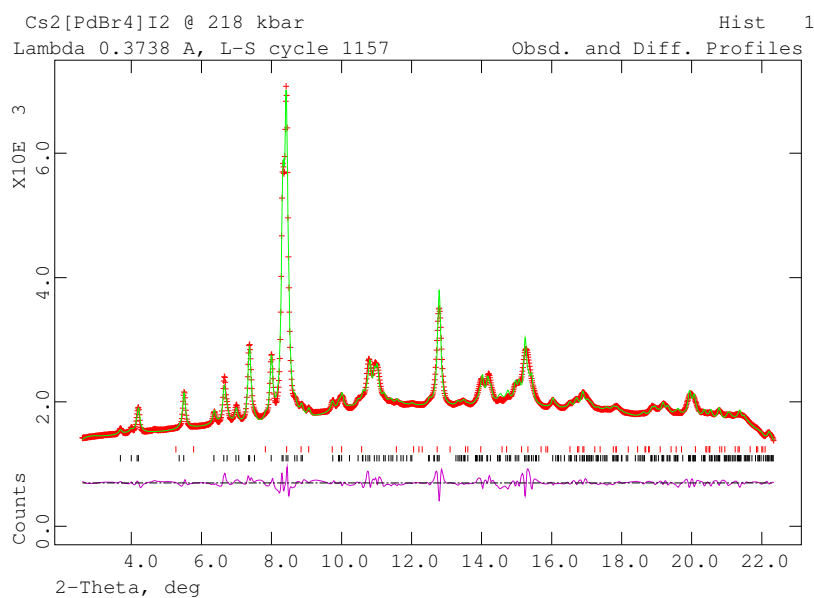
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,017(3)
Cs	0,773(1)	0	0,466(1)	0,025(3)
Br	0,9586(9)	0,752(1)	0,7855(9)	0,003(2)
I	0,679(1)	0	0,022(1)	0,073(3)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdBr₄]I₂ bei 218,8 kbar

Druck [kbar]	218,8
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	7,994(1)
b [Å]	6,729(1)
c [Å]	7,804(1)
β [°]	94,416(8)
V [Å ³]	418,6(2)
Anzahl der Datenpunkte	1531
Anzahl beobachteter Reflexe	363 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	44
R_p [%]	1,55
wR_p [%]	2,15
R_{F^2} [%]	8,07
χ^2	0,93

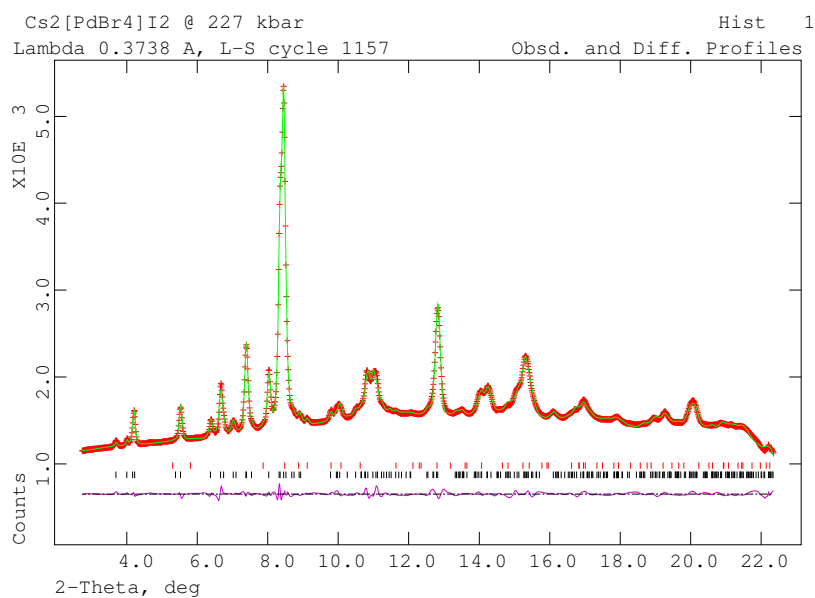
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,025(3)
Cs	0,774(1)	0	0,463(1)	0,029(3)
Br	0,958(1)	0,749(1)	0,784(1)	0,002(2)
I	0,679(1)	0	0,027(2)	0,075(5)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4]\text{I}_2$ bei 228,4 kbar

Druck [kbar]	228,4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	I2/m (Nr. 15)
a [Å]	7,974(1)
b [Å]	6,715(1)
c [Å]	7,775(1)
β [°]	94,58(1)
V [Å ³]	415,0(1)
Anzahl der Datenpunkte	1521
Anzahl beobachteter	
Reflexe	415 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	51
R_p [%]	1,34
wR_p [%]	1,87
R_{F^2} [%]	6,29
χ^2	0,56

Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,026(4)
Cs	0,774(1)	0	0,462(1)	0,033(3)
Br	0,953(1)	0,755(1)	0,787(1)	0,002(2)
I	0,675(1)	0	0,031(1)	0,053(4)

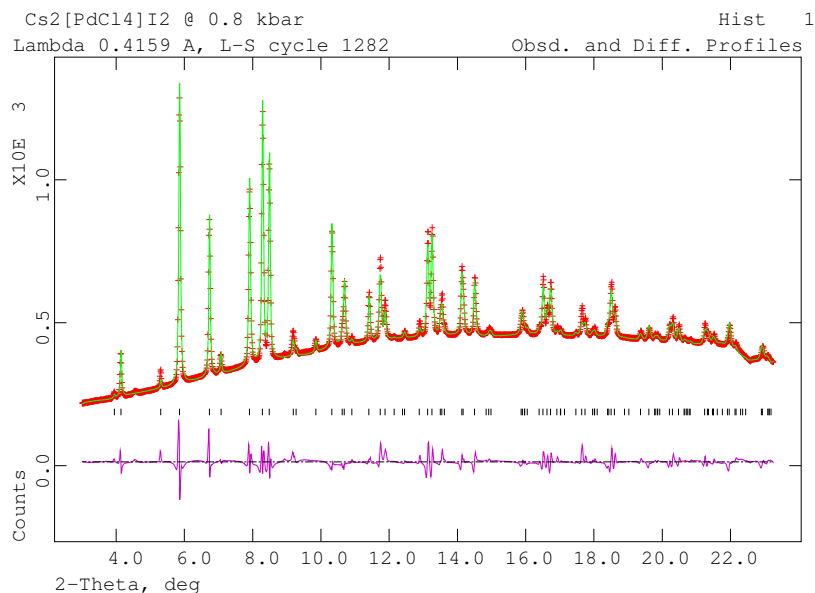


Kristallografische Daten und Pulverdiffraktogramme von
 $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ gemessen am ESRF an den
Experimentierstationen ID09 (Experiment-Nr. CH-1052) und
ID30 (Experiment-Nr. CH-1086).

Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 0,8 kbar

Druck [kbar]	0,8
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	8,1337(2)
c [Å]	8,9772(3)
V [Å ³]	593,91(2)
Anzahl der Datenpunkte	2019
Anzahl beobachteter Reflexe	117
Anzahl verfeinerter Parameter	37
R_p [%]	1,75
wR_p [%]	2,79
R_{F^2} [%]	10,37
χ^2	0,34

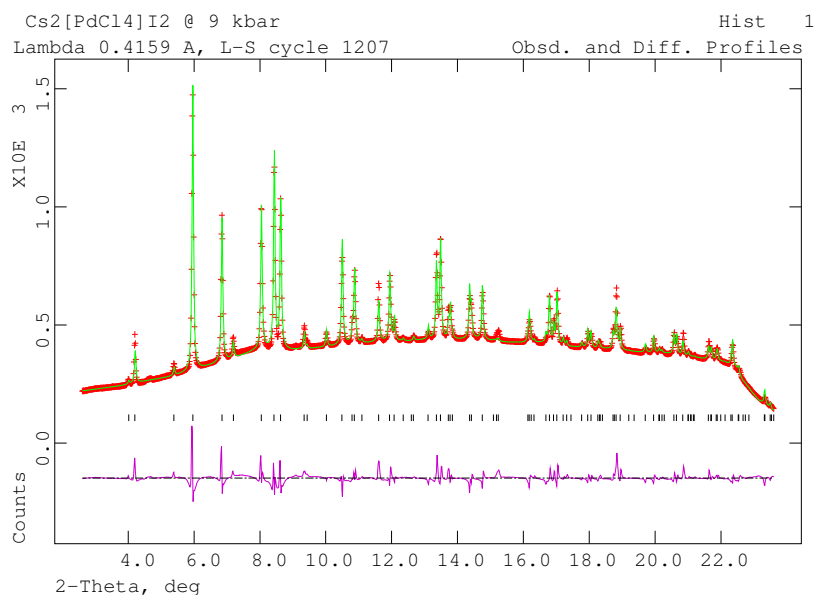
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,015(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,031(2)
Cl	0,2022(9)	0,2022(9)	0	0,022(4)
I	0	0	0,3455(6)	0,015(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 9,6 kbar

Druck [kbar]	9,6
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,9940(2)
c [Å]	8,8299(4)
V [Å ³]	564,28(3)
Anzahl der Datenpunkte	1567
Anzahl beobachteter Reflexe	119
Anzahl verfeinerter Parameter	29
R_p [%]	2,11
wR_p [%]	3,45
R_{F^2} [%]	13,73
χ^2	0,49

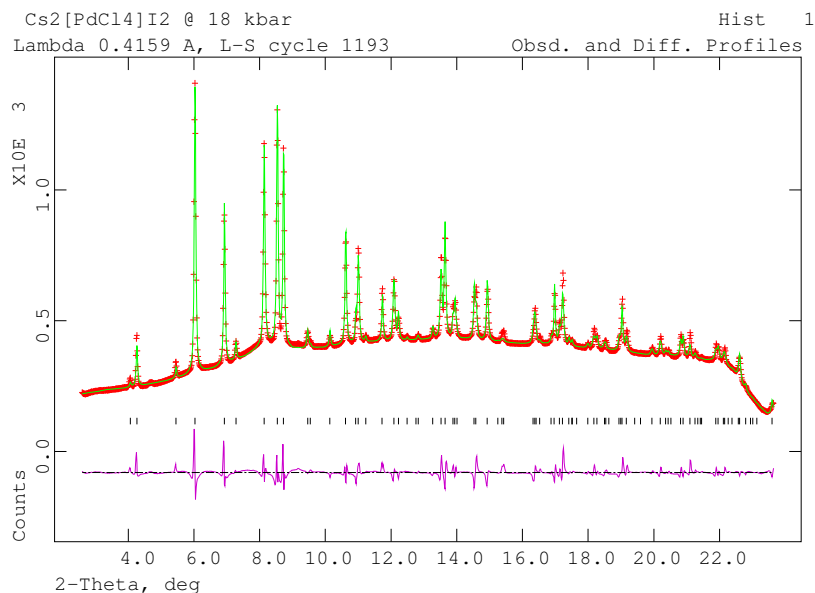
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,016(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,022(2)
Cl	0,1972(1)	0,1973(1)	0	0,048(6)
I	0	0	0,3464(6)	0,026(2)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 18,3 kbar

Druck [kbar]	18,3
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,8980(2)
c [\AA]	8,7328(3)
V [\AA^3]	544,78(3)
Anzahl der Datenpunkte	1571
Anzahl beobachteter Reflexe	115
Anzahl verfeinerter Parameter	40
R_p [%]	1,89
wR_p [%]	3,08
R_{F^2} [%]	8,43
χ^2	0,38

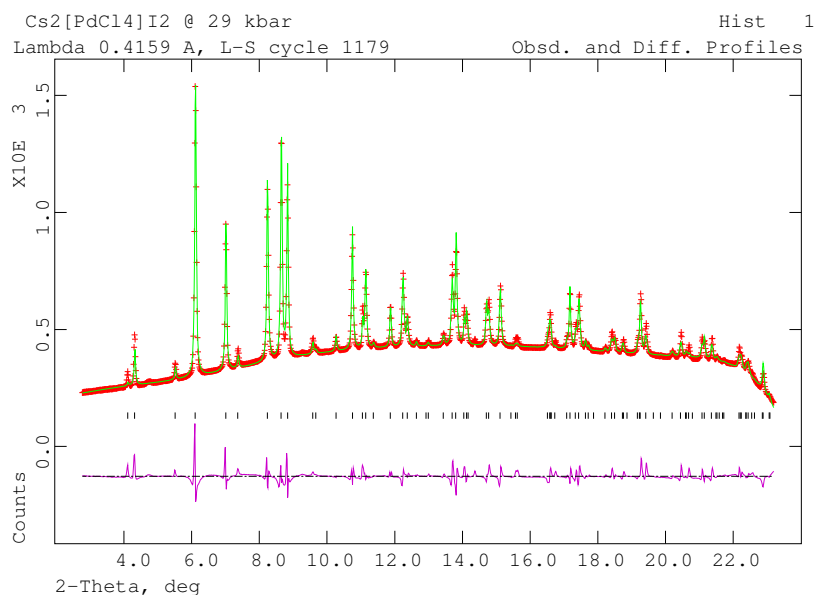
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,013(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,026(1)
Cl	0,200(1)	0,200(1)	0	0,030(4)
I	0	0	0,3451(5)	0,034(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdCl₄]I₂ bei 29,6 kbar

Druck [kbar]	29,6
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,7968(2)
c [Å]	8,6334(3)
V [Å ³]	524,83(3)
Anzahl der Datenpunkte	1514
Anzahl beobachteter Reflexe	103
Anzahl verfeinerter Parameter	31
R_p [%]	2,03
wR_p [%]	3,33
R_{F^2} [%]	12,60
χ^2	0,46

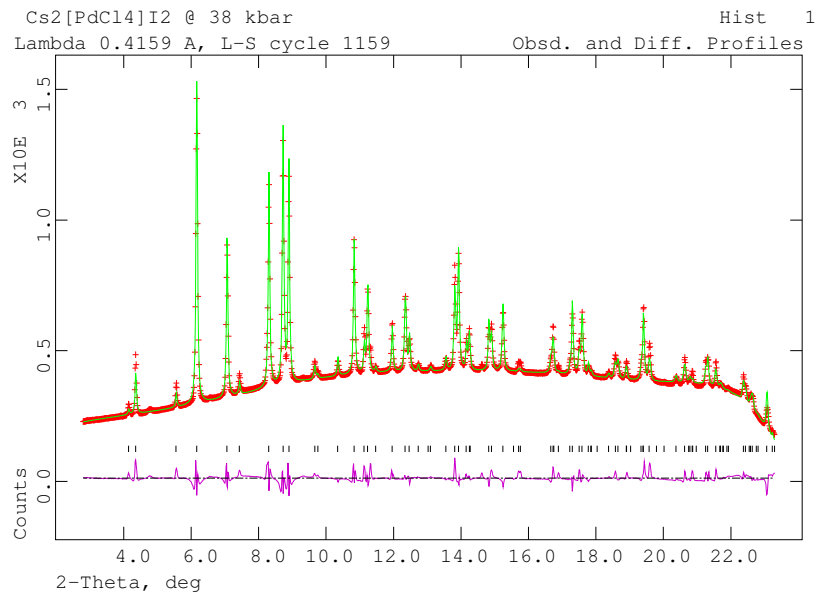
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,010(1)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,024(2)
Cl	0,208(1)	0,208(1)	0	0,027(1)
I	0	0	0,3392(7)	0,030(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdCl₄]I₂ bei 38,1 kbar

Druck [kbar]	38,1
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,7298(1)
c [Å]	8,5717(3)
V [Å ³]	512,17(2)
Anzahl der Datenpunkte	1530
Anzahl beobachteter Reflexe	102
Anzahl verfeinerter Parameter	30
R_p [%]	1,87
wR_p [%]	2,88
R_{F^2} [%]	10,94
χ^2	0,34

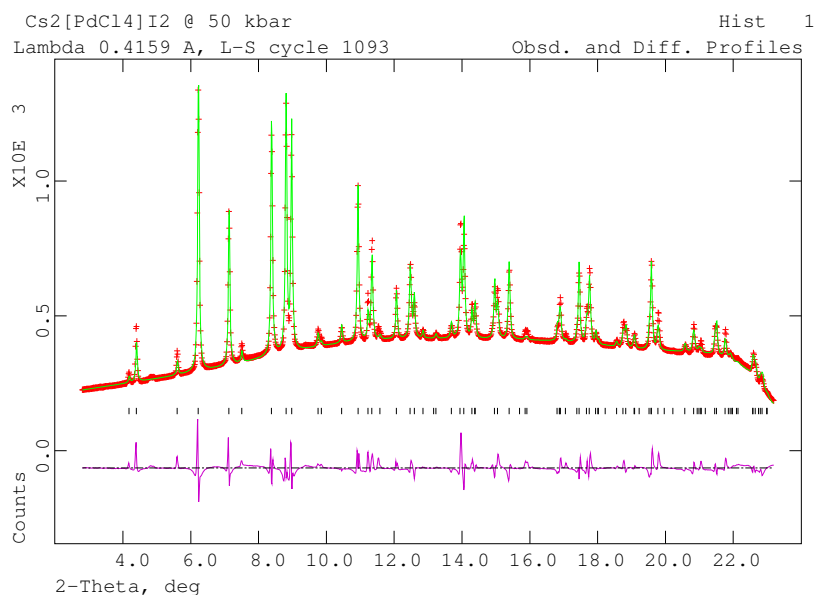
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,003(1)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,021(1)
Cl	0,2053(8)	0,2053(8)	0	0,036(4)
I	0	0	0,3399(5)	0,029(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdCl₄]I₂ bei 50,3 kbar

Druck [kbar]	50,3
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,6536(2)
c [Å]	8,4992(3)
V [Å ³]	497,87(3)
Anzahl der Datenpunkte	1511
Anzahl beobachteter Reflexe	101
Anzahl verfeinerter Parameter	30
R_p [%]	2,19
wR_p [%]	3,44
R_{F^2} [%]	12,61
χ^2	0,48

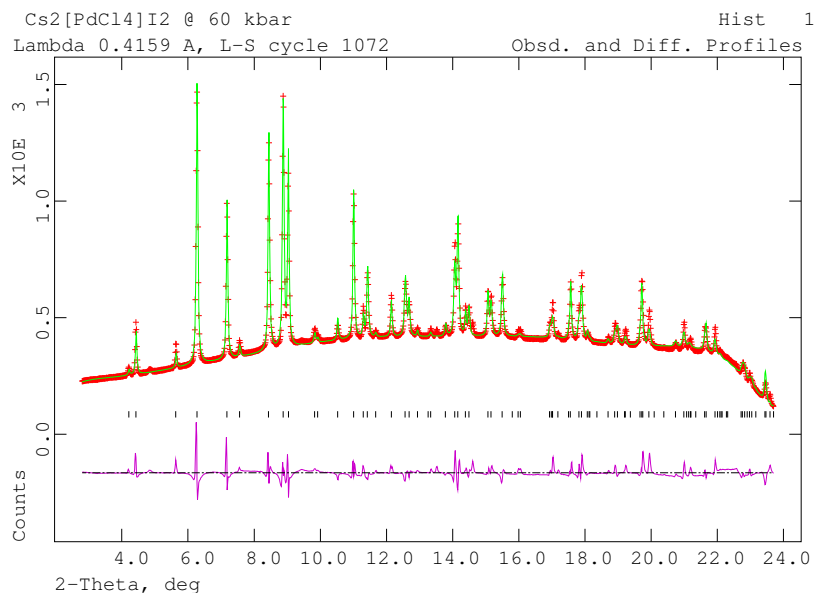
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,003(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,017(1)
Cl	0,206(1)	0,206(1)	0	0,035(5)
I	0	0	0,3392(6)	0,019(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 60,2 kbar

Druck [kbar]	60,2
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,5968(2)
c [\AA]	8,4453(3)
V [\AA^3]	487,39(3)
Anzahl der Datenpunkte	1560
Anzahl beobachteter Reflexe	101
Anzahl verfeinerter Parameter	28
R_p [%]	2,54
wR_p [%]	3,89
R_{F^2} [%]	12,56
χ^2	0,61

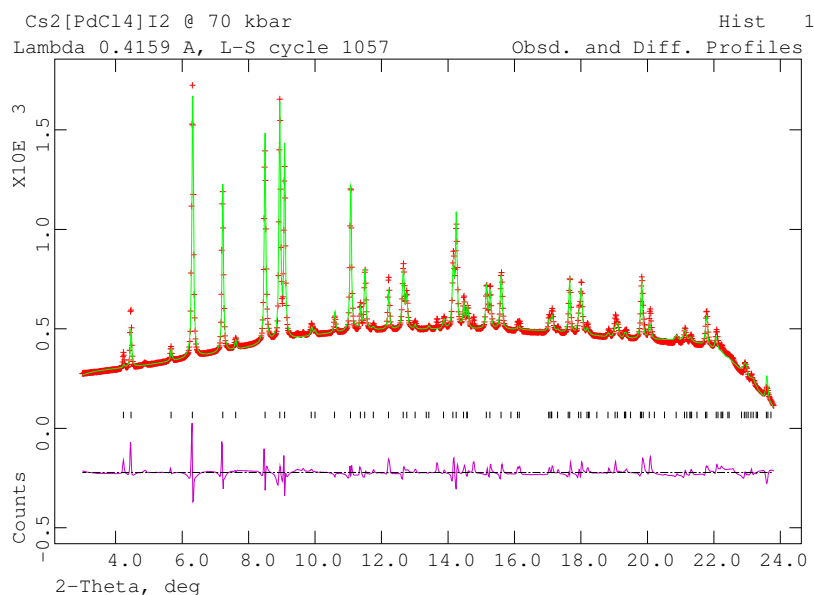
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,007(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,025(1)
Cl	0,205(1)	0,205(1)	0	0,057(6)
I	0	0	0,3385(6)	0,023(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdCl₄]I₂ bei 70,1 kbar

Druck [kbar]	70,1
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,5453(2)
c [Å]	8,4004(3)
V [Å ³]	478,38(3)
Anzahl der Datenpunkte	1553
Anzahl beobachteter Reflexe	101
Anzahl verfeinerter Parameter	28
R_p [%]	2,45
wR_p [%]	3,69
R_{F^2} [%]	13,35
χ^2	0,65

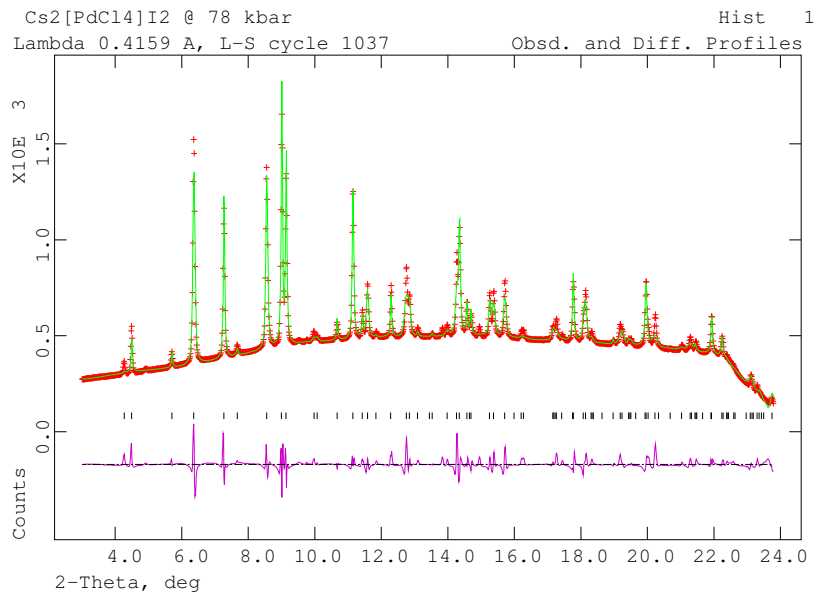
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,019(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,026(1)
Cl	0,211(1)	0,211(1)	0	0,048(5)
I	0	0	0,3380(6)	0,023(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 78,6 kbar

Druck [kbar]	78,6
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,4879(2)
c [\AA]	8,3495(3)
V [\AA^3]	468,16(3)
Anzahl der Datenpunkte	1552
Anzahl beobachteter Reflexe	98
Anzahl verfeinerter Parameter	28
R_p [%]	2,44
wR_p [%]	3,98
R_{F^2} [%]	9,40
χ^2	0,75

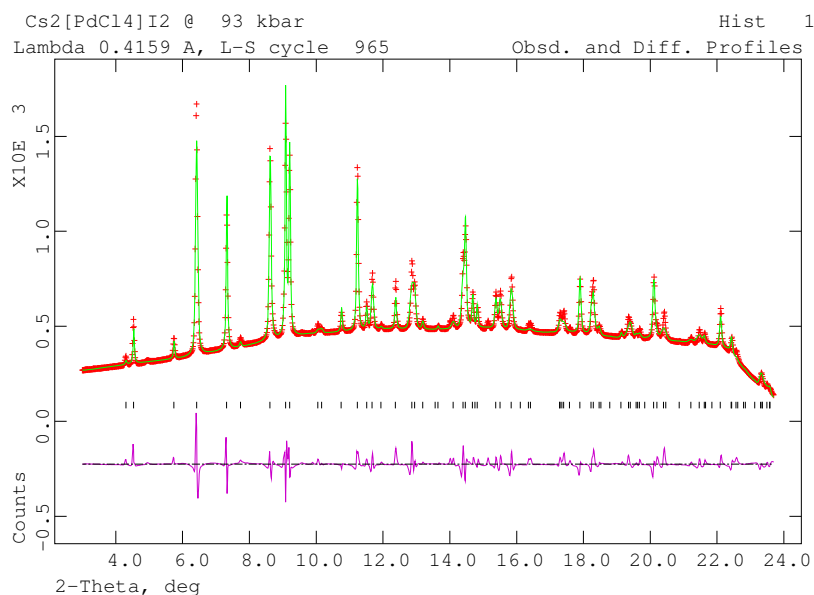
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,011(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,021(2)
Cl	0,218(1)	0,218(1)	0	0,044(6)
I	0	0	0,3369(6)	0,015(1)



Kristallografische Daten von Cs₂[PdCl₄]I₂ bei 92,9 kbar

Druck [kbar]	92,9
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,4230(2)
c [Å]	8,2928(3)
V [Å ³]	456,93(3)
Anzahl der Datenpunkte	1545
Anzahl beobachteter Reflexe	96
Anzahl verfeinerter Parameter	30
R_p [%]	2,36
wR_p [%]	3,90
R_{F^2} [%]	9,59
χ^2	0,71

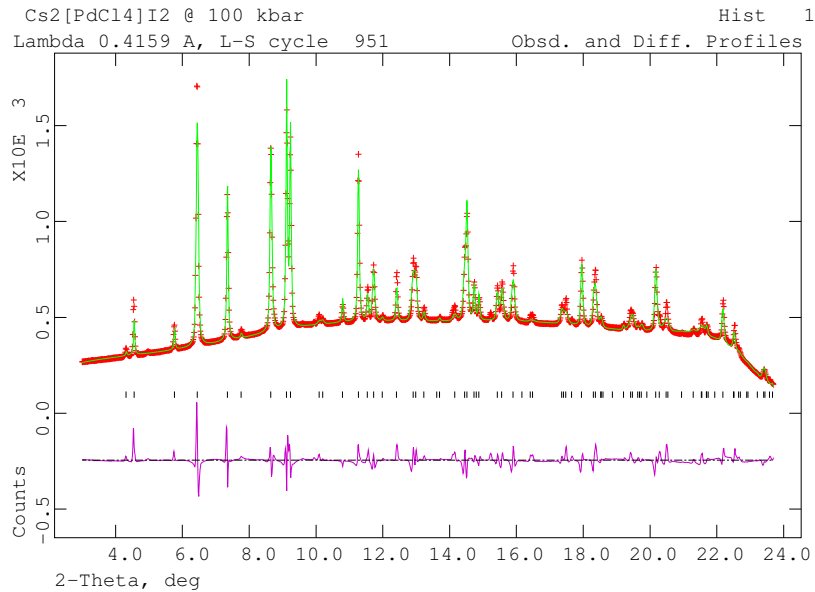
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,003(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,019(2)
Cl	0,215(1)	0,215(1)	0	0,055(6)
I	0	0	0,3331(6)	0,015(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 100,2 kbar

Druck [kbar]	100,2
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,3941(2)
c [\AA]	8,2677(2)
V [\AA^3]	452,02(3)
Anzahl der Datenpunkte	1545
Anzahl beobachteter	
Reflexe	97
Anzahl verfeinerter Parameter	30
R_p [%]	2,58
wR_p [%]	3,98
R_{F^2} [%]	11,53
χ^2	0,74

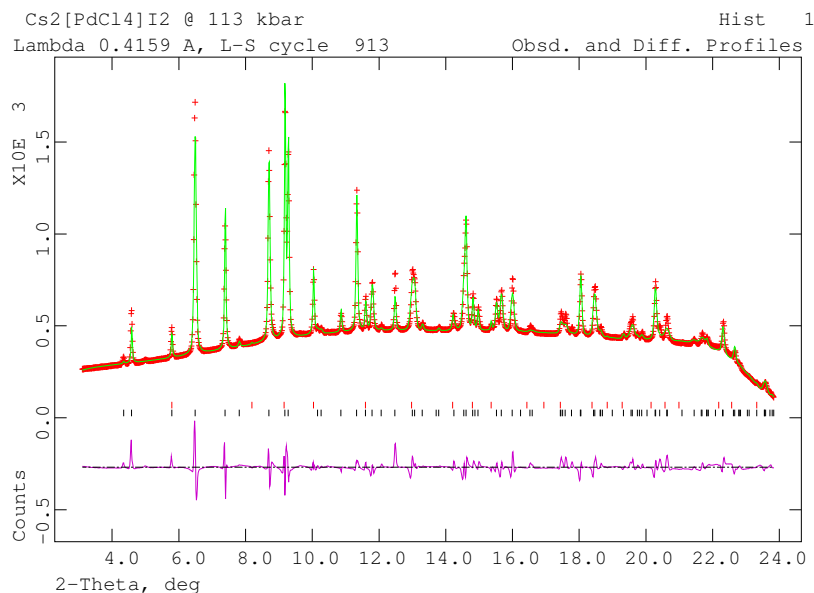
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,005(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,017(1)
Cl	0,211(1)	0,211(1)	0	0,049(6)
I	0	0	0,3325(6)	0,017(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 112,9 kbar

Druck [kbar]	112,9
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,3451(3)
c [\AA]	8,2279(4)
V [\AA^3]	443,90(3)
Anzahl der Datenpunkte	1547
Anzahl beobachteter Reflexe	124 (2. Phase N_2)
Anzahl verfeinerter Parameter	37
R_p [%]	2,51
wR_p [%]	4,03
R_{F^2} [%]	9,34
χ^2	0,75

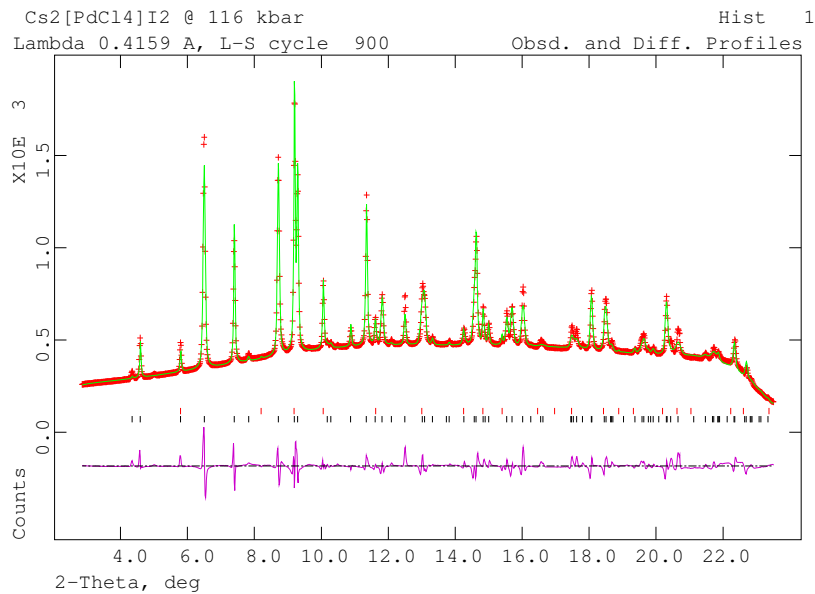
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,011(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,015(2)
Cl	0,211(1)	0,211(1)	0	0,040(6)
I	0	0	0,3325(6)	0,015(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 116,3 kbar

Druck [kbar]	116,3
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,3322(3)
c [\AA]	8,2186(4)
V [\AA^3]	441,85(3)
Anzahl der Datenpunkte	1542
Anzahl beobachteter Reflexe	124 (2. Phase N_2)
Anzahl verfeinerter Parameter	37
R_p [%]	2,47
wR_p [%]	3,87
R_{F^2} [%]	10,86
χ^2	0,70

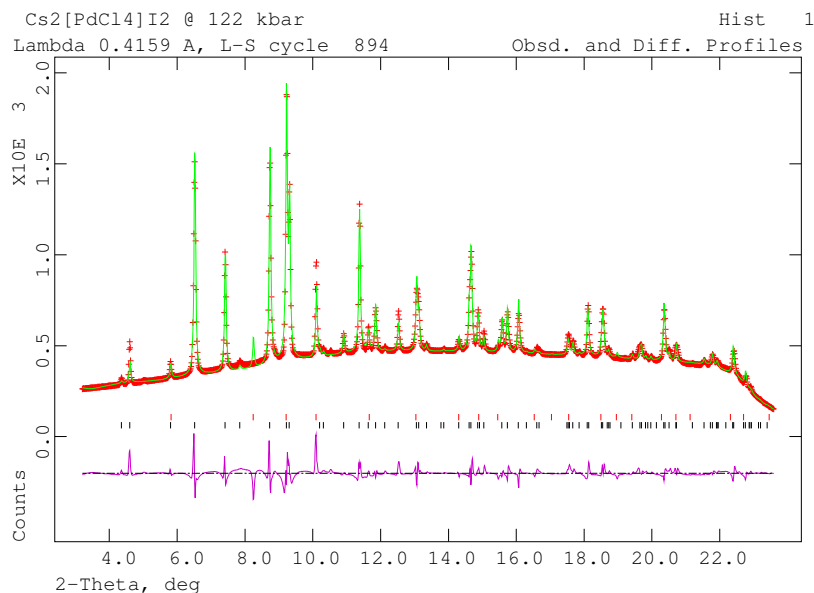
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,01(1)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,016(2)
Cl	0,222(1)	0,222(1)	0	0,040(5)
I	0	0	0,3326(6)	0,014(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 122,1 kbar

Druck [kbar]	122,1
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,3108(3)
c [Å]	8,2002(4)
V [Å ³]	438,29(3)
Anzahl der Datenpunkte	1522
Anzahl beobachteter Reflexe	124 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	37
R_p [%]	2,58
wR_p [%]	4,20
R_{F^2} [%]	8,55
χ^2	0,81

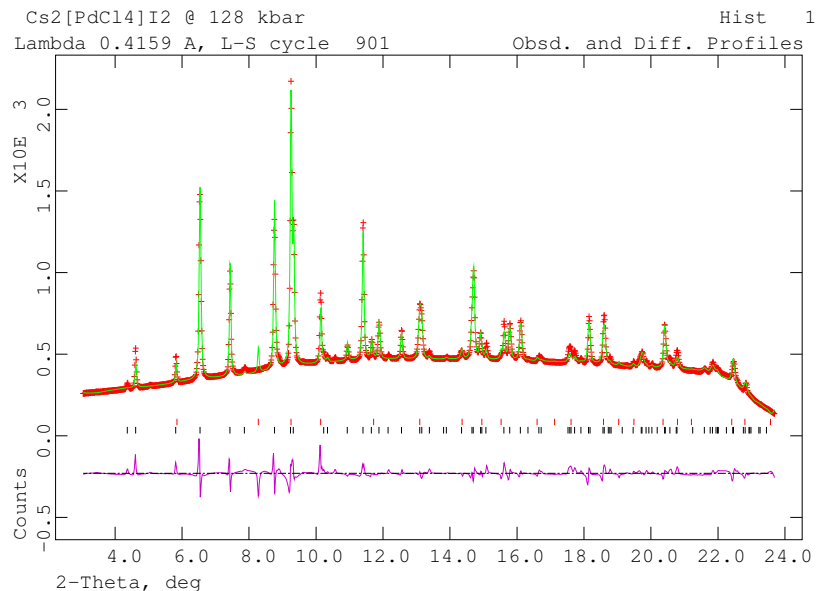
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,023(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,023(2)
Cl	0,220(1)	0,220(1)	0	0,035(5)
I	0	0	0,3314(7)	0,017(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 128,1 kbar

Druck [kbar]	128,1
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,2898(3)
c [\AA]	8,1839(4)
V [\AA^3]	434,91(3)
Anzahl der Datenpunkte	1451
Anzahl beobachteter	
Reflexe	124 (2. Phase N_2)
Anzahl verfeinerter Parameter	39
R_p [%]	2,43
wR_p [%]	3,98
R_{F^2} [%]	10,99
χ^2	0,73

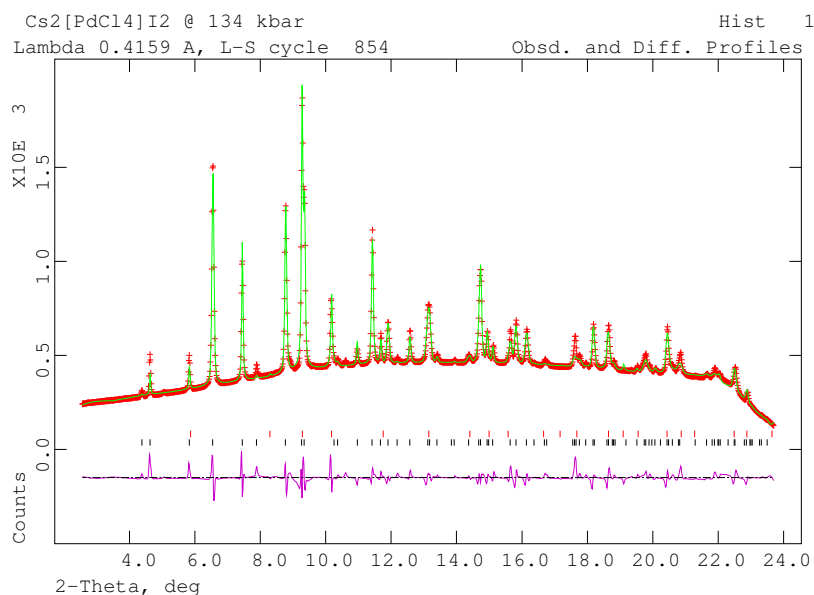
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,026(4)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,020(2)
Cl	0,232(2)	0,232(2)	0	0,045(6)
I	0	0	0,3330(6)	0,005(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 133,6 kbar

Druck [kbar]	133,6
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,2743(3)
c [Å]	8,1693(4)
V [Å ³]	432,29(3)
Anzahl der Datenpunkte	1578
Anzahl beobachteter Reflexe	119 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	37
R_p [%]	2,29
wR_p [%]	3,71
R_{F^2} [%]	13,43
χ^2	0,61

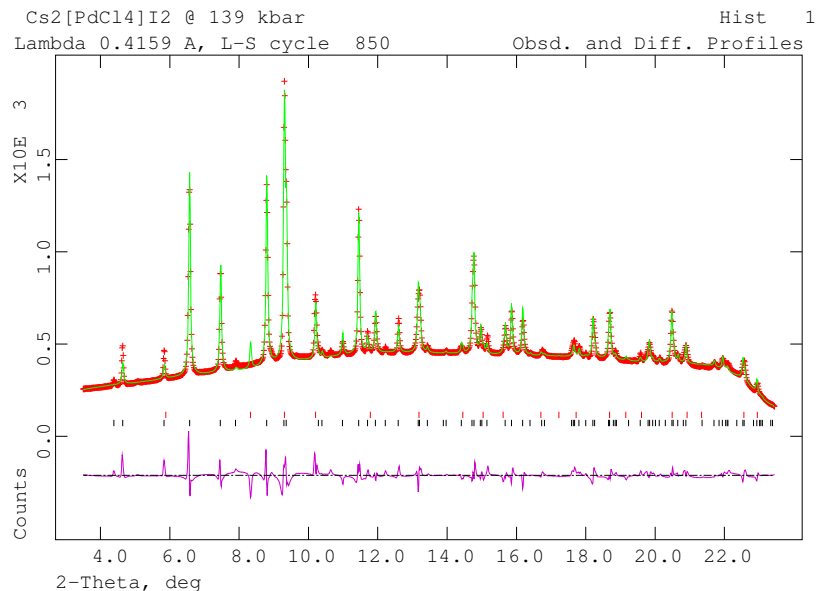
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,014(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,015(2)
Cl	0,227(2)	0,227(2)	0	0,039(5)
I	0	0	0,3305(6)	0,016(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 139,2 kbar

Druck [kbar]	139,2
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,2537(3)
c [\AA]	8,1572(4)
V [\AA^3]	429,21(3)
Anzahl der Datenpunkte	1489
Anzahl beobachteter Reflexe	121 (2. Phase N_2)
Anzahl verfeinerter Parameter	30
R_p [%]	2,68
wR_p [%]	4,15
R_{F^2} [%]	9,96
χ^2	0,76

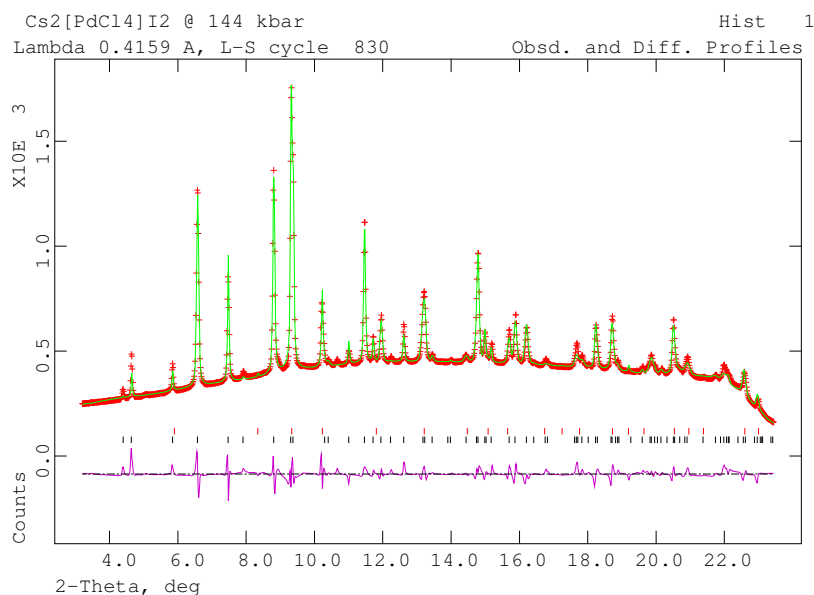
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,033(2)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,026(2)
Cl	0,233(2)	0,233(2)	0	0,060(6)
I	0	0	0,3304(6)	0,012(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 143,7 kbar

Druck [kbar]	143,7
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,2441(3)
c [Å]	8,1468(4)
V [Å ³]	427,52(3)
Anzahl der Datenpunkte	1511
Anzahl beobachteter Reflexe	115 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	37
R_p [%]	2,20
wR_p [%]	3,46
R_{F^2} [%]	11,47
χ^2	0,52

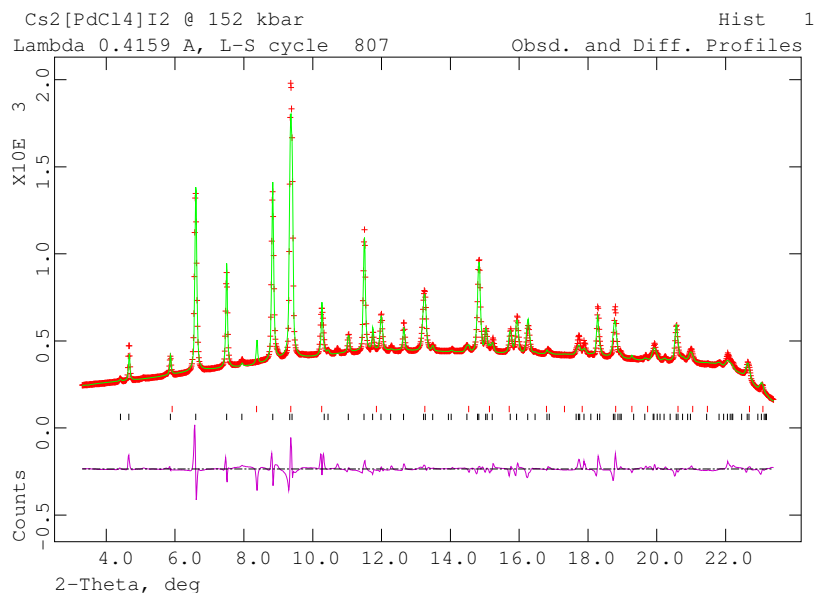
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,010(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,012(2)
Cl	0,229(2)	0,229(2)	0	0,033(5)
I	0	0	0,3299(6)	0,006(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 152,2 kbar

Druck [kbar]	152,2
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,2187(3)
c [\AA]	8,1262(4)
V [\AA^3]	423,46(3)
Anzahl der Datenpunkte	1500
Anzahl beobachteter Reflexe	112 (2. Phase N_2)
Anzahl verfeinerter Parameter	36
R_p [%]	2,46
wR_p [%]	4,10
R_{F^2} [%]	13,10
χ^2	0,73

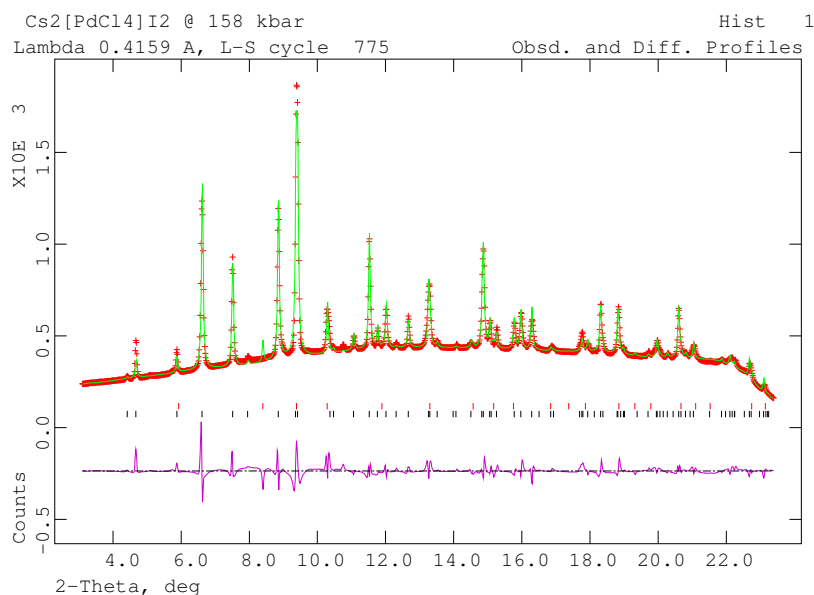
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,017(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,021(2)
Cl	0,224(2)	0,224(2)	0	0,034(6)
I	0	0	0,3296(7)	0,011(1)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 158,7 kbar

Druck [kbar]	152,7
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,1998(3)
c [Å]	8,1123(4)
V [Å ³]	420,52(3)
Anzahl der Datenpunkte	1515
Anzahl beobachteter Reflexe	112 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	35
R_p [%]	2,76
wR_p [%]	4,39
R_{F^2} [%]	11,55
χ^2	0,81

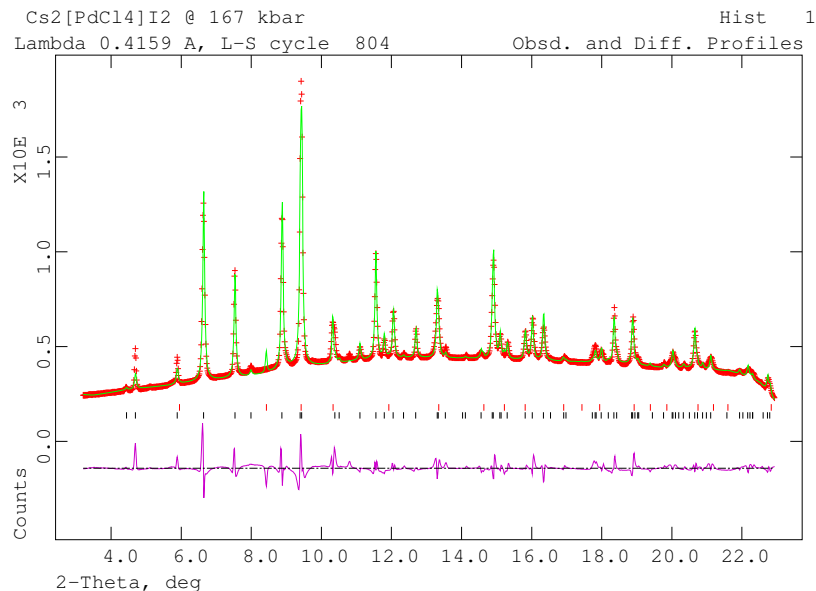
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,014(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,021(2)
Cl	0,221(2)	0,221(2)	0	0,035(6)
I	0	0	0,3325(8)	0,019(2)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 166,7 kbar

Druck [kbar]	166,7
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,1880(3)
c [\AA]	8,0941(5)
V [\AA^3]	417,05(3)
Anzahl der Datenpunkte	1473
Anzahl beobachteter Reflexe	105 (2. Phase N_2)
Anzahl verfeinerter Parameter	33
R_p [%]	2,73
wR_p [%]	4,30
R_{F^2} [%]	10,18
χ^2	0,80

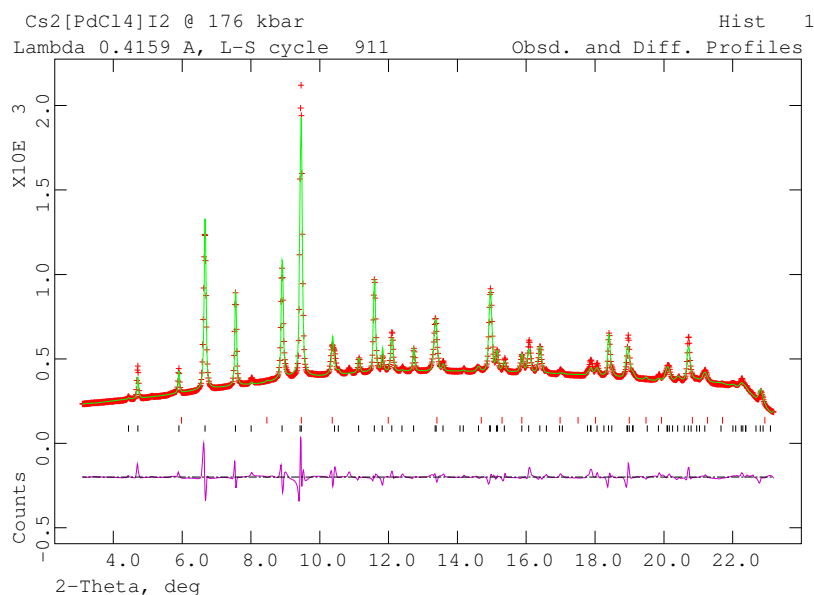
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,023(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,027(2)
Cl	0,218(2)	0,218(2)	0	0,029(6)
I	0	0	0,3326(8)	0,023(2)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 177,2 kbar

Druck [kbar]	177,2
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,1517(3)
c [Å]	8,0735(5)
V [Å ³]	412,93(3)
Anzahl der Datenpunkte	1500
Anzahl beobachteter Reflexe	108 (2. Phase N ₂)
Anzahl verfeinerter Parameter	33
R_p [%]	2,82
wR_p [%]	4,42
R_{F^2} [%]	10,18
χ^2	0,81

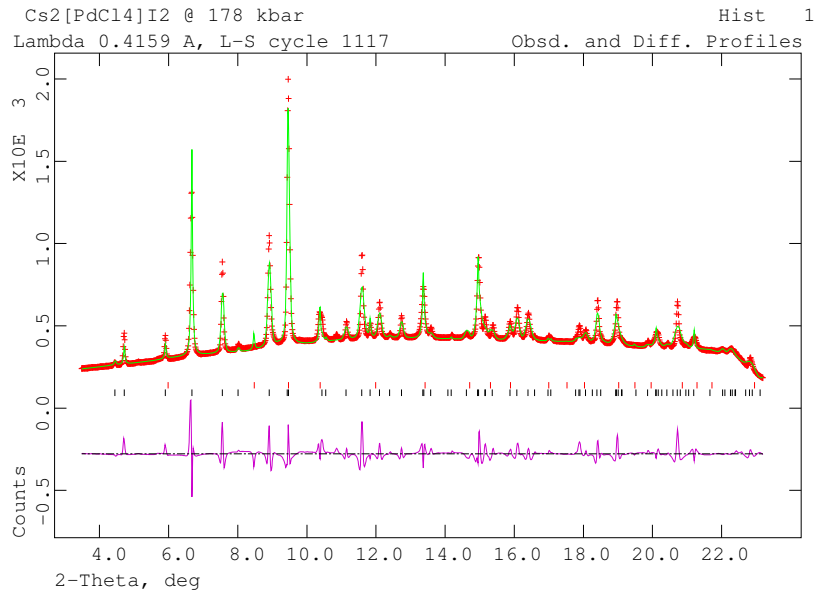
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,014(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,029(2)
Cl	0,216(2)	0,216(2)	0	0,043(7)
I	0	0	0,3298(8)	0,024(2)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 178,1 kbar

Druck [kbar]	178,1
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [\AA]	7,1461(4)
c [\AA]	8,070(1)
V [\AA^3]	412,11(6)
Anzahl der Datenpunkte	1500
Anzahl beobachteter Reflexe	106 (2. Phase N_2)
Anzahl verfeinerter Parameter	33
R_p [%]	3,76
wR_p [%]	5,93
R_{F^2} [%]	9,92
χ^2	1,47

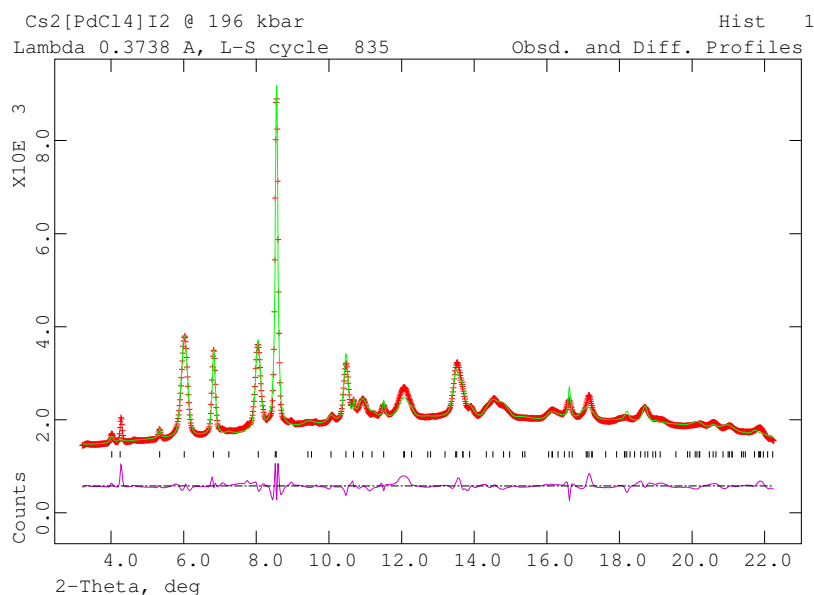
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pd	0	0	0	0,009(4)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,015(2)
Cl	0,208(3)	0,208(3)	0	0,054(1)
I	0	0	0,3299(1)	0,012(3)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 196,6 kbar

Druck [kbar]	196,6
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,1185(9)
c [Å]	8,0284(4)
V [Å ³]	406,8(1)
Anzahl der Datenpunkte	1488
Anzahl beobachteter Reflexe	101
Anzahl verfeinerter Parameter	29
R_p [%]	2,01
wR_p [%]	2,93
R_{F^2} [%]	17,08
χ^2	1,81

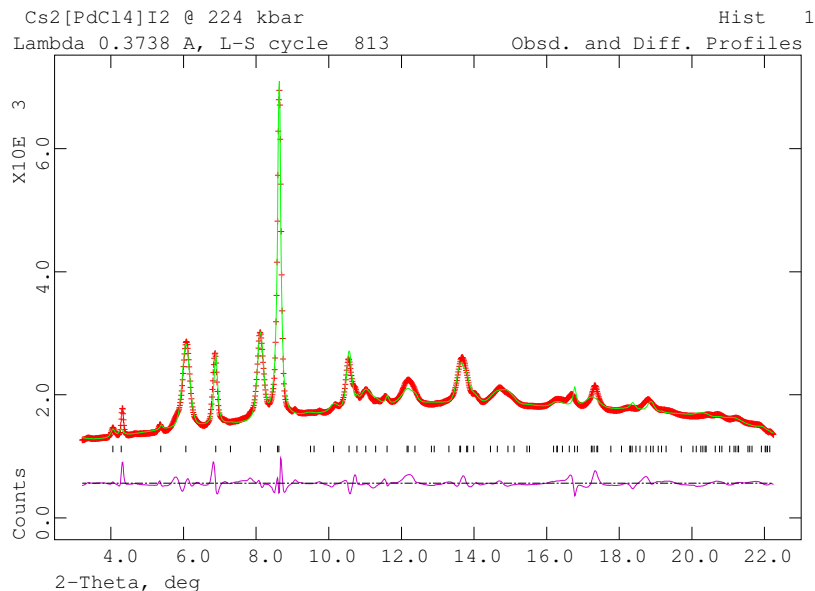
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,029(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,083(3)
Cl	0,216(1)	0,216(1)	0	0,005(4)
I	0	0	0,3234(7)	0,069(2)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 224,4 kbar

Druck [kbar]	224,4
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,062(1)
c [Å]	7,9549(6)
V [Å ³]	396,7(1)
Anzahl der Datenpunkte	1488
Anzahl beobachteter	
Reflexe	101
Anzahl verfeinerter Parameter	29
R_p [%]	2,00
wR_p [%]	2,88
R_{F^2} [%]	16,99
χ^2	1,54

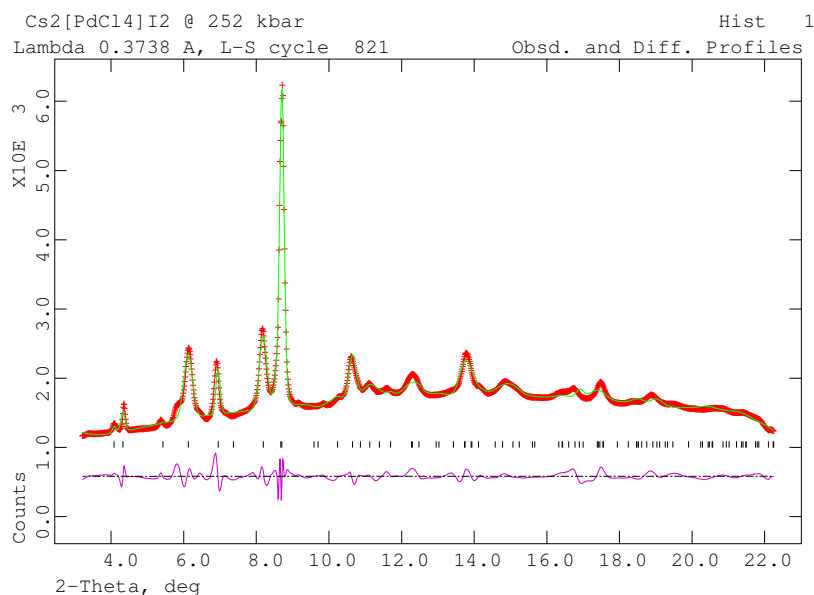
Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,037(3)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,111(4)
Cl	0,217(1)	0,217(1)	0	0,028(5)
I	0	0	0,321(1)	0,084(3)



Kristallografische Daten von $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_4]\text{I}_2$ bei 252,9 kbar

Druck [kbar]	252,9
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4/mmm (Nr. 139)
a [Å]	7,001(2)
c [Å]	7,8917(8)
V [Å ³]	386,8(1)
Anzahl der Datenpunkte	1488
Anzahl beobachteter Reflexe	86
Anzahl verfeinerter Parameter	30
R_p [%]	2,11
wR_p [%]	2,95
R_{F^2} [%]	21,50
χ^2	1,52

Atom	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Pd	0	0	0	0,023(4)
Cs	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,125(6)
Cl	0,224(2)	0,224(2)	0	0,042(9)
I	0	0	0,311(2)	0,081(4)



Die original Messdaten sind im Dekanat des Fachbereich Chemie der Universität Dortmund hinterlegt und können dort eingesehen werden.

Literatur

- [1] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001** (2001) 1431.
- [2] B. Schüpp, P. Heines, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000) 202.
- [3] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625** (1999) 379.
- [4] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625** (1999) 241.
- [5] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625** (1999) 1944.
- [6] L. Schröder, H.-L. Keller, *J. Less-Common Met.*, **154** (1989) 295.
- [7] L. Schröder, H.-L. Keller, *J. Less-Common Met.*, **153** (1989) 35.
- [8] L. Schröder, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **603** (1991) 69.
- [9] L. Schröder, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 1231.
- [10] L. Schröder, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **562** (1988) 123.
- [11] L. Schröder, H.-L. Keller, *J. Less-Common Met.*, **132** (1987) 287.
- [12] B. Schüpp, P. Heines, A. Savin, H.-L. Keller, *Inorg. Chem.*, **39** (2000) 732.
- [13] K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53** (1984) 427.
- [14] J. T. Gammel, A. Saxena, I. Batistic, A. R. Bishop, S. R. Phillpot, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 6408.
- [15] M. Kurmoo, R. J. H. Clark, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 4420.
- [16] Y. Wada, T. Mitami, K. Toriumi, M. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58** (1989) 3013.
- [17] N. Kuroda, M. Sakai, M. Suezawa, Y. Nishina, K. Sumino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59** (1990) 3049.
- [18] L. Degiorgi, P. Wachter, M. Haruki, S. Kurita, *Phys. Rev.*, **B40** (1989) 3285.

- [19] R. J. Donohoe, R. B. Dyer, B. I. Swanson, *Solid State Commun.*, **73** (1990) 521.
- [20] N. Elliott, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 1864.
- [21] W. Denner, H. Schultz, H. D'Amour, *Acta Crystallogr.*, **A35** (1979) 360.
- [22] M. Matsushita, H. Kitagawa, N. Kojima, *Acta Crystallogr.*, **C53** (1997) 663.
- [23] J. C. M. van Tindemans-v. Eijndhoven, G. C. Verschoor, *Mat. Res. Bull.*, **9** (1974) 1667.
- [24] B. Winkler, C. J. Pickard, M. D. Segall, V. Milman, *Phys. Rev.*, **B63** (2001) 214103.
- [25] N. Kojima, N. Matsushita, *Coord. Chem. Rev.*, **198** (2000) 251.
- [26] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Stuttgart, 2. Auflage (1996).
- [27] J. P. McGlusker, K. N. Trueblood, *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press (1985).
- [28] G. Giacovazzo, Hg., *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press (1992).
- [29] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-Ray Structure Determination*, Wiley & Sons, New York, 2. Auflage (1989).
- [30] Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods Enzymol.*, **276** (1997) 307.
- [31] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen (1997).
- [32] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen (1997).
- [33] R. A. Young, Hg., *The Rietveld Method*, IUCr, Oxford University Press (1993).

- [34] W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, C. Baerlocher, Hg., *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, IUCr, Oxford University Press (2002).
- [35] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig - Wiesbaden, 3. Auflage (1987).
- [36] W. Jeitschko, E. Parthé, K. Yvon, *J. Appl. Crystallogr.*, **10** (1973) 73.
- [37] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell for Windows V2.3 (1.12.99)*, BAM, Berlin (1999).
- [38] M. Berndt, *ICSD/RETRIEVE 2.01*, Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe (1999).
- [39] PDF2, *Powder Diffraction File*, compiled by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA (1999).
- [40] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969) 89.
- [41] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, **18** (1985) 367.
- [42] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, **24** (1991) 987.
- [43] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969) 65.
- [44] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, G. Giacobazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **32** (1999) 339.
- [45] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *GSAS, Version June 2001*, Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86-748 (1987).
- [46] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, D. Häusermann, *FIT2D V10.132, High Press. Res.*, **14** (1996) 235.
- [47] K. Syassen, *DATLAB 1.12*.

- [48] M. Hanfland, I. Loa, K. Syassen, U. Schwarz, K. Takemura, *Solid State Commun.*, **112** (1999) 123.
- [49] R. Le Toullec, J. Princeaux, P. Loubeyre, *High Press. Res.*, **1** (1988) 77.
- [50] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46** (1974) 2774.
- [51] H. K. Mao, J. Xu, P. M. Bell, *J. Geophys. Res.*, **91** (1986) 4673.
- [52] F. Datchi, R. Le Toullec, P. Loubeyre, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 3333.
- [53] R. Le Toullec, P. Loubeyre, J. P. Pinceaux, H. K. Mao, J. Hu, *High Press. Res.*, **6** (1992) 379.
- [54] A. Filipponi, M. Borowski, D. T. Borown, S. Ansell, S. De Panfilis, A. Di Cicco, J.-P. Itiè, *Rev. Sci. Instrum.*, **71** (2000) 2422.
- [55] M. Besson, R. J. Nelmes, G. Hamel, J. S. Loveday, G. Weil, S. Hull, *Physica*, **B180 & B181** (1992) 907.
- [56] A. Filipponi, V. M. Giordano, S. De Panfilis, A. Di Cicco, E. Principi, A. Trapananti, M. Borowski, J.-P. Itiè, *Rev. Sci. Instrum.*, **75** (2003) 2654.
- [57] W. B. Holzapfel, N. S. Isaacs, Hg., *High-pressure Techniques in Chemistry and Physics*, L. M. Harwood and C. J. Moody, Oxford University Press (1997).
- [58] F. Murnaghan, *Proc. of the Nat. Academy of Sciences (USA)*, **30** (1944) 244.
- [59] M. Mezouar, Y. Le Godec, interne Mitteilung am ESRF.
- [60] A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, H. Hung, *FEFF8.2*, *Phys. Rev.*, **B65** (2002) 104107.
- [61] M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. J. Rehr, E. A. Stern, Y. Yacoby, *FEFFIT 2.98*, *Physica*, **B208 & B209** (1995) 154.

- [62] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley & Sons, New York, 4. Auflage (1986).
- [63] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart / New York (1986).
- [64] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.*, **10** (1981) 253.
- [65] G. Thiele, K. Brodersen, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **10** (1968) 631.
- [66] K. Brodersen, G. Thiele, H. Gaedcke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **348** (1966) 162.
- [67] G. Thiele, K. Brodersen, E. Kruse, B. Holle, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 2771.
- [68] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, 3. Auflage (1993).
- [69] R. M. Ibberson, O. Moze, C. Patrillo, *Mol. Phys.*, **76** (1992) 395.
- [70] H. Pritzkow, *Acta Crystallogr.*, **B31** (1975) 1589.
- [71] P. R. Birkett, C. Christides, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, K. Prassides, R. Taylor, R. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1993) 1407.
- [72] M. Hanfland, M. Lorenzen, C. Wassilew-Reul, F. Zontone, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7** (1998) 787.
- [73] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23** (1988) 447.
- [74] M. O'Keefe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr.*, **B33** (1977) 3802.
- [75] H. Bärnighausen, *Comm. Math. Chem.*, **9** (1980) 139.
- [76] B. Schüpp, Dissertation, Universität Dortmund (1999).
- [77] B. Schüpp, L. Schröder, H. Schulte, C. Bähz, N. Mattern, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628** (2002) 1708.

- [78] M. Duchâteau, Dissertation, Universität Dortmund (1994).
- [79] K.-F. Tebbe, A. Kavosian, *Z. Naturforsch.*, **B48** (1993) 438.
- [80] N. A. Tananajew, *Z. Anal. Chem.*, **88** (1932) 343.
- [81] A. Ferrari, L. Cavalaca, M. Nardelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **85** (1955) 137.
- [82] P. S. Gomm, A. E. Underhill, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10** (1974) 309.
- [83] P. J. Hendra, *J. Chem. Soc.*, **A** (1967) 1298.
- [84] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.*, **A51** (1995) 33.
- [85] M. Bonamico, G. Dessy, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 1735.
- [86] J. Strähle, H. Bärnighausen, *Z. Naturforsch.*, **B25** (1970) 1186.
- [87] E. Schulz-Lang, U. Abram, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623** (1997) 1791.
- [88] N. Matsushita, H. Kitagawa, H. Kojima, *Acta Crystallogr.*, **C53** (1997) 663.
- [89] G. Brauer, G. Sleater, *J. Less-Common Met.*, **21** (1970) 283.
- [90] P. Gütlich, B. Lehnis, K. Römhild, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, **B37** (1982) 550.
- [91] J. Strähle, J. Gelinek, M. Kölmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456** (1979) 241.
- [92] X. J. Liu, K. Matsuda, Y. Moritomo, A. Nakamura, N. Kojima, *Phys. Rev.*, **B59** (1999) 7925.
- [93] P. G. Jones, R. Hohbein, E. Schwarzmam, *Acta Crystallogr.*, **C44** (1988) 1164.
- [94] W. Werner, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, **B32** (1977) 741.
- [95] P. G. Jones, R. Schelbach, E. Schwarzmam, *Acta Crystallogr.*, **C43** (1987) 1674.
- [96] G. Sleater, H. Bärnighausen, G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **372** (1970) 9.
- [97] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32** (1976) 751.

- [98] G. Helgesson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.*, **A41** (1987) 556.
- [99] M. A. Kandhaswamy, V. Srinivasan, *Bull. Mater. Sci.*, **25** (2002) 41.
- [100] Y. M. Bosworth, J. H. Clark, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 170.
- [101] S. Sato, R. Ikeda, D. Nakamura, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **91** (1987) 122.
- [102] J. de Meulenaar, H. Tompa, *Acta Crystallogr.*, **A19** (1965) 1014.
- [103] P. Storck, A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **B46** (1991) 1214.
- [104] R. Minkwitz, R. Bröchler, *Z. Naturforsch.*, **B51** (1996) 126.
- [105] P. A. Lord, B. C. Noll, M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 10554.
- [106] B. Viossat, N.-H. Dung, F. Robert, *Acta Crystallogr.*, **C49** (1993) 84.
- [107] K. F. Tebbe, A. Gräfe-Kavoosian, B. Freckmann, *Z. Naturforsch.*, **B51** (1996) 999.
- [108] M. Kabesova, M. D. Jurco, M. Serator, J. Gazo, *Inorg. Chim. Acta*, **17** (1976) 161.
- [109] A. L. Beauchamp, D. Goutier, *Can. J. Chem.*, **50** (1971) 977.
- [110] E. Dubler, A. Reller, H. R. Oswald, *Z. Krist.*, **161** (1982) 265.
- [111] T. Giraldi, M. R. Taylor, M. I. Moreno-Vida, J. Ruiz-Sanchez, J. M. Salas-Peregrín, E. Colacio, *Acta Crystallogr.*, **C49** (1993) 580.
- [112] Z. V. Zvonkova, *Zh. Fiz. Khim.*, **26** (1952) 1798.
- [113] P. M. Fedorov, L. S. Andreyanova, V. I. Pachomov, *Koord. Khim.*, **1** (1975) 252.
- [114] A. Sakhri, A. Beauchamp, *Acta Crystallogr.*, **B31** (1975) 409.
- [115] J. Holzbock, W. Sawodny, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000) 2563.

[116] M. O'Keefe, S. Anderson, *Acta Crystallogr.*, **A33** (1977) 914.

[117] Dr. John Tse, persönliche Mitteilung (2004).

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name, Vornamen	Heines, Günther <u>Peter</u>
Geburtsdatum/-ort	2. Juni 1971, Viersen
Anschrift	Holunderweg 2 41751 Viersen
Familienstand	ledig

Schul Ausbildung

9/1977 – 6/1981	Grundschule Körnerstraße, Viersen
9/1981 – 5/1987	Gemeinschafts-Hauptschule Overberg, Viersen Abschluss: Fachoberschulreife
9/1987 – 5/1990	Höhere Berufsfachschule mit gymnasialer Oberstufe, Mönchengladbach Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

10/1990 – 12/1991	Jugendherberge Brüggen Ndrh.
-------------------	------------------------------

Studium

10/1992 – 9/1999	Studium der Chemie, Universität Dortmund Diplomarbeit bei Prof. Dr. H.-L. Keller Abschluss: Diplom-Chemiker
seit 11/1999	Promotionsstudium der Chemie, Universität Dortmund