

Präparation und spezielle Untersuchungen von ternären und quaternären Metall- halogenidopalladaten und entsprechenden Hydraten

Von der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Diplom-Chemikerin Martina Lazar

Arbeitskreis Prof. Dr. H.-L. Keller

Fakultät Chemie

Technische Universität Dortmund

Februar 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2006 bis August 2008 an der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-L. Keller angefertigt.

Referent: Prof. Dr. H.-L. Keller
Korreferent: Prof. Dr. B. Lippert

Tag der mündlichen Prüfung: 31.03.2009

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H.-L. Keller für die interessante Aufgabenstellung und die wissenschaftliche Betreuung während dieser Arbeit.

Für die Übernahme des Korreferats gilt mein Dank Herrn Professor Dr. B. Lipert.

Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Thorsten Oldag für eine Einführung in die Einkristallstrukturanalyse sowie seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Frau Helga Schulte und Frau Wilga Buß danke ich für deren große Hilfe bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Präparationen, sowie für die Durchführung der thermoanalytischen bzw. spektroskopischen Untersuchungen.

Außerdem danke ich Herrn Kuckuck vom ISAS Dortmund für die Messung zahlreicher Raman Spektren.

Für die Durchführung der Festkörper-NMR-Untersuchungen gilt mein Dank Herrn Dr. Frank Haarmann vom MPI CPFS in Dresden.

Zu Dank verpflichtet bin ich außerdem Herrn Professor Dr. R. Dronskowski sowie Herrn Dr. M. Wessels von der RWTH Aachen für die Durchführung der theoretischen Rechnungen, die in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, Werner und Ingrid Lazar, für die Hilfe und Unterstützung während meines Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methodische Grundlagen	4
2.1	Röntgenografische Methoden	4
2.1.1	Pulverdiffraktometrie	5
2.1.2	Einkristalluntersuchungen	6
2.2	Schwingungsspektroskopische Methoden	6
2.3	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	9
2.4	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept	9
2.5	Thermoanalytische Untersuchungen	11
2.6	Präparative Arbeitsmethoden	12
3	PdCl₂	13
3.1	Beschreibung der Kristallstruktur von γ -PdCl ₂	18
3.2	Spektroskopische Untersuchungen von γ -PdCl ₂	21
3.3	Gitterenergetische Berechnungen für unterschiedliche Modifikationen von PdCl ₂	22
3.4	Vergleich der Kristallstrukturen von γ -PdCl ₂ und β -PdI ₂	24
4	MPbPdCl₅ (M = Na, Ag, K)	26
4.1	NaPbPdCl ₅	26
4.1.1	Synthese von NaPbPdCl ₅	27
4.1.2	Einkristalluntersuchung von NaPbPdCl ₅	29
4.1.3	Beschreibung der Kristallstruktur von NaPbPdCl ₅	34
4.1.4	Vergleich der Kristallstrukturen von Na ₂ PdCl ₄ und NaPbPdCl ₅	37
4.1.5	Spektroskopische Untersuchungen von NaPbPdCl ₅	41
4.1.6	Thermoanalytische Untersuchungen von NaPbPdCl ₅	43
4.1.7	Gitterenergetische Berechnungen für NaPbPdCl ₅	44

4.1.8	Einordnung der Ergebnisse in den derzeitigen Wissensstand	45
4.2	AgPbPdCl ₅	49
4.2.1	Synthese von AgPbPdCl ₅	49
4.2.2	Spektroskopische Untersuchungen von AgPbPdCl ₅	51
4.2.3	Thermoanalytische Untersuchungen von AgPbPdCl ₅	53
4.2.4	Gitterenergetische Berechnungen für AgPbPdCl ₅	54
4.3	KPbPdCl ₅	55
4.3.1	Synthese von KPbPdCl ₅	55
4.3.2	Kristallstruktur von KPbPdCl ₅	57
4.3.3	Spektroskopische Untersuchungen von KPbPdCl ₅	63
4.3.4	Thermoanalytische Untersuchungen von KPbPdCl ₅	69
4.3.5	Gitterenergetische Berechnungen für KPbPdCl ₅	70
4.3.6	Vergleich der Kristallstrukturen von KPbPdCl ₅ und NaPbPdCl ₅	71
4.4	Mischungsreihe Na _{1-x} K _x PbPdCl ₅	73
4.4.1	Kristallstruktur von Na _{0,58} K _{0,42} PbPdCl ₅	75
4.4.2	Spektroskopische Untersuchungen von Na _{0,7} K _{0,3} PbPdCl ₅	78
4.4.3	Festkörper-NMR Untersuchungen von Na _x K _{1-x} PbPdCl ₅	79
4.5	Weitere Untersuchungen im System MPbPdCl ₅ (M = Na, Ag, K)	85
4.5.1	Na _{2-x} Pb _x PdCl ₄ Cl _x	85
4.5.2	Na _{2-x} Pb _{0,5x} PdCl ₄	86
4.5.3	MPbPdCl _x Br _{5-x}	87
5	M₃PbPd₃Cl₁₁	89
5.1	Cs ₃ PbPd ₃ Cl ₁₁	91
5.1.1	Kristallstruktur von Cs ₃ PbPd ₃ Cl ₁₁	92
5.1.1.1	Kristallstrukturbeschreibung der orthorhombischen Modifikation von Cs ₃ PbPd ₃ Cl ₁₁	99
5.1.1.2	Kristallstrukturbeschreibung der tetragonalen Mo- difikation von Cs ₃ PbPd ₃ Cl ₁₁	111
5.1.2	Spektroskopische Untersuchungen von Cs ₃ PbPd ₃ Cl ₁₁	116
5.1.3	Thermoanalytische Untersuchungen von Cs ₃ PbPd ₃ Cl ₁₁	117
5.1.4	Theoretische Rechnungen	120
5.2	Rb ₃ PbPd ₃ Cl ₁₁	122
5.2.1	Kristallstruktur von Rb ₃ PbPd ₃ Cl ₁₁	123

5.2.2	Spektroskopische Untersuchungen von $\text{Rb}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$. . .	127
5.2.3	Thermoanalytische Untersuchung von $\text{Rb}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$. . .	128
5.3	$\text{Tl}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$	128
5.3.1	Spektroskopische Untersuchungen von $\text{Tl}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$. . .	132
5.3.2	Thermoanalytische Untersuchungen von $\text{Tl}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$. .	132
6	$\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Br}_{11}$	134
6.1	Spektroskopische Untersuchungen von $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Br}_{11}$ (M = Tl, Rb, Cs)	137
6.2	Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Br}_{11}$ (M = Tl, Rb, Cs)	139
7	M_2PdX_4 (M = Cs, Rb, Tl)(X = Cl, Br)	141
7.1	Cs_2PdCl_4 - Drei Varianten	141
7.1.1	Die drei Kristallstrukturen von Cs_2PdCl_4 bzw. $\text{Cs}_2\text{PdCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	144
7.1.2	Spektroskopische Untersuchungen von Cs_2PdCl_4 bzw. $\text{Cs}_2\text{PdCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	152
7.1.3	Thermoanalytische Untersuchungen von Cs_2PdCl_4	156
7.1.4	Gitterenergetische Berechnungen für Cs_2PdCl_4	159
7.2	Cs_2PdBr_4 - Drei Varianten	162
7.2.1	Kristallstrukturen von Cs_2PdBr_4 bzw. $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot \text{X}$ (X = H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	167
7.2.2	Spektroskopische Untersuchungen von Cs_2PdBr_4	182
7.2.3	Thermoanalytische Untersuchungen von Cs_2PdBr_4	185
7.3	$\text{Cs}_7\text{Pd}_3\text{Br}_{13}$	188
7.3.1	Kristallstruktur von $\text{Cs}_7\text{Pd}_3\text{Br}_{13}$	190
7.3.2	Spektroskopische Untersuchungen von $\text{Cs}_7\text{Pd}_3\text{Br}_{13}$	195
7.3.3	Thermoanalytische Untersuchungen von $\text{Cs}_7\text{Pd}_3\text{Br}_{13}$	197
7.4	Rb_2PdCl_4	198
7.5	Tl_2PdCl_4	204
7.6	Weitere Untersuchungen von Verbindungen M_2PdCl_4 und Cs_2PtCl_4	208
7.6.1	K_2PdCl_4	208
7.6.2	$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	209
7.6.3	$\text{Cs}_2\text{PtCl}_4 \cdot 0,85 \text{H}_2\text{O}$	212

8	Na₂PdX₄ · 4 H₂O	216
8.1	Na ₂ PdCl ₄ · 4 H ₂ O	216
8.1.1	Kristallstruktur von Na ₂ PdCl ₄ · 4 H ₂ O	219
8.1.2	Spektroskopische Untersuchungen von Na ₂ PdCl ₄ · 4 H ₂ O	227
8.2	Na ₂ PdBr ₄ · 4 H ₂ O	229
8.2.1	Kristallstruktur von Na ₂ PdBr ₄ · 4 H ₂ O	231
8.2.2	Spektroskopische Untersuchungen von Na ₂ PdBr ₄ · 4 H ₂ O	239
9	Pb₂PdCl₆ · 6 H₂O	241
9.1	Synthese von Pb ₂ PdCl ₆ · 6 H ₂ O	241
9.2	Beschreibung der Kristallstruktur von Pb ₂ PdCl ₆ · 6 H ₂ O	242
9.3	Spektroskopische Untersuchungen von Pb ₂ PdCl ₆ · 6 H ₂ O	249
10	Zusammenfassung und Ausblick	251
	Literaturverzeichnis	258

1 Einleitung

Bereits 1989 wurde von Schröder [1] die Kristallstruktur der Verbindung Na_2PdCl_4 beschrieben. Diese erschien von besonderem Interesse, da in dieser Kristallstruktur Stapel aus PdCl_4 -Gruppen ein charakterisierendes Strukturmerkmal darstellen. Verbindungen mit vergleichbaren „Stapeln“ aus MX_4 -Einheiten werden in der Literatur (z. B. [2]) auch als Kolumnarstrukturen bezeichnet.

Als eine der bekanntesten Verbindungen dieses Strukturtyps kann sicherlich das sogenannte Krogmann'sche Salz ($\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0,3} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$) angesehen werden. Ausgehend von der Verbindung $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ konnte seinerzeit von Krogmann [3] durch partielle Oxidation die genannte Verbindung hergestellt werden. Die Kristallstruktur dieser Verbindung zeigt, wie auch die Ausgangsverbindung Stapel aus quadratisch planaren $\text{Pt}(\text{CN})_4$ -Einheiten. In $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0,3} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ werden dabei derart kurze Pt-Pt-Abstände ($2,879(1) \text{ \AA}$) innerhalb eines solchen Stapels gefunden, dass eine erhöhte eindimensionale Leitfähigkeit in Richtung der Stapelachsen gemessen werden kann. Versuche zur Oxidation von Na_2PdCl_4 wurden bereits im Vorfeld dieser Arbeit durchgeführt, wobei allerdings kein Erfolg erzielt werden konnte, sondern lediglich eine Oxidation des Palladium zur Oxidationsstufe „+4“ beobachtet wurde.

Ausgehend von der Verbindung Na_2PdCl_4 wurde von Ullmann eine strukturell verwandte Verbindung NaPbPdCl_5 [4] beschrieben, die ebenso wie erstere quadratisch planare PdCl_4 -Einheiten als typisches Strukturmerkmal aufweist. Die Intention der zum damaligen Zeitpunkt durchgeführten Versuche bestand dabei in der Substitution von einwertigen Natriumkationen durch die höhergeladenen Bleikationen, wodurch bei Beibehaltung des Strukturtyps Lücken im Kationengitter der Kristallstruktur erzeugt werden sollten. Durch diese Lücken könnte weiterhin ein „Zusammenrücken“ der PdCl_4 -Gruppen eines Stapels, das durch eine partielle Oxidation entsprechend den von Krogmann beschriebenen Verbin-

dungen zu realisieren wäre, begünstigt werden. Anhand der durchgeführten röntgenografischen Untersuchungen konnte allerdings gezeigt werden, dass entgegen der eigentlichen Absicht deutliche Änderungen in der Kristallstruktur auftraten, wobei zusätzliche Chloridionen zum Ladungsausgleich der höhergeladenen Bleikationen eingebaut wurden. Es resultiert eine im Vergleich zu Na_2PdCl_4 dichter gepackte Kristallstruktur mit etwas geringeren Abständen der Palladiumionen eines PdCl_4 -Stapels zueinander als in Na_2PdCl_4 . Durch die beschriebene Packungsdichte ist allerdings keine weitere Stauchung dieser PdCl_4 -Stapel zu realisieren.

Während der Kristallstrukturbestimmung der genannten Verbindung mit der Summenformel NaPbPdCl_5 wurden allerdings andere strukturelle Auffälligkeiten innerhalb der Kristallstruktur beobachtet. Ein mögliches Strukturmodell, das von Ullmann in dessen Diplomarbeit beschrieben wird, beinhaltete statistisch durch Na^+ und Pb^{2+} besetzte kristallografische Lagen. Eine solche statistische Besetzung derselben Lage durch Ionen derart unterschiedlichen Charakters erschien zum damaligen Zeitpunkt nicht plausibel, wobei die ermittelte Strukturlösung weitere Unklarheiten aufwies. Eine erneute Synthese und anschließende Einkristallstrukturanalyse der Verbindung NaPbPdCl_5 erschien daher erstrebenswert und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

Ebenso sollten Versuche zur Synthese von Verbindungen der Summenformel AgPbPdCl_5 , sowie KPbPdCl_5 , die formal durch Substitution der Natriumkationen in NaPbPdCl_5 durch das entsprechende einwertige Kation erhalten werden können, durchgeführt werden. Die Auswirkung dieser Kationensubstitution auf den Strukturtyp der Verbindungen war dabei von wesentlichem Interesse.

Weiterhin wurden Versuchsreihen zur Synthese von Verbindungen dieses Formeltyps durchgeführt, die statt Natrium- die deutlich größeren einwertigen Kationen Caesium, Rubidium bzw. Thallium enthalten sollten. Die im Rahmen dieser Versuchsreihe hergestellten und analysierten Verbindungen des Formeltyps $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ werden ebenfalls diskutiert. Diese erscheinen besonders interessant, da in den Kristallstrukturen dieser Verbindungen ungewöhnliche Winkel innerhalb der Pd_2Cl_7 -Gruppen beobachtet werden. Eine Diskussion dieser auffälligen strukturellen Gegebenheit anhand von theoretischen Berechnungen [5] ist ebenso Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

Des Weiteren beschrieb bereits Schröder in ihrer Dissertation, dass anhand pulverdiffraktometrischer Untersuchungen eine Reaktion der Verbindung Na_2PdCl_4 unter Umgebungsbedingungen zu einem strukturell unbekanntem, kristallinen Produkt beobachtet wurde. Die Kristallstruktur dieser Phase konnte im Rahmen der damaligen Arbeiten nicht untersucht werden, so dass die Synthese und Untersuchung des genannten Reaktionsproduktes Ziel der vorliegenden Arbeit war.

Auch im Falle der Verbindung Cs_2PdCl_4 wurde bereits von Schröder [1] sowie Schüpp [6] eine anhand von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen beobachtete Phasenumwandlung beschrieben. Intention der innerhalb der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche war daher die Synthese von Einkristallen der bislang strukturell unbekanntem Phase, die in beiden soeben zitierten Arbeiten in Form eines nicht zuordenbaren Reflexmusters in gemessenen Pulverdiffraktogrammen beobachtet wurde.

Im System $\text{CsBr} - \text{PdBr}_2$ wurden zum Beispiel von Schüpp [6] und Kudla [7] mehrere Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung charakterisiert. In der Literatur werden außerdem von Perry et. al. [8] spektroskopische Untersuchungen für die Verbindung Cs_2PdBr_4 beschrieben, obwohl die Kristallstruktur dieser Verbindung bislang nicht geklärt werden konnte. Eine weiterführende Untersuchung innerhalb dieses Systems erscheint daher interessant. Die Präparation von Einkristallen der in diesem System beobachteten Phasen, deren Kristallstruktur bislang nicht aufgeklärt werden konnte, sowie die strukturellen Zusammenhänge der verschiedenen Kristallstrukturen sind dabei von besonderem Interesse.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt der vorliegenden Arbeit besteht in der Synthese und strukturellen Aufklärung der bislang unbekanntem, obwohl schon 1964 von Thiele [9] beschriebenen γ -Modifikation von PdCl_2 . Die Ergebnisse einer durchgeführten Einkristallstrukturanalyse werden vorgestellt.

2 Methodische Grundlagen

2.1 Röntgenografische Methoden

Die wichtigsten Analysemethoden, die zur Untersuchung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen verwendet wurde, stellen röntgenografische Beugungsexperimente dar. Sowohl Pulver- als auch Einkristalldiffraktometrie wurden zur Strukturaufklärung eingesetzt.

Betrachtet man einen Kristall als eine Schar paralleler Netzebenen, so wird ein Röntgenstrahl an diesen Ebenen gebeugt. Dabei wird der eintreffende Röntgenstrahl an den Elektronen der sich auf den Netzebenen befindenden Atome gestreut. Für jeden Einfallswinkel ergibt sich ein bestimmter Gangunterschied zwischen den verschiedenen Strahlen, die unterschiedlich tief in den Kristall eindringen. Um konstruktive Interferenz zwischen den austretenden Strahlen zu erhalten, muss dieser Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge λ betragen. Dieser Zusammenhang wird durch die folgende Gleichung (Bragg'sche Reflexionsgleichung) wiedergegeben.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

- n: Beugungsordnung
- λ : Wellenlänge
- d: Netzebenenabstand
- θ Beugungswinkel

2.1.1 Pulverdiffraktometrie

Als Analysenmethode zur Untersuchung der Zusammensetzung der synthetisierten Präparate wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit unter anderem die Pulverdiffraktometrie verwendet. Durch einen Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit Vergleichsdaten aus einer Datenbank (ICDD PDF4+ database [10]) können bereits bekannte Phasen zugeordnet werden. Die Beugungsdaten bislang nicht veröffentlichter Kristallstrukturen wurden mit Hilfe des Programms Lazy-Pulverix [11] anhand der ermittelten Einkristalldaten, die in den entsprechenden Abschnitten dieser Arbeit vorgestellt werden, berechnet. Die grafische Darstellung der Pulverdiffraktogramme wurde mit Hilfe des Programms „TOHPG“ [12] realisiert.

Für die pulverdiffraktometrischen Messungen, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, wurde ein Diffraktometer der Firma Bruker AXS (Siemens (D5005)) verwendet, welches nach der Bragg-Brentano-Geometrie arbeitet. Die Beugungsdaten werden mit Hilfe eines Szintillationszählers aufgenommen. Als Strahlungsquelle dient eine Cu-Röhre, die mit 30 mA und 40 kV betrieben wird. Standardmessungen werden dabei im Bereich von $2\theta=6-60^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ durchgeführt. Die Messzeit pro Schritt beträgt dabei 1 s. Um Diffraktogramme besserer Auflösung zu erhalten, ist weiterhin eine längere Messzeit von 36 s pro Schritt (ebenfalls $0,02^\circ$) gewählt worden, wobei in diesem Fall Beugungsdaten in einem größeren Messbereich ($2\theta=6-125^\circ$) aufgenommen wurden. Zur Messung der Pulverdiffraktogramme wurden standardmäßig Glasprobenträger verwendet, die eine kreisförmige Vertiefung im Abtastbereich des Röntgenstrahls aufweisen. In diese Mulde wird die gemörserte mikrokristalline Substanz eingefüllt. Die Probenoberfläche wird mit Hilfe eines Objektträgers möglichst glatt gestrichen.

Bei sehr kleinen Probenmengen erfolgte die Messung von Pulverdiffraktogrammen mit Hilfe eines Siliziumeinkristallträgers. Dieser wurde mit einer sehr dünnen Schicht Vaseline bestrichen, auf die anschließend eine geringe, fein gemörserte Probenmenge aufgebracht wurde.

2.1.2 Einkristalluntersuchungen

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Einkristalluntersuchungen wurden mit Hilfe eines κ -CCD Vierkreisdiffraktometers der Firma Bruker AXS (Nonius) durchgeführt. Die Beugungsdaten wurden mit Hilfe eines Flächenzählers gesammelt. Die Prozessierung der Daten erfolgte anschließend mit den Programmpaketen DENZO-SMN und EVAL-CCD [13]. Eine semiempirische Absorptionskorrektur der gesammelten Daten erfolgte mit der in das EVAL-CCD Programmpaket implementierten Software SADABS [14].

Bei den Untersuchungen wurde Mo-K α -Strahlung verwendet. Der Hochspannungsgenerator des Diffraktometers wird mit 50 kV und 30 mA betrieben. Die zu untersuchenden Kristalle werden bei allen Messungen mit Hilfe von wenig Vaseline in Glaskapillaren mit Durchmessern von 0,1-0,3 mm (Wandstärke 0,01 mm, Glasbläserei Wolfgang Müller, Schönwalde) befestigt. Die Enden der entsprechend gekürzten Kapillaren wurden mit Hilfe eines Feuerzeugs vorsichtig zugschmolzen.

2.2 Schwingungsspektroskopische Methoden

Da in allen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen PdX₄-Einheiten (X = Cl, Br) ein typisches Strukturmerkmal darstellen, wurden außerdem spektroskopische Untersuchungen im Wellenzahlbereich von 400-50 cm⁻¹ durchgeführt. Die gemessenen IR Spektren wurden an einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer (Bruker IFS113V) gemessen. Dabei wurden entweder sogenannte „PE-Presslinge“ der zu untersuchenden Verbindung verwendet oder eine Messung erfolgte zwischen zwei einkristallinen Siliziumscheiben der Dicke 0,5 mm, auf die wenig fein gemörserte Probe aufgebracht wurde. „PE-Presslinge“ wurden durch Verreiben einer geringen Menge Polyethylen mit der zu untersuchenden Verbindung und anschließendem Pressen zu „Tabletten“ eines Durchmessers von 13 mm hergestellt.

Raman Spektren wurden zum Einen mit einem Spektrometer F6400(Jobin-Yvon) unter Verwendung eines Argon-Lasers Stabilite 2017 (Spectraphysics) gemessen. Die Erregerwellenlänge betrug dabei 647,1 nm. Zum Anderen erfolgte eine Messung von Raman Spektren mit einem NIR 2000 FT-Raman Spektrome-

ter (Perkin Elmer) unter Verwendung eines Nd-YAG-Lasers (Erregerwellenlänge 1064 nm). Für Messungen an beiden Spektrometern wurden die jeweiligen fein gemörserten Proben in Glaskapillaren gefüllt, die anschließend in den Strahlengang des Lasers gestellt wurden.

Eine detaillierte Auswertung der gemessenen IR bzw. Raman Spektren unter Berücksichtigung der jeweiligen kristallografischen Umgebung der interessierenden PdX_4^{2-} -Gruppen war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Da die Punktlagesymmetrie einer solchen quadratisch planaren Einheit aufgrund der weiteren Koordination in der jeweiligen Kristallstruktur im Vergleich zu einem freien Molekülion (Punktgruppe D_{4h}) erniedrigt wird, steigt die Anzahl der zu erwartenden Banden. Es kommt zu Aufspaltungen der Banden einer freien PdX_4^{2-} -Gruppe. In Abschnitt 4.3.3 wird für die Verbindung KPbPdCl_5 exemplarisch die Anzahl an zu erwartenden Banden der PdCl_4^{2-} -Gruppen dieser Verbindung gezeigt. Es werden zwei Methoden zur Ermittlung der zu erwartenden Banden anhand der bekannten kristallografischen Daten beschrieben. Um die Lage der resultierenden Banden vorhersagen zu können, wären allerdings sehr aufwändige theoretische Berechnungen notwendig.

Aufgrund der Größe der Elementarzellen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen konnten solche theoretischen Rechnungen allerdings nicht durchgeführt werden. Die beobachteten Banden werden daher so weit wie möglich denen der vergleichbaren freien Ionen (PdX_4^{2-}) ($M = \text{Cl}, \text{Br}$) zugeordnet. Die für diese Ionen zu erwartenden Banden sind Literaturdaten zu entnehmen (z. B. [15]).

Da keine eindeutige Nummerierung der verschiedenen möglichen Schwingungsmoden einer fünfatomigen quadratisch planaren Einheit, die der Punktgruppe D_{4h} (bzw. $4/mmm$) angehört, existiert, werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bezeichnungen der jeweiligen Schwingungen in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Veranschaulichung der Schwingungsmoden erfolgt in Anlehnung an die von Weidlein, Müller und Dehnicke [16] verwendete Darstellung.

In Tabelle 2.1 werden außerdem die Wellenzahlen der Banden angegeben, die von Chen et al. [15] für die Verbindungen K_2PdX_4 ($M = \text{Cl}, \text{Br}$) angegeben werden. Für die Schwingung ν_5 wird keine Bande beobachtet, da sich bei dieser weder die Polarisierbarkeit noch das Dipolmoment des Moleküls ändert, was Voraussetzung wäre, um eine Bande im Raman bzw. IR Spektrum beobachten zu können.

Weiterhin werden im Rahmen in der vorliegenden Arbeit IR Spektren im mittleren Infrarot-Bereich gezeigt. Diese wurden mit Hilfe eines FT-IR Spektrometers (IFS28 - Bruker) gemessen. Die zu untersuchenden, fein gemörserten Proben wurden dazu mit einer geringen Menge Nujol verrieben und zwischen Siliziumeinkristallscheiben der Dicke 0,5 mm verteilt.

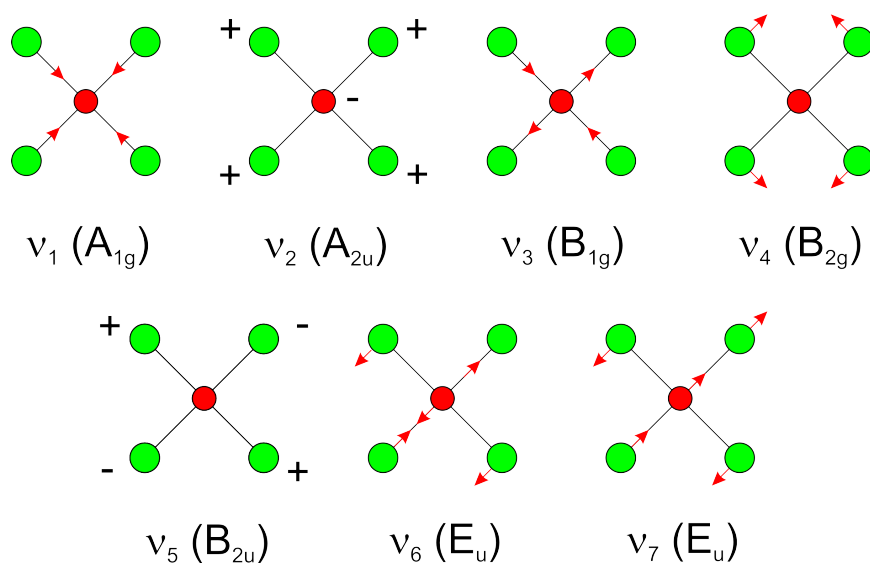


Abbildung 2.1: Schwingungsmoden einer quadratisch planaren PdCl_4^{2-} -Gruppe nach [16].

Tabelle 2.1: Schwingungsbanden einer PdX_4^{2-} -Gruppe in K_2PdX_4 ($M = \text{Cl}, \text{Br}$) nach [15].

		K_2PdCl_4	K_2PdBr_4
IR	ν_1	307	190
	ν_3	274	171
	ν_4	198	127
Raman	ν_6	332	258
	ν_2	189	137
	ν_7	170	126

2.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse wurde in der vorliegenden Arbeit die Zusammensetzung einiger Einkristalle analysiert. Diese Methode bietet den Vorteil, dass auch kleinste Probenmengen untersucht werden können. Die in den jeweiligen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops Stereoscan 360 (Cambridge Instruments), an das ein energiedispersives Analysensystem Link/AN 10000 (Cambridge Instruments) angeschlossen ist, durchgeführt. Die zu untersuchenden Kristalle wurden dazu mit Hilfe eines elektrisch leitfähigen, doppelseitig klebenden Kohlebandes auf einem Aluminiumträger befestigt. Dieser wurde in der Probenkammer eingebracht, welche anschließend evakuiert wurde. Mittels eines Elektronenstrahls wurde eine Anregung der Probe erreicht, während die dadurch emittierte charakteristische elementspezifische Röntgenstrahlung mittels eines Si(Li)-Detektors gemessen wurde. Weitere Informationen zu dieser Analyseverfahren sind der Literatur zu entnehmen [17, 18].

2.4 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept [19]

Um die ermittelten Einkristallstrukturen zu überprüfen werden in der vorliegenden Arbeit Ergebnisse von gitterenergetischen Berechnungen angegeben, die nach dem MAPLE-Konzept [19] (MAPLE = Madelung Part of Lattice Energy) durchgeführt wurden. Bestandteil dieser Berechnungen ist unter anderem der Coulombanteil der Gitterenergie. Dieser sollte in etwa mit der Summe der Coulombanteile der Gitterenergien der Edukte übereinstimmen. Demnach kann nach Hoppe eine Struktur nur dann als sinnvoll erachtet werden, wenn die Abweichung dieser Werte nicht größer als 3 % ist. Des Weiteren wird der Madelungfaktor der jeweiligen Kristallstrukturen aufgeführt, welcher in die Berechnung der jeweiligen Gitterenergie, die nach Gleichung 2.2 ermittelt werden kann [20], miteingeht.

$$U_g = \frac{MF \cdot f(z_i) \cdot N_L \cdot e^2}{r_{KA}} + E_{nC} + E_{corr} \quad (2.2)$$

mit:

- MF: Madelungfaktor
- $f(z_i)$: Funktion der Ladung der Ionen
- N_L : Loschmidt-Zahl
- e : Elementarladung
- r_{KA} : kürzester Abstand Kation \cdots Anion
- E_{nC} : Born'sche Abstoßungsenergie
- E_{corr} : Korrekturglied

Der erste Summand dieser Gleichung wird auch als Madelunganteil der Gitterenergie bezeichnet. Der erste Faktor dieses Summanden, der sogenannte Madelungfaktor kann wiederum als Summe von Teilbeträgen formuliert werden (siehe Gleichung 2.3), welche als partielle Madelungfaktoren (PMF) der Ionen der jeweiligen Kristallstruktur bezeichnet werden. Diese geben wiederum Auskunft über die potentielle Energie der jeweiligen Ionen. Auch die Werte dieser partiellen Madelungfaktoren werden in den entsprechenden Abschnitten der vorliegenden Arbeit angegeben.

$$\text{MAPLE}(A_m B_n) = m \cdot \text{PMF}(A) + n \cdot \text{PMF}(B) \quad (2.3)$$

Des Weiteren wird für jedes Ion einer Kristallstruktur ein MAPLE-Wert angegeben, der nach Gleichung 2.4 berechnet werden (ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante im Vakuum). In Gleichung 2.5 bzw. 2.6 werden außerdem die Formeln zur Berechnung von sogenannten *Maple- bzw. ¹MAPLE-Werten angegeben. Diese entsprechen normierten MAPLE-Werten der Ionen einer Kristallstruktur, wobei im Fall der *MAPLE eine Normierung auf die Einheitsladung, im Falle der ¹MAPLE Werte auf Einheitsladung und Einheitsentfernung vorliegt.

$$\text{MAPLE}(A^+) = \frac{e^2 \cdot N_L}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{\text{PMF}(A^{n+})}{d_{A-B}} \quad (2.4)$$

$$*\text{MAPLE}(A^n) = \frac{\text{MAPLE}}{n^2} \quad (2.5)$$

$$^1\text{MAPLE}(A^n) = \frac{\text{MAPLE}}{n^2} \cdot d_{A-B} \quad (2.6)$$

2.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Thermoanalytische Untersuchungsmethoden dienen neben der Schmelzpunktbestimmung einer Verbindung auch dazu, die Energien möglicher Phasenumwandlungen zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl DTA (Differenzthermoanalytische) als auch DSC (Difference Scanning Calorimetry) Untersuchungen durchgeführt. Bei DTA Untersuchungen besteht das Messprinzip darin, dass die Temperaturunterschiede zwischen einer Proben- und Referenzsubstanz bei gleicher Energiezufuhr beobachtet werden, während bei DSC Untersuchungen die Referenz- sowie die zu analysierende Verbindung mit einer konstanten Heizrate erwärmt werden und der unterschiedliche Energieverbrauch durch zusätzliche individuelle Energiezufuhr ausgeglichen wird. Diese zusätzliche Energiezufuhr wird ermittelt und registriert.

Die durchgeführten DTA Untersuchungen wurden an einem „Thermoanalyser TA 1“ (Mettler) durchgeführt. Die Präparate wurden dazu in Korund-Tiegel gefüllt und mit einer Heizrate von 4 °C/min erwärmt. Als Referenzsubstanz diente eine definierte Menge $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Während der Messung befand sich die gesamte Probenkammer unter Argonatmosphäre.

Die DSC Untersuchungen wurden mit Hilfe des Gerätes DSC-2 (Perkin-Elmer) durchgeführt, wobei die Heizrate bei allen Messungen 10 K/min betrug. Als Tiegelmaterial wurde für alle Messungen Gold verwendet, um eine chemische Reaktion mit dem Tiegelmaterial aufgrund des chemisch weitestgehend inerten Charakters dieses Materials mit den zu untersuchenden Verbindungen möglichst auszuschließen.

2.6 Präparative Arbeitsmethoden

Um möglichst reproduzierbare Einwaagen zu gewährleisten bzw. um Feuchtigkeitsquellen auszuschließen wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit zuvor getrockneten Edukten gearbeitet. Dazu wurden diese in Trockenpistolen bei 120-150 °C im dynamischen Ölpumpenvakuum mindestens 12 h getrocknet. Vor der Vakuumpumpe befanden sich dabei zwei Kühlfallen, die durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff temperiert wurden.

Die für die Präparationen verwendeten Quarzglasampullen wurden mindestens 12 h bei 800 °C ausgeglüht um auch hierbei mögliche Feuchtigkeitsquellen auszuschließen.

Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Präparate wurden unter Vakuum in die soeben beschriebenen Quarzglasampullen eingeschmolzen. Bei solvothermalen Präparaten wurde das verwendete Lösungsmittel dazu zuvor durch Eintauchen der Ampulle in flüssigen Stickstoff eingefroren.

3 PdCl₂

Die erste bekannte Einkristallstruktur einer Modifikation von PdCl₂ wurde bereits 1938 von Wells [21] beschrieben. In dieser orthorhombisch in der Raumgruppe P nmm kristallisierenden Modifikation (α -PdCl₂) liegen rechteckig planare PdCl₄²⁻-Einheiten vor, die über zwei gemeinsame Kanten zu parallel verlaufenden Ketten verknüpft werden. Ein Ausschnitt dieser Kristallstruktur wird in Abbildung 3.1 gezeigt. Weitere Angaben zu dieser PdCl₂-Modifikation in dieser Arbeit beziehen sich im Folgenden auf Einkristalluntersuchungen von Schüpp [6].

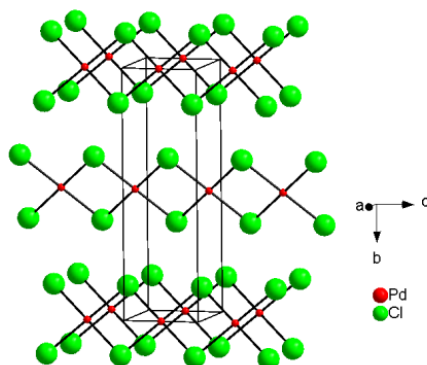


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von α -PdCl₂.

Eine weitere Modifikation dieser Verbindung (β -PdCl₂) wurde 1996 von Belli Dell'Amico [22] untersucht. Diese Modifikation kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe R $\bar{3}$.

Die Kristallstruktur von β -PdCl₂ wird charakterisiert durch isolierte hexamere Pd₆Cl₁₂-Einheiten. Innerhalb einer solchen hexameren Baugruppe stellen die Palladiumatome die Eckpunkte eines Oktaeders dar, dessen Kanten von Chloridionen besetzt werden. Eine solche hexamere Einheit wird in Abbildung 3.2 gezeigt.

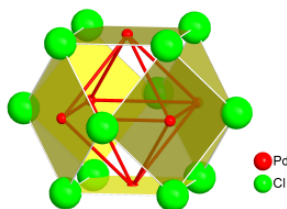


Abbildung 3.2: Hexamere Pd_6Cl_{12} -Baugruppe der trigonalen (β)- $PdCl_2$ -Modifikation.

Anhand von röntgenografischen Untersuchungen wurde bereits 1964 von Thiele [9] beschrieben, dass bei der Synthese von $PdCl_2$ aus einer H_2PdCl_4 -Lösung eine $PdCl_2$ -Modifikation erhalten wird, deren Beugungslinien nicht mit der zum damaligen Zeitpunkt bekannten Struktur von $PdCl_2$ erklärt werden konnte. Durch Tempern oberhalb von 401 °C werde eine Umwandlung in die von Wells [21] beschriebene orthorhombische Modifikation von α - $PdCl_2$ beobachtet.

Auch anhand der erst 1996 von Belli Dell'Amico [22] beschriebenen trigonalen β - $PdCl_2$ Modifikation können die von Thiele berichteten Reflexlagen der gemessenen Pulverdiffraktogramme nicht erklärt werden.

Aus einer Schmelze von $TiCl_3:PdCl_2$ im molaren Verhältnis wie 1,5:0,9 (Gesamtmenge 0,5 g) konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch langsames Abkühlen von 321 °C auf 260 °C (mit einer Abkühlrate von 0,5 °C/h) rote rautenförmige Kristalle von $PdCl_2$ erhalten werden. Anhand einer Einkristallstrukturuntersuchung konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesen um eine monokline, bislang nicht strukturell aufgeklärte Modifikation der genannten Verbindung handelt. Eine Beschreibung der Kristallstruktur wird in Abschnitt 3.1 gegeben.

Wird anhand der in dieser Arbeit beschriebenen Einkristalldaten ein Pulverdiffraktogramm berechnet, so wird eine nahezu vollständige Übereinstimmung mit den von Thiele beschriebenen Reflexlagen beobachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass die bislang als γ - $PdCl_2$ bezeichnete Modifikation hier in einkristalliner Form hergestellt und strukturell aufgeklärt wurde.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Synthese von $PdCl_2$ wird im Folgen-

den beschrieben. Elementares Palladium wird in Königswasser durch Erwärmen gelöst und die entstehende rotbraune Lösung wird solange eingengt bis keine nitrosen Gase mehr entstehen. Anschließend wird nach Zugabe von wenig konzentrierter Salzsäure nochmals eingengt und die entstehende zähflüssige Substanz mit Hilfe eines IR-Strahlers getrocknet. Das gemessene Pulverdiffraktogramm entspricht den von Thiele berichteten Reflexlagen.

Aufgrund von in der Literatur [23] beschriebenen thermoanalytischen Untersuchungen gab es Anlass zur Vermutung, dass PdCl_2 bei etwa $401\text{ }^\circ\text{C}$ eine Phasenumwandlung in eine andere Modifikation zeigt. Eine weitere Umwandlung sollte bei $504\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten sein, wobei diese Umwandlung, wie in der Literatur beschrieben wird, spontan reversibel sein soll. Daher wäre die dritte Modifikation, die oberhalb der beschriebenen Temperatur stabil ist, unter Umgebungsbedingungen nicht zu isolieren.

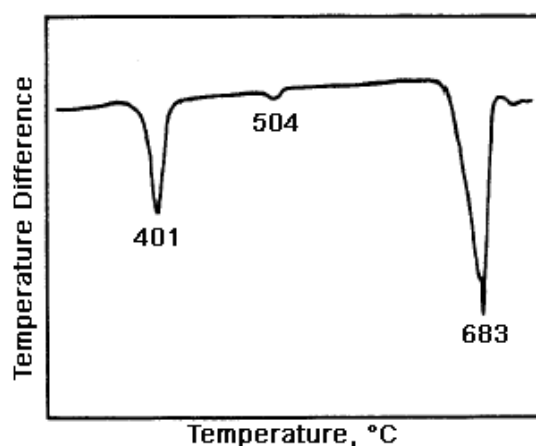


Abbildung 3.3: Thermoanalytische Untersuchung von PdCl_2 [23].

Aufgrund dieser Untersuchungen wurde das von uns synthetisierte $\gamma\text{-PdCl}_2$ oberhalb des ersten beschriebenen Effektes der thermoanalytischen Untersuchung getempert (ca. 24 h). Dabei ist eine Farbänderung der Substanz von braun nach rot zu beobachten. Das Pulverdiffraktogramm der getemperten Substanz zeigt, wie zu erwarten, die Reflexlagen der orthorhombischen Modifikation von PdCl_2 . Diese Ergebnisse wurden bereits 1999 von Schüpp [6] beschrieben. Durch Tempern des synthetisierten $\gamma\text{-PdCl}_2$ oberhalb des zweiten beschriebenen Effektes

der thermoanalytischen Untersuchungen wurde eine dunkelbraune Farbe beobachtet, die allerdings beim Abkühlen auf Raumtemperatur wieder nach rot umschlug. Das gemessene Pulverdiffraktogramm zeigt ebenfalls das Vorliegen der orthorhombischen Modifikation.

Wird das synthetisierte γ -PdCl₂ bei einer Temperatur unterhalb der Effekte der DTA-Untersuchungen getempert, verändert sich lediglich die Kristallinität des Präparates, wodurch eine bessere Auflösung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden kann. Ein solches Diffraktogramm, das nach einer Temperzeit von etwa 6 Wochen bei 360 °C gemessen wurde, wird in Abbildung 3.4 gezeigt. Zum Vergleich wurden aus Einkristalldaten berechnete Reflexe hinzugefügt.

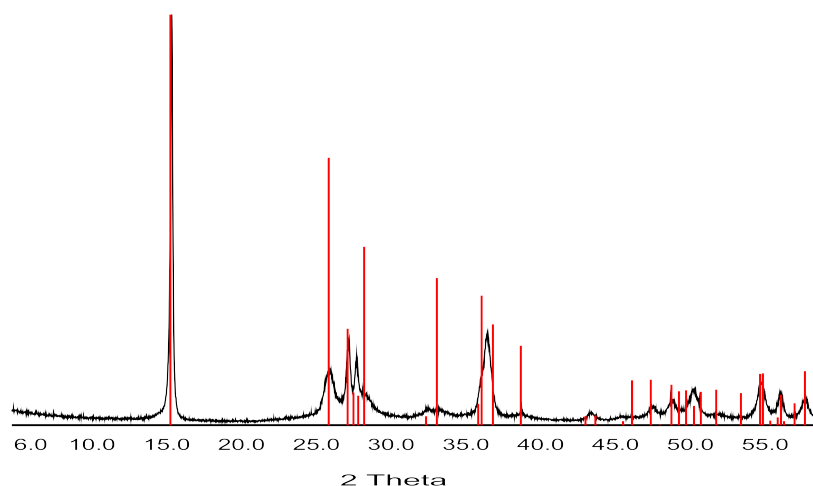


Abbildung 3.4: Pulverdiffraktogramm von γ -PdCl₂. Ein aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm ist in Form roter Linien dargestellt.

Mit Hilfe von EDX Messungen an Kristallen, die zuvor unter dem Lichtmikroskop isoliert wurden, konnte die mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse bestimmte Zusammensetzung der Kristalle bestätigt werden. In Abbildung 3.5 ist das gemessene Spektrum dargestellt. Zum Vergleich wurde ein Spektrum berechnet [24] unter der Voraussetzung, dass nur die Elemente Palladium und Chlor vorhanden sind.

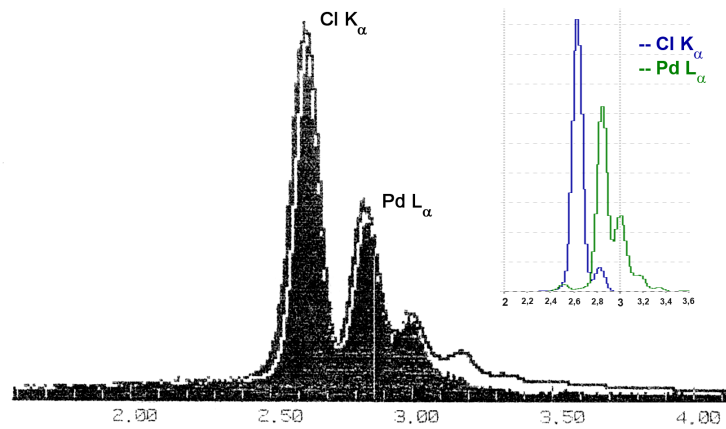


Abbildung 3.5: Ergebnis der EDX Analyse eines PdCl₂ Kristalls (unten: gemessenes Spektrum; oben: berechnetes Spektrum).

Um Gestalt und Größe der isolierten Kristalle zu veranschaulichen werden in Abbildung 3.6(a) und 3.6(b) außerdem REM Aufnahmen dieser Kristalle gezeigt.

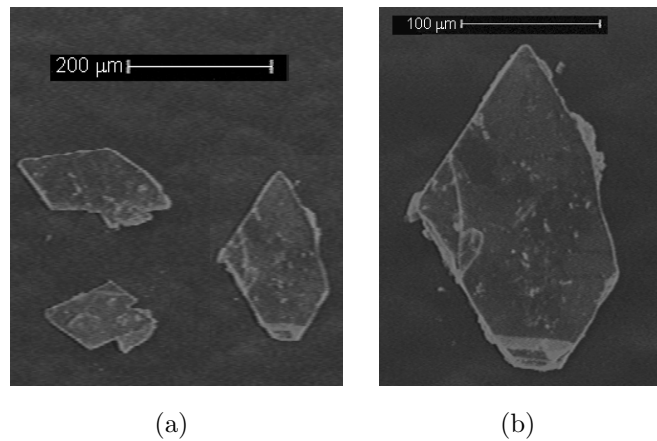


Abbildung 3.6: REM Aufnahmen von γ -PdCl₂ Kristallen.

3.1 Beschreibung der Kristallstruktur von γ -PdCl₂

Wie bereits erwähnt wurden im Rahmen dieser Arbeit Einkristalle der bisher nicht strukturell bekannten Modifikation γ -PdCl₂ synthetisiert. Diese Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2₁/c. Kristallografische Daten der Verbindung sowie Angaben zu den Messbedingungen werden in den Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 dargestellt.

Die Kristallstruktur von γ -PdCl₂ zeigt eine schichtförmige Anordnung der quadratisch planaren Gruppen um Pd(II). Im Gegensatz zur orthorhombischen Modifikation, in der die PdCl₄-Gruppen über gegenüberliegende Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft vorliegen, wird in der monoklinen Modifikation ein anderes Verknüpfungsmuster beobachtet. Die quadratisch planaren Gruppen sind über alle Ecken mit vier weiteren PdCl₄-Einheiten verknüpft. Es resultieren gewellte unendliche Schichten, wie in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Benachbarte PdCl₄-Gruppen sind dabei stark gegeneinander verkippt, so dass der Winkel zwischen den Ebenen der quadratisch planaren Einheiten 71,474(7)° beträgt. Innerhalb einer quadratisch planaren Gruppe werden je zwei Cl-Pd-Cl-Winkel von 91,980(4)° und 88,02(2)° beobachtet, während die Abstände der Chloridionen zum Zentralteilchen je zweimal 2,306(1) Å und 2,308(1) Å betragen.

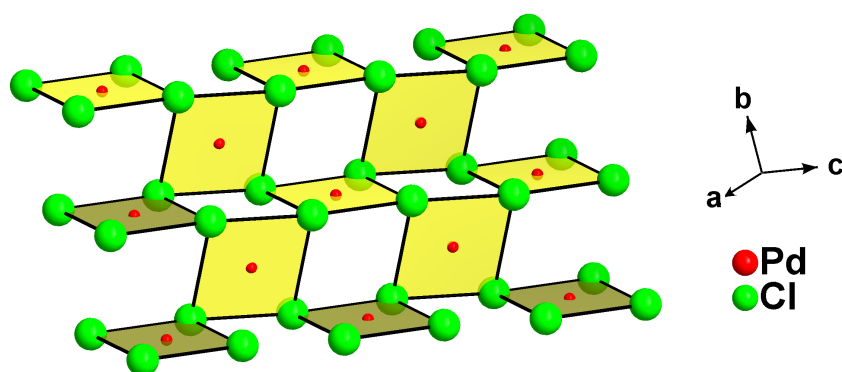


Abbildung 3.7: Verknüpfung der PdCl₄²⁻-Gruppen zu unendlichen Schichten.

3.1 Beschreibung der Kristallstruktur von γ -PdCl₂

Tabelle 3.1: Kristallografische Daten von PdCl₂ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	PdCl ₂
molare Masse	177,32 g mol ⁻¹
Messtemperatur	291 K
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)
Elementarzellenparameter	a = 5,569(1) Å b = 3,8681(8) Å c = 6,408(1) Å β = 107,82(3)°
Volumen der Elementarzelle	131,45(6) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
berechnete Dichte	4,480 g·cm ⁻³
Farbe	dunkelrot
Absorptionskoeffizient	8,697 mm ⁻¹
Messbereich	3,84 ° ≤ θ ≤ 34,98
Reflexbereich	-8 ≤ h ≤ 8 -6 ≤ k ≤ 6 -10 ≤ l ≤ 10
Zahl der gemessenen Reflexe	3269
Zahl der unabhängigen Reflexe	573
Vollständigkeit	100 %
interner R-Wert	5,51 %
F ₀₀₀	160
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	16
R-Wert für alle Reflexe	6,05 %
R-Wert (F ₀ >4σ(F ₀)) [Anzahl]	2,76 % [394]
wR ₂	5,60 %
Goodness of Fit GooF	1,017
minimale Restelektronendichte	-1,30 e·Å ⁻³ (d _{Pd} = 0,74 Å)
maximale Restelektronendichte	1,90 e·Å ⁻³ (d _{Pd} =1,93 Å)

Tabelle 3.2: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in PdCl₂ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	0	0	0	0,0141(1)
Cl	0,2542(2)	0,2340(3)	0,8119(2)	0,0205(2)

Tabelle 3.3: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in PdCl₂ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0,0177(2)	0,0161(2)	0,0095(2)	0,0004(2)	0,0055(1)	0,0008(2)
Cl	0,0189(4)	0,0293(4)	0,0140(4)	0,0056(4)	0,0063(3)	0,0008(4)

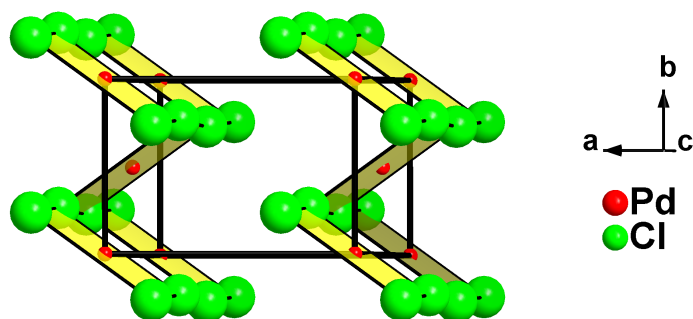


Abbildung 3.8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von γ -PdCl₂.

3.2 Spektroskopische Untersuchungen von γ -PdCl₂

Um die Pd-Cl-Streck- und Deformationsschwingungen zu untersuchen wurden Spektren im F-IR Bereich gemessen. Dazu wurde PdCl₂ mit Nujol verrieben und zwischen Si-Einkristallscheiben der Dicke 0,5 mm verteilt. Die gemessenen Spektren werden in Abbildung 3.9 dargestellt. Zum Vergleich wurden außerdem Spektren der orthorhombischen Modifikation aufgenommen. Diese werden ebenfalls dargestellt. Da keine Proben der β -Modifikation zur Verfügung standen, werden die für diese Verbindung zu beobachtenden Banden zum Vergleich aus Literaturdaten [26] entnommen.

In beiden Spektren ist nur die Pd-Cl-Streckschwingung eindeutig zu erkennen, wobei Unterschiede in der Aufspaltung dieser Bande zu erkennen sind. Für eine detaillierte Auswertung der Spektren wären theoretische Rechnungen notwendig bzw. Messungen an Einkristallen um eine bessere Auflösung erreichen zu können.

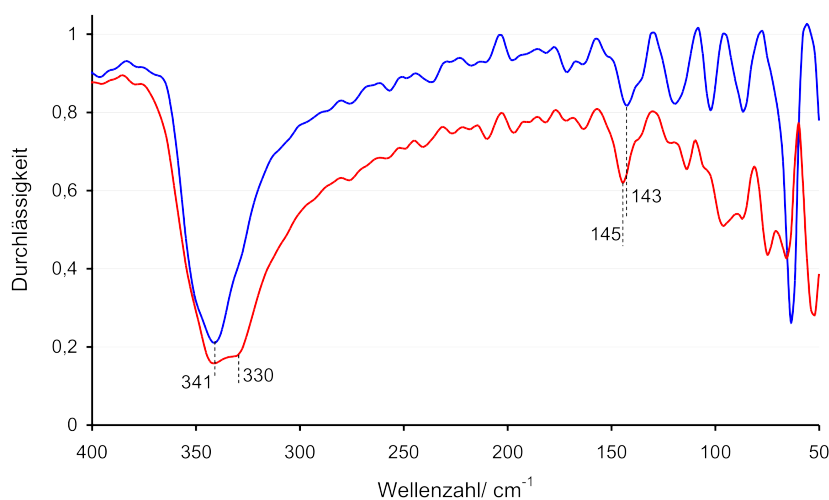


Abbildung 3.9: IR Spektren von α - (rot) bzw. γ - (blau) PdCl₂.

Tabelle 3.4: Zuordnung der beobachteten Banden in den F-IR Spektren von PdCl₂ bzw. Angabe von Banden der β -Modifikation von PdCl₂, die Literaturangaben entnommen wurden [26]

α -PdCl ₂	γ -PdCl ₂	β -PdCl ₂ [26]	Zuordnung der beobachteten Banden
341	341	345	Pd-Cl-Streckschwingung
330		325	Pd-Cl-Streckschwingung
		197	Pd-Cl-Defomationschwingung (in-plane)
145	143	143	Pd-Cl-Defomationsschwingung (out-of-plane)

3.3 Gitterenergetische Berechnungen für unterschiedliche Modifikationen von PdCl₂

Um die Kristallstruktur von γ -PdCl₂ einordnen zu können, wurden für alle drei PdCl₂-Modifikationen gitterenergetische Berechnungen [19] nach dem Maple-Konzept [20] durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in den Tabellen 3.5, 3.6 und 3.7 dargestellt.

Um die Berechnungen für die trigonale Modifikation durchführen zu können wurden die aus der Literatur [22] entnommenen Parameter zunächst in die hexagonale Aufstellung transformiert um mit der verwendeten Software kompatible Daten zu erhalten. Die transformierten Gitterparameter werden ebenfalls in Tabelle 3.5 angegeben.

Es ist zu erkennen, dass die Raumerfüllung von γ -PdCl₂ mit 64,54 % deutlich höher ist als die der anderen beiden Modifikationen. Der Coulombanteil der Gitterenergie liegt in der gleichen Größenordnung wie der von α -PdCl₂.

3.3 Gitterenergetische Berechnungen für unterschiedliche Modifikationen von PdCl₂

Tabelle 3.5: Übersicht der Gitterparameter aller drei PdCl₂ Modifikationen.

	Raum- gruppe	a	b	c	α	β	Beschreibung
α -PdCl ₂ [21]	P nmm	3,809	11,046	3,345			[PdCl _{1/2}] _∞ -Ketten
β -PdCl ₂ [22]	R $\bar{3}$ r	8,0600			108,07		[Pd ₆ Cl ₁₂]-Einheiten
	R $\bar{3}$ h	13,0471		8,6017			
γ -PdCl ₂	P 2 ₁ /c	5,569	3,8681	6,408		107,82	[PdCl _{1/2}] _∞ -Schichten

Tabelle 3.6: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen.

	EZ- Volumen [Å ³]	Raum- erfüllung [%]	Madelung- konstante	Coulombanteil der Gitterenergie [kJ mol ⁻¹]
α -PdCl ₂	140,738	59,94	4,1018	2473,6704
β -PdCl ₂	1268,039	60,27	11,2878	6798,5520
γ -PdCl ₂	131,459	64,54	4,2288	2546,0204

Tabelle 3.7: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen für PdCl₂.

	Abstand [pm]	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹MAPLE
α -PdCl ₂						
Pd	230,31	-1,09059	2,51177	361,8688	90,4672	208,3575
Cl	230,31	0,69037	0,795	114,535	114,535	263,7888
β -PdCl ₂						
Pd	230,61	-0,92922	2,14291	308,3258	77,0815	177,7597
Cl(1)	230,61	0,64649	0,74545	107,2565	107,2565	247,3472
Cl(2)	230,84	0,7582	0,87426	125,7898	125,7898	290,0873
γ -PdCl ₂						
Pd	230,7	-1,1351	2,61864	376,6387	94,1597	217,2224
Cl	230,7	0,69794	0,80506	115,792	115,792	267,1272

3.4 Vergleich der Kristallstrukturen von γ -PdCl₂ und β -PdI₂

Um die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Modifikation der Verbindung PdCl₂ auch im Zusammenhang anderer binärer Palladiumhalogenide in den derzeitigen Wissenstand einzuordnen, wird im Folgenden die Kristallstruktur von β -PdI₂ beschrieben. Diese erscheint im Vergleich zu der oben diskutierten Kristallstruktur von γ -PdCl₂ besonders interessant, da auch hier eckenverknüpfte PdX₄-Gruppen (X = I) und gewellte Schichten beobachtet werden. Allerdings liegt hier eine zusätzliche Kantenverknüpfung der PdI₄-Einheiten untereinander vor, wodurch die jeweiligen Stufen der gewellten Schichten von dimeren Pd₂I₆-Einheiten gebildet werden. Zur Veranschaulichung dieses Verknüpfungsmusters wird in Abbildung 3.10 ein Ausschnitt der Kristallstruktur von β -PdI₂ gezeigt. Für einen direkten Vergleich der Kristallstrukturen von γ -PdCl₂ und β -PdI₂ wird in Abbildung 3.11 außerdem ein geeigneter Ausschnitt der Kristallstruktur von γ -PdCl₂ dargestellt. Die Winkel zwischen benachbarten PdX₄-Einheiten werden außerdem in den nebenstehenden Tabellen aufgeführt.

Beide bisher bekannten Modifikationen der Verbindung PdBr₂, sowie die α -Modifikation von PdI₂ erscheinen für einen Vergleich mit der γ -PdCl₂-Modifikation eher ungeeignet. In der Kristallstruktur von γ -PdBr₂ [27] treten, wie auch in α -PdCl₂, unendliche Ketten von kantenverknüpften PdX₄-Einheiten auf. Im Gegensatz zum Chlorid werden dabei im Falle von PdBr₂ Zickzack-Ketten beobachtet, wie in Abbildung 3.12 gezeigt wird. Der Winkel zwischen benachbarten PdBr₄-Einheiten beträgt dabei 42,554°.

Über die Existenz von β -PdBr₂ wurde von Schäfer berichtet. Dieser beobachtete durch einen massenspektroskopischen Nachweis Pd₆Br₁₂ in der Gasphase. Bislang wurden allerdings keine Einkristalldaten dieser Modifikation veröffentlicht. Auch in der Kristallstruktur von α -PdI₂ werden unendliche Ketten von PdI₄-Einheiten beobachtet, wodurch eine enge strukturelle Verwandtschaft mit α -PdCl₂ sowie γ -PdBr₂ offensichtlich ist.

3.4 Vergleich der Kristallstrukturen von γ -PdCl₂ und β -PdI₂

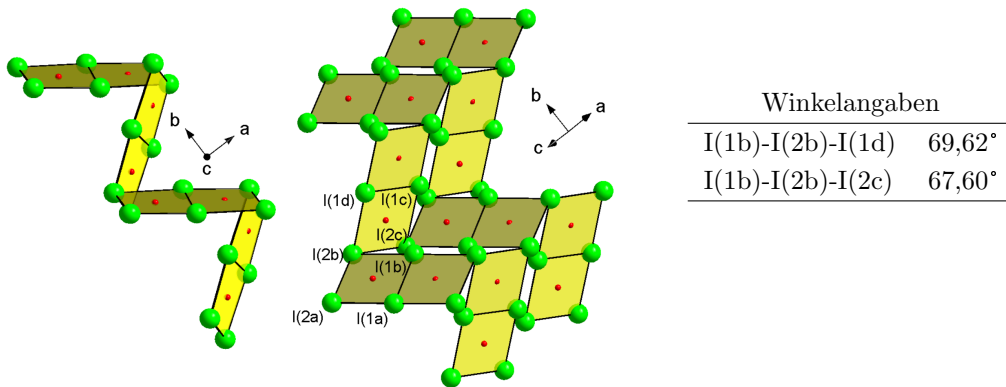


Abbildung 3.10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -PdI₂.

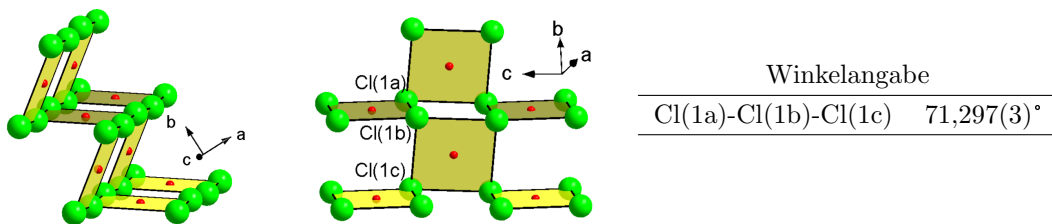


Abbildung 3.11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von γ -PdCl₂.

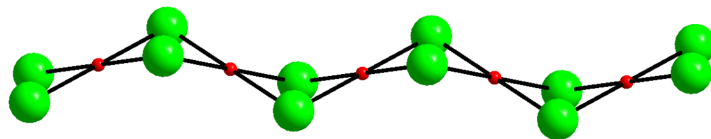


Abbildung 3.12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von α -PdBr₂.

4 MPbPdCl₅ (M = Na, Ag, K)

4.1 NaPbPdCl₅

Bereits 1993 wurde von Ullmann [4] in dessen Diplomarbeit eine Verbindung der Zusammensetzung NaPbPdCl₅ beschrieben. Anhand der damaligen Einkristalluntersuchung wurde für diese Verbindung die Raumgruppe P 4nc (Nr. 104) (mit $a = 14,995 \text{ \AA}$ und $c = 6,918 \text{ \AA}$) angenommen. Bei einer Strukturlösung in dieser Raumgruppe ergeben sich allerdings nicht sinnvolle Temperaturfaktoren für die gefundene Natrium- (U_{11} , U_{22} und U_{33} gleich 0,0001) sowie eine Chlorlage ($U_{11} = 0,0310$, $U_{22} = 0,0001$ und $U_{33} = 0,0001$).

Alternativ wurde die Strukturlösung in der Raumgruppe P 4cc (mit $a = 10,603 \text{ \AA}$ und $c = 6,918 \text{ \AA}$) durchgeführt, was zu einer statistischen Besetzung der Lage 8d durch Na⁺ und Pb²⁺ führte. Allerdings wurden einige Reflexe beobachtet, die aufgrund der Auslöschungsbedingungen gegen diese Raumgruppe sprachen. Die Beschreibung der Einkristallstruktur erfolgte in dieser Arbeit in der Raumgruppe P 4nc, obgleich die oben beschriebenen, ungewöhnlichen Temperaturfaktoren beobachtet wurden.

Bei dieser Strukturlösung in der Raumgruppe P 4nc ergeben sich außerdem Abweichungen von den typischen Winkeln innerhalb der PdCl₄²⁻-Gruppen, die aufgrund der Elektronenkonfiguration von Pd(II) (d⁸) Idealwerte von 90° bzw. 180° aufweisen sollten. Es liegt eine tetraedrische Deformation vor. Die größte Abweichung wird dabei zwischen zwei gegenüberliegenden Chloridliganden und dem eingeschlossenem Pd-Atom einer PdCl₄²⁻-Einheit beobachtet. Dieser Winkel zwischen Cl-Pd-Cl beträgt 172°. Verzerrungen in dieser Größenordnung wurden bisher nicht berichtet.

Diese strukturellen Auffälligkeiten bzw. Unstimmigkeiten in der Strukturlösung gaben Anlass zu einer erneuten Synthese von NaPbPdCl₅-Einkristallen und einer Wiederholung der Einkristallstrukturbestimmung im Rahmen dieser Arbeit mit neuer Diffraktometertechnologie.

4.1.1 Synthese von NaPbPdCl_5

Einkristalle von NaPbPdCl_5 wurden aus einer HgCl_2 -Schmelze, die als Lösungsmittel diente, durch Absublimieren des selbigen erhalten. Dazu wurden 0,5 g eines Eduktgemenges im molaren Verhältnis $\text{NaCl} : \text{PdCl}_2 : \text{PbCl}_2$ wie 1:1:1 zusammen mit HgCl_2 im Überschuss (ca. 1,6 g) unter Vakuum in eine Quarzglasampulle mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von ca. 8 cm eingeschmolzen. Diese Ampulle wurde in einem Quarzglas-Widerstandsofen bei ca. 290 °C zunächst für 11 Tage getempert. Dabei befand sich die Ampulle in einer Metallhülse, die eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung in der Ampulle bewirken sollte. An der Spitze der Ampulle wurde ein Mikromantelthermoelement befestigt, wodurch die Temperatur an dieser Stelle möglichst genau bestimmt wurde. Nach 11 Tagen wurde die Ampulle innerhalb mehrerer Tage millimeterweise aus der Metallhülse herausgezogen, so dass sich die Spitze der Ampulle in einem Temperaturbereich unterhalb der Sublimationstemperatur von HgCl_2 befand. Durch den Temperaturgradienten wurde so eine Sublimation des Schmelzmittels in die kältere Spitze der Ampulle erreicht.

Nach vollständiger Trennung des Lösungsmittels vom Produkt wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen und das Produkt wurde pulverdiffraktometrisch untersucht.

Ein Vergleich dieses Diffraktogramms mit einem aus Einkristalldaten berechneten zeigt, dass eine nahezu vollständige Umsetzung der Edukte erfolgt ist und das Schmelzmittel vollständig abgetrennt wurde. Die einzigen Reflexe, die nicht dem Produkt zugeordnet werden können, gehören zu PbCl_2 , was darauf schließen lässt, dass ein kleiner Teil der Edukte nicht umgesetzt wurde. Da keine weiteren Reflexe beobachtet werden, kann die nicht umgesetzte Menge an Edukten als sehr klein angenommen werden.

Für eine qualitative Aussage über die in den erhaltenen Kristallen enthaltenen Elemente wurde ein Kristall isoliert und mittels EDX Analyse untersucht. Dabei konnten die Elemente Pb, Pd und Cl eindeutig identifiziert werden. Ein Nachweis des enthaltenen Natriums ist anhand dieser Analysenmethode nicht möglich, da im für Natrium typischen Energiebereich kaum Intensität beobachtet wurde.

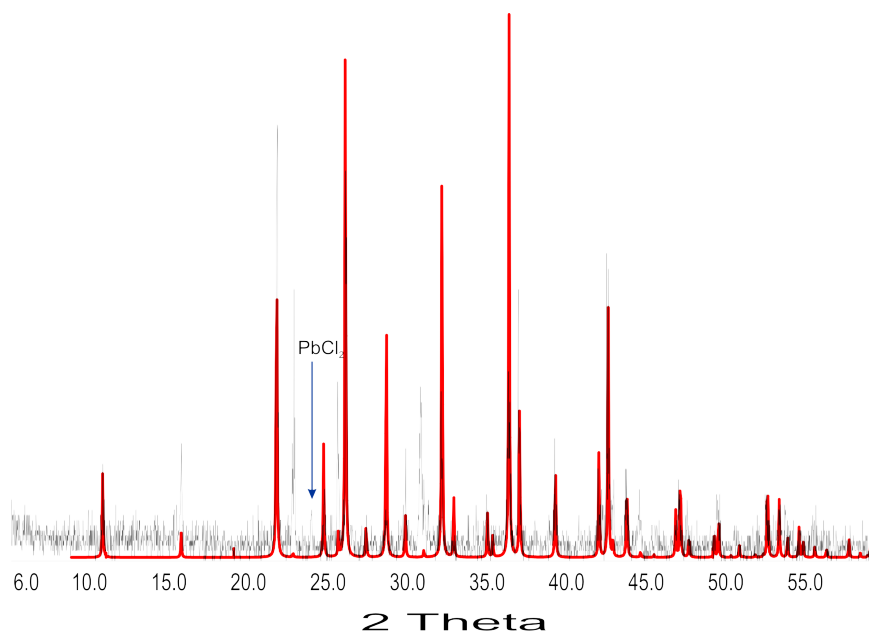


Abbildung 4.1: Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Produktes der Synthese von $NaPbPdCl_5$ -Einkristallen aus einer $HgCl_2$ -Schmelze (schwarz: gemessenes Pulverdiffraktogramm, rot: aus Einkristalldaten berechnete Beugungslagen).

Röntgenografisch phasenreines $NaPbPdCl_5$ kann durch Vermengen der Edukte ($NaCl$; $PdCl_2$; $PbCl_2$) im molaren Verhältnis 1:1:1, Einschmelzen dieses Gemenges in eine evakuierte Quarzglasampulle (Länge ca. 7 cm, Durchmesser ca. 10 mm), Aufschmelzen des Präparates mit Hilfe eines Bunsenbrenners und anschließendes Abschrecken unter fließenden Wasser erhalten werden.

Ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm zeigt eine völlige Übereinstimmung der Reflexlagen (Abbildung 4.2). Es werden allerdings erhebliche Unterschiede in den Intensitäten beobachtet, was mit Textureffekten erklärt werden kann.

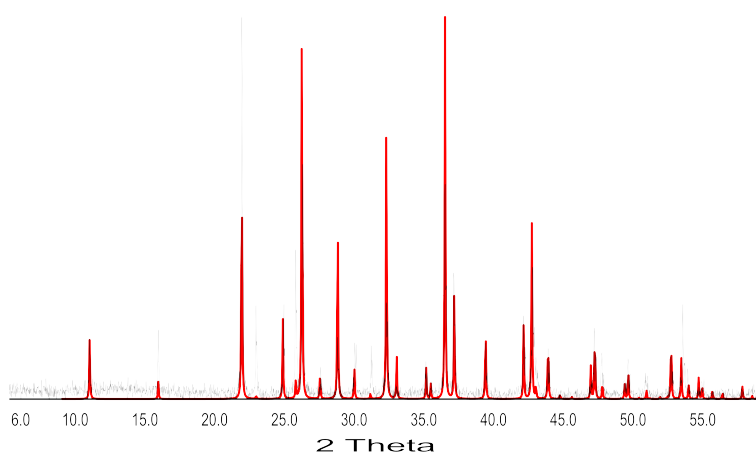


Abbildung 4.2: Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Produktes bei Synthese von NaPbPdCl_5 durch Tempern des Eduktgemenges mit dem molaren Verhältnis 1:1:1 (schwarz: gemessenes Pulverdiffraktogramm, rot: aus Einkristalldaten berechnete Beugungslagen).

4.1.2 Einkristalluntersuchung von NaPbPdCl_5

Nach der durchgeführten Einkristallstrukturuntersuchung kristallisiert die Verbindung NaPbPdCl_5 tetragonal in der Raumgruppe $P 4/ncc$.

Diese Raumgruppe wurde aufgrund der Auslöschungsbedingungen im reziproken Raum mit Hilfe von aus der Gesamtheit der Einkristalldaten extrahierten Präzessionsaufnahmen [13] bestimmt.

Die Einkristalle der Substanz haben eine dunkelrote Farbe. Für eine Einkristallstrukturanalyse wurden Kristalle mit möglichst gut ausgebildeten Wachstumsflächen ausgewählt, eine Selektion aufgrund von Auslöschung des polarisierten Lichtes des verwendeten Mikroskops war aufgrund der dunklen Farbe, die kleine Kristalle bereits schwarz erschienen ließ, nicht möglich.

Die kristallografischen Daten sowie Angaben zu den Messbedingungen werden in den Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Kristallografische Daten von $NaPbPdCl_5$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$NaPbPdCl_5$
molare Masse	$513,83 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	120 K
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P 4/ncc (Nr.130)
Elementarzellenparameter	a = $10,558(2) \text{ \AA}$ c = $6,850(1) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$763,54(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
berechnete Dichte	$4,470 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	dunkelrot
Absorptionskoeffizient	$26,07 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 27,5^\circ$
Reflexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-8 \leq l \leq 8$
Zahl der gemessenen Reflexe	10386
Zahl der unabhängigen Reflexe	445
Vollständigkeit	99,8 %
interner R-Wert	6,60 %
F_{000}	896
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	22
R-Wert für alle Reflexe	3,37 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	2,18 % [365]
wR_2	4,65 %
Goodness of Fit GooF	1,096
minimale Restelektronendichte	$-0,61 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Pd}=0,47 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$0,71 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Na}=0,89 \text{ \AA}$)

Tabelle 4.2: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in NaPbPdCl₅ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Pb	8f	-0,10294(3)	0,10294(3)	$\frac{1}{4}$	0,0168(2)	0,5
Na	8f	-0,10294(3)	0,10294(3)	$\frac{1}{4}$	0,0168(2)	0,49
Pd	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1197(1)	0,0101(2)	
Cl(1)	16g	0,1642(1)	0,0498(1)	0,1254(2)	0,0149(3)	
Cl(2)	4b	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0,0138(4)	

Tabelle 4.3: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in NaPbPdCl₅ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Pb	0,0165(2)	0,0165(2)	0,0173(3)	0,0007(1)	0,0007(1)	0,0009(2)	
Na	0,0165(2)	0,0165(2)	0,0173(3)	0,0007(1)	0,0007(1)	0,0009(2)	
Pd	0,0089(2)	0,0089(2)	0,0123(3)	0	0	0	
Cl(1)	0,0151(5)	0,0112(5)	0,0185(5)	-0,001(5)	0,0008(5)	-0,0017(4)	
Cl(2)	0,0151(6)	0,0151(6)	0,0111(9)	0	0	0	

Besonders interessant bei dieser Kristallstruktur erscheint die beobachtete statistische Besetzung der Wyckhoffposition 8f durch Na⁺ und Pb²⁺.

Zur Verfeinerung der Besetzungsfaktoren dieser Position wurde folgende Vorgehensweise gewählt.

Für die Besetzungsfaktoren (x_i) beider Atomsorten wird als Bedingung gesetzt, dass die gemittelte Ladung der Kationen auf dieser kristallografischen Lage 1,5 sein muss (siehe Gleichung 4.1). Diese Bedingung ergibt sich zwingend, wenn die Anzahl an positiven Ladungen pro Formeleinheit fünf sein muss um einen Ladungsausgleich durch die vollständig besetzten Chlorlagen zu gewährleisten.

$$x_{Pb^{2+}} \cdot 2 + x_{Na^+} \cdot 1 = 1,5 \quad (4.1)$$

Um auszuschließen, dass diese statistische Besetzung durch die Wahl einer zu hochsymmetrischen Raumgruppe vorgetäuscht wird, wurde die Strukturlösung außerdem in den maximalen Untergruppen $P4_21_2$, $P\bar{4}c2$ und $Ccca$ durchgeführt. Diese würden durch Aufspaltung der Lage 8f in unterschiedliche kristallografische Lagen eine Möglichkeit zur Ausordnung der beiden Atomsorten bieten. Die Symmetrie wurde des Weiteren bis zu den Raumgruppen $P4$ sowie $P\bar{1}$ und $P1$ erniedrigt.

In keiner dieser Raumgruppen wurde eine Ausordnung der Na^+/Pb^{2+} -Ionen, sondern weiterhin eine statistische Besetzung der entsprechenden Lagen für Na^+ und Pb^{2+} gefunden.

Um dieses zu verifizieren wurde testweise in allen Raumgruppen jede dieser Lagen mit Pb besetzt und deren Besetzungsfaktor wurde durch Verwendung freier Variablen während der Verfeinerung freigegeben.

Es wird beobachtet, dass die Variablen für die jeweiligen Lagen auf nahezu gleich große Werte verfeinern. Dieser Wert beträgt in allen Fällen ungefähr **0,56**. Würden sich die beiden Atomsorten auf kristallografisch unterschiedlichen Lagen befinden, so sollten die Besetzungsfaktoren der Lagen, die von Natrium besetzt wären, auf kleinere Werte verfeinern, während diese, die zu Blei-Lagen gehören, auf einen Besetzungsfaktor von ungefähr eins verfeinern sollten.

Geht man von einer statistischen Besetzung durch Na^+ ($10 e^-$) und Pb^{2+} ($80 e^-$) zu gleichen Teilen aus, so ergibt sich für die gemittelte Elektronenanzahl auf dieser Lage $45 e^-$, womit sich eine nahezu vollständige Übereinstimmung mit dem Produkt des Besetzungsfaktors für Pb^{2+} mit der Anzahl der Elektronen dieses Kations ($80 e^-$) ergibt.

$$\frac{n(e_{Na^+}^-) + n(e_{Pb^{2+}}^-)}{2} = \frac{10 + 80}{2} = 45 \quad (4.2)$$

$$x_i \cdot n(e_{Pb^{2+}}^-) = 44,8 \quad (4.3)$$

Die erhaltenen Gütefaktoren in den beschriebenen Raumgruppen sowie die jeweiligen Besetzungsfaktoren der Na⁺/Pb²⁺-Lagen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Für die Strukturlösung in der Raumgruppe C cca wurden die Gitterparameter der tetragonalen Elementarzelle zuvor mit der Transformationsmatrix [1 1 0 -1 1 0 0 0 1] multipliziert, so dass in dieser Raumgruppe von einer größeren C-zentrierten Zelle mit $a = 14,931(3) \text{ \AA}$, $b = 14,931(3) \text{ \AA}$ und $c = 6,850(1) \text{ \AA}$ ausgegangen wird.

Für die Strukturlösung in der Raumgruppe P 1 konnten die Pb-Lagen nur isotrop verfeinert werden, da bei anisotroper Verfeinerung keine Konvergenz erreicht werden konnte.

Tabelle 4.4: Vergleich der Besetzungsfaktoren (x_i) für die Na⁺/Pb²⁺-Lage in NaPbPdCl₅ mit Angabe der jeweiligen Wyckhoff-Position (W.)

Atom	P 4/ncc		P 42₁2		P 4c2		P 4		C cca		P 1		P 1	
	x_i	W.	x_i	W.	x_i	W.	x_i	W.	x_i	W.	x_i	W.	x_i	W.
Pb1	0,56	8f	0,57	4e	0,56	4f	0,57	4d	0,57	8f	0,57	2i	0,56	1a
Pb2			0,56	4f	0,57	4e	0,56	4d	0,56	8e	0,56	2i	0,57	1a
Pb3											0,57	2i	0,57	1a
Pb4											0,57	2i	0,58	1a
Pb5													0,56	1a
Pb6													0,56	1a
Pb7													0,57	1a
Pb8													0,56	1a
R1	2,22		2,76		2,52		3,01		2,57		3,69		4,67	
wR2	4,86		5,71		5,29		6,28		5,32		7,13		9,72	
GooF	1,077		1,061		1,074		1,032		1,103		0,987		0,988	

4.1.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $NaPbPdCl_5$

Die Kristallstruktur von $NaPbPdCl_5$ ist charakterisiert durch planare $PdCl_4^{2-}$ -Einheiten, die mit einem Torsionswinkel von $43,6^\circ$ in Richtung der c -Achse gestapelt vorliegen. Die Pd Atome liegen dabei leicht oberhalb ($0,0388 \text{ \AA}$) der planaren Ebene, die von den jeweiligen Cl^- -Liganden gebildet wird, wodurch zwischen gegenüberliegenden Chloridionen und dem zentralen Pd Atom ein Winkel von $178,067(5)^\circ$ gebildet wird, während der Winkel, der zwischen zwei benachbarten Chloridionen und dem Zentralteilchen entsteht, $89,984(3)^\circ$ beträgt. Die Chloridionen sind dabei $2,300(1) \text{ \AA}$ von dem Pd^{2+} -Zentralteilchen entfernt. Der Abstand der Pd-Atome innerhalb eines Stabes aus $PdCl_4^{2-}$ -Einheiten zueinander ist dabei mit $3,421(1) \text{ \AA}$ relativ groß.

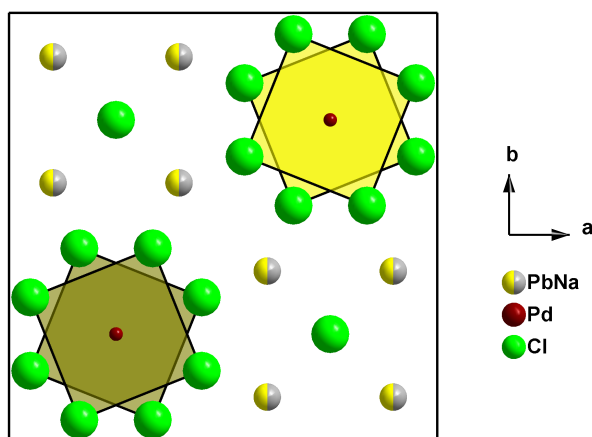
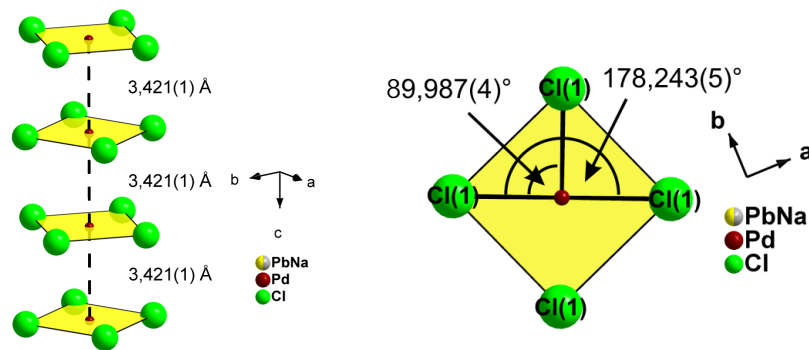


Abbildung 4.3: Elementarzelle von $NaPbPdCl_5$ mit Blick entlang $[001]$



(a) Pd-Stapel in Richtung der c-Achse.

(b) Eine PdCl₄²⁻-Gruppen in NaPbPdCl₅ mit Angabe der Cl-Pd-Cl-Winkel.

Abbildung 4.4: PdCl₄-Gruppen in NaPbPdCl₅.

Zwischen diesen planaren Einheiten befinden sich Stränge aus kantenverknüpften Tetraedern aus Pb²⁺- bzw. Na⁺-Ionen, die Cl(2) umgeben (siehe Abbildung 4.5).

Besonders interessant ist dabei, wie bereits in Abschnitt 4.1.2 erwähnt, dass Na⁺ und Pb²⁺ dieselbe kristallografische Lage (8f) besetzen. Diese statistische Besetzung scheint zunächst ungewöhnlich, wird allerdings die Koordination der Na⁺/Pb²⁺-Kationen betrachtet, so wird diese Statistik verständlich.

Das Polyeder um Na⁺/Pb²⁺ hat die Form eines zweifach bekappten trigonalen Prismas (bzw. 4-zähligen Antiprismas). Diese Polyeder zeigen sowohl Kanten- als auch Eckenverknüpfung mit den benachbarten PdCl₄²⁻-Gruppen als auch mit den Antiprismen um benachbarte Na⁺- bzw. Pb²⁺-Kationen.

Diese Umgebung ist für Pb²⁺ typisch und auch für Na⁺ scheint diese Koordination durchaus denkbar, insbesondere wenn im Vergleich die Umgebung von Na⁺ in Na₂PdCl₄ betrachtet wird (siehe Abbildung 4.12). Die Abstände innerhalb der Na⁺/Pb²⁺ Koordination sind in Abbildung 4.6(b) dargestellt.

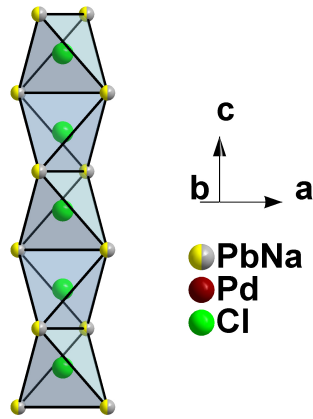
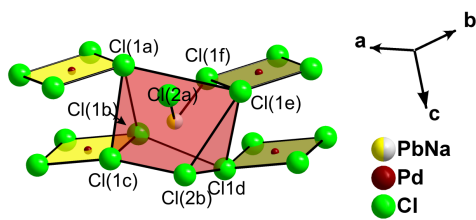


Abbildung 4.5:
Tetraederstrang aus Pb/Na Polyedern
um Cl(2) in Richtung [001].



Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Na/Pb	Cl(2b)	2,7846(5)
Na/Pb	Cl(2a)	2,7846(5)
Na/Pb	Cl(1b)	3,000(1)
Na/Pb	Cl(1f)	3,000(1)
Na/Pb	Cl(1c)	3,061(1)
Na/Pb	Cl(1e)	3,061(1)
Na/Pb	Cl(1a)	3,103(1)
Na/Pb	Cl(1d)	3,103(1)

(a) Koordinationspolyeder um Na^+/Pb^{2+} . (b) Abstände im Polyeder um Na^+/Pb^{2+} .

Abbildung 4.6: Koordinationspolyeder der statistisch mit Na^+ bzw. Pb^{2+} besetzten Lage.

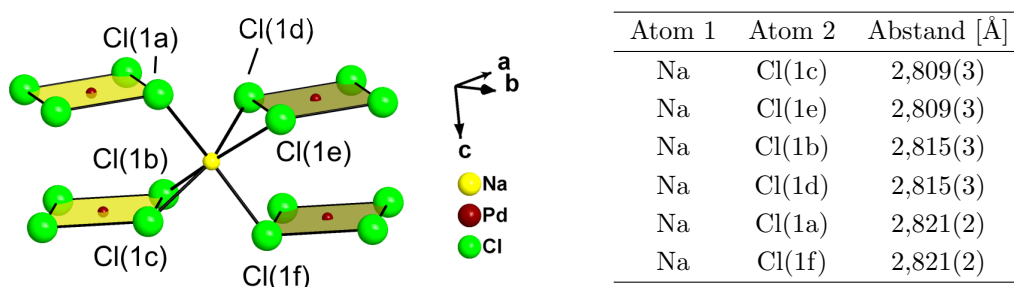
4.1.4 Vergleich der Kristallstrukturen von Na₂PdCl₄ und NaPbPdCl₅

Na₂PdCl₄, das bereits 1989 von Schröder [28] strukturell aufgeklärt wurde, zeigt (wie bereits erwähnt) einen ähnlichen Aufbau wie NaPbPdCl₅.

Auch die ternäre Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe P 4/ncc (mit $a = 9,584(2)$ Å und $c = 7,486(3)$ Å) und es werden die typischen quadratisch planaren PdCl₄²⁻-Gruppen beobachtet, die auch hier in Richtung [001] gestapelt vorliegen.

Die Koordination der Na⁺-Ionen in der Kristallstruktur von Na₂PdCl₄ kann als stark verzerrter Oktaeder von Chloridionen beschrieben werden. Diese Polyeder sind in Richtung der c-Achse kantenverknüpft und zeigen Eckenverknüpfung mit den benachbarten Oktaedern in der ab-Ebene.

Die quadratisch planaren PdCl₄²⁻-Gruppen der Verbindung liegen entlang der c-Achse gestapelt vor (siehe Abbildung 4.9). Im Gegensatz zur Kristallstruktur von NaPbPdCl₅, in der eine gestaffelte Anordnung der übereinanderliegenden PdCl₄-Gruppen gefunden wird (Torsionswinkel = 43,6°), beträgt der Torsionswinkel in Na₂PdCl₄ nur 25,6°.



(a) Verzerrt oktaedrische Umgebung um Na⁺ in Na₂PdCl₄.

(b) Abstände in Polyeder um Na⁺.

Abbildung 4.7: Polyeder um Na⁺ mit Angabe der Na-Cl Abstände in Na₂PdCl₄.

Weiterhin werden alle $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen über gemeinsame Kanten mit den Chloridoktaedern um Na^+ verknüpft. Die planaren $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen befinden sich in Kanälen, die durch die Verknüpfung der Oktaeder entstehen (siehe Abbildung 4.8). Dabei wird nur jeder zweite Oktaederkanal gefüllt, so dass in der Kristallstruktur leere Kanäle in $(0,25, 0,25, z)$ entstehen.

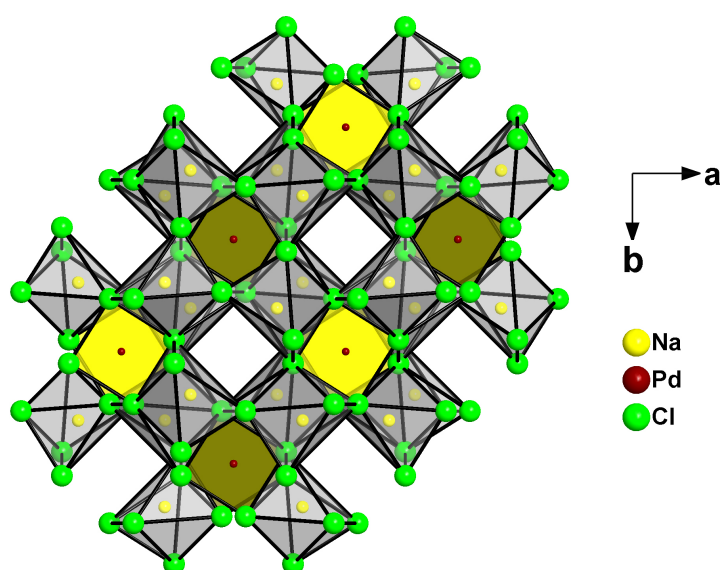


Abbildung 4.8: Von Oktaedern um Na^+ gebildete Kanäle, die zur Hälfte mit $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen gefüllt sind.

Diese Kanäle können ebenso als nicht zentrierte Tetraeder betrachtet werden, die von den Na^+ -Kationen der Verbindung gebildet werden und entlang der c-Achse kantenverknüpft vorliegen (siehe Abbildung 4.10). Diese Betrachtungsweise erscheint im Vergleich zu $NaPbPdCl_5$ sinnvoll, da auch in dieser Kristallstruktur Tetraederstränge aus Na^+ - bzw. Pb^{2+} -Kationen vorliegen, die allerdings im Falle dieser Verbindung von Cl^- -Ionen gefüllt sind.

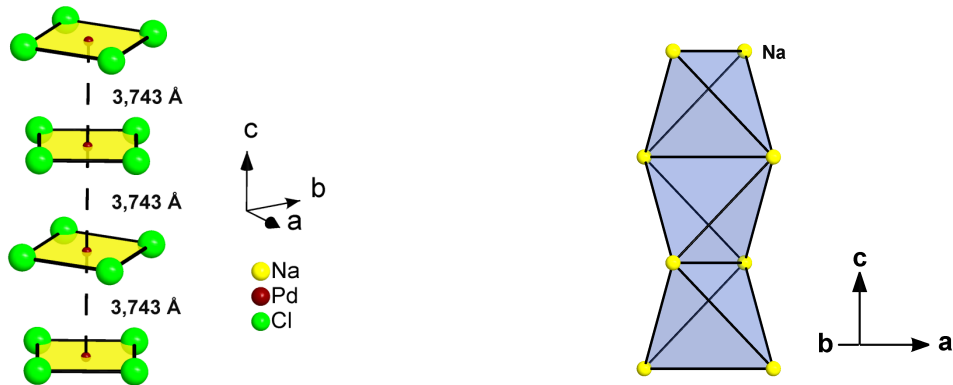
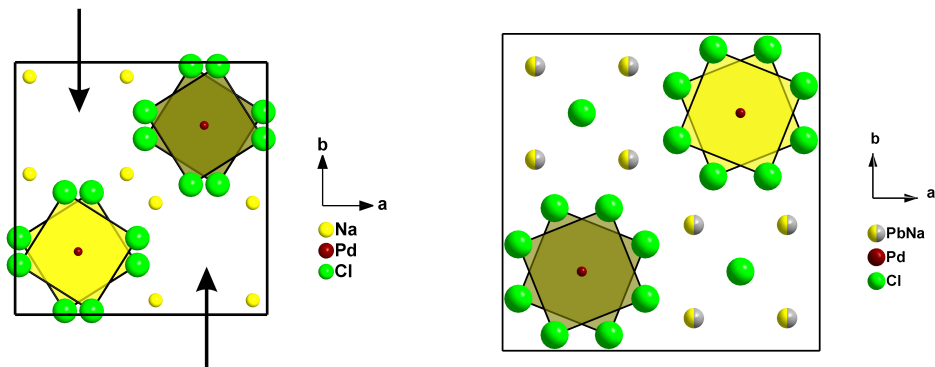


Abbildung 4.9:
Stapel aus PdCl₄²⁻-Gruppen in Na₂PdCl₄ mit Angabe der Pd-Pd-Abstände.

Abbildung 4.10:
Kantenverknüpfte Na⁺₄-Tetraeder in Na₂PdCl₄.

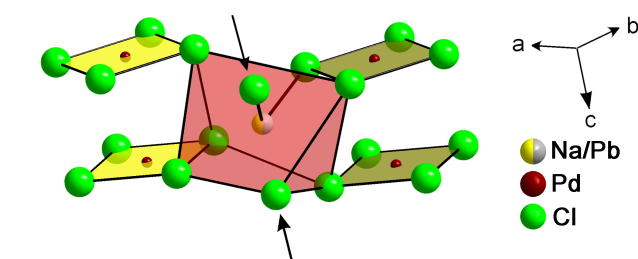


(a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Na₂PdCl₄ mit Blickrichtung in [001]; gekennzeichnet sind die leeren Kanäle in Na₂PdCl₄, die in NaPbPdCl₅ mit Chloridionen aufgefüllt sind.

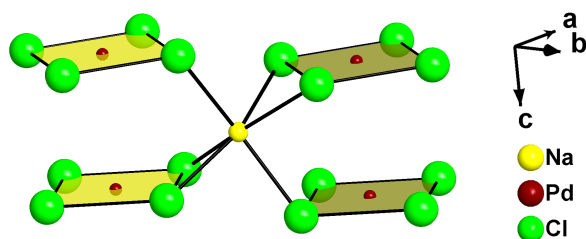
(b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von NaPbPdCl₅ mit Blickrichtung in [001].

Abbildung 4.11: Vergleich der Strukturen von Na₂PdCl₄ und NaPbPdCl₅.

Wie später (siehe Kapitel 8.1) gezeigt wird, bieten diese leeren Kanäle in Na_2PdCl_4 die Möglichkeit für einen Angriff von Wasser ($Na_2PdCl_4 \cdot 4 H_2O$) aber auch, wie soeben im Fall von $NaPbPdCl_5$ diskutiert, für den Einbau eines zusätzlichen Anions, welches durch Substitution eines einfach positiven Natriumkations durch das zweifach positive Bleikation benötigt wird. In Abbildung 4.11 sind für einen direkten Vergleich der beiden Kristallstrukturen die Elementarzellen von Na_2PdCl_4 bzw. $NaPbPdCl_5$ mit Blickrichtung entlang der c -Achse gezeigt. Vergleicht man weiterhin die Koordination der Na^+ -Ionen in beiden Strukturen (siehe Abbildung 4.12), so sind deutliche Ähnlichkeiten zu entdecken. Im Vergleich zur Koordination von Na^+ in der ternären Verbindung befinden sich in der quaternären zwei zusätzliche Chloridionen in der Umgebung jedes Natriumions, so dass man hier statt eines verzerrten Oktaeders ein zweifach bekapptes trigonales Prisma findet. Die Na-Cl Abstände, die in der Kristallstruktur von Na_2PdCl_4 beobachtet werden, sind der Tabelle in Abbildung 4.7(b) zu entnehmen.



(a) Polyeder um Na^+/Pb^{2+} in $NaPbPdCl_5$; gekennzeichnet sind die im Vergleich zu Na_2PdCl_4 „zusätzlichen“ Chloridionen.



(b) Polyeder um Na^+ in Na_2PdCl_4 .

Abbildung 4.12: Vergleich der Na^+ Koordination in Na_2PdCl_4 bzw. $NaPbPdCl_5$.

4.1.5 Spektroskopische Untersuchungen von NaPbPdCl_5

Von einer röntgenografisch phasenreinen Probe der Verbindung NaPbPdCl_5 wurden F-IR und Raman Spektren gemessen (siehe Abbildung 4.13).

Die Pd-Cl-Streck- bzw. Deformationsschwingungen sind sowohl im IR Spektrum als auch im Raman Spektrum deutlich zu erkennen.

Es fällt auf, dass die Banden relativ breit sind, was durch die statistische Verteilung der $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ -Kationen zu erklären ist, da die Stärke der Pd-Cl-Bindungen, und damit die Verschiebung der jeweiligen Bande im Spektrum von den nächsten Koordinationspartnern der Cl^- -Ionen abhängt.

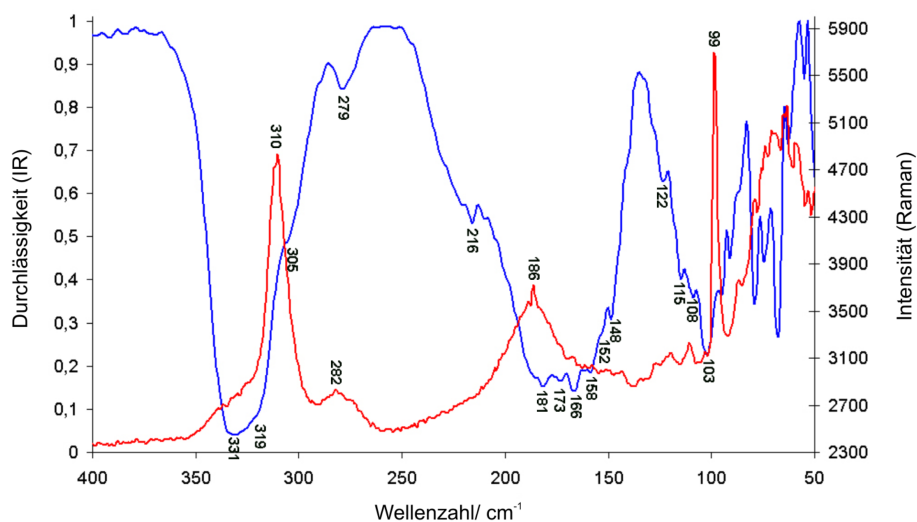
Diese statistische Besetzung macht es unmöglich die Anzahl der zu erwartenden Banden auf einfachem Wege zu bestimmen. Allerdings lassen sich die beobachteten Banden zumindest den Schwingungen des freien PdCl_4^{2-} -Moleküliions zuordnen, wobei diese aufgrund der Erniedrigung der Symmetrie ausgehend vom freien Moleküliion (D_{4h}) zur Symmetrie der Punktlage (C_4) und deren Korrelation mit der Faktorgruppe (D_{4h}) aufspalten und zusätzlich evtl. ihre Aktivität im IR bzw. Raman Spektrum ändern werden.

Die statistische Verteilung der Na^+ - und Pb^{2+} -Ionen bewirkt eine zusätzliche Verbreiterung (Aufspaltung) der Banden, da die Symmetrie der PdCl_4^{2-} -Gruppen je nach Koordination der umgebenden Kationen sogar noch weiter erniedrigt werden kann als es die Punktsymmetrie, die für die Kristallstruktur in der Raumgruppe $P 4/ncc$ vorgegeben ist, angibt.

Daher beobachten wir im Gegensatz zu den Spektren der Verbindung KPbPdCl_5 (siehe Abbildung 4.25(a)) breitere Banden, obwohl in NaPbPdCl_5 eigentlich eine höhere (gemittelte) Symmetrie beobachtet wird.

Die Zuordnung der beobachteten Banden ist der Tabelle in Abbildung 4.13(b) zu entnehmen.

4 $MPbPdCl_5$ ($M = Na, Ag, K$)



(a) F-IR und Raman Spektrum von $NaPbPdCl_5$ (blaue Linie: IR-Spektrum; rote Linie: Raman-Spektrum).

IR		Raman	
Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküllions	Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküllions
331	ν_1, ν_6	310	ν_1, ν_6
319	ν_1, ν_6	282	ν_3
305	ν_1, ν_6	186	ν_2, ν_4, ν_7
279	ν_3	99	Librationsschwingung der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe
216	keine Zuordnung		
148-181	ν_2, ν_4, ν_7		

(b) Zuordnung der Banden im F-IR bzw. Raman Spektrum von $NaPbPdCl_5$ zu Banden der freien $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe.

Abbildung 4.13: Spektroskopische Untersuchungen von $NaPbPdCl_5$.

4.1.6 Thermoanalytische Untersuchungen von NaPbPdCl₅

Die erste Heizkurve der DSC-Untersuchung von NaPbPdCl₅ zeigt einen kleinen endothermen Effekt bei 661 K (388 °C), der auf der zweiten Heizkurve nicht mehr zu bestimmen ist, sowie den Schmelzpunkt der Substanz bei 690 K (417 °C). Der Erstarrungspeak von NaPbPdCl₅ wird in beiden Kühlkurven bei 672 K (399 °C) beobachtet. Zusätzlich tritt auf der ersten Kühlkurve ein kleiner, breiter exothermer Effekt bei etwa 630 K (357 °C) auf, während auf der zweiten Heizkurve zwei kleine, dicht beieinander liegende exotherme Effekte bei 640 K (367 °C) und 644 K (371 °C) beobachtet werden. Diese Effekte konnten bislang nicht erklärt werden. Die Pulverdiffraktogramme der Substanz vor bzw. nach der DSC-Messung stimmen völlig überein. Bei genauer Betrachtung des Goldtiegels nach der DSC-Messung ist eine Verfärbung des Tiegels festzustellen, wodurch eine Reaktion der Substanz mit dem Tiegelmaterial nicht ausgeschlossen werden kann. Diese könnte Ursache der schwachen thermischen Effekte sein, die oben beschrieben wurden.

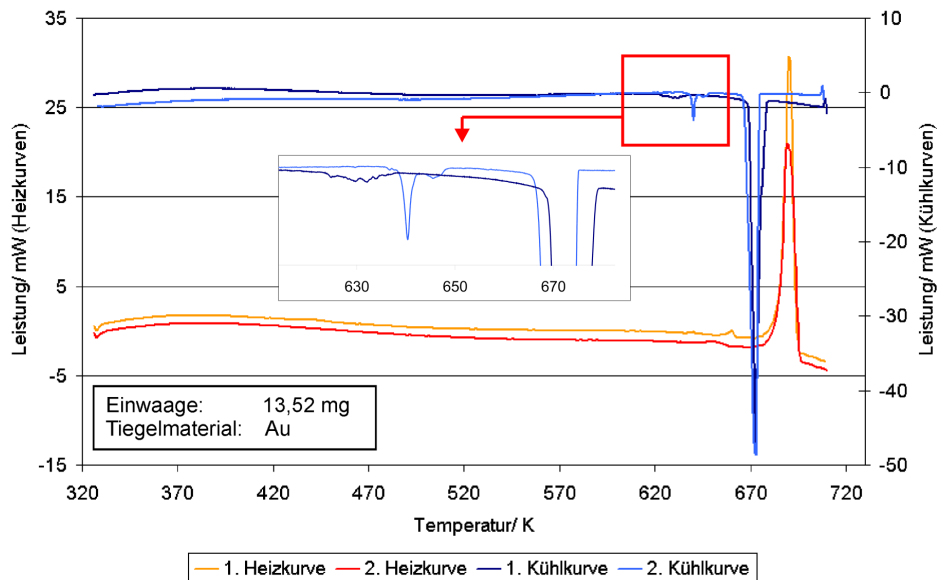


Abbildung 4.14: DSC Untersuchung an NaPbPdCl₅.

4.1.7 Gitterenergetische Berechnungen für $NaPbPdCl_5$

Für die Verbindung $NaPbPdCl_5$ wurden außerdem gitterenergetische Berechnungen nach dem Maple-Konzept [20] durchgeführt. Da die verwendete Software [19] keine Möglichkeit bietet Fehlordnungen von Atomen mit einzubeziehen, wurden diese Berechnungen in der Raumgruppe $P \bar{4}c2$ durchgeführt, so dass im Rahmen dieser Energieberechnungen von einer Ausordnung von Na^+ und Pb^{2+} ausgegangen werden konnte. Dabei werden zwar für die i Maple-Werte der jeweiligen Atomlagen nur solche erhalten, wie für die gewählte Umgebung durch die vorausgesetzte Ordnung berechnet werden, für den Gesamtbetrag der Gitterenergie sollte allerdings ein realistischer Wert erhalten werden. Vergleicht man die erhaltenen Werte mit denen der Edukte, so stellt man fest, dass der Coulomb-Anteil der Gitterenergie mit 0,53 % nur geringfügig von der Summe der Edukte abweicht. Die erhaltenen Werte für den Coulombanteil der Gitterenergie, sowie i Maple und * MAPLE-Werte sind in Tabelle 4.5 angegeben.

Es fällt auf, dass für Cl(3) und Cl(4) (Chloridionen in den beschriebenen Tetraedersträngen) stark unterschiedliche 1 Maple-Werte erhalten werden. Diese sind dadurch zu erklären, dass bei einer Strukturlösung in der Raumgruppe $P \bar{4}c2$ ein Tetraederstrang erhalten wird, der ausschließlich aus Na^+ -Ionen gebildet wird, während der andere ausschließlich aus Pb^{2+} -Ionen aufgebaut ist. Daher wird Cl(3) von vier Pb^{2+} -Kationen und Cl(4) von vier Na^+ -Ionen koordiniert, wodurch die unterschiedlichen 1 Maple Werte zu verstehen sind.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen für $NaPbPdCl_5$ in der Raumgruppe $P \bar{4}c2$.

Raum- gruppe	Raum- erfüllung [%]	Madelung- konstante	Coulombanteil der Gitterenergie		Σ Edukte [kJ/mol]	prozentuale Abweichung [%]
			[kcal/mol]	[kJ/mol]		
$P \bar{4}c2$	67,47	9,2474	1339,4791	5607,0608	5636,7312	0,53

Tabelle 4.6: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen für NaPbPdCl₅.

Atom	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Pb	278,62	-0,96318	2,2064	319,5938	79,8985	183,0262
Na	278,37	-0,85957	0,98452	142,6068	142,6068	326,6743
Pd	229,07	-1,05198	2,40981	349,0581	87,2645	199,8998
Cl(1)	231,14	0,58961	0,67531	97,8185	97,8185	224,0762
Cl(2)	229,07	0,75317	0,86265	124,9538	124,9538	286,2361
Cl(3)	278,62	0,83766	0,95943	138,9722	138,9722	318,3483
Cl(4)	278,37	0,159	0,18212	26,3793	26,3793	60,4279

4.1.8 Einordnung der Ergebnisse in den derzeitigen Wissensstand

In der Literatur werden einige oxidische Verbindungen beschrieben, die strukturell eng verwandt mit der in dieser Arbeit beschriebenen Kristallstruktur von NaPbPdCl₅ sind.

Bereits 1974 wurde von Conflant, Boivin und Thomas die Verbindung Bi₂PdO₄ [29], die ebenfalls in der Raumgruppe P 4/ncc kristallisiert, beschrieben. Das Strukturprinzip dieser Verbindung entspricht dem der Verbindung Na₂PdCl₄, auf deren Kristallstruktur bereits in Abschnitt 4.1.4 eingegangen wurde. Als isotype Verbindung ist weiterhin Bi₂CuO₄ zu nennen, das 1976 von Boivin, Trehoux und Thomas beschrieben wurde [30].

Die Na⁺- bzw. Bi³⁺-Kationen stellen in diesen Verbindungen, wie bereits im Fall von Na₂PdCl₄ beschrieben, die Eckpunkte von Tetraedern dar, die entlang der c-Achse kantenverknüpft vorliegen. Durch diese Verknüpfung werden leere Kanäle gebildet, deren Achse durch die Zentren dieser Tetraeder verläuft.

Mit Bi₂AuO₅ [31] wurde 1996 von Jansen eine von diesem Strukturtyp abgeleitete Verbindung beschrieben, zu der NaPbPdCl₅ isotyp kristallisiert. Auch in diesen Strukturen werden quadratisch planare Baugruppen (AuO₄⁵⁻ bzw. PdCl₄²⁻) beobachtet, die entlang der kristallografischen c-Achse gestapelt vorliegen. Beide Verbindungen zeigen außerdem Tetraederstränge aus Na⁺/Pb²⁺ bzw. Bi³⁺, die von Cl⁻- bzw. O²⁻-Ionen zentriert werden, wodurch im Vergleich zu den erstgenannten Strukturen gefüllte Kanäle beobachtet werden.

Interessant erscheint auch die Struktur von Pt(Bi_{1,6}Pb_{0,4})O_{3,8-4}, die bereits 1976

von Boivin, Conflant und Thomas beschrieben wurde [32]. Diese Verbindung kristallisiert ebenfalls tetragonal in der Raumgruppe $P 4/ncc$ mit $a = 8,765(2) \text{ \AA}$ und $c = 5,650(1) \text{ \AA}$. Besonders interessant im Vergleich zu $NaPbPdCl_5$ erscheint hierbei, dass auch Boivin et. al. eine statistische besetzte Position beobachteten. Auch in dieser Verbindung besetzt Pb^{2+} die kristallografische Lage 8f, wobei die Autoren beschreiben, dass diese nur zu $\frac{1}{5}$ mit Pb und zu $\frac{4}{5}$ mit Bi besetzt wird. Ebenso wie in $NaPbPdCl_5$ liegen die $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen eines „Stabes“ nicht in der idealen „staggered“ Anordnung vor, sondern bilden einen Torsionswinkel von etwa 32° .

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den genannten Kristallstrukturen ist also der Füllungsgrad der M_4 -Tetraederstränge durch die jeweiligen Anionen. In den drei ersten Kristallstrukturen, Bi_2PdO_4 , Bi_2CuO_4 und Na_2PdCl_4 , werden leere Kanäle aus M_4 -Tetraedern beobachtet, während in den zuletzt genannten, Bi_2AuO_5 und $NaPbPdCl_5$, vollständig gefüllte Kanäle vorliegen.

Zusätzlich zu diesen Randbeispielen (Besetzungsgrad x der Tetraederlücken gleich 0 oder 1) werden aber auch Kristallstrukturen mit nur teilweise gefüllten Tetraedersträngen ($x = 0,5$) beschrieben. Von Range et. al. sowie von Jansen et. al. wurden bereits einige Seltenerd-Aurate beschrieben, $Ln_4Au_2O_9$ ($Ln = La, Nd, Gd, Sm, Eu$), deren Strukturtyp ebenfalls von Bi_2CuO_4 abgeleitet werden kann. In diesen Kristallstrukturen wird eine leichte Versetzung der AuO_4^{5-} -Gruppen eines Stapels gegeneinander beobachtet. Der Winkel, der von drei übereinanderliegenden Au-Atomen gebildet wird, beträgt dabei ca. 162° [33]. Es wird außerdem eine regelmäßige Füllung jedes zweiten Polyeders aller Tetraederstränge beobachtet.

Eine andere Verbindung mit ähnlichem Strukturtyp wird ebenfalls von Jansen [31] beschrieben. In $Bi_4Au_2O_9$ werden mit entlang einer Achse gestapelten AuO_4^{5-} Gruppen und Tetraedersträngen aus Bi^{3+} -Kationen die gleichen Baugruppen wie in den zuletzt beschriebenen Strukturen beobachtet. Die Füllung der Tetraederstränge erfolgt in dieser Verbindung allerdings so, dass jeder zweite Polyederstrang vollständig gefüllt vorliegt, während die andere Hälfte der beobachteten Tetraeder ungefüllt bleibt (siehe Abbildung 4.15).

Die Verknüpfung der quadratisch planaren MX_4 -Gruppen benachbarter Stäbe erfolgt in allen genannten Verbindungen auf eine solche Weise, dass die benachbarten Stäbe ebenso wie in $NaPbPdCl_5$ entlang der Stabachse verschoben werden, das heißt die benachbarten MX_4 -Einheiten befinden sich bezogen auf

die parallelen Stabachsen nicht auf gleicher Höhe. Eine Verknüpfung, die es ermöglicht, die MX₄-Gruppen „auf gleicher Höhe“ zu verknüpfen wurde bisher nicht beobachtet.

Mit KPbPdCl₅ wird in dieser Arbeit ein Strukturtyp mit einem solchen Verknüpfungsmuster vorgestellt (siehe Kapitel 4.3). Eine Übersicht der beschriebenen Verbindungen ist in Tabelle 4.7 dargestellt.

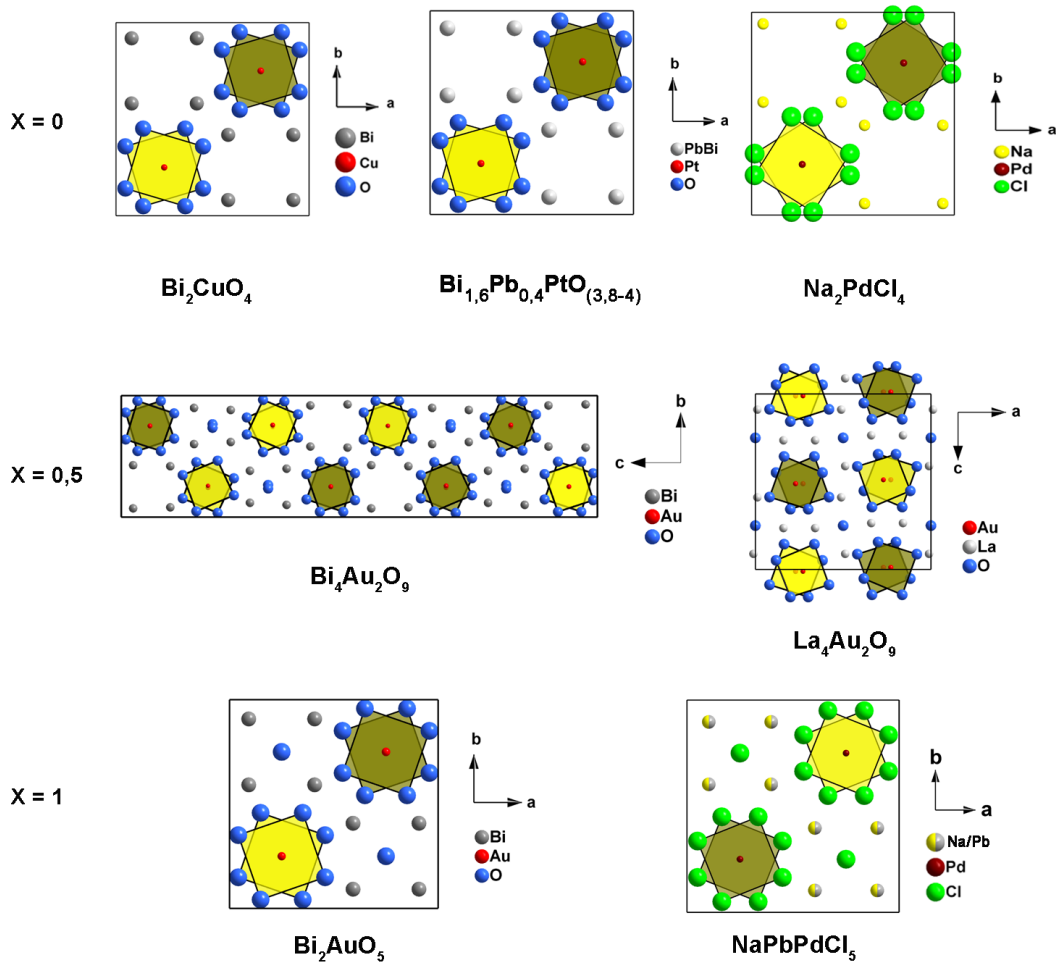


Abbildung 4.15: Übersicht einiger in der Literatur (genaue Angaben zu den jeweiligen Literaturstellen siehe Tabelle 4.7) beschriebener Verbindungen des Bi₂PdO₄-Strukturtyps. Die Verbindungen sind dabei nach dem Besetzungsgrad (x) der Tetraederlücken sortiert.

4 $MPbPdCl_5$ ($M = Na, Ag, K$)

Tabelle 4.7: Übersicht der bekannten Verbindungen des Bi_2PdO_4 -Strukturtyps. Die Strukturen sind nach dem Besetzungsgrad (x) der Tetraederlücken sortiert.

Verbindung	Lit.	Raumgruppe	Gitterparameter [Å]	x	Besetzung der Kanäle
Bi_2PdO_4	[29]	P 4/ncc	a = 8,622(4) c = 5,907(3)	0	
Na_2PdCl_4	[28]	P 4/ncc	a = 9,584(2) c = 7,486(3)	0	leere Kanäle
Bi_2CuO_4	[30]	P 4/ncc	a = 8,510(1) c = 5,814(1)	0	
$(Bi_{1,6}Pb_{0,4})PtO_{3,8-4}$	[32]	P 4/ncc	a = 8,765(2) c = 5,650(1)	0	
$Bi_4Au_2O_9$	[31]	P bcn	a = 5,884(1) b = 8,847(2) c = 34,674(6)	0,5	jede Tetraederlücke jedes zweiten Kanals
$La_4Au_2O_9$	[34]	P bcn	a = 12,1216(4) b = 6,3199(2) c = 12,1067(4)	0,5	
$Nd_4Au_2O_9$	[35]	P bcn	a = 11,938(7) b = 6,126(2) c = 11,928(3)	0,5	
$Gd_4Au_2O_9$	[35]	P bcn	a = 11,922(2) b = 6,1242(7) c = 11,917(2)	0,5	jede zweite Tetraederlücke
$Nd_4Au_2O_9$	[33]	P bcn	a = 11,9813(3) b = 6,1474(1) c = 11,9641(4)	0,5	in jedem Kanal
$Sm_4Au_2O_9$	[33]	P bcn	a = 11,8689(4) b = 6,0360(1) c = 11,8469(4)	0,5	
$Eu_4Au_2O_9$	[33]	P bcn	a = 11,8241(3) b = 5,99220(9) c = 11,8013(3)	0,5	
Bi_2AuO_5	[31]	P 4/ncc	a = 8,6703(4) c = 6,0301(3)	1	
$(Nd, Pr)_2AuO_5$	[35]	P 4/ncc	nur angekündigt	1	
NaPbPdCl₅	[4]	P 4/ncc	a = 10,558(2) c = 6,850(1)	1	
AgPbPdCl₅		P 4/ncc	a = 10,506(2) c = 6,802(1)	1	vollständig gefüllte Kanäle
KPbPdCl₅		C mca	a = 15,808(3) b = 7,248(2) c = 14,636(3)	1	
Na_{0,7}K_{0,3}PbPdCl₅		P 4/ncc	a = 15,601(3) b = 7,004(1) c = 14,552(3)	1	

4.2 AgPbPdCl_5

4.2.1 Synthese von AgPbPdCl_5

Einkristalle der Verbindung AgPbPdCl_5 konnten ebenso wie NaPbPdCl_5 aus einer HgCl_2 -Schmelze erhalten werden. Die Präparation erfolgt dabei analog zu NaPbPdCl_5 , daher wird hier auf eine genauere Beschreibung verzichtet.

Ein phasenreines Produkt wird durch Vermengen der Edukte im molaren Verhältnis 1:1:1 ($\text{AgCl}:\text{PbCl}_2:\text{PdCl}_2$), Aufschmelzen und Abschrecken dieses Gemenges und Tempern bei 250 °C hergestellt.

AgPbPdCl_5 kristallisiert isotyp zu NaPbPdCl_5 in der Raumgruppe P 4/ncc. Diese Raumgruppe wurde anhand der beobachteten Auslöschungsbedingungen im reziproken Raum bestimmt. Auch bei Einkristallen dieser Verbindung wird eine statistische Besetzung der Wyckhoffposition „8f“ durch in diesem Falle Ag^+ und Pb^{2+} beobachtet.

Auch anhand von Pulverdiffraktogrammen ist die Isotypie zu NaPbPdCl_5 eindeutig zu erkennen, wie in Abbildung 4.16 anhand eines direkten Vergleichs des jeweiligen Pulverdiffraktogramms gezeigt wird.

Aufgrund der Isotypie zu NaPbPdCl_5 wird auf eine Beschreibung der Kristallstruktur verzichtet. Die kristallografischen Daten und Angaben zu den Messbedingungen sind in den Tabellen 4.8, 4.9 und 4.10 aufgeführt.

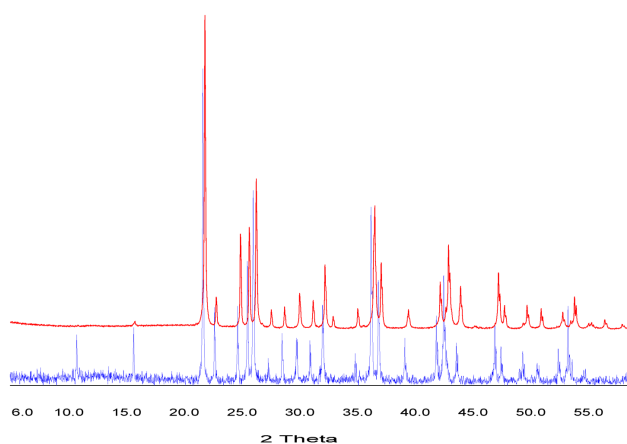


Abbildung 4.16: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von NaPbPdCl_5 (blaue Linie) und AgPbPdCl_5 (rote Linie).

Tabelle 4.8: Kristallografische Daten von $AgPbPdCl_5$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$AgPbPdCl_5$
molare Masse	$598,76 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	150 K
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P 4/ncc (Nr.130)
Elementarzellenparameter	a = $10,506(2) \text{ \AA}$ c = $6,802(1) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$750,8(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
berechnete Dichte	$5,297 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	dunkelrot
Absorptionskoeffizient	$29,99 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 27,5^\circ$
Reflexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-8 \leq l \leq 8$
Zahl der gemessenen Reflexe	15779
Zahl der unabhängigen Reflexe	438
Vollständigkeit	99,8 %
interner R-Wert	3,33 %
F_{000}	1040
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	23
R-Wert für alle Reflexe	2,18 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	1,79 % [399]
wR_2	3,91 %
Goodness of Fit GooF	1,113
minimale Restelektronendichte	$-0,85 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Cl(1)}=0,76 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$1,13 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Cl(1)}=0,70 \text{ \AA}$)

Tabelle 4.9: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{Å}^2$ in AgPbPdCl₅ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Pb	8f	-0,10079(2)	0,10079(2)	$\frac{1}{4}$	0,0218(2)	0,52
Ag	8f	-0,10079(2)	0,10079(2)	$\frac{1}{4}$	0,0218(2)	0,42
Pd	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,12007(9)	0,0125(2)	
Cl(1)	16g	0,1603(1)	0,0510(1)	0,1262(2)	0,0278(3)	
Cl(2)	4b	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0,0204(4)	

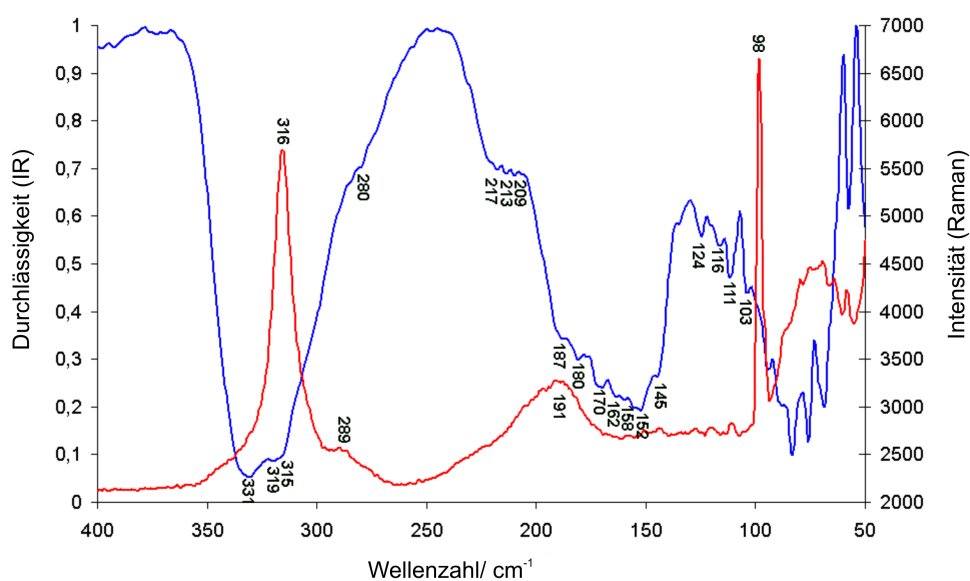
Tabelle 4.10: Parameter $U_{ij}/\text{Å}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in AgPbPdCl₅ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Pb	0,0214(2)	0,0214(2)	0,0224(2)	0,0019(1)	0,0019(1)	0,0020(1)	
Ag	0,0214(2)	0,0214(2)	0,0224(2)	0,0019(1)	0,0019(1)	0,0020(1)	
Pd	0,0117(2)	0,0117(2)	0,0141(3)	0	0	0	
Cl(1)	0,0429(8)	0,0192(6)	0,0212(5)	-0,0012(5)	0,0003(5)	-0,0144(6)	
Cl(2)	0,0231(6)	0,0231(6)	0,0149(9)	0	0	0	

4.2.2 Spektroskopische Untersuchungen von AgPbPdCl₅

Von AgPbPdCl₅ wurden IR-Spektren sowie Raman Spektren im gleichen Wellenzahlbereich von 700-50 cm⁻¹ gemessen. Dabei werden die für die Schwingungen der PdCl₄²⁻-Gruppe typischen Banden beobachtet. Auch hier sind die Banden wie schon in Abschnitt 4.1.5 für NaPbPdCl₅ beschrieben sehr breit, was auch hier mit der statistischen Besetzung der Wyckhoffposition 8f und der daraus resultierenden Koordination der PdCl₄²⁻-Gruppe zu erklären ist. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 4.17(a) dargestellt.

Wie bereits in Kapitel 4.1.5 erklärt, ist es aufgrund der beobachteten statistischen Besetzung der Punktgruppe „8f“ nicht möglich die Anzahl der zu erwartenden Banden zu bestimmen. Die beobachteten Banden werden daher nur den Schwingungen einer freien $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe zugeordnet, auch wenn diese aufgrund der vorliegenden Symmetrie eigentlich weiter aufspalten würden. Die Zuordnung der beobachteten Banden ist der Tabelle in Abbildung 4.17(b) zu entnehmen.



(a) F-IR und Raman Spektrum von $AgPbPdCl_5$; blaue Linie IR-Spektrum; rote Linie: Raman-Spektrum.

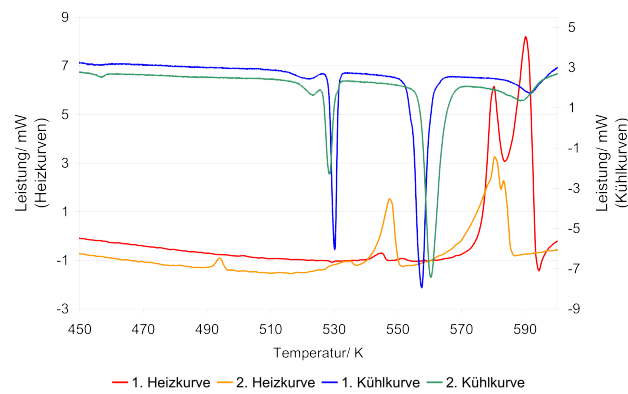
IR		Raman	
Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküliions	Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküliions
331	ν_1, ν_6	316	ν_1, ν_6
315-319	ν_1, ν_6	289	ν_3
280	ν_3	192	ν_2, ν_4, ν_7
209-217	keine Zuordnung	98	Librationsschwingung der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe
145-187	ν_2, ν_4, ν_7		

(b) Zuordnung der Banden.

Abbildung 4.17: F-IR bzw. Raman Spektrum von $AgPbPdCl_5$.

4.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen von AgPbPdCl₅

DSC-Untersuchungen von AgPbPdCl₅ zeigen diverse endotherme Effekte auf beiden Heizkurven, sowie exotherme Effekte auf den Kühlkurven. Abgesehen vom Schmelz-/ Erstarrungspeak konnten diese Effekte bislang nicht erklärt werden. Die Pulverdiffraktogramme der Substanz vor bzw. nach der DSC-Messung stimmen überein. Bei genauer Betrachtung des Goldtiegels nach der DSC-Messung ist eine Verfärbung des Tiegels festzustellen, wodurch eine Reaktion der Substanz mit dem Tiegelmaterial nicht ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse der DSC-Untersuchung sind in Abbildung 4.18 dargestellt.

(a) DSC-Untersuchung von AgPbPdCl₅.

	1. Heizkurve	1. Kühlkurve	2. Heizkurve	2. Kühlkurve
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
endothermer Effekt			221	
	272		≈260	
	279		274	
exothermer Effekt				182
		247		249
		257		255
Schmelzpeak/	307	284	307	287
Erstarrungspeak	317	318	310	314

(b) Tabellarische Auflistung der beobachteten Effekte.

Abbildung 4.18: DSC Untersuchung von AgPbPdCl₅.

4.2.4 Gitterenergetische Berechnungen für $AgPbPdCl_5$

Auch für die Verbindung $AgPbPdCl_5$ wurden gitterenergetische Berechnungen [19] nach dem MAPLE-Konzept [20] durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 4.1.7 erklärt, ist es aufgrund der verwendeten Software nicht möglich diese Berechnungen für die Kristallstruktur in der Raumgruppe $P 4/nnc$ durchzuführen, da statistische Besetzungen von Atomlagen nicht miteinbezogen werden können. Daher wurden diese Berechnungen für die Raumgruppe $P \bar{4}c2$ durchgeführt, wobei eine Ausordnung der Ag^+ - und Pb^{2+} -Kationen angenommen wird. Die erhaltenen 1 MAPLE- und *MAPLE-Werte, sowie Angaben zur berechneten Raumerfüllung und dem Coulombanteil der Gitterenergie sind in Tabelle 4.12 und 4.11 aufgeführt.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen für $AgPbPdCl_5$ in der Raumgruppe $P \bar{4}c2$.

Raum- gruppe	Raum- erfüllung [%]	Madelung- konstante	Coulombanteil der Gitterenergie		\sum Edukte	Abweich- ung [%]
			[kcal/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	
$P \bar{4}c2$	65,48	9,2589	1340,2353	5610,2264	5651,88	-0,74

Tabelle 4.12: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen für $AgPbPdCl_5$ in der Raumgruppe $P \bar{4}c2$.

Atom	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	1 MAPLE
Ag	279,26	-0,87392	1,00163	144,9873	144,9873	332,3498
Pb	279,54	-0,96063	2,20202	318,7467	79,6867	182,6633
Pd	229,23	-1,04970	2,40620	348,3016	87,0754	199,6002
Cl(1)	229,77	0,74887	0,85830	124,2406	124,2406	284,7929
Cl(2)	229,23	0,59751	0,68482	99,1295	99,1295	227,2315
Cl(3)	279,54	0,83778	0,96021	138,9915	138,9915	318,6059
Cl(4)	279,26	0,14422	0,16530	23,9274	23,9274	54,8481

4.3 $KPbPdCl_5$

4.3.1 Synthese von $KPbPdCl_5$

Einkristalle der Verbindung $KPbPdCl_5$ konnten durch langsames Abkühlen eines Eduktgemenges im molaren Verhältnis $KCl:PbCl_2:PdCl_2$ wie 1:1:1 aus der Schmelze erhalten werden. Dazu wurden die Edukte (insgesamt 0,5 g) in eine Quarzglasampulle des Durchmessers 10 mm und einer ungefähren Länge von 8 cm gefüllt und unter Vakuum eingeschmolzen. Das Eduktgemenge wurde anschließend mit Hilfe eines Bunsenbrenners aufgeschmolzen und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Anschließend wurde das Präparat in einem elektrischen Quarzglas-Widerstandsofen bis zur Schmelze erhitzt und mit Hilfe eines programmierbaren Ofenreglers von 400 °C mit einer Abkühlrate von 1 °C/h bis auf 37 °C abgekühlt.

Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung führt zu dem Ergebnis, dass nahezu phasenreines $KPbPdCl_5$ erhalten wurde. Es sind zwei Reflexe zu erkennen, die nicht mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm zu erklären sind, alle anderen beobachteten Reflexlagen stimmen mit den berechneten Positionen überein (siehe Abbildung 4.19). Für die Berechnung des Pulverdiffraktogramms aus Einkristalldaten wurden diese zuvor mit GSAS [36] verfeinert, da die Einkristallmessung bei 150 K durchgeführt wurde, die pulverdiffraktometrische Untersuchung hingegen bei Raumtemperatur. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops konnten schwarze (dünne kristalline Stellen des Präparates sind dunkelrot) Einkristalle mit gut ausgebildeten Wachstumsflächen isoliert werden.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Einkristallen dieser Verbindung ist die Hydrothermalsynthese. Dazu wurde wiederum ein Eduktgemenge des molaren Verhältnisses 1:1:1 ($KCl:PbCl_2:PdCl_2$) in eine Quarzglasampulle (Durchmesser 10 mm; Länge ca. 8 cm) gefüllt. Es wurde 1 mL Wasser hinzugefügt und die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen. Das Präparat wurde auf 120 °C erhitzt, 16 h bei dieser Temperatur gehalten und mit 0,5 °C/h auf 33 °C abgekühlt.

Unter dem Lichtmikroskop konnten nach Abnutschen des Lösungsmittels schwarze plättchen- und nadelförmige Kristalle von $KPbPdCl_5$, sowie farblose $PbCl_2$ Kristalle isoliert werden. Anhand von pulverdiffraktometrischen Untersuchun-

4 $MPbPdCl_5$ ($M = Na, Ag, K$)

gen wurde die beschriebene Zusammensetzung dieser zwei beobachteten Kristallarten bestätigt, indem die unter dem Mikroskop isolierten Kristalle fein gemörsert und auf einen Siliziumeinkristallträger aufgepulvert wurden.

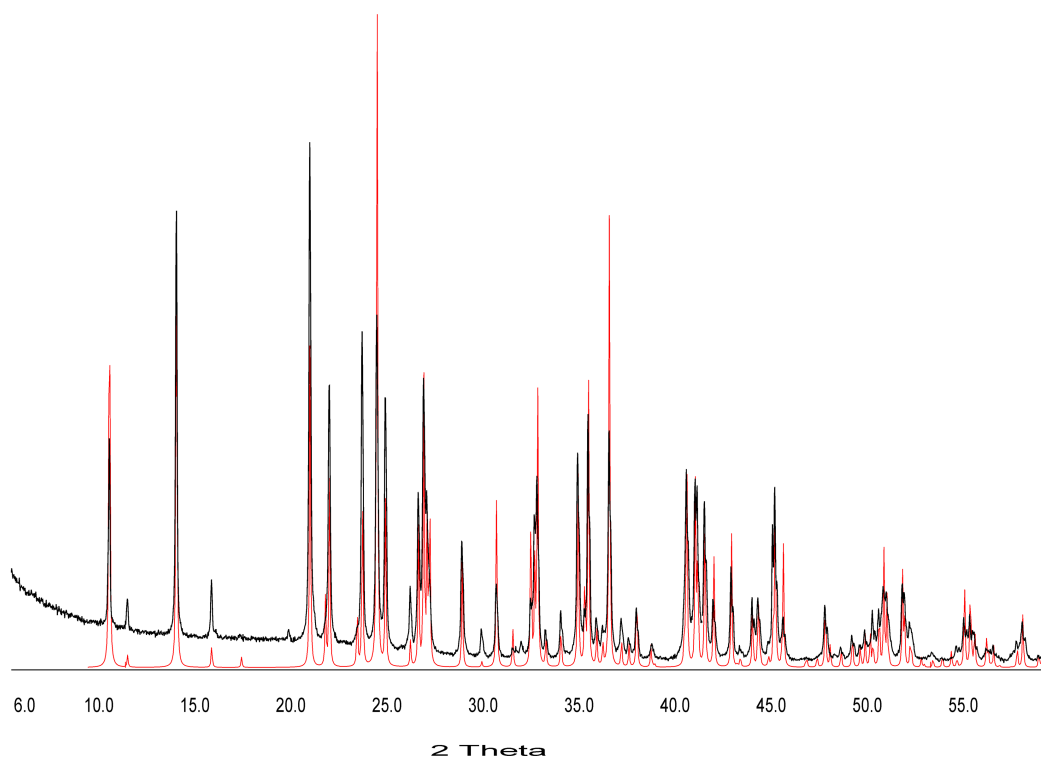


Abbildung 4.19: Pulverdiffraktogramm von $KPbPdCl_5$ verglichen mit aus einem Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (rote Linie).

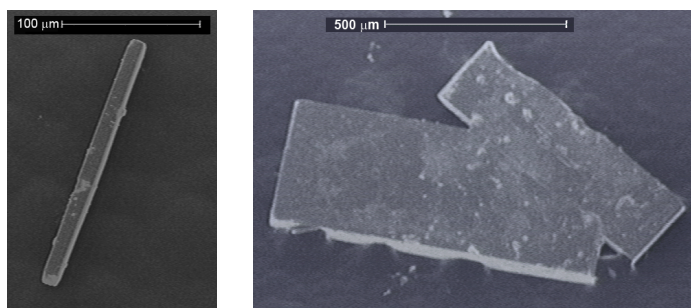


Abbildung 4.20: REM Aufnahmen ausgewählter Kristalle der Verbindung $KPbPdCl_5$.

4.3.2 Kristallstruktur von $KPbPdCl_5$

Die Verbindung $KPbPdCl_5$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe C mca. Die kristallografischen Daten sowie Angaben zu den Messbedingungen sind den Tabellen 4.13 bis 4.15 zu entnehmen.

Tabelle 4.13: Kristallografische Daten von $KPbPdCl_5$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$KPbPdCl_5$
molare Masse	$529,94 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	150 K
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	C mca (Nr. 64)
Elementarzellenparameter	a = $15,808(3) \text{ \AA}$ b = $7,248(2) \text{ \AA}$ c = $14,636(3) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$1676,9(6) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
berechnete Dichte	$4,198 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	dunkelrot
Absorptionskoeffizient	$24,19 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3.39^\circ \leq \theta \leq 27.5^\circ$
Reflexbereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-9 \leq k \leq 9$ $-19 \leq l \leq 19$
Zahl der gemessenen Reflexe	18357
Zahl der unabhängigen Reflexe	998
Vollständigkeit	99,8 %
interner R-Wert	4,54 %
F_{000}	1856
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	41
R-Wert für alle Reflexe	2,76 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	1,87 % [844]
wR ₂	3,72 %
Goodness of Fit GooF	1,097
minimale Restelektronendichte	$-0,991 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Pd(1)}=1,44 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$1,735 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Pd(1)}=1,53 \text{ \AA}$)

Tabelle 4.14: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $KPbPdCl_5$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pb	8d	0,14486(1)	0	0	0,01224(7)
Pd	8e	$\frac{1}{4}$	0,13571(6)	$\frac{1}{4}$	0,0100(1)
K	8f	0	0,4723(2)	0,15644(9)	0,0118(3)
Cl(1)	16g	0,19463(6)	0,1341(1)	0,39587(7)	0,0144(2)
Cl(2)	16g	0,11598(6)	0,1278(1)	0,18895(7)	0,0150(2)
Cl(3)	8f	0	0,2716(2)	0,48306(9)	0,0138(3)

Tabelle 4.15: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $KPbPdCl_5$ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Pb	0,0096(1)	0,0163(1)	0,0108(1)	-0,00087(9)	0	0	0,01224(7)
Pd	0,0081(2)	0,0142(2)	0,0077(2)	0	-0,0005(2)	0	0,0100(1)
K	0,0116(6)	0,0116(6)	0,0121(6)	0,0001(5)	0	0	0,0118(3)
Cl(1)	0,0116(5)	0,0215(5)	0,0101(5)	-0,0003(4)	0,0007(4)	0,0024(4)	0,0144(2)
Cl(2)	0,0089(4)	0,0247(5)	0,0115(5)	-0,0004(4)	-0,0015(4)	0,0017(5)	0,0150(2)
Cl(3)	0,0096(6)	0,0143(7)	0,0175(9)	-0,003(6)	0	0	0,0138(3)

Ein Ausschnitt der Kristallstruktur von KPbPdCl_5 mit Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse ist in Abbildung 4.21 dargestellt.

Auch die Kristallstruktur dieser Verbindung wird durch Stapel aus quadratisch planaren PdCl_4^{2-} -Gruppen charakterisiert. Der Torsionswinkel zwischen übereinanderliegenden PdCl_4^{2-} -Einheiten beträgt dabei $44,6^\circ$. Abstände und Winkel innerhalb einer quadratisch planaren Gruppe werden in Tabelle 4.16 aufgeführt.

Tabelle 4.16: Abstände und Winkel innerhalb einer quadratisch planaren PdCl_4^{2-} -Gruppe

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
Pd	Cl(2)	2,300(1) (2x)	Cl(1)	Pd	Cl(2)	89,417(6) (2x)
Pd	Cl(1)	2,308(1) (2x)	Cl(1)	Pd	Cl(2)	90,569(7) (2x)
			Cl(2)	Pd	Cl(2)	177,129(8)
			Cl(1)	Pd	Cl(1)	179,428(9)

Der Abstand zwischen den benachbarten Pd-Atomen eines „Stabes“ ist auch in dieser Verbindung mit $3,624(1)$ Å relativ groß. Vergleicht man die y-Parameter der Tetrachloridopalladat-Gruppen, so stellt man fest, dass in Richtung der a-Achse benachbarte Gruppen bezogen auf die b-Achse auf derselben Höhe liegen, während die in Richtung der c-Achse benachbarten Gruppen um $0,271$ Å bzw. $0,229$ Å entlang der b-Achse verschoben sind. Diese Verschiebung hängt mit der Verknüpfung der quadratisch planaren Gruppen über die jeweiligen Kationen K^+ bzw. Pb^{2+} zusammen, wie später gezeigt wird (siehe Abbildung 4.24 und 4.23). Ebenso wie in NaPbPdCl_5 werden auch hier Tetraeder aus Kalium- und Blei-Kationen um Cl(3) beobachtet, die über gemeinsame Kanten zu Tetraedersträngen entlang $(0,y,0)$, $(0,5, y, 0)$, $(0, y, 0,5)$ sowie in $(0,5, y, 0,5)$ verknüpft sind. Ein solcher Tetraederstrang ist in Abbildung 4.22 gezeigt.

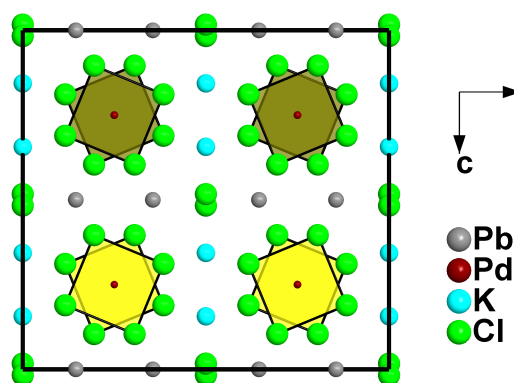


Abbildung 4.21:

Ausschnitt der Kristallstruktur von $KPbPdCl_5$ mit Blickrichtung in $[010]$.

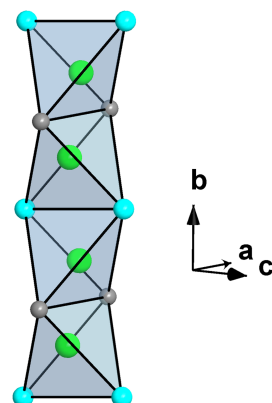


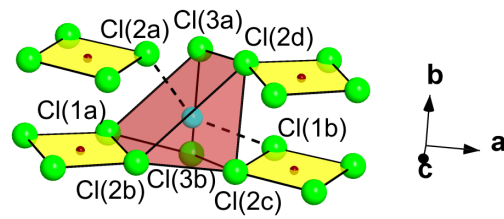
Abbildung 4.22:

Tetraederstrang um $Cl(3)$ in $KPbPdCl_5$.

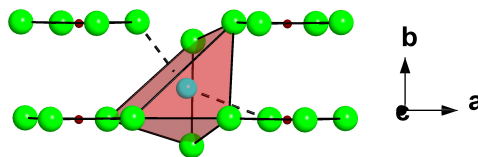
Die Umgebung der Pb^{2+} -Kationen wird von acht Chloridionen gebildet, die in Form eines zweifach bekappten trigonalen Prismas angeordnet sind. Auch Kalium wird in dieser Kristallstruktur von einem solchen Koordinationspolyeder umgeben, allerdings erfolgt die Verknüpfung dieses trigonalen Prismas mit den benachbarten $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen anders als beim Blei, wobei in beiden Fällen eine Verknüpfung mit vier planaren Gruppen beobachtet wird.

Werden benachbarte $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen über ein Pb^{2+} -Kation verknüpft, so befinden sich die jeweiligen $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen verschiedener Stapel auf verschiedenen Höhen in Bezug auf die b -Achse.

Bei einer Verknüpfung über ein Polyeder um K^+ sind die y -Parameter von je zwei Pd-Atomen dahingegen gleich. Durch diesen Unterschied kommt es zu einer Verschiebung der $PdCl_4^{2-}$ -Stäbe gegeneinander wie oben bereits beschrieben wurde. Um diese strukturellen Gegebenheiten zu veranschaulichen, werden in Abbildung 4.23 bzw. 4.24 die Koordinationspolyeder der unterschiedlichen Kationen sowie deren Verknüpfung zu den benachbarten $PdCl_4^{2-}$ -Einheiten dargestellt.



(a) zweifach bekapptes trigonales Prisma aus Chloridionen um K^+ .

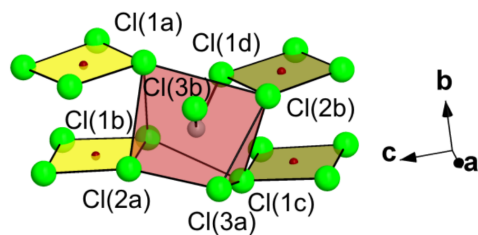


(b) Koordinationspolyeder von K^+ : Es ist zu erkennen, dass sich benachbarte planare Gruppen verschiedener Stäbe auf derselben Höhe in Bezug auf die b -Achse befinden.

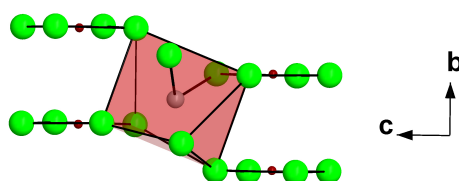
Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
K ...	Cl(3b)	2,979(2)
	Cl(3a)	3,093(2)
	Cl(2c)	3,123(2)
	Cl(2b)	3,123(2)
	Cl(2d)	3,134(1)
	Cl(2a)	3,134(1)
	Cl(1a)	3,381(1)
	Cl(1b)	3,381(1)

(c) K-Cl-Abstände innerhalb eines Koordinationspolyeders von K^+ in $KPbPdCl_5$.

Abbildung 4.23: Koordination der Kaliumkationen in $KPbPdCl_5$.



(a) zweifach bekapptes trigonales Prisma aus Chloridionen um Pb^{2+} .



(b) Koordinationspolyeder von Pb^{2+} : Es ist zu erkennen, dass sich benachbarte planare Gruppen verschiedener Stäbe auf verschiedenen Höhe in Bezug auf die b-Achse befinden.

Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Pb ...	Cl(3a)	2,837(1)
	Cl(3b)	2,837(1)
	Cl(2b)	2,952(1)
	Cl(2a)	2,952(1)
	Cl(1b)	3,115(1)
	Cl(1d)	3,115(1)
	Cl(1c)	3,158(1)
	Cl(1a)	3,158(1)

(c) Pb-Cl-Abstände innerhalb eines Koordinationspolyeders von Pb^{2+} in $KPbPdCl_5$.

Abbildung 4.24: Koordination der Bleikationen in $KPbPdCl_5$.

4.3.3 Spektroskopische Untersuchungen von $KPbPdCl_5$

Sowohl im F-IR als auch im Raman Spektrum von $KPbPdCl_5$ lassen sich anhand der zugehörigen Banden die Pd-Cl Streck- und Deformationsschwingungen erkennen.

Mit Hilfe der „nuclear site group analysis“ nach [37] lässt sich die Gesamtanzahl der zu erwartenden Schwingungen bestimmen. Es werden insgesamt 96 mögliche Schwingungen erhalten. Für die Anzahl an möglichen Schwingungen gilt grundsätzlich, dass diese gleich $3N$ (mit N = Anzahl der Atome in der Elementarzelle) sein muss, da für jedes Atom drei Freiheitsgrade angenommen werden. Nach dieser Gleichung ergeben sich für $KPbPdCl_5$ (mit $Z = 8$) 192 mögliche Schwingungen. Es wird aufgrund der C-Zentrierung eine Verdopplung der tatsächlichen Schwingungen erhalten, da sich diese C-zentrierte Zelle ebenso durch eine halb so große primitive Elementarzelle mit genau halb so vielen Atomen darstellen ließe.

Anhand der Ergebnisse einer „Molecular Site Group Analysis“ [37] lässt sich diese Gesamtanzahl an Schwingungen in translative Gitterschwingungen, Librationsschwingungen und innere Schwingungen der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe unterteilen (siehe Tabelle 4.17).

Dazu wird davon ausgegangen, dass sich die $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe auf der kristallografischen Lage 8e (bzw. nach Schönflies c_2^y) befindet. Nach [37] können die translativen Gitterschwingungen sowie die Librationsschwingungen mit Hilfe der entsprechenden Tabellen bestimmt werden. Zieht man diese Schwingungen von der Gesamtanzahl der Schwingungen ab, erhält man die Anzahl der inneren Schwingungen der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe. Um die Aktivität dieser Schwingungen in der IR bzw. Raman Spektroskopie zu bestimmen, wurde weiterhin die Charaktertafel der Faktorgruppe D_{2h} verwendet.

Tabelle 4.17: Übersicht aller zu erwartenden Schwingungsmoden nach der Nuclear bzw. Molecular Site Group Analysis nach [37] sowie der Korrelationsmethode für $KPbPdCl_5$.

	A_g	A_u	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{3g}	B_{3u}
Geamtanzahl	12	10	12	14	11	13	13	11
akustische Schwingungen		0	0	1	0	1	0	1
translative Gitterschwingungen	6	4	6	8	5	7	7	5
Librations-schwingungen	1	1	2	2	1	1	2	2
innere Schwingungen der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe	5	5	4	4	5	5	4	4
IR	-	-	-	+	-	+	-	+
Raman	+	-	+	-	+	-	+	-

Tabelle 4.18: Ermittlung der Librationsschwingungen der Verbindung $KPbPdCl_5$ nach der Korrelationsmethode; die Aktivität der jeweiligen Schwingungen im IR- bzw. Raman-Spektrum ist in Klammern angegeben (R = Raman-aktiv, IR = IR-aktiv, (-) = inaktiv).

Molekül	Rotation	Lagesymm.		Korrelation mit Faktorgruppe							
		C_{2^y}		D_{2h}							
$PdCl_4^{2-}$	R_z	\rightarrow	A	\rightarrow	A_g	+	A_u	+	B_{2g}	+	B_{2u}
					(R)		(-)		(R)		(IR)
	R_x, R_y	\rightarrow	2 B	\rightarrow	2 B_{1g}	+	2 B_{1u}	+	2 B_{3g}	+	2 B_{3u}
					(R)		(IR)		(R)		(IR)

$$\Sigma = A_g + A_u + 2 B_{1g} + 2 B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + 2 B_{3g} + 2 B_{3u}$$

Tabelle 4.19: Ermittlung der translativen Gitterschwingungen der Verbindung KPbPdCl₅ nach der Korrelationsmethode; die Aktivität der jeweiligen Schwingungen im IR bzw. Raman Spektrum ist in Klammern angegeben (R = Raman-aktiv, IR = IR-aktiv, (-) = inaktiv).

Spezies/ Lagesymm.	Trans- lation	Lage- symmetrie	Faktorgruppe D2h							
Pb 1 (C ₂ ^x)	T _z	→ A	→	A _g (R)	+	A _u (-)	+	B _{3g} (R)	+	B _{3u} (IR)
	T _x , T _y	→ 2 B	→	2 B _{1g} (R)	+	2 B _{1u} (IR)	+	2 B _{2g} (R)	+	2 B _{2u} (IR)
K 1 (C _s ^{yz})	T _z	→ A''	→	A _u (-)	+	B _{1g} (R)	+	B _{2g} (R)	+	B _{3u} (IR)
	T _x , T _y	→ 2 A'	→	2 A _g (R)	+	2 B _{1u} (IR)	+	2 B _{2u} (IR)	+	2 B _{3g} (R)
Cl 3 (C _s ^{yz})	T _z	→ A''	→	A _u (-)	+	B _{1g} (R)	+	B _{2g} (R)	+	B _{3u} (IR)
	T _x , T _y	→ 2 A'	→	2 A _g (R)	+	2 B _{1u} (IR)	+	2 B _{2u} (IR)	+	2 B _{3g} (R)
PdCl ₄ ²⁻ (C ₂ ^y)	T _z	→ A	→	A _g (R)	+	A _u (-)	+	B _{2g} (R)	+	B _{2u} (IR)
	T _x , T _y	→ 2 B	→	2 B _{1g} (R)	+	2 B _{1u} (IR)	+	2 B _{3g} (R)	+	2 B _{3u} (IR)

$$\Sigma = 6 A_g + 4 A_u + 6 B_{1g} + 8 B_{1u} + 5 B_{2g} + 7 B_{2u} + 7 B_{3g} + 5 B_{3u}$$

Durch den Einfluss der übrigen Atome im Kristall kommt es zu Aufspaltungen von Schwingungen des freien Moleküls bzw. dazu, dass Schwingungen ihre Aktivität bezüglich der verschiedenen spektroskopischen Methoden ändern. So können beispielsweise Schwingungen, die bei Betrachtung eines freien Moleküls ausschließlich IR aktiv sind, durch Korrelation mit der Lage-/ bzw. Kristallsymmetrie einen Raman-aktiven Anteil erhalten.

Sollen die inneren Schwingungen der Tetrachloridopalladat-Gruppe mit den Schwingungen des freien Moleküls in Zusammenhang gebracht werden, so muss eine Analyse nach der Korrelationsmethode durchgeführt werden.

Dazu sind zunächst alle Schwingungen des freien Moleküls aufzulisten. Diese

werden mit der Lagesymmetrie der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe korreliert. Die erhaltenen Schwingungsmoden werden mit Hilfe der entsprechenden Korrelationstabelle der Faktorgruppe D_{2h} korreliert.

Eine solche Korrelation der Schwingungen einer freien und einer im Kristall (in diesem Fall in der Raumgruppe $C mca$) gebundenen $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe ist in Tabelle 4.20 dargestellt.

Tabelle 4.20: Ergebnisse der Korrelationsmethode zur Ermittlung der inneren Schwingungen der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe nach [37]; die Aktivität der jeweiligen Schwingungen im IR- bzw. Raman-Spektrum ist in Klammern angegeben (R = Raman-aktiv, IR = IR-aktiv, (-) = inaktiv).

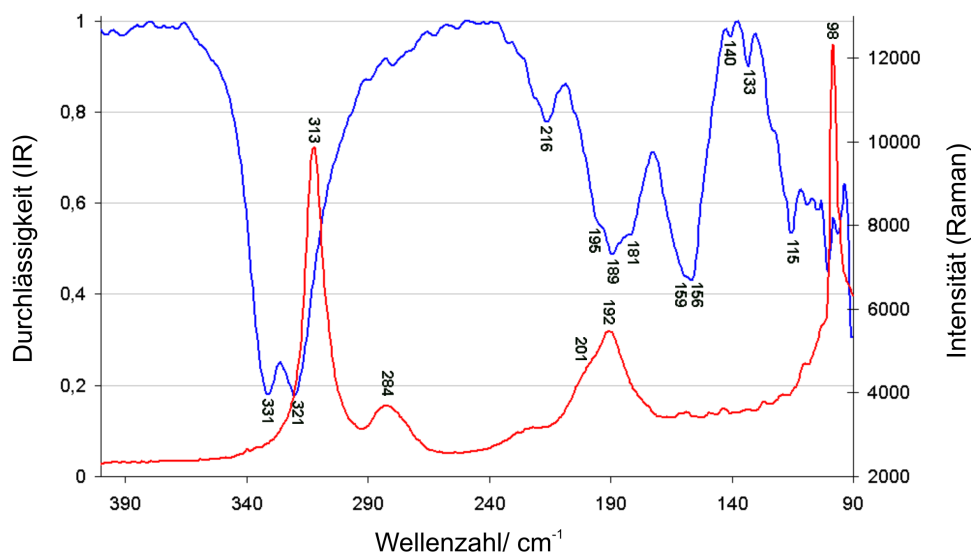
	freies Ion	Lagesymmetrie	Faktorgruppe									
	D4h	C2	D2h									
$PdCl_4^{2-}$	ν_1	1 A_{1g}	\rightarrow	A	\rightarrow	A_g	+	A_u	+	B_{2g}	+	B_{2u}
						(R)		(-)		(R)		(IR)
	ν_2	1 A_{2u}	\rightarrow	A	\rightarrow	A_g	+	A_u	+	B_{2g}	+	B_{2u}
						(R)		(-)		(R)		(IR)
	ν_3	1 B_{1g}	\rightarrow	A	\rightarrow	A_g	+	A_u	+	B_{2g}	+	B_{2u}
						(R)		(-)		(R)		(IR)
	ν_4	1 B_{2g}	\rightarrow	A	\rightarrow	A_g	+	A_u	+	B_{2g}	+	B_{2u}
						(R)		(-)		(R)		(IR)
	ν_5	1 B_{2u}	\rightarrow	A	\rightarrow	A_g	+	A_u	+	B_{2g}	+	B_{2u}
						(R)		(-)		(R)		(IR)
	ν_6	1 E_u	\rightarrow	2 B	\rightarrow	2 B_{1g}	+	2 B_{1u}	+	2 B_{3g}	+	2 B_{3u}
						(R)		(IR)		(R)		(IR)
	ν_7	1 E_u	\rightarrow	2 B	\rightarrow	2 B_{1g}	+	2 B_{1u}	+	2 B_{3g}	+	2 B_{3u}
						(R)		(IR)		(R)		(IR)
$\sum = 5 A_{1g} + 5 A_{2u} + 4 B_{1g} + 4 B_{1u} + 5 B_{2g} + 5 B_{2u} + 4 B_{3g} + 4 B_{3u}$												

Die Streckschwingung E_u (ν_6) des freien PdCl_4^{2-} -MolekÜlions wird nach Literaturdaten bei etwa 321 cm^{-1} beobachtet. Der gleiche Wellenzahlbereich wird auch für die Streckschwingungen A_{1g} (304 cm^{-1}) und B_{1g} (278 cm^{-1}) angegeben [38].

Für das freie MolekÜlion sind letztere Schwingungen zwar nur Raman-aktiv, im Fall von KPbPdCl_5 werden diese allerdings aufgespalten, wie in Tabelle 4.20 zu erkennen ist, und bekommen dabei einen IR-aktiven Anteil. Für den Wellenzahlbereich der für die Pd-Cl-Streckschwingung der PdCl_4^{2-} -Gruppe typisch ist, sind also höchstens vier Banden zu erwarten. In dem erhaltenen Spektrum sind eindeutig zwei relativ breite Banden zu erkennen (331 cm^{-1} und 321 cm^{-1}). Da von einer Überlagerung der Banden ausgegangen werden kann, ist die Differenz zwischen beobachteten und theoretisch zu erwartenden Banden zu erklären. Will man die Banden bei 331 cm^{-1} bzw. 321 cm^{-1} durch Schwingungen des freien PdCl_4^{2-} -Ions erklären, so kann man diese den Schwingungsmoden E_u , A_{1g} und B_{1g} zuordnen, da es sich bei den genannten um Pd-Cl-Streckschwingungen handelt. Aufgrund der vorliegenden Kristallsymmetrie ergibt sich durch die Aufspaltung dieser Schwingungsmoden (siehe Tabelle 4.20) eine größere Anzahl möglicher Schwingungen, die teilweise einen IR-aktiven Anteil beinhalten.

Für die Deformationsschwingungen eines freien PdCl_4^{2-} -Ions (A_{2u} , B_{2g} und E_u) werden in der Literatur Werte von 150 cm^{-1} , 166 cm^{-1} und 161 cm^{-1} angegeben [38]. In diesem Wellenzahlbereich können im gemessenen IR-Spektrum mehrere sehr breite Banden beobachtet werden. Diese Breite ist auch hier durch die Aufspaltung der Schwingungen des freien MolekÜlions durch die vorliegende Punktlage bzw. Kristallsymmetrie zu erklären. In Abbildung 4.25(b) werden die beobachteten Banden des IR- und Raman-Spektrums von KPbPdCl_5 den Schwingungen einer freien PdCl_4 -Gruppe zugeordnet. Eine Zuordnung zu den Schwingungen, die für die im Kristall gebundene PdCl_4^{2-} -Gruppe zu erwarten wären, ist ohne genaue Berechnungen nicht möglich.

Die im Raman Spektrum beobachteten Banden werden ebenso den Schwingungsmoden einer freien PdCl_4 -Gruppe zugeordnet, obwohl diese, wie oben beschrieben, aufgrund der vorliegenden Kristallsymmetrie aufspalten. Die Aktivität der resultierenden Schwingungen bezüglich der verwendeten spektroskopischen Methoden ist in Tabelle 4.20 angegeben.



(a) F-IR und Raman Spektrum von $KPbPdCl_5$.

IR		Raman	
Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküls	Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküls
331	ν_1, ν_6	313	ν_1, ν_6
321	ν_1, ν_6	284	ν_3
305	ν_1, ν_6	201	ν_2, ν_4, ν_7
216	keine Zuordnung	192	ν_2, ν_4, ν_7
181-195	ν_2, ν_4, ν_7	98	Librationsschwingung der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe
156-159	ν_2, ν_4, ν_7		

(b) Zuordnung der Banden im IR- bzw. Raman-Spektrum von $KPbPdCl_5$

Abbildung 4.25: IR und Raman Spektrum von $KPbPdCl_5$ mit Zuordnung der beobachteten Banden.

4.3.4 Thermoanalytische Untersuchungen von $KPbPdCl_5$

Mit einer röntgenografisch phasenreinen Probe von $KPbPdCl_5$ wurde eine DSC Messung durchgeführt. Dabei konnten außer einem „aufgespaltenen“ Effekt bei der Schmelz-/Erstarrungstemperatur keinerlei Effekte beobachtet werden. Die Substanz $KPbPdCl_5$ schmilzt bei etwa 638 K (365 °C) (der zweite kleine endotherme Effekt unterhalb der Schmelztemperatur liegt bei 617 K bzw. 343 °C) und der Erstarrungspeak wird bei 627 K (354 °C) beobachtet, wobei der kleine exotherme Effekt unterhalb der Erstarrungstemperatur bei 617 K (344 °C) liegt. Vergleicht man die Pulverdiffraktogramme vor und nach der DSC-Untersuchung, so stellt man fest, dass sich während der Messung wenig K_2PdCl_4 gebildet hat, also ein kleiner Teil der Verbindung zersetzt wurde. Bei genauer Betrachtung des Goldtiegels nach der DSC Messung ist eine Verfärbung des Tiegels festzustellen, wodurch eine Reaktion der Substanz mit dem Tiegelmaterial nicht ausgeschlossen werden kann.

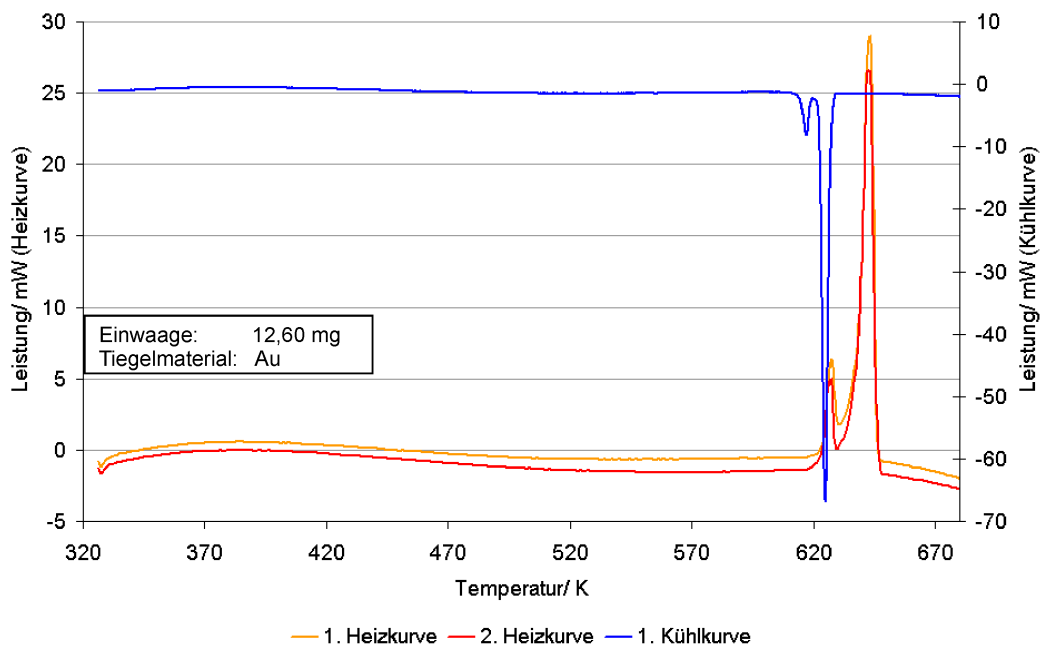


Abbildung 4.26: DSC-Untersuchung von $KPbPdCl_5$

4.3.5 Gitterenergetische Berechnungen für $KPbPdCl_5$

Für die Verbindung $KPbPdCl_5$ wurden außerdem gitterenergetische Berechnungen nach dem Maple-Konzept durchgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.21 und 4.22 aufgeführt. Der erhaltene Coulombanteil der Gitterenergie weicht nur um 1,62 % von der Summe der Coulombanteile der Gitterenergien der Edukte ab. Daher bestätigen auch die Ergebnisse dieser Methode unsere Beschreibung der Einkristallstruktur von $KPbPdCl_5$.

Tabelle 4.21: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen für $KPbPdCl_5$

Raum- gruppe	Raum- erfüllung [%]	Madelung- konstante	Coulombanteil der Gitterenergie		\sum Edukte	prozentuale Abweichung [%]
			[kcal/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	
C mca	62,29	9,3356	1346,7976	5637,6961	5547,7559	1,62

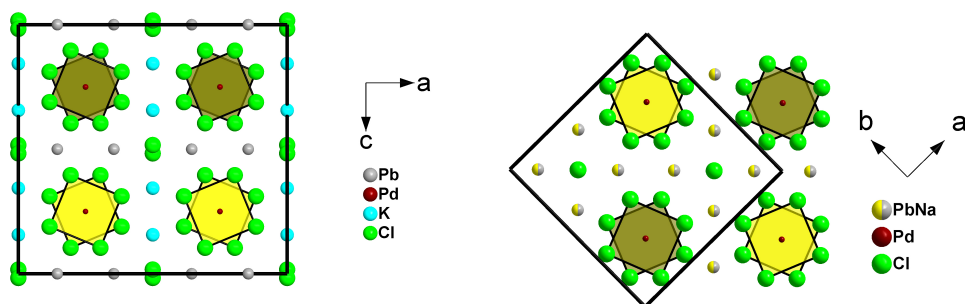
Tabelle 4.22: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen für $KPbPdCl_5$

Atom	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Pb	283,65	-1,06318	2,44532	352,7732	88,1933	202,8450
Pd	230,00	-1,06217	2,44299	352,4383	88,1096	202,6524
K	298,06	-0,69143	0,79514	114,7111	114,7111	263,836
Cl(1)	230,75	0,68523	0,78802	113,6838	113,6838	261,4733
Cl(2)	230,00	0,66223	0,76156	109,8669	109,8669	252,6944
Cl(3)	286,65	0,48084	0,55297	79,7735	79,7735	183,4795

4.3.6 Vergleich der Kristallstrukturen von $KPbPdCl_5$ und $NaPbPdCl_5$

Der wesentliche Unterschied zwischen den Kristallstrukturen von $KPbPdCl_5$ und $NaPbPdCl_5$ bzw. $AgPbPdCl_5$ ist die Verknüpfung der $PdCl_4^{2-}$ -Stäbe untereinander.

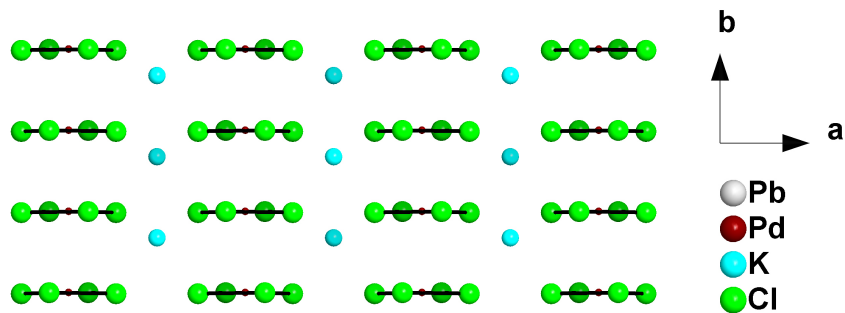
Während Na^+ und Pb^{2+} die gleichen strukturchemischen Gegebenheiten aufweisen, wird bei Kaliumionen ein anderes Verknüpfungsmuster beobachtet. In $NaPbPdCl_5$ befinden sich die $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen benachbarter Stäbe auf unterschiedlichen Höhen bezogen auf die Stabachse. Im $KPbPdCl_5$ -Strukturtyp hingegen werden die $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen benachbarter Stäbe auf derselben Höhe beobachtet, wenn diese durch Kaliumionen verknüpft werden, wohingegen man dieselbe Verknüpfung wie in $NaPbPdCl_5$, also mit einer Verschiebung der Stäbe parallel zueinander beobachtet, wenn Pb^{2+} das verknüpfende Kation darstellt. In Abbildung 4.27 werden für einen direkten Vergleich der beiden Strukturtypen entsprechende Ausschnitte der beiden Kristallstrukturen gezeigt.



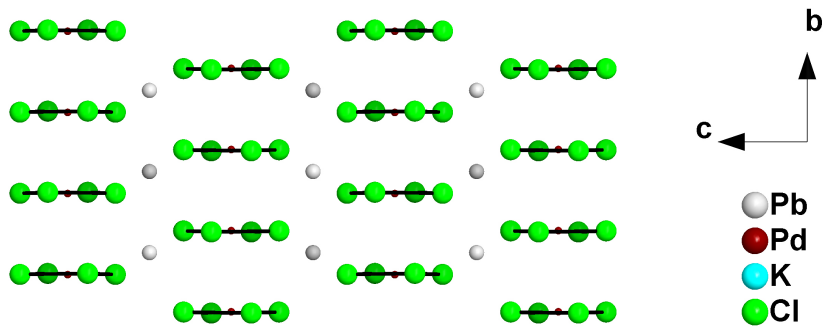
(a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $KPbPdCl_5$.

(b) Ausschnitt der Kristallstruktur von $NaPbPdCl_5$ zum Vergleich mit $KPbPdCl_5$.

Abbildung 4.27: Vergleich der Kristallstrukturen von $NaPbPdCl_5$ und $KPbPdCl_5$.



(a) Blickrichtung parallel $[001]$; es ist zu erkennen, dass die quadratisch planaren Gruppen auf selber Höhe (bezüglich $[010]$) liegen.



(b) Blickrichtung parallel $[100]$. die Verschiebung der quadratisch planaren Gruppen benachbarter Stäbe entlang der Stabachse bzw. bezüglich $[010]$ ist deutlich zu erkennen.

Abbildung 4.28: Vergleich der unterschiedlichen Verschiebung der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen in Richtung $[010]$ je nach Art des verknüpfenden Kations (K^+ oder Pb^{2+}) in der Kristallstruktur von $KPbPdCl_5$.

4.4 Mischungsreihe $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{PbPdCl}_5$

Zur weiteren Untersuchung der Unterschiede der verschiedenen MPbPdCl_5 -Strukturtypen ($M = \text{Na}, \text{K}$) wurde eine Mischungsreihe mit unterschiedlichen Verhältnissen NaCl/KCl erstellt, wie in Tabelle 4.23 zu erkennen ist.

Tabelle 4.23: Verhältnisse der Mischungsreihe $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{PbPdCl}_5$.

NaCl	KCl	PbCl ₂	PdCl ₂	Verbindung
0	1	1	1	KPbPdCl_5
0,5	0,5	1	1	$\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{PbPdCl}_5$
0,6	0,4	1	1	$\text{Na}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{PbPdCl}_5$
0,65	0,35	1	1	$\text{Na}_{0,65}\text{K}_{0,35}\text{PbPdCl}_5$
0,675	0,375	1	1	$\text{Na}_{0,675}\text{K}_{0,325}\text{PbPdCl}_5$
0,7	0,3	1	1	$\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{PbPdCl}_5$
0,725	0,275	1	1	$\text{Na}_{0,725}\text{K}_{0,275}\text{PbPdCl}_5$
0,75	0,25	1	1	$\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25}\text{PbPdCl}_5$
0,8	0,2	1	1	$\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{PbPdCl}_5$
1	0	1	1	NaPbPdCl_5

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen konnten zeigen, dass bis zu einem Verhältnis von $\text{Na}:\text{K}$ wie 0,7:0,3 der KPbPdCl_5 Strukturtyp erhalten bleibt, es hingegen aber nicht möglich zu sein scheint, K -Ionen in den NaPbPdCl_5 Strukturtyp einzubauen. Ein Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme im Bereich von $10,5^\circ < 2\theta < 13^\circ$ bzw. $21^\circ < 2\theta < 24^\circ$ wird in Abbildung 4.29 gezeigt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass ab einem Verhältnis von $\text{Na}:\text{K}$ wie 0,7 zu 0,3 keine Verschiebung der Reflexe zu größeren Winkeln mehr zu erkennen ist, das heißt, ab diesem Verhältnis tritt eine Entmischung der Komponenten auf. Der Reflex bei ca. $2\theta = 11,7^\circ$, der der Verbindung NaPbPdCl_5 zuzuordnen ist, tritt erst bei einem Verhältnis von $\text{Na}:\text{K}$ wie 0,8:0,2 auf, was mit den Nachweisgrenzen der Pulverdiffraktometrie zusammenhängt. Erst bei diesem Verhältnis von $\text{NaCl}:\text{KCl}$ wird eine ausreichende Menge von NaPbPdCl_5 gebildet, so dass Reflexe dieser Verbindung pulverdiffraktometrisch beobachtet werden können.

4 $MPbPdCl_5$ ($M = Na, Ag, K$)

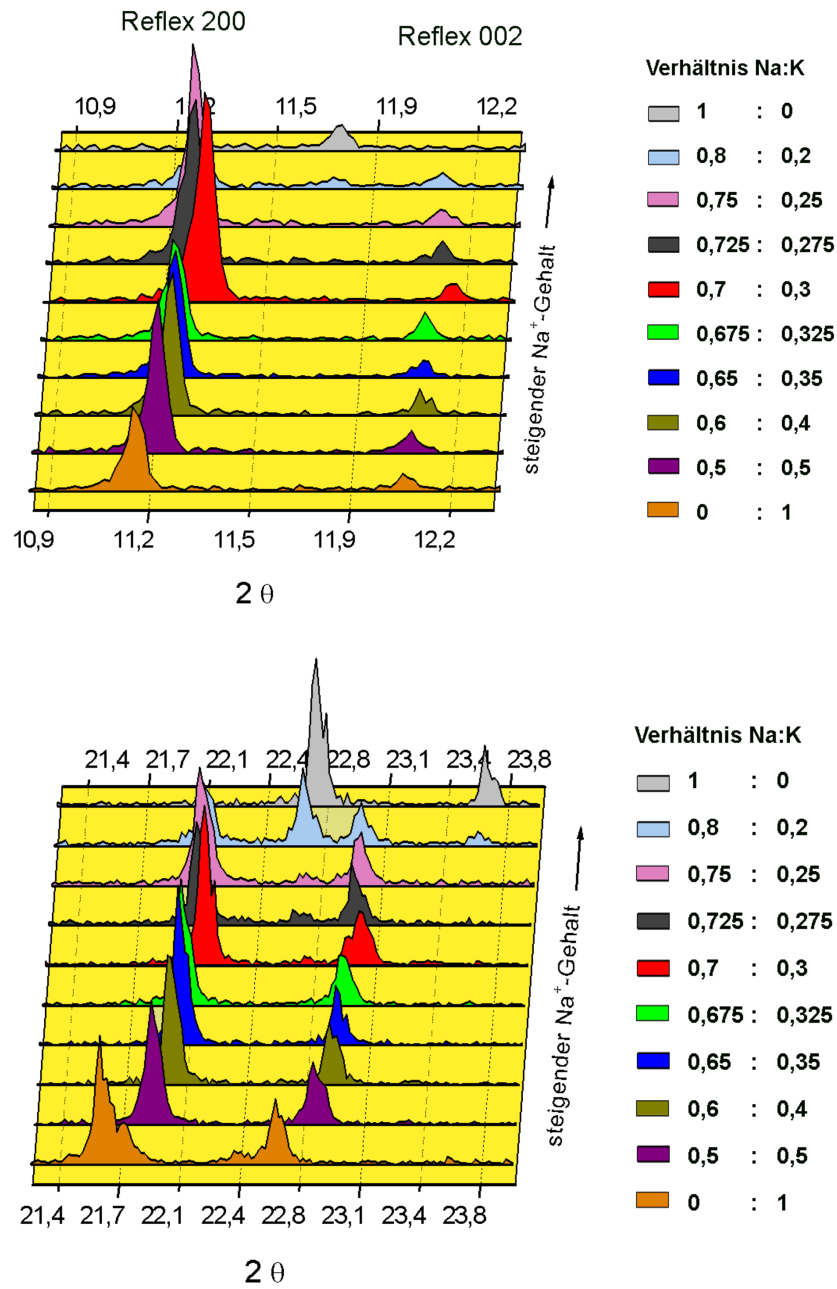


Abbildung 4.29: Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme der Mischungsreihe $Na_xK_{1-x}PbPdCl_5$.

4.4.1 Kristallstruktur von $\text{Na}_{0,58}\text{K}_{0,42}\text{PbPdCl}_5$

Ausgehend von diesem Ergebnis der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurde ein Eduktgemenge von $\text{NaCl}:\text{KCl}:\text{PbCl}_2:\text{PdCl}_2$ (molares Verhältnis 0,7:0,3:1:1) mit $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ aus der Schmelze ($430\text{ }^\circ\text{C}$) auf $250\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt um Einkristalle dieser Verbindung zu erhalten. Eine Einkristalluntersuchung ergab, dass die Natriumionen ausschließlich die Kaliumpositionen des Strukturtyps besetzen. Werden die Kalium-/Natriumpositionen der Kristallstruktur während der Strukturverfeinerung ausschließlich mit Kalium besetzt und der Besetzungsfaktor der K-Positionen frei verfeinert, so ergibt sich für diesen ein Wert von 0,78, was einem Verhältnis von $\text{Na}^+:\text{K}^+$ wie 1:1 entspricht (siehe Gleichung 4.6).

Bei Verwendung einer freien Variable für den Besetzungsfaktor der Pb-Position, wird für diese ein Wert von ungefähr 1,0 erhalten. Somit kann zusätzlich bestätigt werden, dass Natrium in dieser Kristallstruktur nur die Kaliumpositionen besetzt.

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturuntersuchung bzw. Angaben zu den kristallografischen Daten und den Messbedingungen sind in Tabelle 4.24 dargestellt. Diese Angaben beziehen sich auf eine Strukturlösung, bei der die Lage 8f mit Natrium- und Kaliumatomen besetzt wurde und der Besetzungsfaktor beider Atomsorten freigegeben wurde. Es wurde dabei die Bedingung gesetzt, dass die Summe der Besetzungsfaktoren der Natrium- und Kaliumatome „1“ betragen soll.

$$x \cdot n_{e^-}(\text{Na}^+) + y \cdot n_{e^-}(\text{K}^+) = 0,78 \cdot e^-(\text{K}^+) \quad (4.4)$$

$$x + y = 1 \quad (4.5)$$

$$\Rightarrow x = 0,5 \quad \text{und} \quad y = 0,5 \quad (4.6)$$

Tabelle 4.24: Kristallografische Daten von $Na_{0,58}K_{0,42}PbPdCl_5$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$Na_{0,58}K_{0,42}PbPdCl_5$
molare Masse	518,71 g mol ⁻¹
Messtemperatur	150 K
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	C mca (Nr.64)
Elementarzellenparameter	a = 15,601(3) Å b = 7,004(1) Å c = 14,552(3) Å
Volumen der Elementarzelle	1589,99 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
berechnete Dichte	4,350 g·cm ⁻³
Farbe	dunkelrot
Absorptionskoeffizient	25,24 mm ⁻¹
Messbereich	3° ≤ θ ≤ 27,5°
Reflexbereich	-20 ≤ h ≤ 19 -9 ≤ k ≤ 9 -18 ≤ l ≤ 18
Zahl der gemessenen Reflexe	11207
Zahl der unabhängigen Reflexe	889
Vollständigkeit	93,1 %
interner R-Wert	4,71 %
F ₀₀₀	1818,9
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	43
R-Wert für alle Reflexe	3,38 %
R-Wert (F ₀ >4σ(F ₀)) [Anzahl]	2,57 % [785]
wR ₂	4,88 %
Goodness of Fit GooF	1,214
minimale Restelektronendichte	-1,42 e·Å ⁻³ (d _{Pd(1)} =1,46 Å)
maximale Restelektronendichte	0,89 e·Å ⁻³ (d _{Cl(2)} =1,14 Å)

Tabelle 4.25: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $\text{Na}_{0,58}\text{K}_{0,42}\text{PbPdCl}_5$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

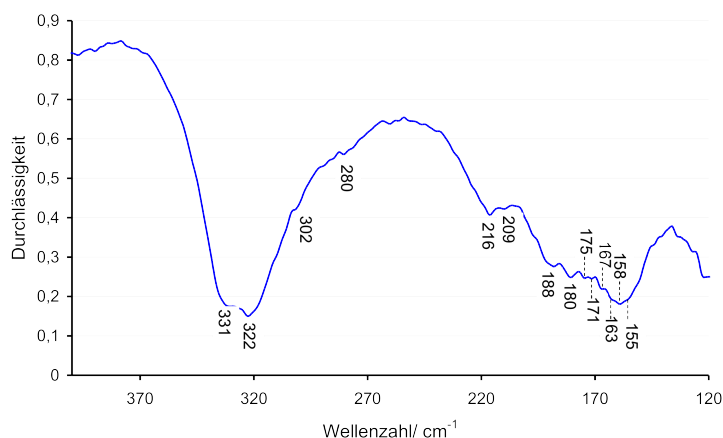
Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pb	8d	0,14391(2)	0	0	0,0099(1)
Pd	8e	$\frac{1}{4}$	0,13351(8)	$\frac{1}{4}$	0,0076(1)
K	8f	0	0,476(4)	0,156(2)	0,013(5)
Na	8f	0	0,464(5)	0,157(2)	0,018(8)
Cl(1)	16g	0,19538(8)	0,1285(2)	0,39661(9)	0,0115(3)
Cl(2)	8f	0	0,2582(3)	0,4838(2)	0,0169(5)
Cl(3)	16g	0,11339(9)	0,1259(2)	0,1919(1)	0,0147(3)

Tabelle 4.26: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $\text{Na}_{0,58}\text{K}_{0,42}\text{PbPdCl}_5$ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Pb	0,0070(2)	0,0132(2)	0,0095(2)	-0,0006(1)	0	0	0,0099(1)
Pd	0,0058(3)	0,0108(3)	0,0062(3)	0	-0,0008(3)	0	0,0076(1)
K	0,03(1)	0,004(6)	0,009(7)	-0,005(5)	0	0	0,013(5)
Na	0,01(1)	0,02(1)	0,02(1)	0,008(8)	0	0	0,018(8)
Cl(1)	0,0095(6)	0,0175(7)	0,0074(7)	-0,0018(5)	0,0001(5)	0,0032(6)	0,0115(3)
Cl(2)	0,0073(8)	0,0133(9)	0,030(1)	-0,0042(8)	0	0	0,0169(5)
Cl(3)	0,0078(6)	0,0249(7)	0,0114(7)	-0,0033(6)	-0,0032(5)	0,0035(6)	0,0147(3)

4.4.2 Spektroskopische Untersuchungen von $Na_{0,7}K_{0,3}PbPdCl_5$

Von einer röntgenografisch phasenreinen Probe der Verbindung $Na_{0,7}K_{0,3}PbPdCl_5$ wurde außerdem ein F-IR Spektrum gemessen. Anhand der zugehörigen Banden könne die Pd-Cl Streck- und Deformationsschwingungen beobachtet werden. Auch bei dieser Verbindung ist es aufgrund der statistischen Verteilung der Kalium- und Natriumionen nicht ohne Weiteres möglich, die Anzahl an möglichen Schwingungsmoden zu bestimmen. Die beobachteten Banden werden auch in diesem Spektrum nur den Schwingungen eines freien $PdCl_4^{2-}$ -Moleküls zugeordnet.



(a) F-IR Spektrum von $Na_{0,7}K_{0,3}PbPdCl_5$.

Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküls	Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküls
331	ν_1, ν_6	209-216	keine Zuordnung
302-322	ν_1, ν_6	155-188	ν_2, ν_4, ν_7
280	ν_3		

(b) Zuordnung der Banden.

Abbildung 4.30: F-IR Spektrum der Verbindung $Na_{0,7}K_{0,3}PbPdCl_5$ bzw. tabellarische Auflistung und Zuordnung der Banden zu Schwingungen des freien $PdCl_4^{2-}$ -Moleküls.

4.4.3 Festkörper-NMR Untersuchungen von $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{PbPdCl}_5$

Um die Unterschiede der Strukturtypen von NaPbPdCl_5 bzw. KPbPdCl_5 mit einer Methode zu untersuchen, die spezifisch für einzelne Atomsorten ist, wurden von röntgenografisch phasenreinen Präparaten dieser Verbindungen von Haarmann [39] Festkörper-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Außerdem wurden Proben der Verbindungen $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{PbPdCl}_5$ und $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{PbPdCl}_5$ NMR-spektroskopisch untersucht. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie stellte dabei eine geeignete Methode dar, um die ungewöhnlichen Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen im Hinblick auf die statistische Besetzung derselben kristallografische Lage durch Na^+ und Pb^{2+} zu untersuchen.

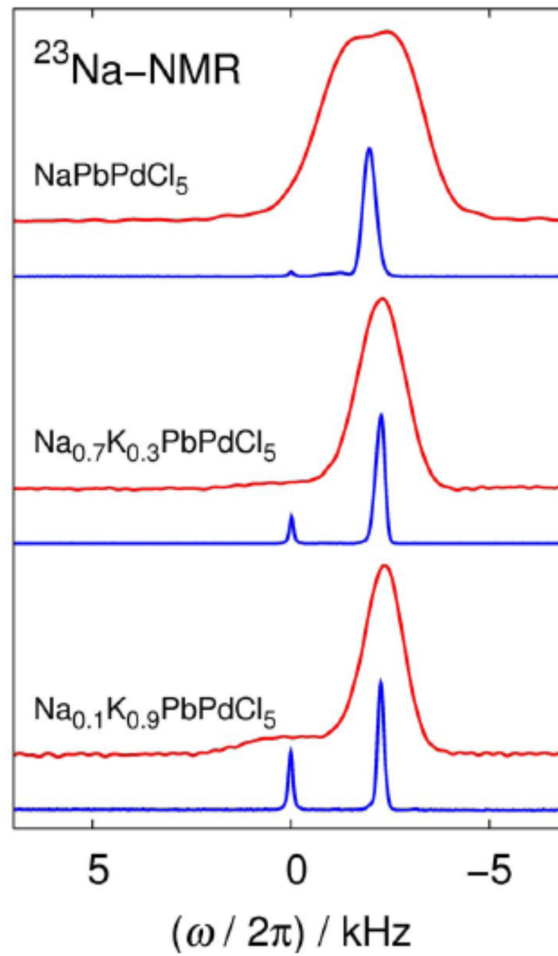
Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen werden in den Abbildungen 4.31 und 4.32 dargestellt. Es sind deutliche Unterschiede zwischen der Natriumverbindung (NaPbPdCl_5) und den anderen drei untersuchten Verbindungen, die, wie oben beschrieben wurde, alle drei im KPbPdCl_5 -Strukturtyp kristallisieren, zu erkennen. Die chemische Umgebung der Natriumionen in NaPbPdCl_5 unterscheidet sich demnach deutlich von der der Natriumionen im KPbPdCl_5 -Strukturtyp, wodurch die oben beschriebenen Einkristallstrukturbeschreibungen unterstützt werden.

NMR-Untersuchungen des ^{23}Na -Kerns

Die Linienform, die als Ergebnis der ^{23}Na -NMR Untersuchungen ohne Probenrotation beobachtet wird, lässt darauf schließen, dass wie bereits erwähnt, die chemische Umgebung der Natriumionen in NaPbPdCl_5 deutliche Unterschiede zu der der Natriumionen in den anderen beiden untersuchten Verbindungen aufweist. Es wird ein deutlich breiteres Signal beobachtet, was mit der Kopplung des Kernquadrupolmoments der Na-Ionen mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort (EFG) zu begründen ist. Dieser ist ein charakteristisches Merkmal für die Bindungssituation der Teilchen. Im Vergleich zu den Verbindungen $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{PbPdCl}_5$ und $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{PbPdCl}_5$ kann die Anisotropie der Ladungsver-

teilung innerhalb der Kristallstruktur von $NaPbPdCl_5$ aufgrund der verbreiterten Linienform, die während des Experiments ermittelt wurde, als größer angenommen werden.

Bei weiteren ^{23}Na -NMR spektroskopischen Untersuchungen wurden die Proben im sogenannten „magischen Winkel“ mit einer Frequenz von 10 kHz rotiert, so dass durch Ausmittelung der Wechselwirkungen eine bessere Auflösung der resultierenden Spektren erreicht werden kann. Für alle drei untersuchten Proben wurden bei diesen Messungen zwei Signale beobachtet, wobei das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0 kHz durch NaCl hervorgerufen wird. Bei diesen Untersuchungen kann ein geringer Unterschied der Signalverschiebungen von $NaPbPdCl_5$ im Gegensatz zu den Signalen der anderen Verbindungen festgestellt werden. Ebenso wird für die Verbindung $NaPbPdCl_5$ eine deutlich größere Halbwertsbreite des beobachteten Signals im Vergleich zu denen von $Na_{0,1}K_{0,9}PbPdCl_5$ bzw. $Na_{0,7}K_{0,3}PbPdCl_5$ ermittelt. Die Halbwertsbreite kann als ein Maß für die Verteilung der isotropen Signalverschiebung und damit den Einfluss der statistischen Besetzung der Punktlage „8f“ in der Kristallstruktur $NaPbPdCl_5$ angesehen werden. Innerhalb der untersuchten Probe kann eine mögliche Bildung von Mikrodomänen angenommen werden, wobei innerhalb dieser Domänen nur Blei- oder entsprechend nur Natriumionen vorliegen können. Die unterschiedlichen resultierenden elektromagnetischen Feldgradienten an den Natriumpositionen in der Kristallstruktur bewirken daher die soeben beschriebenen Verbreiterung des detektierten Signals. Die Abstufung zwischen den Halbwertsbreiten der Signale von $Na_{0,1}K_{0,9}PbPdCl_5$ bzw. $Na_{0,7}K_{0,3}PbPdCl_5$ ist dadurch zu erklären, dass durch den geringeren Anteil an eingelagerten Na-Ionen in $Na_{0,1}K_{0,9}PbPdCl_5$ eine stärkere Isolierung dieser Ionen vorliegt, was idealen Verhältnissen mit einer geringeren Verteilung der isotropen Verschiebung entspricht.



(a) ^{23}Na -NMR Signale (rot: ohne Probenrotation, blau: MAS $\nu_{rot} = 10$ kHz). Referenzsubstanz NaCl.

Verbindung	δ [ppm]	FWHM [ppm]
NaPbPdCl_5	-15	2,90
$\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{PbPdCl}_5$	-17	2,00
$\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{PbPdCl}_5$	-17	1,40

(b) Angabe der chemischen Verschiebung (δ) bzw. der Halbwertsbreite (FWHM) der beobachteten (MAS)-Signale.

Abbildung 4.31: Ergebnisse der ^{23}Na -NMR Untersuchungen von NaPbPdCl_5 , $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{PbPdCl}_5$ bzw. $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{PbPdCl}_5$.

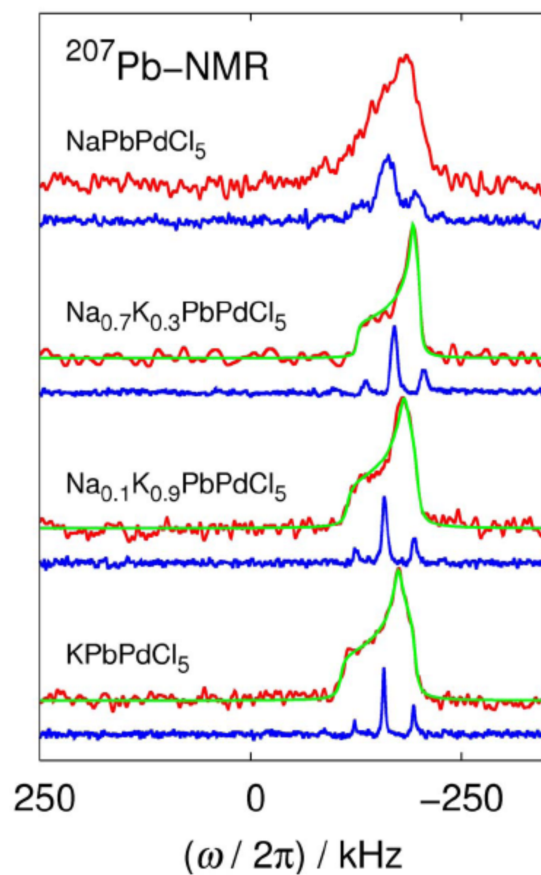
NMR-Untersuchungen des ^{207}Pb -Kerns

Neben den soeben beschriebenen ^{23}Na -NMR Untersuchungen wurden auch Messungen für den ^{207}Pb -Kern durchgeführt. Diese Messungen bieten den Vorteil einer deutlich höheren Empfindlichkeit in Bezug auf die chemische Verschiebung der Signale. Die gemessenen Spektren werden in Abbildung 4.32 dargestellt.

Bereits in der Linienform der ohne Probenrotation durchgeführten Messungen sind deutliche Unterschiede zwischen den Spektren der jeweiligen Verbindung zu erkennen. Um eine bessere Auflösung der zu beobachtenden Signale zu erreichen, wurde auch hier eine Probenrotation um den sogenannten magischen Winkel während weiteren Messungen genutzt. Die resultierenden MAS (Magic-Angle-Spinning)-Spektren zeigen im Spektrum der Verbindung NaPbPdCl_5 sehr breite Signale, während die Spektren der anderen drei Verbindung durchweg Signale geringerer Halbwertsbreite aufweisen. Dieser Effekt ist auf die statistische Besetzung der Na^+ - bzw. Pb^{2+} -Ionen zurückzuführen. Innerhalb der untersuchten Probe werden, wie oben bereits beschrieben, in den Kristallen Mikrodomänen vorliegen, in denen mehr oder weniger Pb^{2+} -Kationen vorliegen. Ebenso werden in wieder anderen Domänen entsprechend mehr Na^+ -Kationen auftreten. Durch diese unterschiedliche Kumulation von höher bzw. niedriger geladenen Teilchen und den unterschiedlichen, daraus resultierenden elektrischen Feldgradienten an den Pb^{2+} Positionen, kommt es zu einer Vielzahl von unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Durch eine Überlagerung dieser Signale im gemessenen Spektrum wird ein deutlich breiteres Signal beobachtet, als für eine „ausgeordnete“ Verbindung zu erwarten wäre. Durch einen vergleichbaren Effekt ist ebenfalls der Unterschied in den Halbwertsbreiten der Signale von $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{PbPdCl}_5$ und $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{PbPdCl}_5$ zu verstehen. Auch in diesen Verbindungen werden statistisch besetzte Positionen beobachtet, auf denen in diesem Fall Na^+ - bzw. K^+ -Kationen positioniert sind. Auch hieraus resultieren durch auftretende Mikrodomänen unterschiedliche elektrische Feldgradienten an den Bleipositionen der Kristallstruktur. Durch den geringeren Anteil an Natriumionen in $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{PbPdCl}_5$ ist zu verstehen, dass die beobachtete Halbwertsbreite in diesem Fall einen niedrigeren Wert aufweist als für $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{PbPdCl}_5$.

Um die Interpretation dieser Ergebnisse zu unterstützen kann an dieser Stel-

le die Dissertation von Ullmann [40] herangezogen werden. Dieser untersuchte mit Hilfe vergleichbarer Mischungsreihen den Einfluss von verschiedenen Cokationen einer Kristallstruktur auf die chemische Verschiebung der ^{207}Pb -NMR Signale. Anhand von Messungen der Verbindungen $\text{Cs}_{4-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_6$ ($\Delta x = 0,5$) wurde seinerzeit gezeigt, dass für die Phasen, die beide Kationenarten enthielten, Signale mit deutlich größeren Halbwertsbreiten gemessen wurden (z.B. $\Delta = 260$ ppm für die Verbindung $\text{Cs}_{2,5}\text{Rb}_{1,5}\text{PbBr}_6$), als für die Randphasen Cs_4PbBr_6 ($\Delta = 222$ ppm) bzw. Rb_4PbBr_6 ($\Delta = 166$ ppm). Bei den angegebenen Werten handelt es sich dabei um die Ergebnisse von MAS (Magic-Angle-Spinning)-NMR-spektroskopischer Untersuchungen.



(a) $^{207}\text{Pb-NMR}$ Signale (rot: ohne Probenrotation, grün: Least-square Anpassung, blau: MAS-Signal 35 kHz Probenrotation). Referenzsubstanz: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit -3491,6 ppm Signalverschiebung in Bezug auf $\text{Pb}(\text{CH}_4)_3$ [41].

Verbindung	δ [ppm]	FWHM [ppm]
NaPbPdCl ₅	-1515	220
Na _{0.7} K _{0.3} PbPdCl ₅	-1595	85
Na _{0.1} K _{0.9} PbPdCl ₅	-1476	73
KPbPdCl ₅	-1470	40

(b) Angabe der chemischen Verschiebung (δ) bzw. der Halbwertsbreite (FWHM) der beobachteten Signale der MAS-Experimente.

Abbildung 4.32: Ergebnisse der $^{207}\text{Pb-NMR}$ Untersuchungen.

4.5 Weitere Untersuchungen im System $MPbPdCl_5$ ($M = Na, Ag, K$)

Mit den Verbindungen $MPbPdCl_5$ konnten unterschiedliche, aufgefüllte Varianten des Na_2PdCl_4 -Strukturtyps hergestellt werden. Im Fall von $NaPbPdCl_5$ wird beobachtet, dass die in Na_2PdCl_4 auftretenden Kanäle vollständig aufgefüllt werden, während das zu Grunde liegende Aufbauprinzip der Struktur erhalten bleibt. Im Fall von $KPbPdCl_5$ kommt es zusätzlich zu dieser Auffüllung zu einer Verschiebung der $PdCl_4$ -Stäbe parallel zueinander durch den Einbau der Kaliumionen.

4.5.1 $Na_{2-x}Pb_xPdCl_4Cl_x$

Das Auffinden von Kristallstrukturvarianten mit leeren Kanälen sowie eine mit vollständig gefüllten Kanälen initiierte weitere Versuche, teilweise gefüllte Kristallstrukturen zu erzeugen. Dabei stellte sich die Frage, in wie weit eine teilweise Auffüllung der Kanäle durch Chloridionen möglich wäre. Solch teilweise gefüllte Strukturvarianten würden Anlass zu weiteren Versuchen geben, zum Beispiel durch eine teilweise Oxidation durch Cl_2 oder Br_2 , bei der ebenso zusätzliche Chlorid- bzw. Bromidionen in den Strukturtyp eingelagert werden würden, letztendlich eine Verringerung der Abstände der gestapelten $PdCl_4$ -Gruppen entlang der Stapelachse zu erreichen.

Eine solche dichte Packung von gestapelten, quadratisch planaren MX_4 -Einheiten wurde bereits 1969 von Krogmann [3] beschrieben. Diesem gelang es, ausgehend von der Verbindung $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3 H_2O$ durch partielle Oxidation eine Verbindung ($K_2Pt(CN)_4Cl_{0,3} \cdot 2,5 H_2O$) zu synthetisieren, in deren Kristallstruktur besonders kurze Pt-Pt-Abstände gefunden wurden. Innerhalb von Stäben aus übereinander gestapelten $Pt(CN)_4$ -Gruppen wurden in dieser Kristallstruktur Pt-Pt-Abstände von $2,879(1) \text{ \AA}$ beobachtet. Die Verbindung zeigte in Richtung dieser „Platinstäbe“ eine erhöhte Leitfähigkeit.

Es wurden Eduktgemenge hergestellt, die nur eine partielle Substitution der

Natriumionen gegen Bleikationen ermöglichen würden.

Es wurden dabei Gemenge eingesetzt die der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindungen $Na_{1,9}Pb_{0,1}PdCl_4Cl_{0,1}$, $Na_{1,8}Pb_{0,2}PdCl_4Cl_{0,2}$ und $Na_{1,5}Pb_{0,5}PdCl_4Cl_{0,5}$ entsprechen. Diese Eduktgemenge wurden zunächst unter Vakuum in Quarzglasampullen einer Länge von ca. 8 cm (Durchmesser 10 mm) eingeschmolzen. Die Präparate wurden anschließend mit Hilfe eines Bunsenbrenners aufgeschmolzen und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Nach einer Temperzeit von 23 Tagen bei 250 °C wurden die Proben pulverdiffraktometrisch untersucht.

Alle Proben enthielten neben $NaPbPdCl_5$ auch Na_2PdCl_4 sowie $Na_2PdCl_4 \cdot 4 H_2O$. Das beobachtete Hydrat ist dabei vermutlich während der Probenvorbereitung der PD-Probe entstanden, da Na_2PdCl_4 sehr schnell an Luft Wasser aufnimmt.

Analoge Untersuchungen wurden auch für das System $AgCl - PbCl_2 - PdCl_2$ durchgeführt. Dabei wurden Eduktgemenge eingesetzt, die der stöchiometrischen Zusammensetzung von $Ag_{1,3}Pb_{0,7}PdCl_4Cl_{0,7}$, $Ag_{1,5}Pb_{0,5}PdCl_4Cl_{0,5}$ und $Ag_{1,1}Pb_{0,9}PdCl_4Cl_{0,9}$ entsprechen. Diese wurden analog den oben beschriebenen Präparaten behandelt, wobei die Temperzeit hier nur 20 Tage betrug. Anhand der pulverdiffraktometrischen Untersuchung der Produkte wurden in allen Präparaten nur $AgPbPdCl_5$ und Ag_2PdCl_4 beobachtet.

4.5.2 $Na_{2-x}Pb_{0,5x}PdCl_4$

Des Weiteren wurde versucht, ausgehend vom Na_2PdCl_4 Strukturtyp Verbindung desselben Strukturtyps herzustellen, die allerdings zusätzlich zu den leeren Kanälen, die in Na_2PdCl_4 beobachtet werden, Lücken im Kationengitter enthalten sollten. Eine solche Verbindung könnte erhalten werden, wenn ausgehend von Na_2PdCl_4 einige Natriumionen durch Bleiionen ersetzt würden, allerdings statt einen Ladungsausgleich durch zusätzliche Anionen zu erreichen, entsprechend viele Natriumionen aus der Struktur entfernt würden. Die Kristallstruktur wäre dadurch insgesamt weniger „dicht“, wodurch evtl. eine Verringerung des Abstandes übereinanderliegender $PdCl_4$ -Gruppen ermöglicht werden könnte.

Um nun eine Verbindung mit den erwähnten „Kationenlücken“ herzustellen, wurden die Edukte entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzungen von $Na_{1,8}Pb_{0,1}PdCl_4$, $Na_{1,6}Pb_{0,2}PdCl_4$ und $PbPdCl_4$ eingewogen und unter Vakuum in eine Quarzglasampulle (Länge ca. 8 cm, Durchmesser ca. 10 mm) eingeschmolzen. Die Präparate wurden aufgeschmolzen, abgeschreckt und anschließend bei 250 °C für 8 Tage getempert. Anhand der pulverdiffraktometrischen Auswertung ließ sich zeigen, dass nur $NaPbPdCl_5$ und Na_2PdCl_4 hergestellt wurden. Im Pulverdiffraktogramm der Zusammensetzung $Na_{1,6}Pb_{0,2}PdCl_4$ treten noch zwei weitere Reflexe ($2\theta = 17^\circ$ und $2\theta = 17,6^\circ$) auf, die nicht zugeordnet werden können. Bei der Auswertung des dritten Präparates werden im erhaltenen Pulverdiffraktogramm nur Reflexe von $PdCl_2$ und Pb_2PdCl_6 beobachtet. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen scheint also keine Verbindung der Zusammensetzung $Na_{2-x}Pb_{0,5x}PdCl_4$ zu existieren.

4.5.3 $MPbPdCl_xBr_{5-x}$

Eine weitere Untersuchung bestand darin, die Chloridionen in $NaPbPdCl_5$ durch Bromidanionen zu ersetzen. Dabei war von Interesse, in wie fern der mögliche Einbau von (im Vergleich zu Chlorid-) größeren Bromidionen die Anordnung von Na^+ - bzw. Pb^{2+} -Ionen beeinflussen würde. Dabei bestand die Vermutung, dass durch den unterschiedlichen Charakter der verwendeten Anionen, diese selektiv nur in die Kanäle der Struktur eingelagert werden könnten. Eine andere mögliche Folge einer partiellen Substitution der Chlorid- durch Bromidionen könnte eine spezifische Koordination der kleineren Natriumkationen mit nur einer Anionensorte sein, während das zweiwertige Bleikation mit der anderen Anionensorte umgeben würde. Durch eine solche chemische Umgebung könnte eine Ausordnung der Natrium- und Bleikationen erreicht werden.

Dazu wurden Eduktgemenge entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzungen der Verbindungen $NaPbPdCl_xBr_{5-x}$ mit $X = 1 - 4$ angefertigt. Diese wurden unter Vakuum in Quarzglasampullen (Länge ca 8 cm; Durchmesser ca. 10 mm) eingeschmolzen, mit Hilfe eines Bunsenbrenners aufgeschmolzen unter fließendem Wasser abgeschreckt und bei 200 °C ca. 6 Wochen getempert.

Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung der Produkte ergab, dass nur bei einem Verhältnis von Chlorid- zu Bromidanionen wie 4:1 das Reflexmuster von $NaPbPdCl_5$ beobachtet werden konnte, das allerdings leicht zu kleineren Winkeln verschoben ist. In allen anderen Produkten konnten nur Reflexe der Edukte bzw. bei einem Verhältnis von Cl:Br wie 2:3 auch $PbBrCl$ und bei einem Verhältnis von Cl:Br wie 1:4 auch Pb_2PdBr_6 beobachtet werden.

Um Einkristalle von $NaPbPdBrCl_4$ zu erhalten wurde ein weiteres Präparat entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung des Produktes hergestellt, in eine Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen, aufgeschmolzen, abgeschreckt und langsam (1 °C/h) von 450 °C auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Isolierung von Einkristallen war nicht möglich, da das erhaltene Produkt zu hygroskopisch war.

Auch zur vollständigen Substitution der Chloridionen durch Bromidionen in den Verbindungen $MPbPdCl_5$ ($M = Na, Ag, K$) wurden Präparate angefertigt. Dazu wurden die Edukte (MBr , $PbBr_2$, $PdBr_2$ mit $M = Na, Ag, K$) in equimolaren Mengen (insgesamt 0,5 g) eingesetzt, die Präparate unter Vakuum eingeschmolzen, aufgeschmolzen, abgeschreckt und bei 200 °C ca. 2 Monate getempert.

Bei einer pulverdiffraktometrischen Untersuchung der Präparate konnte bei keiner Probe das zu erwartende Reflexmuster einer Verbindung der Zusammensetzung $MPbPdBr_5$ ($M = Na, Ag, K$) beobachtet. Es treten in allen Pulverdiffraktogrammen Reflexe der Edukte bzw. bekannter Randphasen auf. In den Diffraktogrammen der Präparate Na- und $KPbPdBr_5$ treten zusätzlich unbekannte Reflexe auf, die nicht zugeordnet werden können. Diese stimmen bei einem Vergleich der erhaltenen Diffraktogramme der beiden Präparate nicht überein.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen kann ausgesagt werden, dass auf den beschriebenen Synthesewegen die Verbindungen $MPbPdBr_5$ nicht hergestellt werden können. Ein gemessenes Pulverdiffraktogramm des Präparates mit der Zusammensetzung $NaBr:PbCl_2:PdCl_2$ wie 1:1:1 zeigte Hinweise auf eine Verbindung $NaPbPdCl_4Br$. Allerdings konnten bislang keine Einkristalle isoliert werden.

5 $M_3PbPd_3Cl_{11}$

Wie in Kapitel 4 beschrieben, konnten im System $MPbPdCl_5$ ($M = Na, Ag, K$) die Kristallstrukturen von drei Verbindungen ermittelt werden, die sich kristallografisch vom Na_2PdCl_4 Strukturtyp ableiten lassen. Daher ergab sich die Fragestellung, ob ein isotyper Ersatz der Kationen durch Caesium, Rubidium oder Thallium möglich wäre.

Bei Syntheseversuchen dieser Verbindungen wurden daher zunächst Eduktmenge im molaren Verhältnis $MCl, PbCl_2, PdCl_2$ wie 1:1:1 (Gesamteinwaage 0,5 g) eingesetzt. Diese wurden unter Vakuum in Quarzglasampullen (Länge ca. 10 cm, Durchmesser 10 mm) eingeschmolzen, in der Flamme des Bunsenbrenners zur Rotglut erhitzt und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Anschließend wurden die Präparate bei 250 °C getempert.

Die Pulverdiffraktogramme aller Präparate zeigten neben nicht zuordenbaren Reflexen auch Reflexe von $PbCl_2$. Daraufhin wurden Präparate mit niedrigerem $PbCl_2$ Anteil des Eduktgemenges angefertigt. Diese wurden analog den ersteren Präparaten behandelt.

Anhand von Pulverdiffraktogrammen konnte gezeigt werden, dass bei einem Verhältnis von $MCl:PbCl_2:PdCl_2$ wie 3:1:3 keine Reflexe von $PbCl_2$ mehr auftreten.

Weiterhin schienen bei allen Präparaten der Zusammensetzung $MCl:PbCl_2:PdCl_2$ wie 3:1:3 isotype kristalline Verbindungen zu entstehen, so dass in den Pulverdiffraktogrammen dieser Präparate die gleichen Reflexmuster auftraten. Die Lage der Reflexe wird je nach eingesetztem Metallchlorid ($CsCl, RbCl$ oder $TlCl$) zu größeren 2θ -Werten verschoben.

Anhand von Einkristallstrukturuntersuchungen, auf die später detailliert eingegangen wird, konnte gezeigt werden, dass die beobachteten Reflexe aller drei Diffraktogramme einer tetragonalen Modifikation der jeweiligen Verbindung $M_3PbPd_3Cl_{11}$ ($M = Cs, Rb, Tl$) zuzuordnen sind. Ein Vergleich der Diffraktogramme wird in Abbildung 5.1 gezeigt.

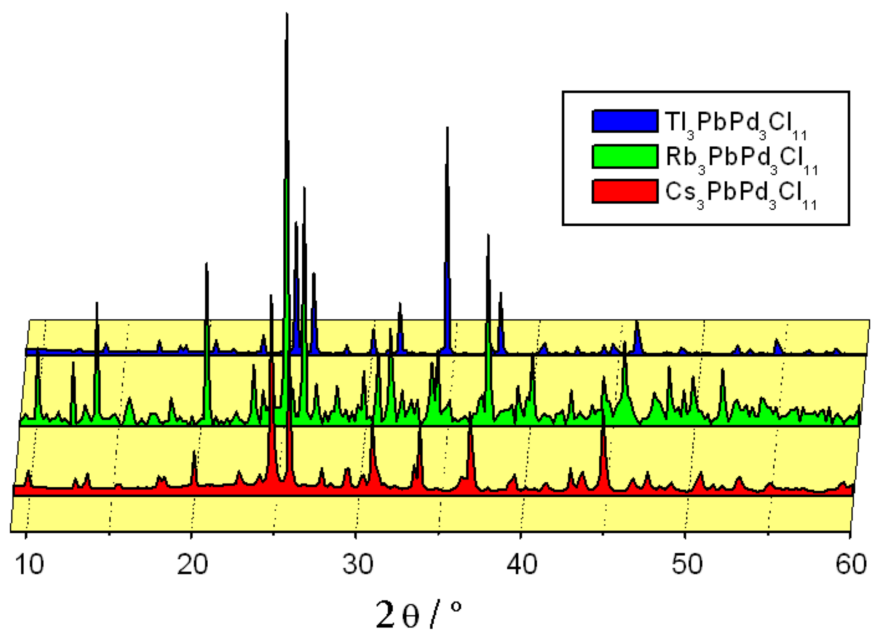


Abbildung 5.1: Darstellung der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $M_3PbPd_3Cl_{11}$ (tetragonale Metrik).

5.1 $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$

Zur weiteren Untersuchung dieser oben beschriebenen, bislang strukturell unbekannt kristallinen Phase im System $CsCl - PbCl_2 - PdCl_2$, wurden Präparate der oben beschriebenen Zusammensetzung ($CsCl:PbCl_2:PdCl_2$ wie 3:1:3; Gesamteinwaage 0,5 g) wiederum unter Vakuum in evakuierte Quarzglasampullen (Länge ca. 10 cm; Durchmesser 10 mm) eingeschmolzen, in der Flamme eines Bunsenbrenners zur Rotglut erhitzt und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Anschließend wurden die Präparate im Ofen bis zu einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes (441 °C) erhitzt und mit einer Geschwindigkeit von 0,25 °C/h auf 341 °C abgekühlt um Einkristalle der unbekannt kristallinen Phase zu erhalten.

Auf diesem Syntheseweg wurden schwarze Kristalle mit gut ausgebildeten Wachstumsflächen erhalten. Einer dieser Kristalle wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops isoliert und anschließend röntgenografisch untersucht. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturuntersuchung werden in Abschnitt 5.1.1 beschrieben. Das von diesem Präparat gemessene Pulverdiffraktogramm zeigte eine weitere unbekannt kristalline Phase, die Unterschiede zu der eingangs erwähnten, tetragonalen Modifikation zeigt, die durch Tempern eines Präparates bei 250 °C erhalten wurde.

Anhand eines Vergleichs der Reflexlagen, die in dem gemessenen Diffraktogramm der langsam abgekühlten Probe beobachtet werden, mit aus Einkristalldaten berechneten Beugungslinien, wird gezeigt, dass durch Abkühlung auf lediglich 341 °C eine orthorhombische Modifikation der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ phasenrein synthetisiert wurde (siehe Abbildung 5.3, oben).

Außerdem wurde beobachtet, dass durch Tempern einer Probe der tetragonalen Modifikation der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ bei etwa 385 °C eine Phasenumwandlung in die orthorhombische Modifikation erreicht werden kann.

Des Weiteren wurden hydrothermale Syntheseveruche unternommen, um Einkristalle der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ herzustellen.

Dazu wurden wiederum Eduktgemenge der Zusammensetzung $CsCl:PbCl_2:PdCl_2$ wie 3:1:3 hergestellt (Gesamteinwaage 0,5 g) und in Quarzglasampullen (Länge ca. 10 cm, Durchmesser 10 mm) gefüllt. Anschließend wurde 1 mL H_2O hinzu-

gefügt, und die Präparate wurden unter Vakuum eingeschmolzen. Nach einer Temperzeit von 6 Wochen bei ca. 90 °C wurde das Lösungsmittel abgenutscht und das Präparat pulverdiffraktometrisch untersucht. Im gemessenen Diffraktogramm waren nur Reflexe der tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ erkennbar, die auch (wie in Abschnitt 5 beschrieben) durch Tempern der dort beschriebenen Präparate bei 250 °C erhalten wurde. Das zugehörige Pulverdiffraktogramm wird in Abbildung 5.3 dargestellt. Die aus Einkristalldaten berechneten Reflexlagen werden ebenfalls dargestellt.

Unter dem Lichtmikroskop konnten schwarze Kristalle mit gut ausgebildeten Wachstumsflächen ($Cs_3PbPd_3Cl_{11}$), aber auch farblose und orange Kristalle beobachtet werden. Letztere wurden nicht weiter untersucht.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ wird in Abbildung 5.2 gezeigt.

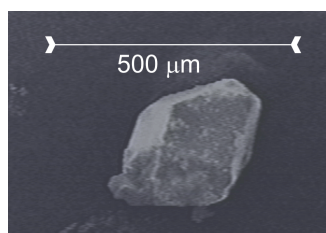


Abbildung 5.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines hydrothermal synthetisierten $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ Kristalls (tetragonale Modifikation).

5.1.1 Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$

Wie bereits beschrieben, konnten anhand pulverdiffraktometrischer Untersuchungen zwei Modifikationen der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ identifiziert werden.

Aus einem Präparat, das langsam aus der Schmelze abgekühlt wurde, konnten sowohl Einkristalle der orthorhombischen als auch der tetragonalen Modifikation isoliert werden, obwohl im Pulverdiffraktogramm nur Reflexe der orthorhombischen Modifikation beobachtet werden konnten.

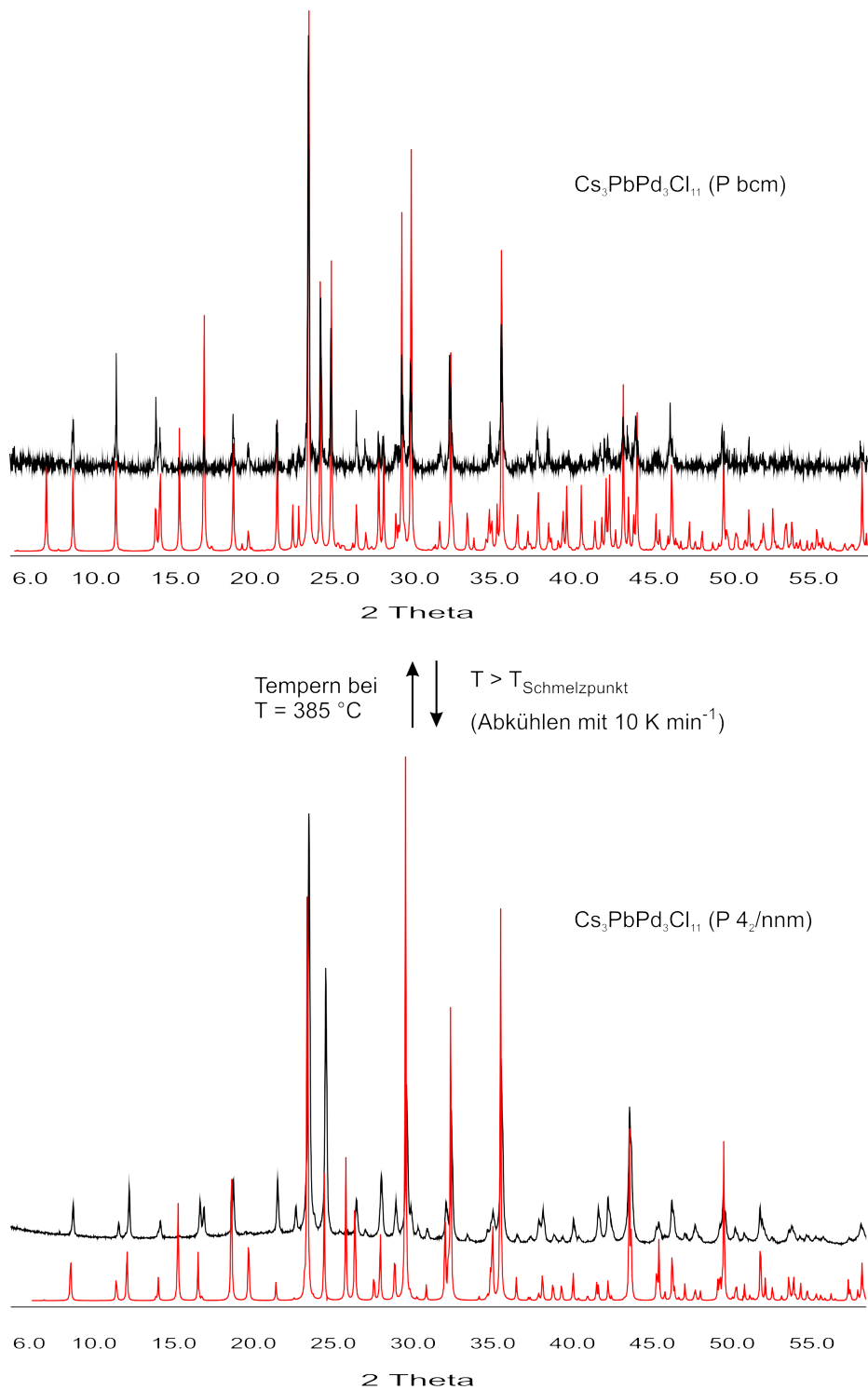


Abbildung 5.3: Pulverdiffraktogramme der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$. Die aus Einkristalldaten berechneten Reflexlagen sind rot dargestellt.

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen werden in den Tabellen 5.1 bis 5.3 (orthorhombische Modifikation) bzw. 5.4 bis 5.6 (tetragonale Modifikation) aufgeführt.

Tabelle 5.1: Kristallografische Daten von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation) und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$Cs_3PbPd_3Cl_{11}$
molare Masse	$1315,16 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	150 K
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P bcm (Nr. 57)
Elementarzellenparameter	a = $13,568(3) \text{ \AA}$ b = $13,930(3) \text{ \AA}$ c = $21,229(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$4011(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
berechnete Dichte	$4,355 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	dunkelrot bis schwarz
Absorptionskoeffizient	$17,82 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 27,5^\circ$
Reflexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 18$ $-27 \leq l \leq 27$
Zahl der gemessenen Reflexe	55946
Zahl der unabhängigen Reflexe	4733
Vollständigkeit	99,8 %
interner R-Wert	7,87 %
F_{000}	4575
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	181
R-Wert für alle Reflexe	8,33 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	3,74 % [2967]
wR ₂	6,34 %
Goodness of Fit GooF	1,032
minimale Restelektronendichte	$-1,99 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Cs(1)}=0,80 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$1,23 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Cl(5)}=1,83 \text{ \AA}$)

Tabelle 5.2: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Wyckhoff	x	y	z	U_{eq}
Pb	8e	0,24833(2)	0,49620(2)	0,08550(1)	0,01097(7)
Cs(1)	8e	0,25084(4)	0,01272(3)	0,13596(2)	0,0198(1)
Cs(2)	8e	0,48956(3)	0,75156(3)	0,11938(2)	0,0132(1)
Cs(3)	8e	0,00061(3)	0,75290(3)	0,11933(2)	0,0119(1)
Pd(1)	4a	0	$\frac{1}{2}$	0	0,0075(2)
Pd(2)	4b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0,0078(2)
Pd(3)	4d	0,03006(6)	0,50283(5)	$\frac{1}{4}$	0,0096(2)
Pd(4)	4d	0,25996(6)	0,28428(5)	$\frac{1}{4}$	0,0097(2)
Pd(5)	4d	0,23597(6)	0,69476(5)	$\frac{1}{4}$	0,0114(2)
Pd(6)	4d	0,44878(6)	0,48505(6)	$\frac{1}{4}$	0,0105(2)
Cl(1)	8e	0,1204(1)	0,1170(1)	0,0012(1)	0,0116(4)
Cl(2)	8e	0,1239(1)	0,8866(1)	0,0018(1)	0,0121(4)
Cl(3)	8e	0,3805(1)	0,1176(1)	0,0020(1)	0,0122(4)
Cl(4)	8e	0,3749(1)	0,6120(1)	0,0004(1)	0,0116(4)
Cl(5)	4d	0,1578(2)	0,8397(2)	$\frac{1}{4}$	0,0160(6)
Cl(6)	8e	0,2429(1)	0,6968(1)	0,14167(9)	0,0160(4)
Cl(7)	4d	0,2848(2)	0,5346(2)	$\frac{1}{4}$	0,0197(7)
Cl(8)	8e	0,4540(1)	0,4943(1)	0,1423(1)	0,0143(5)
Cl(9)	4d	0,4059(2)	0,9027(2)	$\frac{1}{4}$	0,0151(6)
Cl(10)	4d	0,0864(2)	0,1205(2)	$\frac{1}{4}$	0,0188(7)
Cl(11)	8e	0,0338(1)	0,5042(1)	0,1420(1)	0,0147(5)
Cl(12)	4d	0,1064(2)	0,3559(2)	$\frac{1}{4}$	0,0163(7)
Cl(13)	8e	0,2590(1)	0,2873(1)	0,14102(9)	0,0146(4)
Cl(14)	4d	0,3852(2)	0,1741(2)	$\frac{1}{4}$	0,0185(7)

Tabelle 5.3: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ (orthorhombische Modifikation) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	0,0097(1)	0,0135(1)	0,0097(1)	-0,0001(1)	-0,0003(2)	0,0005(1)
Cs(1)	0,0202(2)	0,0262(3)	0,0131(3)	0,0021(2)	0,0001(3)	0,0021(2)
Cs(2)	0,0130(2)	0,0134(3)	0,0131(3)	-0,0007(2)	-0,0019(2)	-0,001(2)
Cs(3)	0,0123(2)	0,0116(3)	0,0118(3)	0,0010(2)	0,0001(2)	0,0010(2)
Pd(1)	0,0061(4)	0,0094(5)	0,0069(6)	0,0014(4)	-0,0006(4)	-0,0004(3)
Pd(2)	0,0065(4)	0,0095(5)	0,0075(6)	-0,0007(4)	0,0001(4)	0,0002(3)
Pd(3)	0,0132(4)	0,0103(5)	0,0052(6)	0	0	0,0029(3)
Pd(4)	0,0092(4)	0,0123(4)	0,0077(5)	0	0	0,0024(4)
Pd(5)	0,0098(4)	0,0144(4)	0,0101(5)	0	0	0,0025(4)
Pd(6)	0,0132(4)	0,0108(4)	0,0075(6)	0	0	0,0027(3)
Cl(1)	0,0105(9)	0,0110(1)	0,013(1)	-0,0023(9)	0,0012(9)	-0,0008(7)
Cl(2)	0,0099(9)	0,0113(1)	0,015(1)	0,0040(9)	0,0030(9)	0,0015(7)
Cl(3)	0,0108(9)	0,0122(1)	0,014(1)	0,0009(9)	-0,0011(9)	0,0024(7)
Cl(4)	0,0091(9)	0,0124(1)	0,013(1)	0,0004(9)	0,0007(9)	0,0025(7)
Cl(5)	0,021(1)	0,009(1)	0,018(2)	0	0	0,003(1)
Cl(6)	0,0152(9)	0,0217(9)	0,011(1)	-0,0016(8)	0,0001(9)	0,0018(9)
Cl(7)	0,015(1)	0,017(1)	0,028(2)	0	0	0,006(1)
Cl(8)	0,018(1)	0,017(1)	0,008(1)	0,0007(8)	-0,003(8)	0,0022(7)
Cl(9)	0,009(1)	0,025(2)	0,011(2)	0	0	-0,006(1)
Cl(10)	0,021(2)	0,019(2)	0,016(2)	0	0	-0,008(1)
Cl(11)	0,021(1)	0,015(1)	0,007(1)	0,0022(8)	0,0015(8)	0,0018(8)
Cl(12)	0,010(1)	0,015(1)	0,024(2)	0	0	0,003(1)
Cl(13)	0,0140(9)	0,0210(9)	0,009(1)	0,0016(8)	0,0001(9)	0,0015(8)
Cl(14)	0,020(1)	0,021(2)	0,015(2)	0	0	0,009(1)

Tabelle 5.4: Kristallografische Daten von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (tetragonale Modifikation) und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$Cs_3PbPd_3Cl_{11}$
molare Masse	1315,16 g mol ⁻¹
Messtemperatur	Raumtemperatur
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P 4 ₂ /nm (Nr. 134)
Elementarzellenparameter	a = 9,755(1) Å b = 9,755(1) Å c = 21,252(4) Å
Volumen der Elementarzelle	2022,14 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
berechnete Dichte	4,320 g·cm ⁻³
Farbe	dunkelrot bis schwarz
Absorptionskoeffizient	17,68 mm ⁻¹
Messbereich	3,11° ≤ θ ≤ 27,5°
Reflexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -27 ≤ l ≤ 27
Zahl der gemessenen Reflexe	24507
Zahl der unabhängigen Reflexe	1264
Vollständigkeit	99,8 %
interner R-Wert	5,92 %
F ₀₀₀	2288
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	68
R-Wert für alle Reflexe	4,77 %
R-Wert (F ₀ >4σ(F ₀)) [Anzahl]	3,05 % [951]
wR ₂	6,29 %
Goodness of Fit GooF	1,139
minimale Restelektronendichte	-2,40 e·Å ⁻³ (d _{Pd(2)} =0,71 Å)
maximale Restelektronendichte	2,15 e·Å ⁻³ (d _{Pd(2)} =0,72 Å)

Tabelle 5.5: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (tetragonale Modifikation) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Pb	4g	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,08527(2)	0,02449(8)	
Cs(1)	8h	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0,11997(2)	0,0284(1)	
Cs(2)	4g	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0,13510(3)	0,0429(2)	
Pd(1)	4e	0	0	$\frac{1}{2}$	0,0162(1)	
Pd(2)	8m	-0,04126(5)	0,04126(5)	0,24729(3)	0,0354(1)	
Cl(1)	16n	0,0057(1)	-0,2366(1)	0,49915(6)	0,0243(3)	
Cl(2)	8m	-0,043(2)	0,043(2)	0,13888(8)	0,0356(5)	
Cl(3)	8m	-0,0415(2)	0,0415(2)	0,35517(8)	0,0373(6)	
Cl(4)	16n	-0,0229(4)	-0,1975(3)	0,2475(2)	0,0463(9)	0,47
Cl(5)	8j	$-\frac{1}{4}$	0,177(8)	$\frac{1}{4}$	0,032(2)	0,24
Cl(6)	8j	$-\frac{1}{4}$	-0,0371(8)	$\frac{1}{4}$	0,027(2)	0,22

Tabelle 5.6: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (tetragonale Modifikation) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	0,0259(1)	0,0259(1)	0,0216(2)	0	0	-0,0039(2)
Cs(1)	0,0304(2)	0,0284(2)	0,0264(2)	0	0	0,0020(2)
Cs(2)	0,0508(3)	0,0508(3)	0,0271(3)	0	0	-0,0043(6)
Pd(1)	0,0162(2)	0,0162(2)	0,0162(3)	0,0006(2)	-0,0006(2)	0,0012(3)
Pd(2)	0,0449(2)	0,0449(2)	0,0162(2)	-0,0001(2)	0,0001(2)	-0,0011(3)
Cl(1)	0,0260(5)	0,0194(5)	0,0273(5)	-0,0003(6)	-0,0033(5)	0,0030(6)
Cl(2)	0,0442(8)	0,0442(8)	0,0184(8)	0,0050(6)	-0,005(6)	-0,009(1)
Cl(3)	0,0470(8)	0,0470(8)	0,0179(8)	-0,0031(6)	0,0031(6)	-0,006(1)
Cl(4)	0,084(2)	0,029(1)	0,026(1)	-0,001(2)	-0,004(2)	0,027(1)
Cl(5)	0,011(3)	0,033(4)	0,053(4)	0	0	0,008(4)
Cl(6)	0,023(4)	0,028(4)	0,029(4)	0	0,001(4)	0

5.1.1.1 Kristallstrukturbeschreibung der orthorhombischen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$

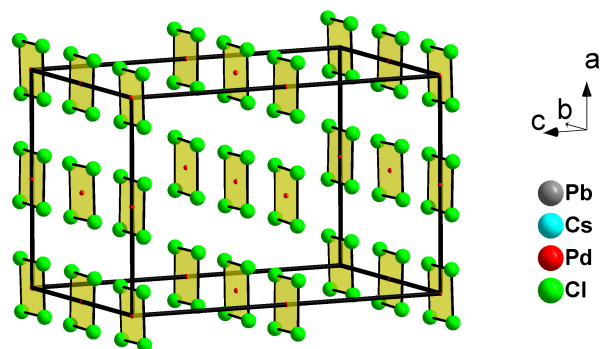
Die orthorhombische Modifikation der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ kristallisiert in der Raumgruppe $Pbcm$.

Die Kristallstruktur dieser Verbindung wird aus Schichten von quadratisch planaren $PdCl_4^{2-}$ - und fast planaren $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen aufgebaut, die von Polyedern um Cs^+ bzw. Pb^{2+} verknüpft werden.

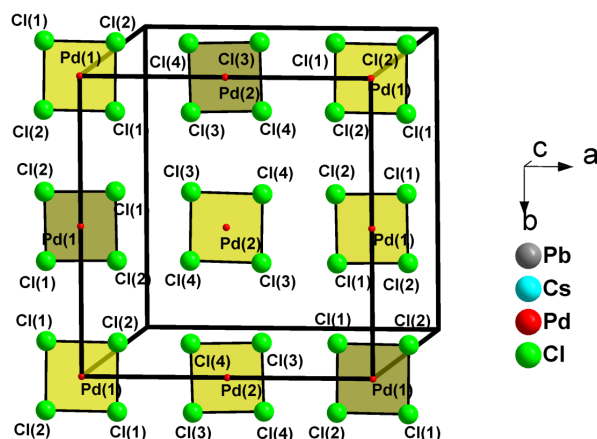
Mit Blickrichtung entlang der c -Achse werden pro Elementarzelle zwei symmetrieäquivalente Schichten aus $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen beobachtet, wobei die Palladiumionen dieser Gruppen die speziellen Lagen „4a“ und „4b“ besetzen, während die zugehörigen Chloridionen auf allgemeinen Lagen gefunden werden. Winkel und Abstände innerhalb der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen sind Tabelle 5.7 zu entnehmen.

Tabelle 5.7: Interatomare Abstände und Winkel innerhalb der quadratisch planaren $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen in $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation).

Pd(1) ...	Cl (1)	2,308(2) Å (2x)
	Cl (2)	2,307(2) Å (2x)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(2)		180°
Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)		180°
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)		88,13(6)°
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)		91,87(6)°
Pd(2) ...	Cl(3)	2,306(2) Å (2x)
	Cl(4)	2,306(2) Å (2x)
Cl(3)-Pd(2)-Cl(3)		180°
Cl(4)-Pd(2)-Cl(4)		180°
Cl(3)-Pd(2)-Cl(4)		92,12(6)°
Cl(3)-Pd(2)-Cl(4)		87,88(6)°



(a) Schichten aus planaren $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen in einer Elementarzelle von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$.



(b) Eine Schicht aus planaren $PdCl_4^{2-}$ -Einheiten.

Abbildung 5.4: Schichten aus $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen in der Kristallstruktur der orthorhombischen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$.

Abwechselnd mit den in Abbildung 5.4 dargestellten Schichten aus quadratisch planaren $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen werden Schichten aus $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen beobachtet. Diese alternierende Abfolge verschiedener Baugruppen in Richtung der kristallografischen c-Achse wird in Abbildung 5.5 gezeigt.

$Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen beobachtet. Diese alternierende Abfolge verschiedener Baugruppen in Richtung der kristallografischen c-Achse wird in Abbildung 5.5 gezeigt.

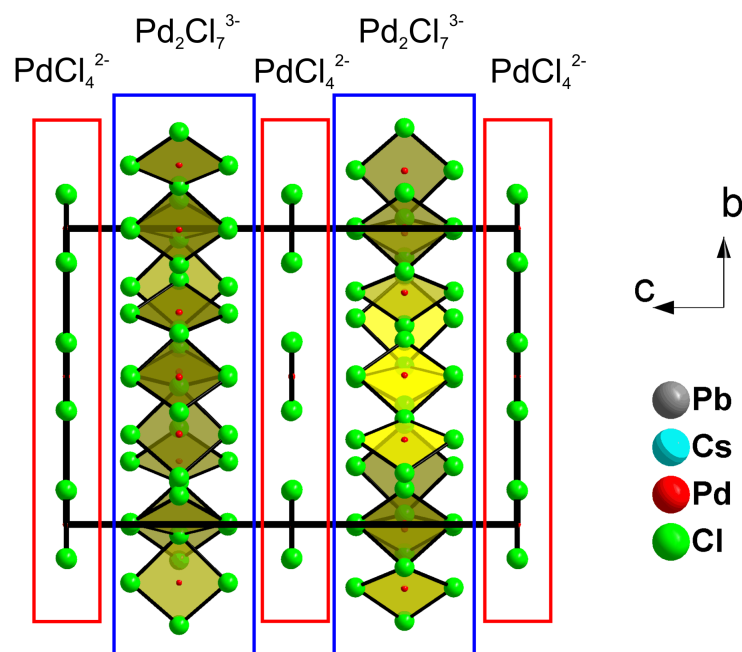


Abbildung 5.5: Abfolge der Schichten aus $PdCl_4^{2-}$ - bzw. $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Einheiten in der Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation).

Betrachtet man ausschließlich die Cs^+ - und Pb^{2+} -Ionen in der Elementarzelle von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$, werden bei Blickrichtung entlang der c -Achse Stäbe aus Cs^+ - und Pb^{2+} -Kationen beobachtet (siehe Abbildung 5.6). Es ist auffällig, dass Einheiten von zwei $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen immer dort auftreten, wo innerhalb der beobachteten „Stäbe“ aus Cs^+ und Pb^{2+} zwei Pb^{2+} -Kationen aufeinander treffen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Einheiten bzw. eine Darstellung der Koordination der Pb^{2+} -Kationen durch das verbrückende Chloridion der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Einheiten erfolgt auf Seite 110.

Die dreifach bekappten trigonalen Prismen, die als Koordinationspolyeder um Pb^{2+} gefunden werden, werden in Abbildung 5.7 dargestellt.

Die Caesiumionen in der Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ liegen auf den Wyckhoffpositionen „8e“ und werden von zehn, elf oder zwölf Chloridionen koordiniert. Die beobachteten Koordinationspolyeder mit den entsprechenden Cs-Cl-Abständen werden in Abbildung 5.8 dargestellt.

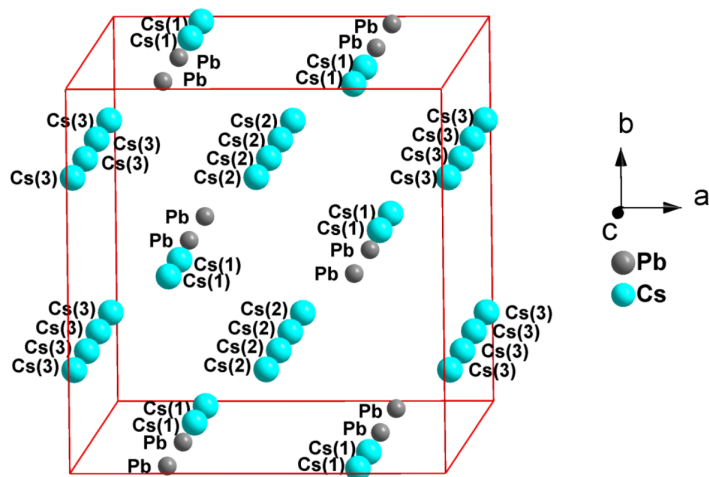
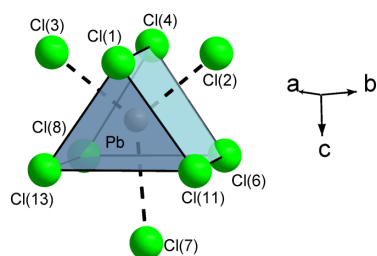
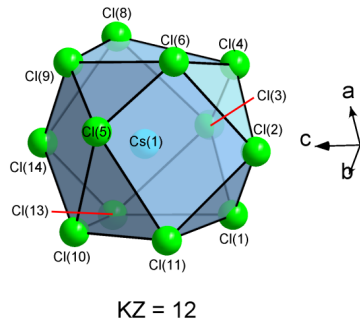


Abbildung 5.6: Kationen-Stäbe in Richtung der kristallografischen c-Achse in der Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation).

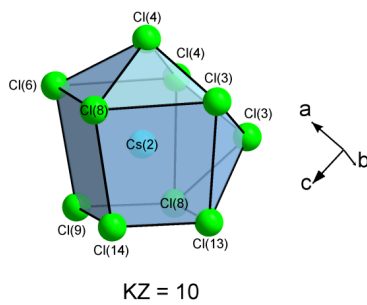
Abbildung 5.7: Koordinationspolyeder um Pb^{2+} in der orthorhombischen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$.



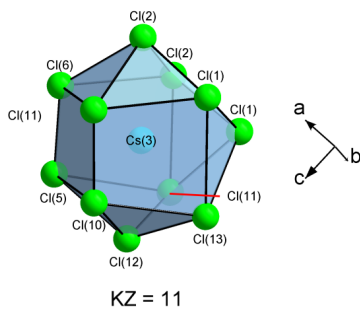
Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Pb ...	Cl(4)	2,969(2)
	Cl(1)	2,981(2)
	Cl(2)	2,991(2)
	Cl(3)	3,029(2)
	Cl(6)	3,038(2)
	Cl(8)	3,039(2)
	Cl(13)	3,143(2)
	Cl(11)	3,150(2)
	Cl(7)	3,5669(9)



Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Cs (1) ...	Cl(9)	3,555(2)
	Cl(10)	3,618(2)
	Cl(5)	3,641(2)
	Cl(3)	3,650(2)
	Cl(1)	3,663(2)
	Cl(2)	3,763(2)
	Cl(4)	3,771(2)
	Cl(14)	3,773(2)
	Cl(13)	3,828(2)
	Cl(11)	3,866(2)
	Cl(8)	4,016(2)
	Cl(6)	4,405(2)



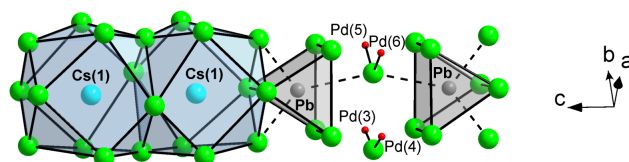
Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Cs(2) ...	Cl(14)	3,426(2)
	Cl(6)	3,466(2)
	Cl(13)	3,478(2)
	Cl(8)	3,501(2)
	Cl(4)	3,535(2)
	Cl(4)	3,547(2)
	Cl(3)	3,578(2)
	Cl(3)	3,615(2)
	Cl(8)	3,649(2)
	Cl(9)	3,662(2)



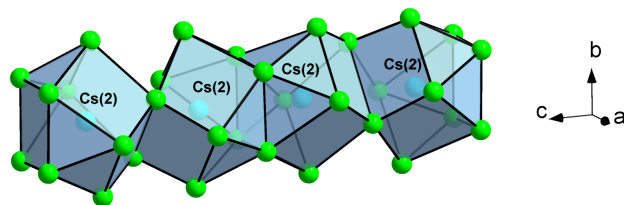
Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Cs(3) ...	Cl(6)	3,412(2)
	Cl(12)	3,444(2)
	Cl(11)	3,527(2)
	Cl(10)	3,534(2)
	Cl(2)	3,534(2)
	Cl(1)	3,540(2)
	Cl(1)	3,545(2)
	Cl(11)	3,564(2)
	Cl(13)	3,585(2)
	Cl(2)	3,631(2)
	Cl(5)	3,702(2)

Abbildung 5.8: Koordinationssphäre der Cs^+ -Ionen in $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation).

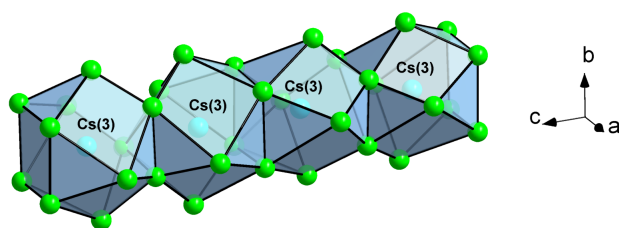
Die Verknüpfung der Polyeder um Cs(1) (leicht verzerrte Kuboktaeder) und Pb (dreifach bekapptes trigonale Prismen), die entlang der *c*-Achse beobachtet wird, erfolgt über gemeinsame Vierecksflächen bzw. im Falle von zwei benachbarten Polyedern um Pb über die gemeinsame Bekappung durch Cl(7), dass gleichzeitig einer $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppe angehört. Entsprechend der unregelmäßigeren Gestalt der Koordinationspolyeder um Cs(2) und Cs(3) erfolgt die Verknüpfung dieser Polyeder in Richtung [001] abwechselnd über gemeinsame Kanten und Flächen. Weiterhin wird eine Verknüpfung dieser gezeigten Polyeder auch in Richtung [100] und [010] beobachtet, wodurch ein dichtes Netz aus kanten- und flächenverknüpften Polyedern gebildet wird (siehe Abbildung 5.10).



(a) Verknüpfung der Polyeder um Cs(1) und Pb.



(b) Verknüpfung der Polyeder um Cs(2).



(c) Verknüpfung der Polyeder um Cs(3).

Abbildung 5.9: Verknüpfung der Polyeder um Cs^+ in Richtung der *c*-Achse in in der Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation).

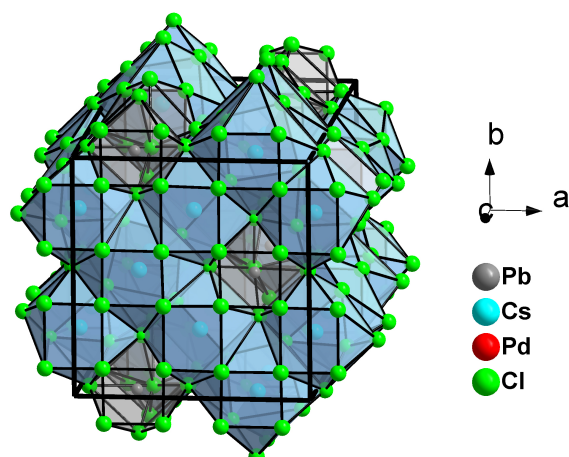


Abbildung 5.10: Dichte Packung aus Polyedern um Cs^+ - bzw. Pb^{2+} -Ionen in der Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation).

Werden alle Cs^+ - bzw. Pb^{2+} -Kationen einer Elementarzelle der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ formal durch Linien miteinander verbunden, so wird die orthorhombische Elementarzelle aus einem dicht gepackten Netzwerk von leicht verzerrten M_8 -Quadern ($M = Cs, Pb$) aufgebaut, die untereinander kanten-, flächen- und eckenverknüpft vorliegen. Es wird beobachtet, dass in diese Kationenwürfel selektiv $PdCl_4^{2-}$ - bzw. $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen eingelagert werden. Erstere werden ausschließlich in solchen Quadern mit auf weitest entfernten Ecken positionierten Pb^{2+} -Kationen beobachtet. In Quadern mit Pb^{2+} -Kationen auf benachbarten Eckpunkten sind $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen nahe dieser Pb-Pb-Kante zu $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Einheiten dimerisiert. In den Abbildungen 5.11 und 5.12 werden die Koordinationssphären der $PdCl_4^{2-}$ - bzw. $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen dargestellt. Anhand der aufgeführten Werte, die für die Abstände zwischen terminalen Chloridionen der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen und den nächsten Palladiumionen ermittelt wurden, kann im Falle dieser Verbindung nicht von einer Erweiterung der Koordinationssphäre der Palladiumatome ($KZ = 4 + X$) gesprochen werden. In der Tabelle in Abbildung 5.13(b) werden außerdem die Abstände der „terminalen“ Chloridionen der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen (Cl(9), Cl(5), Cl(10) und Cl(14)) zu den benachbarten Caesiumionen aufgeführt.

Die $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen werden in Abbildung 5.14(a) dargestellt. Die interatomaren Abstände und Winkel sind der Tabelle in Abbildung 5.14(b) zu entnehmen.

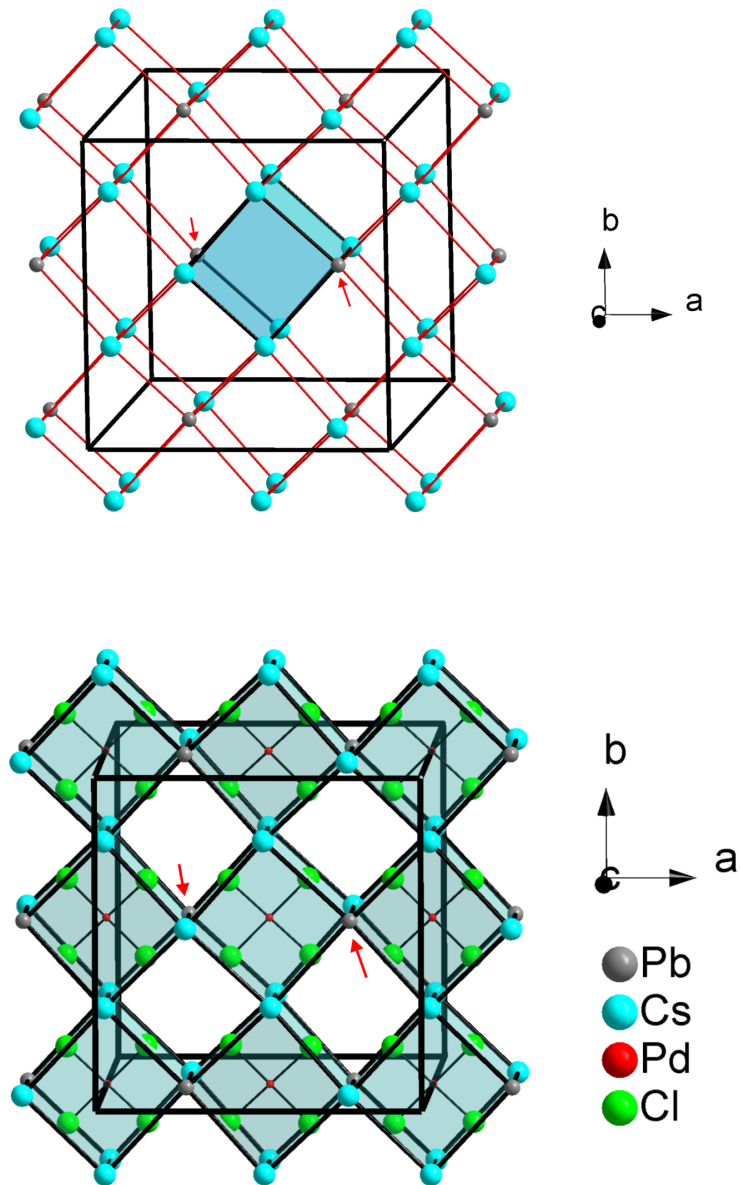


Abbildung 5.11: Darstellung der Koodinationssphären der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen in der Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation). Gezeigt werden die $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen der Palladiumlagen in $z = 0,5$, wobei die Pb^{2+} -Kationen auf den gegenüberliegenden Eckpunkten eines Quaders gekennzeichnet sind.

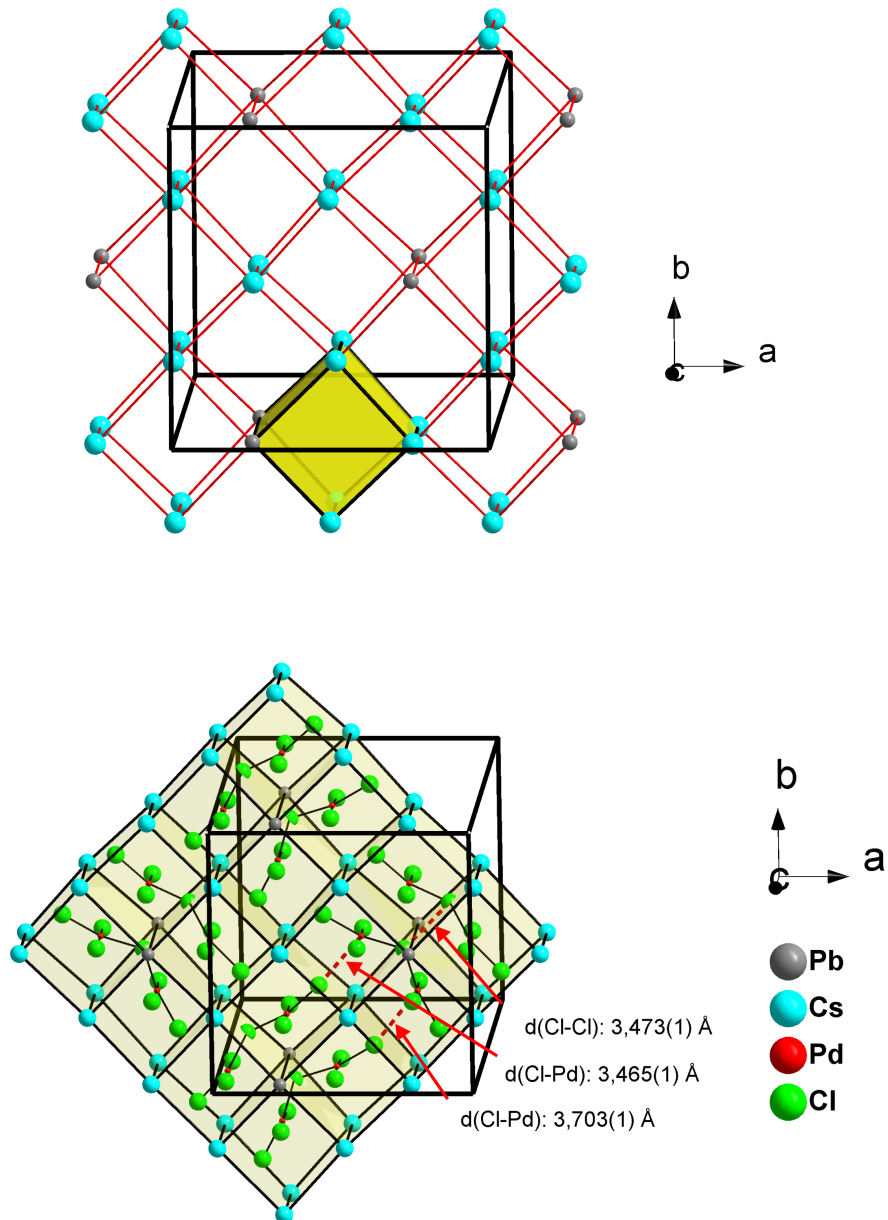
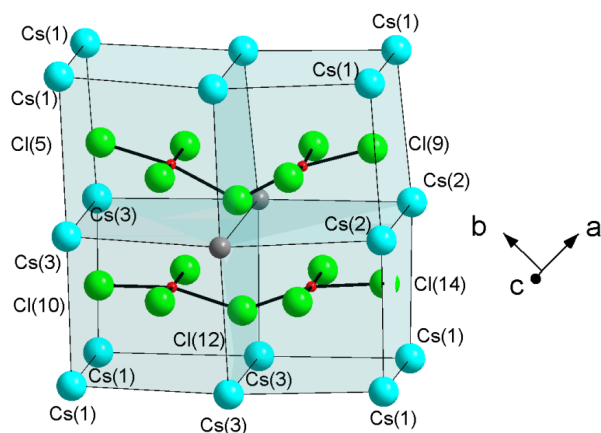


Abbildung 5.12: Darstellung der Koordinationssphären um $\text{Pd}_2\text{Cl}_7^{3-}$ -Einheiten in der Kristallstruktur von $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ (orthorhombische Modifikation). Gezeigt werden die $\text{Pd}_2\text{Cl}_7^{3-}$ -Gruppen der Palladiumlagen in $z = 0,75$.

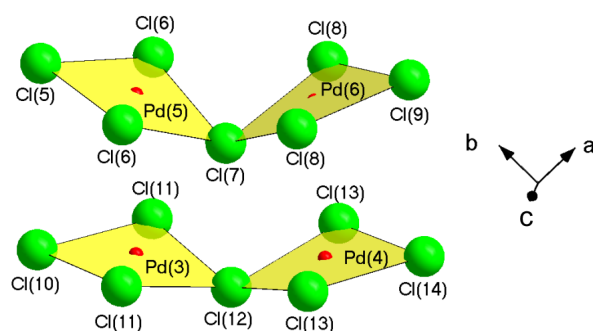
(a) Koordinationssphäre einer $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Doppeleinheit.

Cl(5) ...	Cs(1)	3,641(2) Å	(2x)	Cl(9) ...	Cs(1)	3,555(2) Å	(2x)
	Cs(3)	3,702(2) Å	(2x)		Cs(2)	3,662(2) Å	(2x)
Cl(10) ...	Cs(3)	3,534(2) Å	(2x)	Cl(14) ...	Cs(2)	3,426(2) Å	(2x)
	Cs(1)	3,618(2) Å	(2x)			3,773(2) Å	(2x)
Cl(12) ...	Cs(3)	3,444(2) Å	(2x)				

(b) Abstände der terminalen Chloridionen Cl(9), Cl(5), Cl(10) und Cl(14), sowie der Chlorlage Cl(12) zu den jeweiligen benachbarten Caesiumionen.

Abbildung 5.13: Darstellung einer $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Doppeleinheit sowie des umgebenden Polyeders aus benachbarten Kationen in der Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation).

Es fällt auf, dass eine relativ große Abweichung mit ca. 13° - 17° von den zu erwartenden 180° -Winkeln innerhalb der Umgebung eines Pd^{2+} -Kations beobachtet wird. Aufgrund der Valenzelektronenkonfiguration (d8) von Pd^{2+} und der zu erwartenden Aufspaltung der Energieniveaus, wäre eine quadratisch planare Umgebung zu erwarten.

(a) $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppe.

Pd(3) ...	Cl(10)	2,276(3) Å	Cl(10)-Pd(3)-Cl(12)	162,893(9)°
	Cl(11)	2,293(2) Å (2x)	Cl(11)-Pd(3)-Cl(11)	177,306(7)°
	Cl(12)	2,295(3) Å		
Pd(4) ...	Cl(12)	2,310(3) Å	Cl(12)-Pd(4)-Cl(14)	163,470(9)°
	Cl(13)	2,314(2) Å (2x)	Cl(13)-Pd(4)-Cl(13)	177,851(7)°
	Cl(14)	2,290(3) Å		
Pd(5) ...	Cl(5)	2,281(3) Å	Cl(5)-Pd(5)-Cl(7)	168,837(9)°
	Cl(6)	2,301(2) Å (2x)	Cl(6)-Pd(5)-Cl(6)	175,148(7)°
	Cl(7)	2,328(3) Å	Cl(7)-Pd(6)-Cl(9)	167,039(9)°
Pd(6) ...	Cl(7)	2,329(3) Å	Cl(8)-Pd(6)-Cl(8)	172,653(7)°
	Cl(8)	2,291(2) Å (2x)	Pd(3)-Cl(12)-Pd(4)	142,4(1)°
	Cl(9)	2,281(3) Å	Pd(5)-Cl(7)-Pd(6)	123,77(1)°

(b) Interatomare Abstände und Winkel innerhalb einer $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppe.Abbildung 5.14: Darstellung einer $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppe in der Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation).

Diese Auffälligkeit lässt sich mit Packungseffekten bzw. Konkurrenz um Koordinationspartner der zweiwertigen Kationen verstehen. Innerhalb der $PdCl_4^{2-}$ - bzw. $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen variieren die interatomaren Abstände d_{Pd-Cl} recht wenig ($d_{Pd-Cl} = 2,276(3) \text{ \AA} - 2,329(3) \text{ \AA}$ innerhalb einer $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppe, $d_{Pd-Cl} = 2,306(2) \text{ \AA} - 2,308(2) \text{ \AA}$ innerhalb einer $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe). Im Falle der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppe gehören vier bzw. fünf Chloridionen gleichzeitig den Koordinationspolyedern der benachbarten Bleikationen an (siehe Abbildung 5.15), wobei die Punktlagen Cl(6) und Cl(8) bzw. Cl(11) und Cl(13) jeweils eine vier-

eckige Seitenfläche des trigonalen Prismas um die Bleiionen bilden. Das Brückenatom (Cl(7)) der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppe fungiert außerdem gleichzeitig als Zentrierung der soeben beschriebenen Vierecksflächen der trigonalen Prismen um Pb^{2+} . Diese Chloridionen der Lage Cl(7) befinden sich in einer extremen Konkurrenzsituation bezüglich der attraktiven Wechselwirkung zu zwei Pd^{2+} - und zwei Pb^{2+} -Kationen. Auch die Positionen der terminalen Chloridionen Cl(5), Cl(9), Cl(10) und Cl(14) der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen werden von mehreren benachbarten Kationen beeinflusst. So gehört jedes dieser Ionen gleichzeitig der Koordinationssphäre von vier unterschiedlichen Caesiumionen an, wodurch ein Ausgleich der für Pd^{2+} ungewöhnlichen Winkelung nicht durch ein Relaxieren dieser Chloridionen realisiert werden kann. Die Abstände der terminalen Chloridionen der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppe zu den benachbarten Caesiumionen sind der Tabelle in Abbildung 5.13(b) zu entnehmen. Unter dieser strukturellen Voraussetzung erscheint die auf den ersten Blick ungewöhnliche Winkelung der $PdCl_4$ -Gruppierungen innerhalb der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen plausibel.

Um die soeben diskutierte Kristallstrukturbeschreibung zu überprüfen, wurden theoretische Rechnungen durchgeführt, mit deren Hilfe die Energie, die für eine solche Abweichung von der typischen quadratisch planaren Umgebung der Palladium(II)-Ionen benötigt wird, abgeschätzt werden kann. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in Abschnitt 5.1.4 vorgestellt.

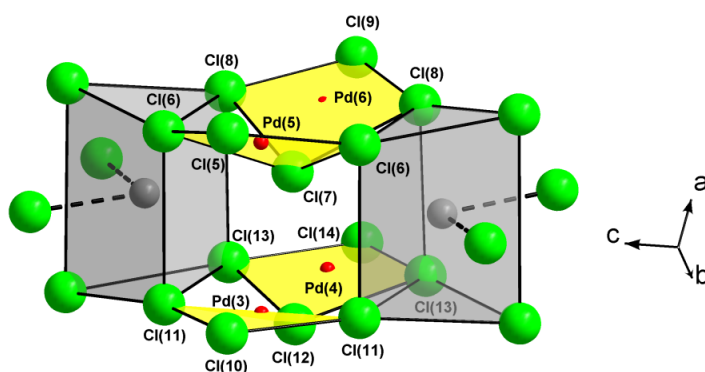


Abbildung 5.15: Gewinkelte $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppe in der Kristallstruktur von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation). Das verbrückende Chloridion dient als Bekappung für die beiden benachbarten trigonalen Prismen um Pb^{2+} .

5.1.1.2 Kristallstrukturbeschreibung der tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$

Neben der soeben beschriebenen orthorhombischen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ konnte, wie oben bereits erwähnt, eine weitere, tetragonale Variante dieser Verbindung synthetisiert werden. Die für die Kristallstrukturbeschreibung gewählte Raumgruppe ($P 4_2/nm$) wurde aufgrund von Auslöschungsbedingungen der Röntgenbeugungsreflexe bestimmt. Auf aus der Gesamtheit der Einkristalldaten erhaltenen Präzessionsaufnahmen, die mit Hilfe des Programmpakets EvalCCD [13] erstellt wurden, wurden dabei einige schwache „Zwischenreflexe“ beobachtet. Um diese Reflexe während der Auswertung der gesammelten Einkristalldaten miteinzubeziehen, wäre eine Elementarzelle mit größeren als in Tabelle 5.4 aufgeführten Gitterparametern Voraussetzung. Eine größere Elementarzelle wird durch eine Transformation der in Tabelle 5.4 aufgeführten Parameter mit der Transformationsmatrix $\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ erhalten. Auch mit einer solchen (größeren) Elementarzelle wurde eine Integration der gesammelten Beugungsdaten durchgeführt. Anhand der daraus resultierenden Daten konnte allerdings keine sinnvolle Strukturlösung erstellt werden, da eine zu geringe Zahl an zusätzlichen Beugungsreflexen erhalten wurde. Die Kristallstrukturbeschreibung der tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ erfolgt daher in der Raumgruppe $P 4_2/nm$ mit den in Tabelle 5.4 aufgeführten Elementarzellenparametern und stellt daher lediglich eine Strukturermittlung in einer Subzelle dar. Im weiteren Verlauf der Kristallstrukturbeschreibung werden auch bei Betrachtung des realen Raumes Hinweise auf eine größere Elementarzelle gefunden, die für eine fehlordnungsfreie Beschreibung der Kristallstruktur benötigt werden würde, worauf später genauer eingegangen wird.

Die Kristallstruktur der tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ wird im Folgenden im Vergleich zur orthorhombischen beschrieben.

Die Baugruppen beider Modifikationen von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ können als annähernd gleich beschrieben werden. Es werden die gleichen Koordinationspolyeder um die Metallionen beobachtet. Ebenso wird in beiden Modifikationen eine alternierende Schichtabfolge von „ $PdCl_4^{2-}$ -Schichten“ und „ $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Schichten“ beobach-

tet. Auch in der tetragonalen Modifikation werden Einheiten von zwei $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen immer dort beobachtet, wo in den beschriebenen Kationen-Stäben aus Caesium- und Blei-Kationen, die in der tetragonalen Modifikation ebenfalls auftreten, zwei Ionen der letzteren Art direkt benachbart sind.

Unterschiede werden dahingegen in der Anordnung der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen beobachtet.

Bei einem Vergleich der Elementarzellenparameter beider Modifikationen fällt auf, dass näherungsweise die Parameter der orthorhombischen Modifikation erhalten werden, wenn die Elementarzellenparameter der tetragonalen Form mit der Transformationsmatrix $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ multipliziert werden, also die Elementarzelle „über die Diagonale“ aufgestellt wird.

Durch eine zusätzliche leichte Deformation der Elementarzelle kommt es zu einer Verschiebung der Palladium-Ionen der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen. In der orthorhombischen Modifikation sind diese vier Ionen in Form eines Rechtecks angeordnet, wohingegen in der tetragonalen Variante ein Quadrat gebildet wird.

In der orthorhombischen Modifikation ist durch diese Anordnung der Palladium-Ionen aus sterischen Gründen eindeutig vorgegeben, welche Pd(II)-Ionen durch verbrückende Chlorid-Ionen zu $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen verbunden wurden.

Wegen der quadratischen Anordnung in der tetragonalen Modifikation entfällt eine eindeutige paarweise Zusammengehörigkeit. Durch die vorliegende symmetrische Anordnung der Palladiumionen werden alle vier möglichen Ausrichtungen der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen gleich begünstigt (siehe Abbildung 5.16).

Als Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse wird daher eine Superposition dieser vier Orientierungen (siehe Abbildung 5.16) erhalten, wobei die Ausrichtung der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen innerhalb einer Doppeleinheit, die bereits für die Kristallstruktur der orthorhombischen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ beschrieben wurden, relativ zueinander festgelegt ist. Die beschriebenen Doppeleinheiten können allerdings von Elementarzelle zu Elementarzelle unterschiedlich ausgerichtet sein.

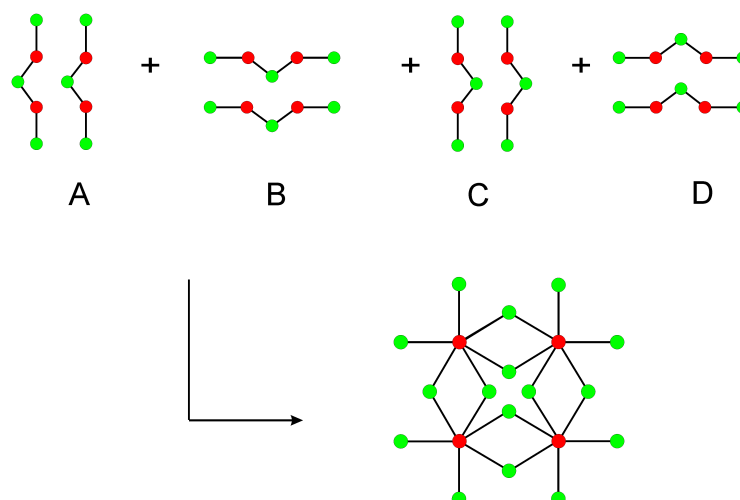


Abbildung 5.16: Superposition unterschiedlich ausgerichteter $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen in der Kristallstruktur der tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$.

Bei einer Elementarzelle der oben beschriebenen Ausmaße (siehe Tabelle 5.4) in a- bzw. b-Richtung, wären benachbarte Pd_2Cl_7 -Doppeleinheiten gleich ausgerichtet, da sich in jeder Elementarzelle genau eine Pd_2Cl_7 -Doppeleinheit pro „ $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Schicht“ befindet. Dabei würde ein viel zu geringer Abstand zwischen den terminalen Chloridionen benachbarter $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen entstehen (siehe Abbildung 5.17).

Daher ist die Orientierung der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen in benachbarten Elementarzellen (Richtung [100] und [010]) dahingehend festgelegt, dass diese aus sterischen Gründen um 90° zueinander gedreht vorliegen müssen, wie in Abbildung 5.17 gezeigt wird.

Um die Kristallstruktur der tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ fehlordnungsfrei zu beschreiben zu können, müsste daher als geeignete Elementarzelle mindestens eine solche mit den Ausmaßen der orthorhombischen Modifikation ermittelt werden.

Da bei Ausbildung von Mikrodomänen während des Kristallwachstums für die $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Doppeleinheiten benachbarter Elementarzellen unterschiedliche mögliche Orientierungen existieren, wird eine tetragonale Symmetrie vorgetäuscht. In der Einkristallstrukturanalyse mit der Subzelle wird daher nur eine gemittelte

Kristallstruktur aller im Kristall vorliegenden Elementarzellen ermittelt. Des Weiteren kann die Ausrichtung der verschiedenen Pd_2Cl_7 -Doppeleinheiten auch in verschiedenen Schichten in Richtung [001] variieren, so dass es zu einer Vielzahl von möglichen Packungsmustern kommt. Es erscheint daher sinnvoll, die Kristallstruktur in der genannten tetragonalen Raumgruppe zu beschreiben, wobei die Orientierung der Pd_2Cl_7 -Einheiten durch Verwendung teilbesetzter Chloridpositionen nicht festgelegt wird.

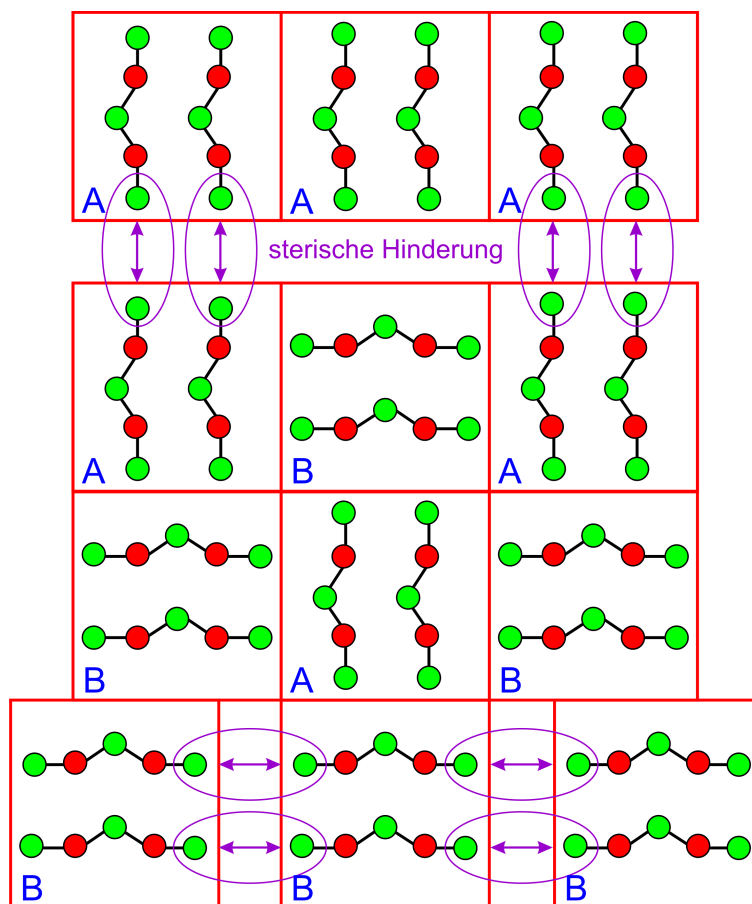
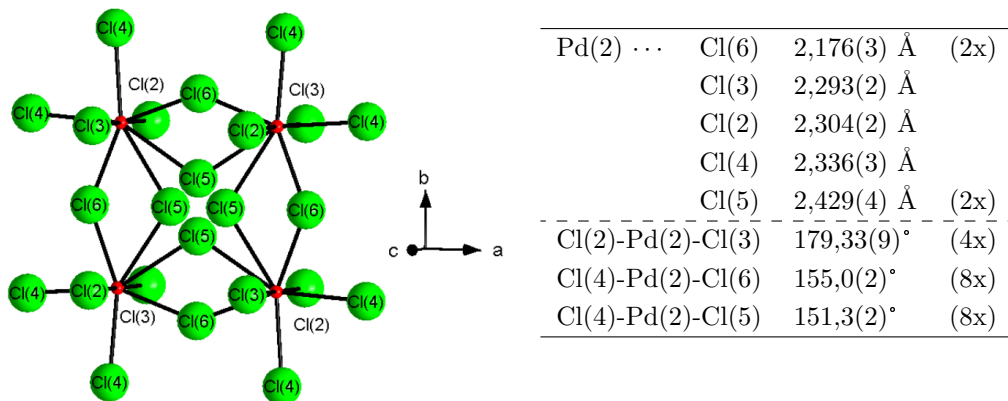


Abbildung 5.17: Packungsmöglichkeiten der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Doppeleinheiten in Richtung der kristallografischen a- bzw. b-Achse Kristallstruktur der tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$.

Werden die Besetzungsfaktoren dieser fehlgeordneten Chloridlagen durch Einsetzen von freien Variablen verfeinert, ergeben sich die in Tabelle 5.5 aufgeführten Werte. Es werden, wie zu erwarten, für die terminalen Chlorid-Ionen Besetzungsfaktoren von etwa 0,5 und für die verbrückenden werden Werte von etwa 0,25 erhalten. Diese Werte erscheinen sinnvoll, da im Falle von Cl(4) die Hälfte aller möglichen Positionen besetzt werden müssen, im Falle von Cl(5) und Cl(6) allerdings nur ein Viertel (siehe Abbildung 5.18(a)).

Wie bereits für die orthorhombische Modifikation beschrieben, ergeben sich auch bei dieser Strukturlösung Abweichungen von den typischen Winkeln, die für die Umgebung von Pd(II) zu erwarten wären. Ein aus der Strukturverfeinerung erhaltenes (superpositioniertes) Modell einer Pd_2Cl_7 -Doppeleinheit wird in Abbildung 5.18(a) gezeigt. Die beobachteten interatomaren Abstände und Winkel werden in der Tabelle in Abbildung 5.18(b) aufgeführt.



(a) Darstellung des Modells einer fehlgeordneten Pd_2Cl_7 -Doppeleinheit um Pd(2).

(b) Interatomare Abstände und Winkel innerhalb einer Pd_2Cl_7 -Doppeleinheit um Pd(2).

Abbildung 5.18: Modell einer fehlgeordneten Pd_2Cl_7 -Doppeleinheit um Pd(2) in $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (P $4_2/nmm$).

5.1.2 Spektroskopische Untersuchungen von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$

Von beiden Modifikationen der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ wurden F-IR und Raman Spektren gemessen um die Pd-Cl-Schwingungen zu untersuchen. Sowohl die IR als auch die Raman Spektren beider Modifikationen zeigen deutliche Ähnlichkeiten. Allerdings ist ebenfalls zu erkennen, dass im Falle der orthorhombischen Modifikation insbesondere im Raman Spektrum mehr Banden zu erkennen sind als für die tetragonale Modifikation. Diese Differenz in der Anzahl der Banden ist mit der niedrigeren Symmetrie der Kristallstruktur zu erklären.

Für eine detaillierte Analyse der gemessenen Spektren wären theoretische Berechnungen notwendig, welche allerdings aufgrund der Größe der Elementarzellen sowie der oben beschriebenen Fehlordnungen in der tetragonalen Modifikation bisher nicht durchgeführt werden konnten. Da in beiden Kristallstrukturen sowohl quadratisch planare $PdCl_4$ -Gruppen als auch Pd_2Cl_7 -Einheiten vorliegen, ist eine Zuordnung der beobachteten Banden nicht möglich.

Im Vergleich zu Spektren mit ausschließlich monomeren quadratisch planaren Gruppen fällt auf, dass für die Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ eine deutlich größere Anzahl an Banden beobachtet wird.

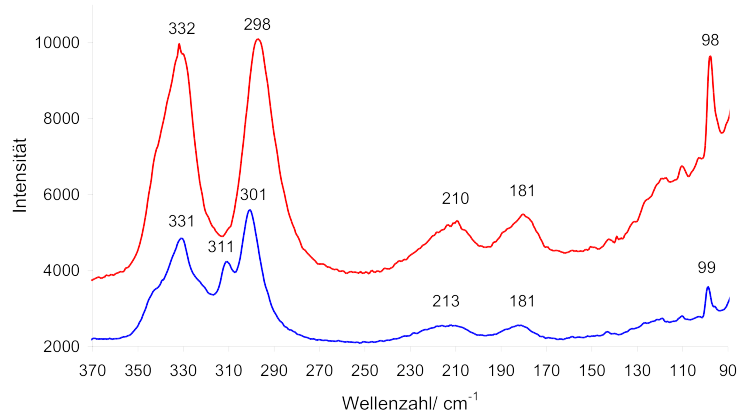


Abbildung 5.19: Raman Spektren beider Modifikationen von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (rote Linie: $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (tetragonale Modifikation); blaue Linie: $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation)). Die Position der Banden wird in der Einheit [cm^{-1}] im Diagramm angegeben.

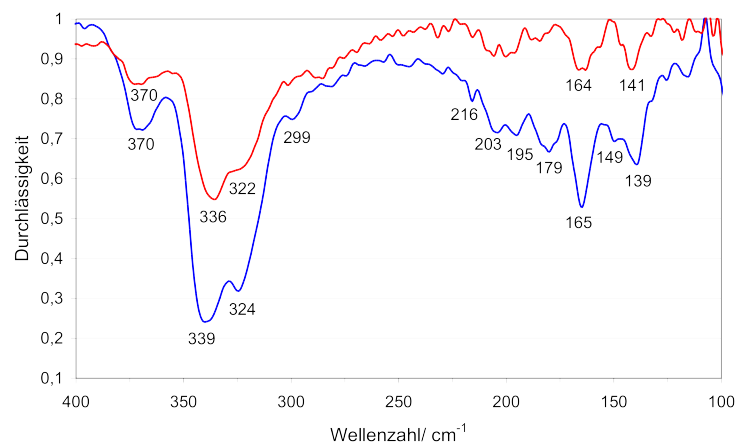


Abbildung 5.20: F-IR Spektren beider Modifikationen von $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$. (rote Linie: $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ (tetragonale Modifikation); blaue Linie: $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ (orthorhombische Modifikation)). Die Position der Banden wird in der Einheit $[\text{cm}^{-1}]$ im Diagramm angegeben.

5.1.3 Thermoanalytische Untersuchungen von $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$

DSC Untersuchungen von $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ zeigen für die orthorhombische Modifikation sowohl in beiden Heizkurven als auch in beiden Kühlkurven einen endothermen bzw. exothermen Effekt (ca. $393\text{ °C}/364\text{ °C}$) sowie den Schmelz-/Erstarrungspeak bei ca. $434\text{ °C}/405\text{ °C}$.

Weiterhin fällt auf, dass der Energieinhalt des ersten endothermen Effektes bei der ersten Heizkurve größer ist als bei der zweiten. Dieser Effekt ist damit zu erklären, dass bei einer Temperatur von ca. 393 °C die Verbindung $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ von der orthorhombischen Modifikation in die tetragonale Modifikation übergeht.

Auf der ersten Kühlkurve wird ein exothermer aber deutlich kleinerer Effekt beobachtet, welcher dadurch zu erklären ist, dass ein kleiner Teil der Probe wieder in die orthorhombische Modifikation umgewandelt wird. Die zweite Kühlkurve zeigt diesen Effekt nur noch in Form eines sehr breiten „Buckels“. Nach dem zweiten Aufschmelzen der Probe wird während des zweiten Abkühlvorgangs nur noch ein sehr geringer Teil der Probe in die orthorhombische Modifikation um-

gewandelt. Der entstandene Anteil an der orthorhombischen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ scheint dabei so klein zu sein, dass dieser mit röntgenografischen Methoden nicht mehr nachzuweisen ist. Im Pulverdiffraktogramm, das nach der DSC Messung ermittelt wurde, können daher nur Reflexe der tetragonalen Modifikation der Verbindung beobachtet werden.

Auch für die tetragonale Modifikation der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ werden die eben beschriebenen Effekte beobachtet, wobei der Energieumsatz des endo- bzw. exothermen Peaks bei ca. 390 °C/361 °C einen deutlich geringeren Energieinhalt zeigt als bei der orthorhombischen Variante. Während des zweiten Aufheizvorgangs wird dieser Effekt nur noch in Form eines breiten „Buckels“ beobachtet. Diese Phasenumwandlung ist in der Messung der tetragonalen Modifikation deshalb zu erkennen, da sich auch in der röntgenografisch phasenreinen Probe von tetragonalem $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ ein geringer Anteil der orthorhombischen Modifikation befindet, der im Pulverdiffraktogramm aufgrund der Nachweisgrenzen dieser Analyseverfahren nicht zu erkennen ist.

Anhand pulverdiffraktometrischer Untersuchungen kann die Interpretation der DSC-Untersuchungen bestätigt werden. Dazu wurden die Proben jeweils vor und nach den DSC Messungen untersucht, wobei zu erkennen ist, dass nach den DSC-Untersuchungen in beiden Proben nur noch Reflexe der tetragonalen Modifikation im Diffraktogramm auftreten. Bislang konnte nicht erklärt werden, warum bei der Messung der orthorhombischen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ die beobachtete Phasenumwandlung nach dem ersten Schmelzen der Probe auch auf der ersten Kühlkurve zu erkennen ist, obwohl nach dem zweiten Schmelzen der Verbindung keine Rückumwandlung in die orthorhombische Modifikation einzutreten scheint.

Hierfür können kinetische bzw. thermodynamische Gründe bei der Bildung von Kristallkeimen verantwortlich sein.

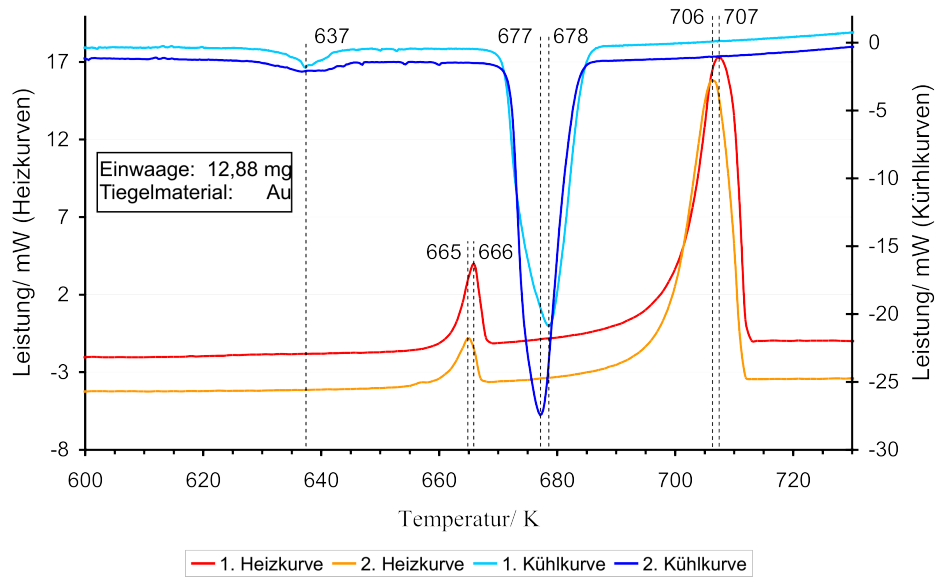


Abbildung 5.21: DSC Untersuchung der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (orthorhombische Modifikation).

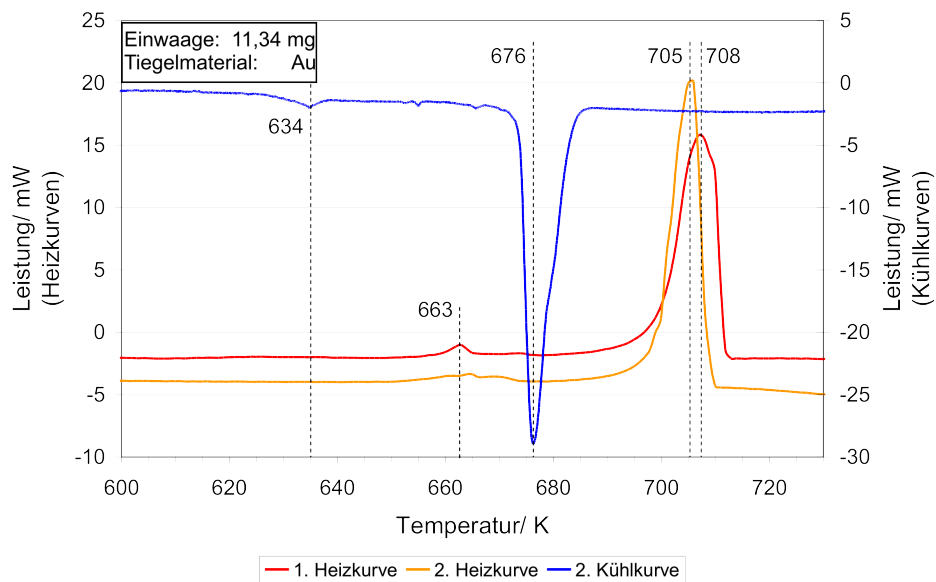


Abbildung 5.22: DSC Untersuchung einer Probe der tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$

5.1.4 Theoretische Rechnungen

Wie oben beschrieben, werden in beiden Modifikationen der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ neben den typisch quadratisch planaren $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen auch $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen gefunden, in denen eine nicht planare Umgebung der Pd(II)-Ionen beobachtet wird. Um die Ergebnisse der Einkristallstrukturuntersuchung zu überprüfen, wurden von Wessels und Dronskowski [5] *ab initio* Rechnungen durchgeführt. Diese ermöglichen eine Abschätzung der benötigten Energie, die für eine solche Verzerrung der Pd(II)-Umgebung im Vergleich zur idealen quadratisch planaren Koordination, die aufgrund der Elektronenkonfiguration zu erwarten wäre, benötigt wird.

Dazu wurden einerseits Berechnungen für ein freies $PdCl_4^{2-}$ -Ion (im Vakuum) durchgeführt, andererseits wurde die Verbindung Tl_2PdCl_4 [42] als Modellverbindung verwendet. Diese Verbindung erscheint wegen ihrer Kristallstruktur geeignet, da hier ebenfalls schwere Hauptgruppen-Metall-Ionen (Tl^+) die $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen würfelförmig umgeben. Eine Berechnung für die Verbindungen $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ war aufgrund der Größe der Elementarzelle nicht möglich. Die theoretischen Berechnungen für die isolierte $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe basieren auf einem „Gaussian computer code“ [43], wobei ein „B3LYP exchange-correlation functional“ [44] und ein „LANL2DZ atomic basic set“ [45] verwendet wurde. Die Pd-Cl Abstände wurden dabei zunächst auf einen idealen Wert von 2,31 Å gesetzt. Die Cl-Pd-Cl-Winkel wurden anschließend manuell von 180° auf 160° mit einer Schrittweite von 2° erniedrigt, woraufhin die Gesamtenergie berechnet wurde.

Die Berechnungen für die $PdCl_4$ -Gruppe in der Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4 wurden auf der Basis einer „plane-wave and pseudopotential“ Strategie durchgeführt. Dazu wurde das Programmpaket „Vienna Ab Initio Simulation Package“ (VASP) [46, 47] verwendet, welches wiederum eine „Generalised Gradient Approximation (GGA)-Methode“ vom PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) Typ [48] sowie die projected-augmented wave (PAW) Methode [49] implementiert. Für die Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4 wurde weiterhin eine „cut-off“ Energie von 500 eV und ein dichtes Netz von $8 \times 8 \times 14$ k-Punkten gewählt. Für die Berechnungen wurde zunächst eine Relaxation der Elementarzellenparameter sowie der Atomkoordinaten erlaubt. Anschließend wurden die Cl-Pd-Cl-Winkel innerhalb

der $PdCl_4$ -Gruppen manuell verändert (von 180° bis zu 160° mit Schritten von je 2°) und die Gesamtenergie berechnet.

Ergebnisse der ab initio Rechnungen

Anhand der Berechnungen für eine isolierte $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe in der Gasphase ist ersichtlich, dass das Kraftfeld des Cl-Pd-Cl-Winkels relativ schwach ist. Obwohl eine planare Umgebung von Pd(II) aufgrund der d^8 -Elektronenkonfiguration den energetisch günstigsten Zustand darstellt, wird beobachtet, dass für eine Änderung des Cl-Pd-Cl-Winkels von 180° auf 170° nur etwa 5 kJ/mol benötigt werden. Wird eine $PdCl_4^{2-}$ in der Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4 betrachtet, so verringert sich diese Energie aufgrund des attraktiven Einflusses der Tl^+ -Kationen um etwa 25%. Die berechneten Energiewerte in Abhängigkeit des Cl-Pd-Cl-Winkels in beiden Modellsystemen werden in Abbildung 5.23 gezeigt.

Wird nun berücksichtigt, dass in der Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ zweifach geladene Kationen (Pb^{2+}) anstatt der einfach geladenen Tl^+ -Ionen auf die $PdCl_4$ -Gruppen einwirken, so scheint eine weitere Absenkung der für die Winkelung der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen notwendigen Energie plausibel.

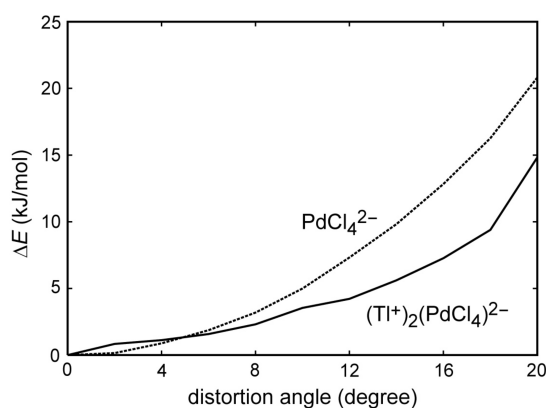


Abbildung 5.23: Berechnete Energieunterschiede für verschiedene Abweichungen der Cl-Pd-Cl-Winkel von 180° innerhalb eines $PdCl_4^{2-}$ -Ions. Es werden die Ergebnisse für eine isolierte $PdCl_4^{2-}$ -Gruppe im Vakuum sowie einer in der Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4 „gebundenen“ Einheit dargestellt.

5.2 $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$

Isotyp zu der soeben beschriebenen Verbindung konnten ausgehend von einem Eduktgemenge mit dem molaren Verhältnis wie $RbCl:PdCl_2:PbCl_2$ gleich 3:3:1 die Verbindung $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ synthetisiert werden. Das innig vermischte Eduktgemenge wurde dazu unter Vakuum in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen, mit Hilfe der Flamme eines Bunsenbrenners aufgeschmolzen und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Anschließend wurde das Präparat ca 3 Monate bei 250 °C getempert. Das auf diesem Weg synthetisierte mikrokristalline Pulver kann anhand des gemessenen Pulverdiffraktogramms als $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ identifiziert werden. Dazu wird dieses mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm verglichen. Durch einen Vergleich des Diffraktogramms mit den Reflexlagen von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ ist die Isotypie zur tetragonalen Modifikation dieser Verbindung zu erkennen (siehe Abbildung 5.1).

Aufgrund der beobachteten Isotypie zu $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ wurde auch für den Fall der Rubidiumverbindung versucht, eine orthorhombische Modifikation zu synthetisieren. Dazu wurde analog zur Synthese des orthorhombischen $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ ein Eduktgemenge, das wie oben beschrieben hergestellt wurde, in einem elektrischen Widerstandsofen bis zur Schmelze erhitzt und langsam abgekühlt.

Mit Hilfe eines Lichtmikroskops konnten Kristalle mit gut ausgebildeten Wachstumsflächen isoliert werden, die anhand der ermittelten Gitterparameter als $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ der tetragonalen Modifikation identifiziert wurden. Auch eine pulverdiffraktometrische Untersuchung des Produkts bestätigte das Vorliegen von phasenreinem $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ der tetragonalen Modifikation.

Auch Tempern von Eduktgemischen, die wie oben beschrieben hergestellt wurden, bei Temperaturen von 280 °C und 350 °C ergaben ausschließlich die tetragonale Modifikation von $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$.

Als weitere Möglichkeit zur Synthese von $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ stellte sich die Hydrothermalsynthese heraus. Dabei wurden 0,5 g eines oben beschriebene Eduktgemenges in eine Quarzglasampulle gefüllt und 0,5 mL Wasser hinzugefügt. Die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen. Nach sechswöchigem Tempern bei 90 °C konnten unter dem Lichtmikroskop schwarze ($Rb_3PbPd_3Cl_{11}$), schön ausgebildete sowie helle Kristalle beobachtet werden. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen, schwarzen Kristalls der Ver-

bindung $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ wird in Abbildung 5.24 gezeigt. Ein Pulverdiffraktogramm des Präparates bestätigte das Vorliegen von röntgenografisch phasenreinem $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ (tetragonal).

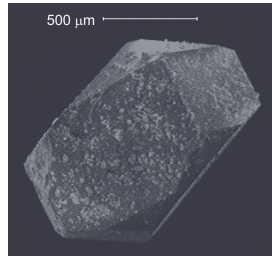


Abbildung 5.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines hydrothermal synthetisierten Kristalls der Verbindung $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$.

5.2.1 Kristallstruktur von $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$

Aus einem aus der Schmelze langsam abgekühlten Präparat wurde ein Kristall der Verbindung $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ isoliert. Die aus einer Einkristallstrukturanalyse ermittelten kristallografischen Daten sowie Angaben zu den Messbedingungen sind in den Tabellen 5.8, 5.9 und 5.10 aufgeführt.

Da die Verbindung $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ isotyp zur tetragonalen Modifikation der Caesiumverbindung kristallisiert, wird auf eine detaillierte Beschreibung der Kristallstruktur verzichtet.

Ein Unterschied zum Strukturmodell der genannten Caesiumverbindung besteht allerdings in der Besetzung der Position der terminalen Chloridionen der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen.

Statt einer halbbesetzten Lage, wie in $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ (Cl(4)) beschrieben, werden in dieser Kristallstruktur zwei dicht beieinander liegende terminale Lagen gefunden. Bei einer Verfeinerung der Besetzungsfaktoren werden Werte von etwa 0,34 und 0,16 erhalten.

Zur Veranschaulichung dieses Unterschieds in der Strukturbeschreibung der beiden isotypen Verbindung werden in Abbildung 5.25 zwei $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen gezeigt, wobei alle möglichen Lagen als vollbesetzte Positionen dargestellt werden. Diese Abbildung ist also als Superposition der tatsächlich im Kristall existierenden Gruppen zu verstehen.

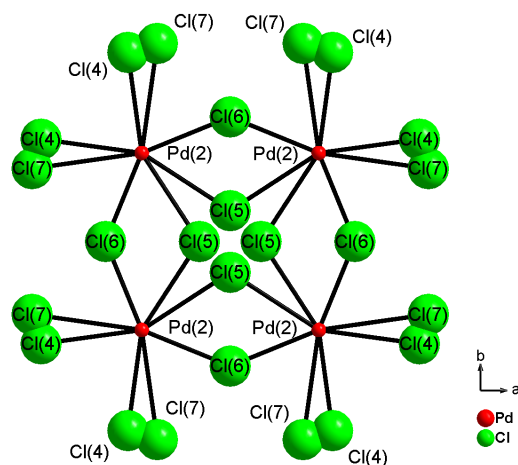


Abbildung 5.25: Fehlgeordnete $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen in $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$. Der Besetzungsfaktor der terminalen Chloridpositionen beträgt dabei 0,3 bzw. 0,2, während die verbrückenden Positionen nur zur jeweils einem Viertel besetzt werden.

Auf aus der Gesamtheit der Einkristalldaten zusammengestellten Präzessionsaufnahmen, die mit Hilfe des Programmpakets EvalCCD [13] berechnet wurden, treten sogenannte „Streaks“, also unscharfe Reflexe auf, die auf Fehlordnungen in einer größeren Elementarzelle hindeuten. Eine solche Vergrößerung der Elementarzelle wäre notwendig um eine Ausordnung der $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Baugruppen beschreiben zu können, wie bereits für die isotype Caesiumverbindung erläutert wurde (siehe Abschnitt 5.1.1.2). Außerdem werden auch auf den Präzessionsaufnahmen, die aus den Einkristalldaten der Rubidiumverbindung erzeugt wurden, wenige Zwischenreflexe beobachtet, die für eine Verdopplung der kristallografischen a- und b-Achse sprechen würden. Bei einer Integration der Beugungsdaten mit einer entsprechenden Elementarzelle kann allerdings aus den resultierenden Daten keine sinnvolle Strukturlösung erhalten werden, da auch hier zu wenige zusätzliche Beugungsreflexe erhalten werden.

Eine Präzessionsaufnahme, auf der die soeben beschriebenen unscharfen Reflexe („Streaks“) zu erkennen sind, ist exemplarisch in Abbildung 5.26 dargestellt.

Tabelle 5.8: Kristallografische Daten von $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$Rb_3PbPd_3Cl_{11}$
molare Masse	$1172,75 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	150 K
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$P 4_2/nm$ (Nr. 134)
Elementarzellenparameter	a = $9,543(1) \text{ \AA}$ b = $9,543(1) \text{ \AA}$ c = $20,805(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$1894,66 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
berechnete Dichte	$4,111 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Farbe	dunkelrot/schwarz
Absorptionskoeffizient	$20,85 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3,02^\circ \leq \theta \leq 35,00^\circ$
Reflexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-33 \leq l \leq 33$
Zahl der gemessenen Reflexe	53775
Zahl der unabhängigen Reflexe	2235
Vollständigkeit	99,9 %
interner R-Wert	6,04 %
F_{000}	2072
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	78
R-Wert für alle Reflexe	4,37 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	2,85 % [1734]
wR ₂	6,04 %
Goodness of Fit GooF	1,047
minimale Restelektronendichte	$-3,47 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ($d_{Pd(2)} = 0,75 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$2,57 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ($d_{Pd(2)} = 0,44 \text{ \AA}$)

Tabelle 5.9: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Pb	4g	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,08381(1)	0,01417(6)	
Rb(1)	8h	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0,11861(2)	0,0204(1)	
Rb(2)	4g	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0,13525(4)	0,0306(2)	
Pd(1)	4e	0	0	$\frac{1}{2}$	0,00932(8)	
Pd(2)	8m	-0,03959(4)	0,03959(4)	0,24629(2)	0,0295(1)	
Cl(1)	16n	0,0037(9)	-0,24114(8)	0,49505(4)	0,0150(1)	
Cl(2)	8m	-0,0385(1)	0,0385(1)	0,13540(6)	0,0221(3)	
Cl(3)	8m	-0,0395(1)	0,0395(1)	0,35661(6)	0,0269(3)	
Cl(4)	16n	-0,0068(6)	-0,1996(4)	0,2456(2)	0,0270(8)	0,34
Cl(5)	8j	$-\frac{1}{4}$	0,1767(5)	0,25	0,0170(9)	0,25
Cl(6)	8j	$-\frac{1}{4}$	-0,0463(6)	0,25	0,025(1)	0,25
Cl(7)	16n	-0,077(1)	-0,221(8)	0,2464(6)	0,028(2)	0,16

Tabelle 5.10: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ entsprechend $exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	0,01464(8)	0,01464(8)	0,0133(1)	0	0	-0,0026(1)
Rb(1)	0,0208(2)	0,0219(2)	0,0185(2)	0	0	0,0011(2)
Rb(2)	0,0349(3)	0,0349(3)	0,0218(4)	0	0	-0,0013(5)
Pd(1)	0,0088(1)	0,0088(1)	0,0104(2)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0007(2)
Pd(2)	0,0396(2)	0,0396(2)	0,0093(2)	0,0002(1)	-0,0002(1)	0,0148(2)
Cl(1)	0,0153(3)	0,0100(3)	0,0196(3)	-0,0004(3)	-0,0037(3)	0,0006(4)
Cl(2)	0,0280(5)	0,0280(5)	0,0102(5)	0,0015(3)	-0,0015(3)	-0,0006(6)
Cl(3)	0,0353(6)	0,0353(6)	0,0100(5)	-0,001(3)	0,0010(3)	0,0112(7)
Cl(4)	0,048(2)	0,013(1)	0,020(1)	-0,001(1)	0,001(2)	0,007(1)
Cl(5)	0,010(2)	0,014(2)	0,027(2)	0	-0,002(2)	0
Cl(6)	0,041(3)	0,014(2)	0,021(2)	0	0,002(3)	0
Cl(7)	0,045(5)	0,022(5)	0,017(3)	0,003(4)	0,001(5)	0,009(3)

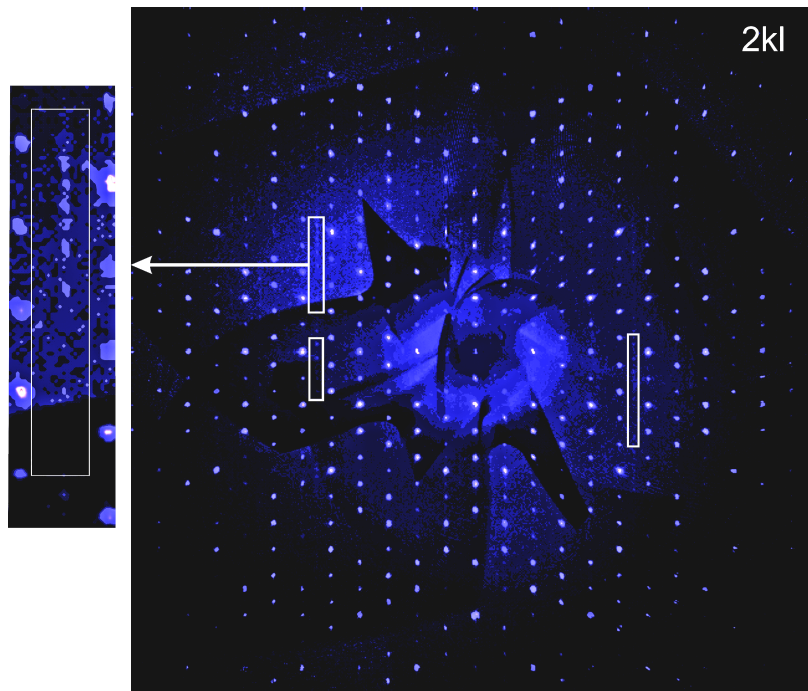


Abbildung 5.26: Berechnete Präzessionsaufnahme von $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$. Gezeigt wird die Ebene „2kl“ bzw. eine Vergrößerung eines Ausschnitts dieser Aufnahme, auf dem die beschriebenen „Streaks“ zu erkennen sind.

5.2.2 Spektroskopische Untersuchungen von $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$

Von einer phasenreinen Probe der Verbindung $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ wurden Raman und IR Spektren im fernen Infrarotbereich gemessen. Da die untersuchte Verbindung isotyp zu der bereits beschriebenen Caesiumverbindung kristallisiert, erscheint ein Vergleich der gemessenen Spektren sinnvoll. In Abschnitt 5.3.1 werden daher die IR- bzw. Raman Spektren aller drei isotypen Verbindungen des Formeltyps $M_3PbPd_3Cl_{11}$ ($M = Cs, Rb, Tl$) dargestellt. Die beobachteten Banden sind den Pd-Cl-Streck- bzw. Deformationsschwingungen zuzuordnen. Eine genaue Zuordnung ist hier nicht möglich, da sowohl quadratisch planare $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen als auch $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen in der Kristallstruktur existieren. Die Signale der verschiedenen Gruppen überlagern sich und ergeben stark verbreiterte Banden, wie im Spektrum zu erkennen ist.

5.2.3 Thermoanalytische Untersuchung von $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$

An einer röntgenografisch phasenreinen Probe der Verbindung $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ wurde außerdem eine DSC Messung durchgeführt. Das erhaltene Diagramm ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Die Substanz schmilzt demnach bei 425 °C und erstarrt bei 401 °C. Die anderen Effekte, die auf beiden Heizkurven sowie der Kühlkurve zu beobachten sind, konnten bislang nicht erklärt werden. Allerdings kann eine Reaktion der Substanz mit dem Tiegelmaterial nicht vollständig ausgeschlossen werden, da sich nach der Messung eine leichte Verfärbung auf der Innenseite Goldtiegels zeigte.

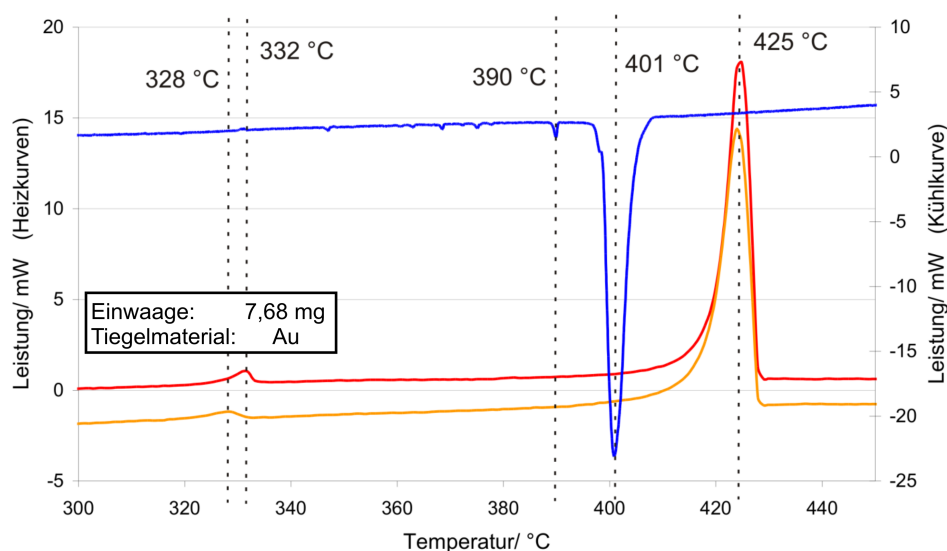


Abbildung 5.27: DSC Untersuchung von $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$. (rote Linie: erste Heizkurve; orange Linie: zweite Heizkurve; blaue Linie: Kühlkurve)

5.3 $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$

Durch isotypen Ersatz des Alkaliions in $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ durch ein einfach positives Thalliumion konnte mit $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$ eine weitere Verbindung dieses Strukturtyps hergestellt werden. Die Synthese erfolgt dabei analog zu der soeben beschriebenen Rubidiumverbindung, wobei statt Rubidiumchlorid das entsprechende Thalliumsalz verwendet wird. Nach einer Temperzeit von ca. 2 Monaten

bei 330 °C, zeigte ein gemessenes Pulverdiffraktogramm nur noch die Reflexe der Verbindung $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$, welches isotyp zur tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ bzw. $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ kristallisiert. Anhand eines Vergleiches der Pulverdiffraktogramme ist diese strukturelle Verwandtschaft der drei Verbindungen klar zu erkennen (siehe Abbildung 5.1, S. 90).

Auch diese Verbindung konnte analog zu $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$ auf hydrothermale Syntheseweg in kristalliner Form erhalten werden. Die Proben, die 0,5 g eines Eduktgemenges der Zusammensetzung $TlCl:PbCl_2:PdCl_2$ im molaren Verhältnis 3:1:3 sowie 0,5 mL H_2O enthielten, wurden dazu unter Vakuum in Quarzglasampullen einer Länge von etwa 12 cm und eines Durchmessers von 10 mm eingeschmolzen und bei 50 °C getempert. Ein von diesem Präparat gemessenes Pulverdiffraktogramm zeigt ausschließlich Reflexe der Verbindung $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$, wie anhand eines Vergleichs mit aus Einkristalldaten berechneten Reflexlagen gezeigt werden kann. Aus einem anderen hydrothermalen Präparat, das aus einem Eduktgemenge von $TlCl:PdCl_2:PbCl_2$ in äquimolarem Verhältnis sowie 1 mL gesättigter $PbCl_2$ -Lösung hergestellt wurde, konnten schwarze Einkristalle der Verbindung $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$ isoliert werden. Dazu wurde das Präparat unter Vakuum in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Nach einer Temperzeit von ca. 10 h bei 120 °C wurde das Präparat mit einer Geschwindigkeit von 1 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Eine Einkristallstrukturanalyse erfolgte an einem aus einem Festkörperpräparat isolierten Einkristall. Die kristallografischen Daten sowie Angaben zu den Messbedingungen sind den Tabellen 5.11, 5.12 und 5.13 zu entnehmen. Ebenso werden die verfeinerten Besetzungsfaktoren der fehlgeordneten Chloridpositionen in Tabelle 5.12 angegeben.

Auf eine Beschreibung der Kristallstruktur wird verzichtet, da die genannte Verbindung isotyp zu der entsprechenden Rubidiumverbindung kristallisiert, die in Kapitel 5.2 beschrieben wurde.

Tabelle 5.11: Kristallografische Daten von $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$Tl_3PbPd_3Cl_{11}$
molare Masse	$1529,45 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	150 K
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$P 4_2/nm$ (Nr. 134)
Elementarzellenparameter	$a = 9,495(1) \text{ \AA}$ $b = 9,495(1) \text{ \AA}$ $c = 20,711(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$1867,0 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
berechnete Dichte	$5,441 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	dunkelrot/schwarz
Absorptionskoeffizient	$39,15 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3,03^\circ \leq \theta \leq 30,49^\circ$
Reflexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-29 \leq l \leq 29$
Zahl der gemessenen Reflexe	20280
Zahl der unabhängigen Reflexe	1546
Vollständigkeit	99,9 %
interner R-Wert	7,33 %
F_{000}	2600
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	77
R-Wert für alle Reflexe	7,78 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	3,99 % [982]
wR_2	7,69 %
Goodness of Fit GooF	1,048
minimale Restelektronendichte	$-2,36 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Tl(1)}=0,33 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$1,01 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Cl(1)}=1,72 \text{ \AA}$)

Tabelle 5.12: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Pb	4g	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,08334(3)	0,0264(1)	
Tl(1)	8h	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0,11804(2)	0,0434(2)	
Tl(2)	4g	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0,13691(5)	0,0850(3)	
Pd(1)	4e	0	0	$\frac{1}{2}$	0,0178(2)	
Pd(2)	4e	-0,03738(7)	0,03738(7)	0,24578(4)	0,0348(2)	
Cl(1)	16n	0,003(2)	-0,2417(2)	0,49469(9)	0,0301(4)	
Cl(2)	8m	-0,0364(3)	0,0364(3)	0,1349(1)	0,0392(9)	
Cl(3)	8m	-0,0381(3)	0,0381(3)	0,3560(1)	0,049(1)	
Cl(4)	16n	0,003(1)	-0,2022(1)	0,2446(6)	0,048(2)	0,31
Cl(5)	8j	$-\frac{1}{4}$	0,167(1)	$\frac{1}{4}$	0,047(3)	0,28
Cl(6)	8j	$-\frac{1}{4}$	-0,043(2)	$\frac{1}{4}$	0,046(4)	0,22
Cl(7)	16n	-0,078(3)	-0,215(2)	0,249(1)	0,061(6)	0,19

Tabelle 5.13: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	0,0270(2)	0,0270(2)	0,0252(3)	0	0	-0,0039(4)
Tl(1)	0,0455(3)	0,0425(3)	0,0423(3)	0	0	0,0024(3)
Tl(2)	0,0981(5)	0,0981(5)	0,0588(6)	0	0	-0,005(1)
Pd(1)	0,0171(3)	0,0171(3)	0,0192(5)	0,0023(3)	-0,0023(3)	0,0006(5)
Pd(2)	0,0427(3)	0,0427(3)	0,0190(4)	0,0007(3)	-0,0007(3)	0,0117(4)
Cl(1)	0,0324(9)	0,0194(8)	0,0385(1)	-0,0009(1)	-0,0094(8)	0,001(1)
Cl(2)	0,049(1)	0,049(1)	0,019(1)	0,0032(9)	-0,0032(9)	-0,005(2)
Cl(3)	0,065(2)	0,065(2)	0,018(1)	-0,0024(9)	0,0024(9)	0,013(2)
Cl(4)	0,058(5)	0,028(4)	0,058(6)	0,003(4)	0,007(7)	0,008(4)
Cl(5)	0,030(5)	0,042(5)	0,068(8)	0	0,003(6)	0
Cl(6)	0,042(8)	0,048(8)	0,049(8)	0	-0,009(9)	0
Cl(7)	0,12(2)	0,029(1)	0,037(7)	-0,03(1)	0,01(2)	0,001(9)

5.3.1 Spektroskopische Untersuchungen von $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$

Röntgenografisch phasenreine Proben der Verbindung $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$ wurden IR und Raman spektroskopisch untersucht. Die gemessenen Spektren werden in Abbildung 5.28 im Vergleich zu denen der isotypen Verbindungen $M_3PbPd_3Cl_{11}$ ($M = Cs, Rb$) dargestellt.

Im Bereich von 50-400 Wellenzahlen werden Banden von Pd-Cl Streck- und Deformationsschwingungen beobachtet. Wie bereits für die Verbindung $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ beschrieben wurde, ist eine genaue Zuordnung der beobachteten Banden für diesen Verbindungstyp nicht möglich, da sowohl quadratisch planare $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen als auch $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen in der Kristallstruktur existieren.

Der Unterschied zwischen den hier gezeigten Spektren und denen von Verbindungen, die ausschließlich quadratisch planare $PdCl_4$ -Gruppen enthalten, ist deutlich zu erkennen. Für Verbindungen des Formeltyps $M_3PbPd_3Cl_{11}$ wird eine deutlich größere Anzahl an Banden beobachtet, die durch ein gleichzeitiges Vorliegen von $PdCl_4^{2-}$ - und $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen zu erklären ist.

Theoretische Rechnungen zur Vorhersage der zu erwartenden Banden waren aufgrund der Größe der Elementarzelle und der vorliegenden Fehlordnung innerhalb der Kristallstruktur nicht möglich. Anhand des Vergleichs der gemessenen Spektren kann ausgesagt werden, dass die Spektren der drei isotypen Verbindungen des Formeltyps $M_3PbPd_3Cl_{11}$ ($M = Cs, Rb, Tl$) die gleichen Banden zeigen, allerdings leichte Verschiebungen je nach in der Kristallstruktur vorhandenem Kation (Cs, Rb oder Tl) auftreten.

5.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen von $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$

Der Schmelzpunkt der Verbindung $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$ wurde mit etwa 354 °C bestimmt. Aufgrund eines Defektes des verwendeten Tiegels konnte nur die erste Heizkurve der Verbindung aufgenommen werden. Anhand dieser kann allerdings ausgesagt werden, dass abgesehen von einem endothermen Effekt am Schmelzpunkt der Substanz (354 °C) keinerlei Effekte zu beobachten sind.

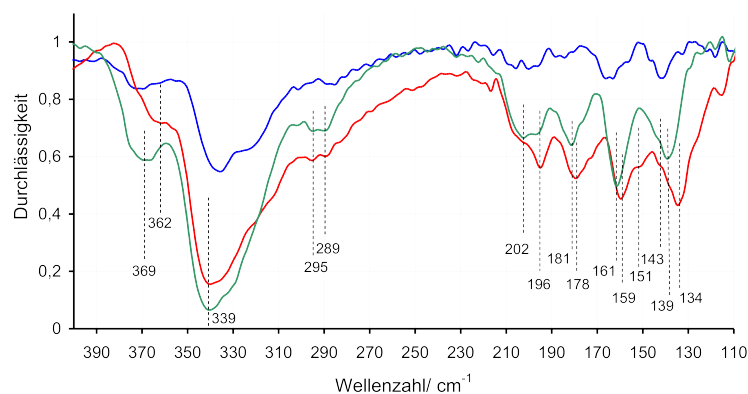


Abbildung 5.28: Darstellung der FIR-Spektren der drei isotypen Verbindungen des Formeltyps $M_3PbPd_3Cl_{11}$ ($M = Cs, Rb, Tl$). (Blaue Linie: $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$, rote Linie: $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$, grüne Linie: $Rb_3PbPd_3Cl_{11}$) Die Position der Banden wird in der Einheit $[cm^{-1}]$ im Diagramm angegeben.

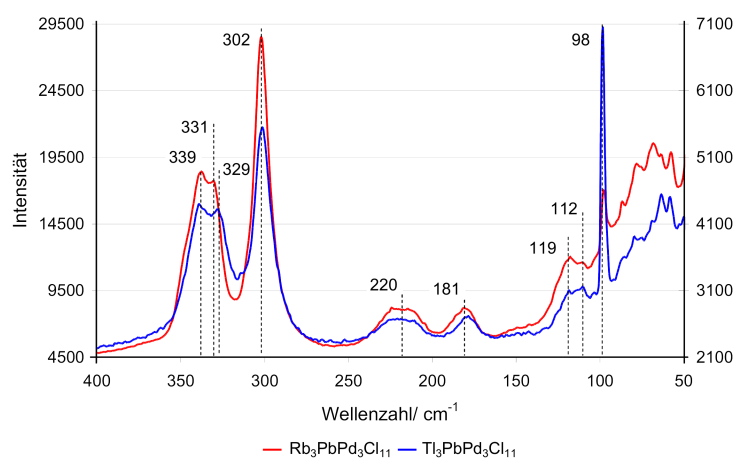


Abbildung 5.29: Raman Spektren der Verbindungen $M_3PbPd_3Cl_{11}$ ($M = Rb, Tl$). Die Position der Banden wird in der Einheit $[cm^{-1}]$ im Diagramm angegeben.

6 $M_3PbPd_3Br_{11}$

Um entsprechend zu den eben beschriebenen Verbindungen die entsprechenden Bromide zu synthetisieren wurde zunächst eine Mischungsreihe ausgehend von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ hergestellt, indem verschiedene Eduktgemenge von jeweils 0,5 g in Quarzglasampullen eingewogen und unter Vakuum eingeschmolzen wurden, die den stöchiometrischen Verhältnissen der in Abbildung 6.2 aufgelisteten Verbindungen entsprechen. Die Präparate wurden in der Flamme eines Bunsenbrenners zur Rotglut erhitzt und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Nach einer Temperzeit von etwa vier Wochen bei 250 °C wurden die Präparate pulverdiffraktometrisch untersucht.

Dabei sollte untersucht werden, ob eine spezifische Substitution der Chloridpositionen der quadratisch planaren $PdCl_4^{2-}$ - bzw. $Pd_2Cl_7^{3-}$ -Gruppen möglich ist, bzw. in wie weit eine solche Substitution Einfluss auf den Strukturtyp der Verbindungen $M_3PbPd_3X_{11}$ hätte.

Es ist zu erkennen, dass die Reflexlagen aller Präparate, bis auf Verschiebungen entsprechend des Einbaus der jeweiligen Menge an Bromid- statt Chloridionen, mit denen der tetragonalen Modifikation von $Cs_3PbPd_3Cl_{11}$ übereinstimmen. Es ist also möglich die Chloridionen dieser Verbindung ohne eine Änderung des Strukturtyps durch Bromidionen zu ersetzen.

Von der entsprechenden Rubidium- bzw. Thalliumverbindung wurden keine Mischungsreihen untersucht, allerdings konnte gezeigt werden, dass auch für diese Verbindungen eine vollständige Substitution der Chlorid- durch Bromidionen unter Beibehaltung des Strukturtyps möglich ist.

Die Pulverdiffraktogramme dieser Verbindungen werden in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Pulverdiffraktogramme der Mischungsreihe $Cs_3PbPd_3Cl_{11-x}Br_x$ werden in Abbildung 6.2 gezeigt.

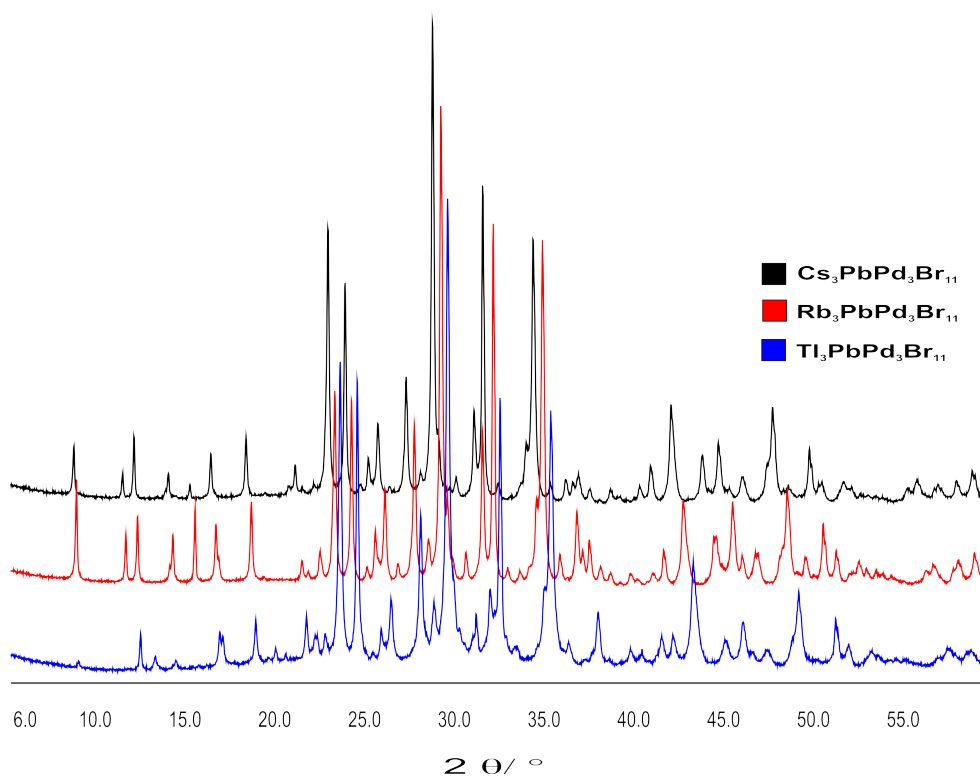


Abbildung 6.1: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Br}_{11}$ ($\text{M} = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

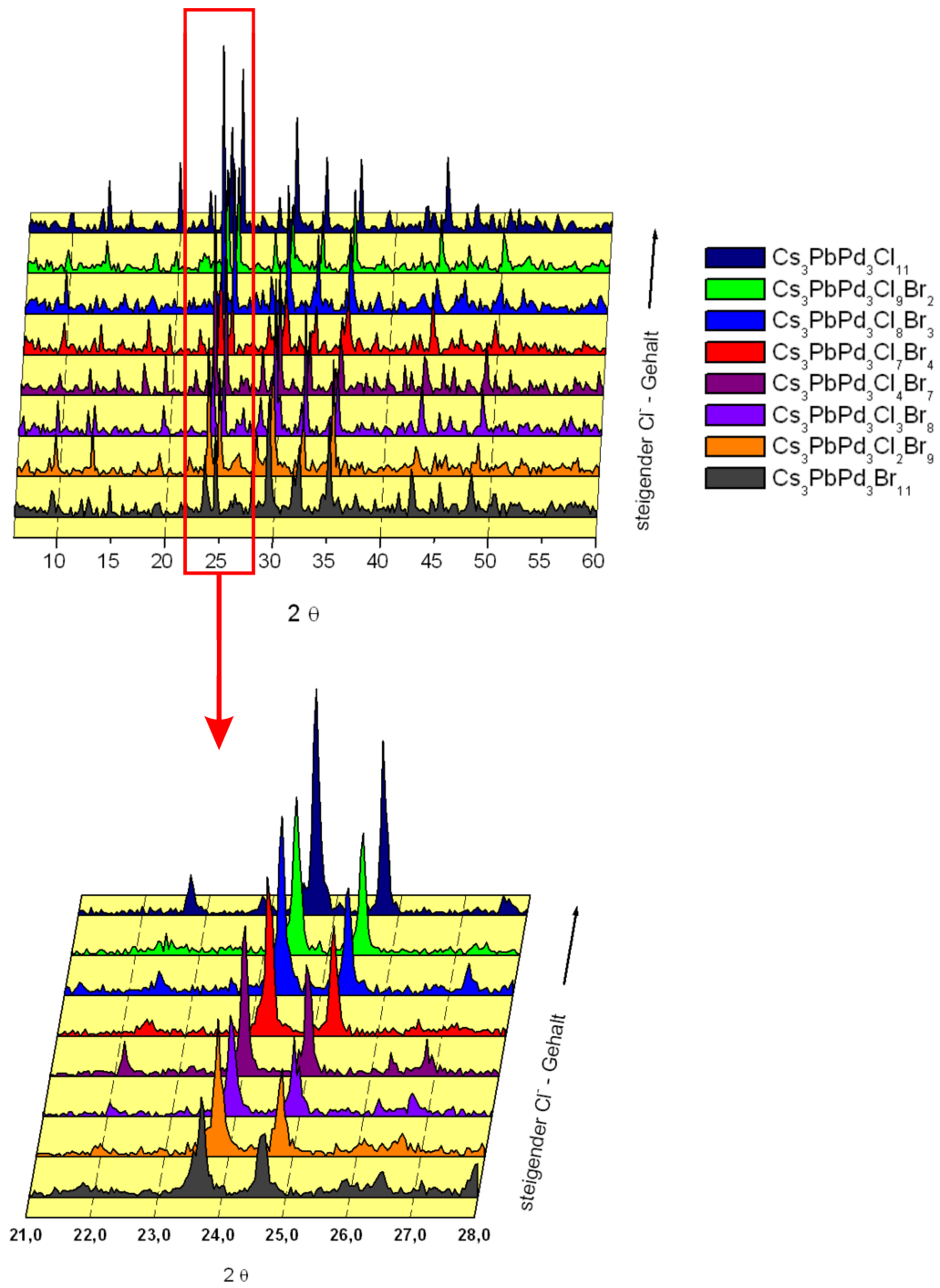


Abbildung 6.2: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $Cs_3PbPd_3Cl_{11-x}Br_x$.

6.1 Spektroskopische Untersuchungen von $M_3PbPd_3Br_{11}$ ($M = Tl, Rb, Cs$)

Phasenreine Proben der Verbindung $M_3PbPd_3Br_{11}$ ($M = Tl, Rb, Cs$) wurden IR und Raman spektroskopisch untersucht. Die gemessenen Spektren werden in den Abbildungen 6.3 und 6.4 dargestellt.

Die Banden der Pd-Br-Streck- und Deformationsschwingungen werden im Bereich von 50-300 Wellenzahlen beobachtet. Wie bereits für die isotypen Verbindungen $M_3PbPd_3Cl_{11}$ ($M = Cs, Rb, Tl$) beschrieben wurde, ist auch hier eine genaue Zuordnung der beobachteten Banden nicht möglich, da sowohl quadratisch planare $PdBr_4^{2-}$ -Gruppen als auch $Pd_2Br_7^{3-}$ -Gruppen in der Kristallstruktur vorliegen.

Der Unterschied zwischen den hier gezeigten Spektren und denen von Verbindungen, die ausschließlich quadratisch planare $PdBr_4$ -Gruppen aufweisen (siehe z. B. Abschnitt 7.2.2), ist durch die in diesem Fall deutlich größere Anzahl an beobachteten Banden deutlich zu erkennen.

Anhand des Vergleichs der Spektren kann ausgesagt werden, dass die Spektren der drei isotypen Verbindungen des Formeltyps $M_3PbPd_3Br_{11}$ die gleichen Banden zeigen, wobei allerdings leichte Verschiebungen je nach in der Kristallstruktur vorhandenem Kation (Cs, Rb oder Tl) auftreten. Die Spektren zeigen außerdem deutliche Ähnlichkeiten zu denen der isotypen Chloridverbindungen. Die Pd-Br-Schwingungen werden dabei im Vergleich zu den Pd-Cl-Schwingungen, wie zu erwarten, zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

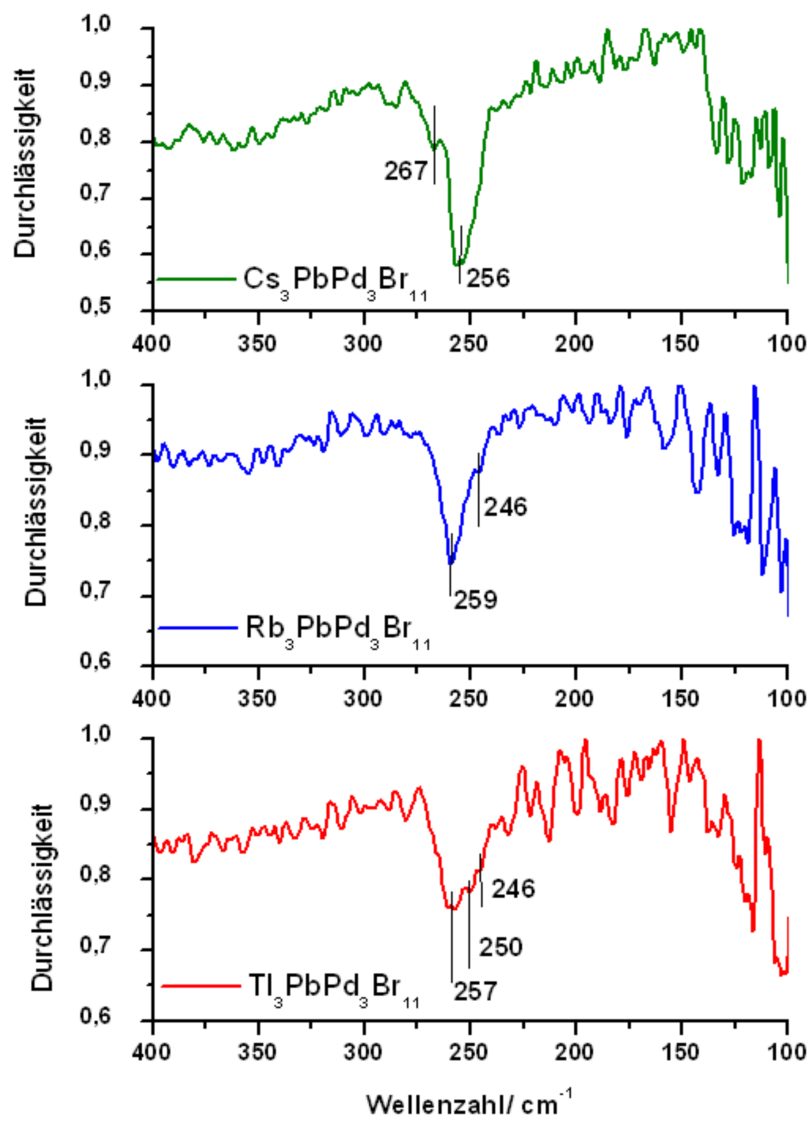


Abbildung 6.3: F-IR Spektren der Verbindungen $M_3PbPd_3Br_{11}$ ($M = Tl, Rb, Cs$).

6.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen $M_3PbPd_3Br_{11}$ ($M = Tl, Rb, Cs$)

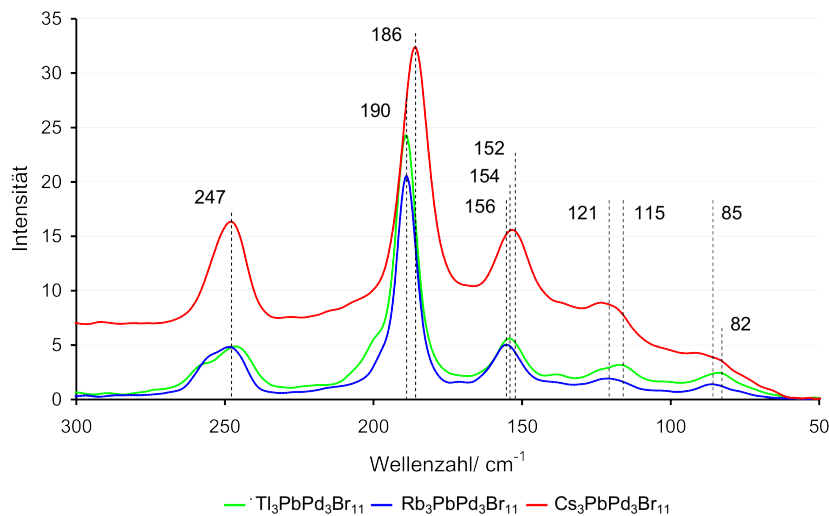


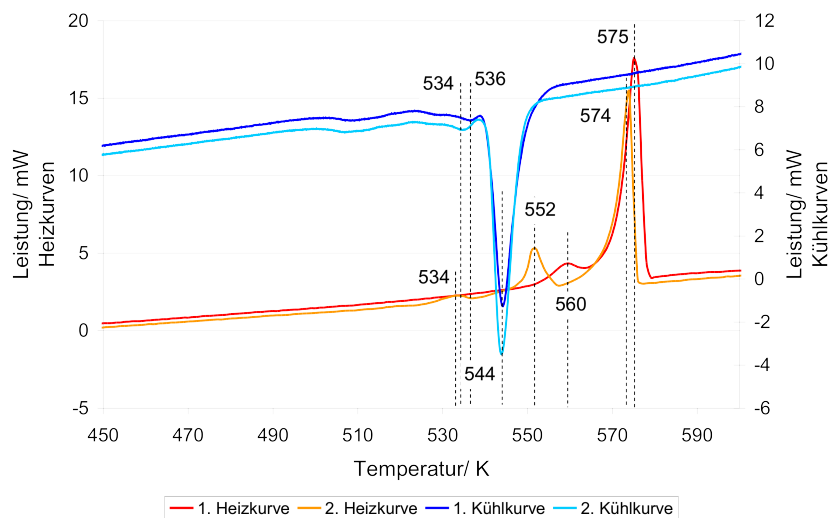
Abbildung 6.4: Raman Spektren der Verbindungen $M_3PbPd_3Br_{11}$ ($M = Cs, Rb, Tl$). Die Position der Banden wird in der Einheit [cm^{-1}] im Diagramm angegeben.

6.2 Thermoanalytische Untersuchungen der Verbindungen $M_3PbPd_3Br_{11}$ ($M = Tl, Rb, Cs$)

Anhand einer DSC-Untersuchung der Verbindung $Cs_3PbPd_3Br_{11}$ lässt sich der Schmelzpunkt dieser Substanz bei etwa 664 K (391 °C) sowie die Erstarrungstemperatur bei etwa 628 K (355 °C) bestimmen. Es sind keine weiteren Effekte zu beobachten.

Auch für die Verbindung $Tl_3PbPd_3Cl_{11}$ wurde eine DSC Untersuchung durchgeführt, so dass auch für diese Substanz Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur bei ca. 302 °C bzw. 263 °C angegeben werden können.

Bei der DSC Messung von $Tl_3PbPd_3Br_{11}$ sind allerdings noch weitere Effekte in der Nähe des Schmelzpunkts zu erkennen, wie in Abbildung 6.5 gezeigt wird. Diese konnten bislang nicht erklärt werden. Aufgrund einer Verfärbung des verwendeten Tiegels kann allerdings eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial nicht ausgeschlossen werden, obwohl die Pulverdiffraktogramme der Substanz vor und nach der Messung übereinstimmen.

Abbildung 6.5: DSC-Messung von $Tl_3PbPd_3Br_{11}$.

Anhand eines „Testtiegels“, der mit der Substanz $Rb_3PbPd_3Br_{11}$ gefüllt und bei 450 °C in einen Ofen gelegt wurde, konnte eine Reaktion des Tiegelmaterials mit der zu untersuchenden Probe festgestellt werden, so dass diese an die Außenseite des Tiegels gelangen konnte. Eine DSC-Messung eines solchen Präparates war daher nicht möglich, so dass zur Schmelzpunktbestimmung eine DTA-Messung durchgeführt wurde. Anhand dieser Messung wurde die Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur bei 370 °C bzw. 347 °C beobachtet. Auf der DTA-Kurve waren, abgesehen von denen bei Schmelz- und Erstarrungstemperatur beobachteten, keine weiteren Effekte zu erkennen.

7 M_2PdX_4 ($M = Cs, Rb, Tl$)($X = Cl, Br$)

7.1 Cs_2PdCl_4 - Drei Varianten

Bereits 1989 wurde von Schröder über die Verbindung Cs_2PdCl_4 berichtet [1]. Die Kristallstrukturbeschreibung erfolgte zunächst in der tetragonalen Raumgruppe $P 4/mmm$. Bereits damals konnte allerdings gezeigt werden, dass durch Vermengen der Edukte $CsCl: PdCl_2$ im molaren Verhältnis 2:1, Aufschmelzen und Abschrecken der Probe und anschließendes Tempern bei 350 °C eine weitere unbekannte Phase erhalten wurde. Erst durch erneutes Tempern bei 260 °C wurden die Reflexe der tetragonalen Phase im Pulverdiffraktogramm erkennbar, wobei noch immer nicht zuordenbare Reflexe beobachtet wurden.

Durch hydrothermale Synthese in konzentrierter Salzsäure konnten phasenreine Präparate der Verbindung Cs_2PdCl_4 hergestellt werden und die tetragonale Metrik anhand eines Vergleichs von gemessenem Pulverdiffraktogramm und aus Einkristalldaten berechneten Beugungsdaten bestätigt werden. Außerdem wurde bereits damals gezeigt, dass durch Lagern dieser tetragonalen Modifikation bei Umgebungsbedingungen eine weitere orthorhombische Modifikation der Verbindung Cs_2PdCl_4 erhalten werden kann.

1999 wurde von Schüpp gezeigt, dass auf hydrothermale Syntheseweg sowohl die orthorhombische als auch die tetragonale Phase dieser Verbindung erhalten werden kann. Es konnte allerdings kein Zusammenhang zwischen Synthesebedingungen und Produkt (tetragonale oder orthorhombische Modifikation von Cs_2PdCl_4) gefunden werden, wodurch kinetische Gründe angenommen wurden. Anhand von DSC-Messungen wurde bereits damals die Phasenumwandlung dieser Verbindung untersucht. Diese Ergebnisse werden später genauer diskutiert. Bei diesen Untersuchungen fiel auf, dass noch eine weitere Phase der ternären Verbindung vorzuliegen schien, da das Pulverdiffraktogramm der Substanz nach

der Messung wiederum nicht zuordenbare Reflexe zeigte. Diese stimmten allerdings mit den Reflexlagen überein, die bereits 10 Jahre zuvor von Schröder beobachtet, aber nicht zugeordnet werden konnten.

Daher erschien es sinnvoll, diese dritte, bislang nicht strukturell aufgeklärte Phase von Cs_2PdCl_4 gezielt zu synthetisieren.

Ein Eduktgemenge (0,5 g) von $CsCl$ und $PdCl_2$ im molaren Verhältnis 2:1 wurde dazu in eine Quarzglasampulle (Länge ca. 15 cm, Durchmesser 10 mm) gefüllt und unter Vakuum eingeschmolzen. Das Präparat wurde anschließend in der Flamme eines Bunsenbrenners zur Rotglut erhitzt und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Da der Schmelzpunkt der Substanz bei 475 °C bekannt ist, wurde das Präparat im Ofen auf 500 °C zur Schmelze erhitzt und langsam (0,25 °C/h) bis auf 442 °C abgekühlt. Dabei wurde ein schwarzer Schmelzkuchen erhalten, dessen Oberfläche ein rautenförmiges Muster zeigte. Ein dunkelroter rautenförmiger Kristall wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops isoliert und röntgenografisch untersucht. Eine Beschreibung der Ergebnisse dieser Einkristallstrukturanalyse erfolgt in Abschnitt 7.1.1.

Ein Pulverdiffraktogramm der Substanz zeigte Übereinstimmung mit dem von Schröder beschriebenen unbekanntem Reflexmuster. Ebenso stimmt dieses Pulverdiffraktogramm mit den Reflexlagen überein, die Schüpp nach den DSC-Untersuchungen der tetragonalen bzw. orthorhombischen Modifikation erhielt. Durch den Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit den aus Einkristalldaten berechneten Reflexen kann das Vorliegen einer monoklinen Modifikation von Cs_2PdCl_4 bestätigt werden, wie in Abbildung 7.1 gezeigt wird.

Des Weiteren konnte durch zeitabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchungen gezeigt werden, dass diese monokline Modifikation unter Umgebungsbedingungen in die orthorhombische Modifikation übergeht (siehe Abbildung 7.1).

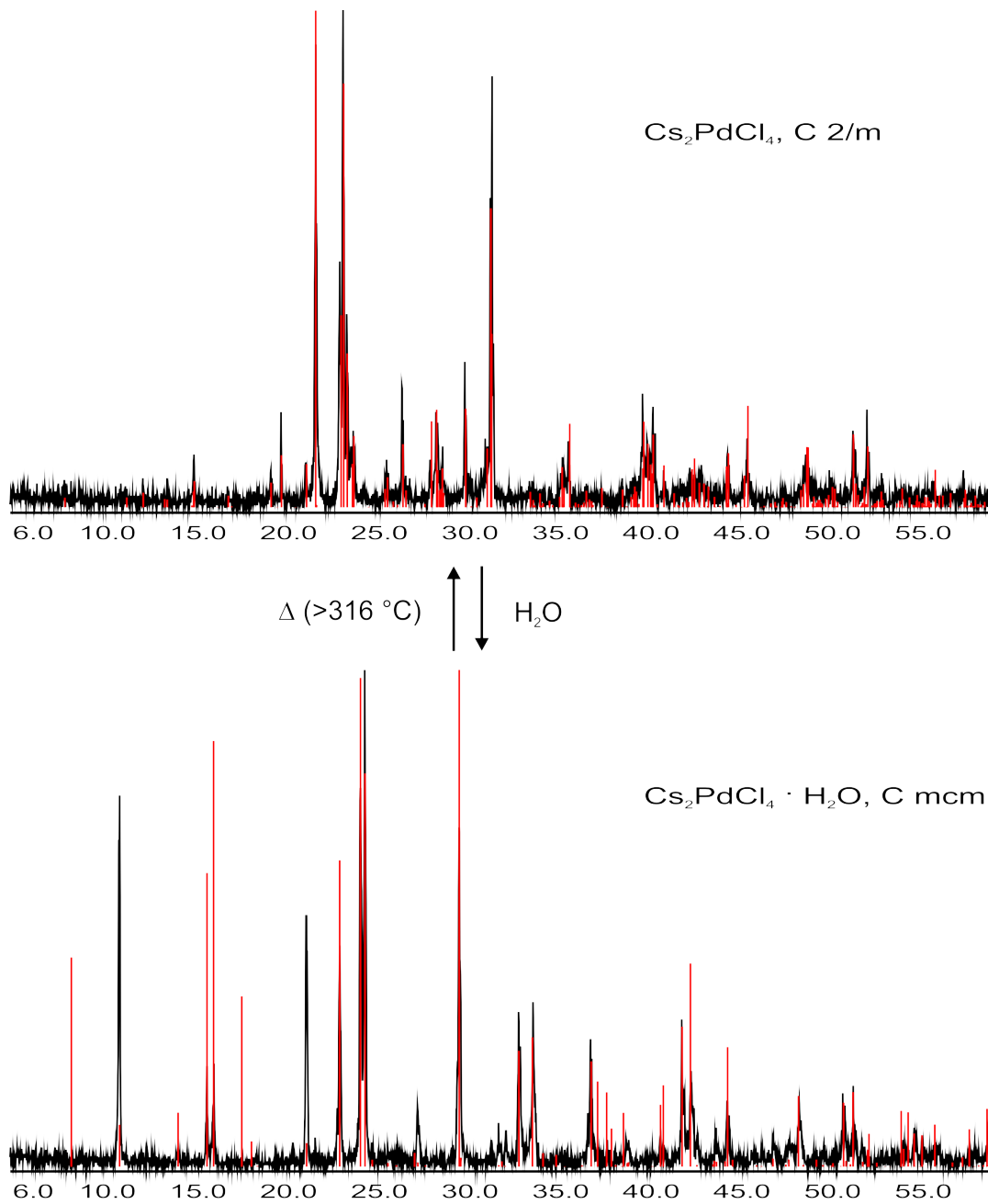


Abbildung 7.1: Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Verbindung Cs_2PdCl_4 . Die aus Einkristalldaten berechneten Reflexlagen sind rot dargestellt.

Anhand einer erneuten Einkristalluntersuchung an einem Kristall der orthorhombischen Phase von Cs_2PdCl_4 konnte daraufhin gezeigt werden, dass diese Umwandlung mit der Einlagerung von Wassermolekülen in die Kristallstruktur zusammenhängt. Bereits Schüpp beschrieb das Vorliegen von Restelektronendichten in der Kristallstruktur, allerdings konnte damals anhand der Datenqualität das Vorliegen von Kristallwasser nicht eindeutig bestätigt werden.

Auch die seinerzeit beschriebene Umwandlung der tetragonalen in die orthorhombische Modifikation wird wahrscheinlich durch den Einbau von Wassermolekülen ausgelöst. Anhand einer Beschreibung der Kristallstrukturen wird dieser Zusammenhang später genauer erläutert.

7.1.1 Die drei Kristallstrukturen von Cs_2PdCl_4 bzw. $Cs_2PdCl_4 \cdot H_2O$

Die Kristallstruktur der monoklinen Modifikation von Cs_2PdCl_4 wird durch die für diese Verbindungsklasse typischen Baugruppe einer quadratisch planaren $PdCl_4^{2-}$ -Einheit charakterisiert. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur wird in Abbildung 7.2 gezeigt.

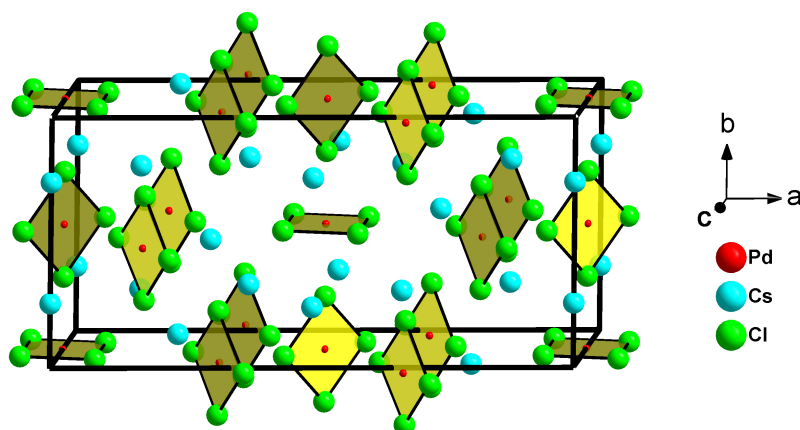


Abbildung 7.2: Ausschnitt der Kristallstruktur von Cs_2PdCl_4 (monokline Modifikation).

Tabelle 7.1: Kristallografische Daten von Cs₂PdCl₄ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	Cs ₂ PdCl ₄	Cs ₂ PdCl ₄ · 0,74 H ₂ O
molare Masse	514,04 g mol ⁻¹	527,37 g mol ⁻¹
Messtemperatur	Raumtemperatur	Raumtemperatur
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	C 2/m (Nr. 12)	C mcm (Nr. 63)
Elementarzellenparameter	a = 22,532(8) Å b = 11,017(2) Å c = 7,300(2) Å β = 101,94(4)°	a = 10,538(2) Å b = 10,294(2) Å c = 9,481(2) Å
Volumen der Elementarzelle	1772,96 Å ³	1028,49 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8	4
berechnete Dichte	3,852 g·cm ⁻³	3,423 g·cm ⁻³
Farbe	rot	rot
Absorptionskoeffizient	11,30 mm ⁻¹	9,75 mm ⁻¹
Messbereich	3,06° ≤ θ ≤ 27,51°	2,77° ≤ θ ≤ 30,97°
Reflexbereich	-29 ≤ h ≤ 29 -14 ≤ k ≤ 14 -9 ≤ l ≤ 9	-15 ≤ h ≤ 15 -14 ≤ k ≤ 14 -13 ≤ l ≤ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	10213	5967
Zahl der unabhängigen Reflexe	2099	911
Vollständigkeit	97,3 %	99,9 %
interner R-Wert	21,96 %	5,06 %
F ₀₀₀	1792	928
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])	
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])	
Zahl der verfeinerten Parameter	79	28
R-Wert für alle Reflexe	18,84 %	4,11 %
R-Wert (F ₀ >4σ(F ₀)) [Anzahl]	5,55 % [897]	2,40 % [626]
wR ₂	8,46 %	4,24 %
Goodness of Fit GooF	0,869	0,858
minimale Restelektronendichte	-1,66 e·Å ⁻³ (d _{Pd(2)} = 0,00 Å)	-0,80 e·Å ⁻³ (d _{Pd} = 0,75 Å)
maximale Restelektronendichte	1,45 e·Å ⁻³ (d _{Cl(6)} = 1,73 Å)	1,08 e·Å ⁻³ (d _{Cs} = 0,68 Å)

Tabelle 7.2: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in Cs_2PdCl_4 (monokline Modifikation) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	2a	0	0	0	0,0239(5)
Pd(2)	2b	$\frac{1}{2}$	0	0	0,0223(5)
Pd(3)	4i	0,18286(6)	0	0,6451(2)	0,0265(4)
Cs(1)	4i	0,30043(5)	0	0,4040(2)	0,0336(3)
Cs(2)	8j	0,15066(4)	0,24629(8)	0,0839(1)	0,0393(3)
Cs(3)	4h	0	0,2420(1)	$\frac{1}{2}$	0,0523(4)
Cl(1)	4i	0,0681(2)	0	0,8066(7)	0,038(1)
Cl(2)	4g	0	0,2102(4)	0	0,034(1)
Cl(3)	4ii	0,4273(2)	0	0,1836(6)	0,037(1)
Cl(4)	4i	0,2472(2)	0	0,9380(7)	0,049(1)
Cl(5)	4i	0,4256(2)	0	0,7309(6)	0,043(1)
Cl(6)	4i	0,1229(3)	0	0,3547(7)	0,058(2)
Cl(7)	8j	0,1857(2)	0,2080(3)	0,6357(5)	0,058(1)

Tabelle 7.3: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in Cs_2PdCl_4 (monokline Modifikation) entsprechend $exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	0,025(1)	0,019(1)	0,029(1)	0	0,009(1)	0
Pd(2)	0,024(1)	0,021(1)	0,021(1)	0	0,0029(1)	0
Pd(3)	0,0331(1)	0,0210(8)	0,0275(8)	0	0,0113(7)	0
Cs(1)	0,0344(8)	0,0233(7)	0,0418(8)	0	0,0049(6)	0
Cs(2)	0,0348(5)	0,0371(5)	0,0460(5)	0,0001(5)	0,0081(4)	0,0008(5)
Cs(3)	0,070(1)	0,0484(8)	0,0377(7)	0	0,0080(6)	0
Cl(1)	0,034(3)	0,039(3)	0,049(3)	0	0,025(3)	0
Cl(2)	0,035(3)	0,021(3)	0,049(3)	0	0,015(2)	0
Cl(3)	0,041(3)	0,036(3)	0,038(3)	0	0,019(3)	0
Cl(4)	0,043(3)	0,050(3)	0,048(3)	0	-0,004(3)	0
Cl(5)	0,034(3)	0,059(3)	0,030(3)	0	-0,005(2)	0
Cl(6)	0,087(5)	0,052(4)	0,029(3)	0	0,001(3)	0
Cl(7)	0,093(3)	0,022(2)	0,059(2)	0,002(2)	0,021(2)	-0,009(2)

In der Kristallstruktur werden drei kristallografisch unterschiedliche Pd-Lagen gefunden. Die Abstände der Chloridliganden zum Zentralatom variieren dabei zwischen

2,667(6) Å und 3,321(5) Å. Auffällig erscheint die Erweiterung dieser Koordinationssphäre durch weitere Chloridionen. Die Abstände dieser Ionen zum jeweiligen Pd-Atom sind mit 3,057(1) Å bis 3,377(2) Å deutlich größer als diese, die innerhalb der quadratisch planaren Gruppen beobachtet werden. Man kann daher im Falle von Pd(1) und Pd(2) von Koordinationszahlen von $KZ = 4 + 2$, im Falle von Pd(3) von $KZ = 4 + 1$ sprechen. Diese Koordinationssphären werden in Abbildung 7.3 gezeigt.

Eine solche Erweiterung einer quadratisch planaren Koordinationssphäre um Pd(II) wird auch in der Literatur mehrfach beschrieben. So treten unter anderem in den Kristallstrukturen der Verbindungen Pb_2PdX_6 ($X = Cl, Br$) [50] und $Cs_2HgPdCl_6$ [1] sechsfach koordinierte Palladiumlagen auf.

Dabei werden für die Verbindung Pb_2PdX_6 vergleichbare Abstände der axialen Chloridionen zum Palladium (Pb_2PdCl_6 : $Pd \cdots Cl = 3,16(1)$ Å, Pb_2PdBr_6 : $Pd \cdots Br = 3,245(3)$ Å) beschrieben wie in der soeben vorgestellten monoklinen Modifikation von Cs_2PdCl_4 . Auch in der Verbindung $Cs_2HgPdCl_6$ betragen die Abstände der axialen Chloridionen zum Zentralteilchen (Pd(II)) 3,13(1) Å, was in etwa dem in Cs_2PdCl_4 gefundenen Abstand entspricht.

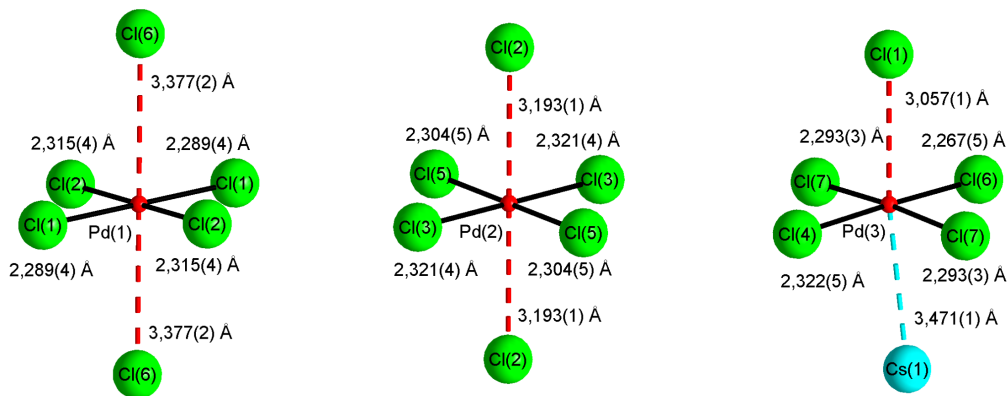
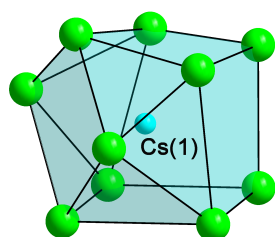


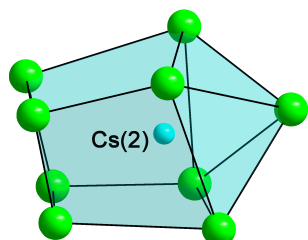
Abbildung 7.3: Koordinationssphären der Pd-Atome in Cs_2PdCl_4 ($C2/m$).

Die Koordinationssphäre der Caesium-Ionen wird in Abbildung 7.4 dargestellt.

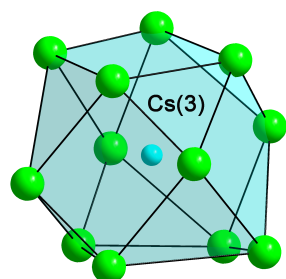
Abbildung 7.4: Koordinationssphären der Cs^+ -Ionen in Cs_2PdCl_4 (monokline Modifikation).



		Abstand [Å]
Cs(1)	Cl(1)	3,656(1)
	Cl(2)	3,346(1)
	Cl(3)	3,646(1)
	Cl(4)	3,681(1)
	Cl(5)	3,489(1)
	Cl(6)	3,645(1)
	Cl(6)	3,767(1)
	Cl(7)	3,964(1)
	Cl(7)	3,547(1)
	Cl(7)	3,862(2)



		Abstand [Å]
Cs(2)	Cl(3)	3,559(1)
	Cl(4)	3,296(1)
	Cl(5)	3,942(1)
	Cl(6)	4,309(1)
	Cl(6)	3,365(1)
	Cl(7)	4,074(1)
	Cl(7)	4,074(1)
	Cl(7)	3,251(1)
	Cl(7)	3,251(1)



		Abstand [Å]
Cs(3)	Cl(1)	3,612(1)
	Cl(1)	3,612(1)
	Cl(2)	3,667(1)
	Cl(2)	3,667(1)
	Cl(3)	3,812(1)
	Cl(3)	3,812(1)
	Cl(4)	3,860(1)
	Cl(4)	3,860(1)
	Cl(5)	4,137(1)
	Cl(5)	4,137(1)
	Cl(7)	4,113(2)
	Cl(7)	4,113(2)

Wie bereits erwähnt wird eine Umwandlung der monoklinen Modifikation in eine orthorhombische Modifikation von Cs₂PdCl₄ ($\cdot x$ H₂O) beobachtet.

Bei der röntgenografischen Untersuchung eines Einkristalls dieser Verbindung, der auf hydrothermale Syntheseweg erhalten wurde, wird während der Strukturverfeinerung eine Restelektronendichte gefunden, die auf für das Vorliegen von Kristallwasser plausibel ist.

Wird diese Lage bei der Verfeinerung der Einkristalldaten mit Sauerstoff besetzt und der Besetzungsfaktor verfeinert, so erhält man für diesen einen Wert von 0,74. Die Umwandlung der monoklinen in die orthorhombische Modifikation scheint also mit dem Einbau von Kristallwassermolekülen in die Kristallstruktur zusammenzuhängen.

Bei dieser Umwandlung bleiben die quadratisch planaren Gruppen um die Palladiumlagen der Kristallstruktur erhalten. Ein weiterer struktureller Zusammenhang der beiden Modifikationen scheint allerdings nicht zu existieren.

Tabelle 7.4: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{Å}^2$ in Cs₂PdCl₄ \cdot 0,74 H₂O (orthorhombische Modifikation) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Cs	8g	0,22780(3)	0,25869(2)	$\frac{1}{4}$	0,0461(1)	
Pd	4a	0	0	0	0,0317(1)	
Cl(1)	8f	$\frac{1}{2}$	0,2765(1)	0,0238(1)	0,0416(3)	
Cl(2)	8e	0,2811(1)	$\frac{1}{2}$	0	0,0434(3)	
O	4c	0	0,4947(4)	$\frac{1}{4}$	0,101(2)	0,74

Tabelle 7.5: Parameter $U_{ij}/\text{Å}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in Cs₂PdCl₄ \cdot 0,74 H₂O (orthorhombische Modifikation) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0,0508(2)	0,0532(2)	0,0342(2)	0	0	-0,011(2)
Pd	0,0327(3)	0,0310(3)	0,0313(2)	-0,0002(2)	0	0
Cl(1)	0,0401(6)	0,0348(6)	0,0497(7)	0,0013(5)	0	0
Cl(2)	0,0359(5)	0,0410(7)	0,0532(7)	0,0024(4)	0	0
O	0,103(5)	0,086(5)	0,115(6)	0	0	0

Bei einem Vergleich der untersuchten orthorhombischen Modifikation mit der bereits von Schüpp beschriebenen tetragonalen Modifikation, deren kristallografische Daten der Tabelle 7.6 zu entnehmen sind, fällt unter Erhalt des Strukturprinzips lediglich eine Verkippung der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen auf. Während diese in der tetragonalen Modifikation der Verbindung senkrecht zu $[001]$ ausgerichtet sind, wird in der orthorhombischen Modifikation ein Winkel von $5,6^\circ$ zwischen der Ebene einer $PdCl_4$ -Gruppe und der c-Achse gebildet. Durch die Beschreibung der Kristallstruktur als Hydrat wird diese Verkippung der planaren Gruppen verständlich.

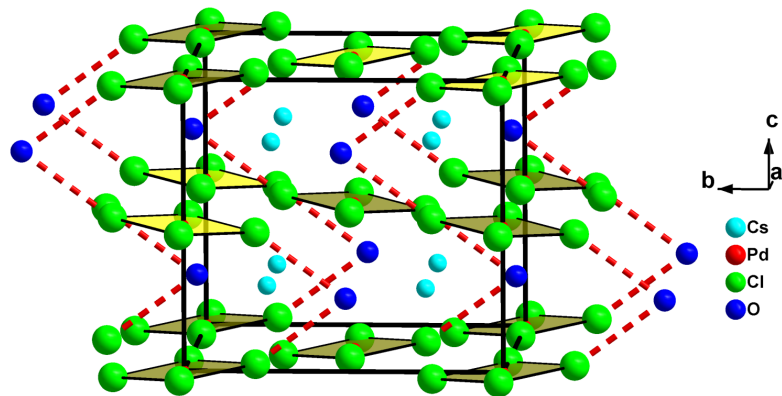
Wenn auch aufgrund der Datenqualität keine Wasserstofflagen gefunden werden konnten, besteht durch diese beobachtete Verkippung der $PdCl_4$ -Einheiten zur c-Achse Anlass zur Vermutung, dass hier schwache Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, obwohl die beobachteten Abstände zwischen Sauerstoff und Chlor mit $3,616 \text{ \AA}$ deutlich oberhalb von typischen Werten für Wasserstoffbrückenbindungen liegen. So werden in der Literatur Werte von etwa $3,190 \text{ \AA}$ [51] für den durchschnittlichen Abstand zwischen Chlor- und Sauerstoffatomen, die über eine Wasserstoffbrückenbindung verbunden werden, angegeben.

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur der orthorhombischen Modifikation von Cs_2PdCl_4 wird in Abbildung 7.5(a) gezeigt. Zum Vergleich ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur der tetragonalen Modifikation angegeben, so dass die Verkippung der planaren Einheiten deutlich wird.

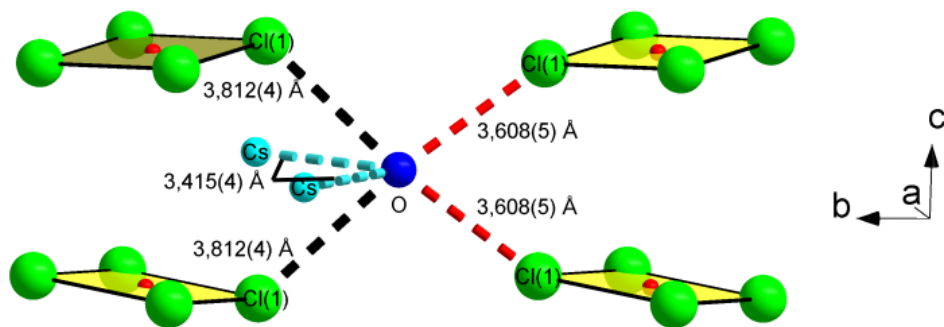
In Abbildung 7.5(a) werden außerdem die möglichen Wasserstoffbrückenbindungen (rote gestrichelte Linien) dargestellt, die die Verkippung der planaren Gruppen erklären.

Tabelle 7.6: Kristallografische Daten und relative Atomlagen der Verbindung Cs_2PdCl_4 (tetragonale Modifikation).

Cs_2PdCl_4		Raumgruppe: P 4/mmm (Nr. 123)		
$a = 7,4098(8) \text{ \AA}$	$c = 4,6757(6) \text{ \AA}$			
Atomlagen	Punktlage	x	y	z
Cs	2e	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Pd	1a	0	0	0
Cl	4j	0,224(1)	0,224(1)	0



(a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur.



(b) Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen (rot gestrichelte Linien).

Cs-O-Cs	$89,3(1)^\circ$
Cs-O-Cl(1)	$124,88(2)^\circ$ (2x)
Cl(1)-O-Cl(1)	$73,0(1)^\circ$

(c) Angabe der beobachteten Winkel.

Abbildung 7.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{PdCl}_4 \cdot 0,74 \text{H}_2\text{O}$.

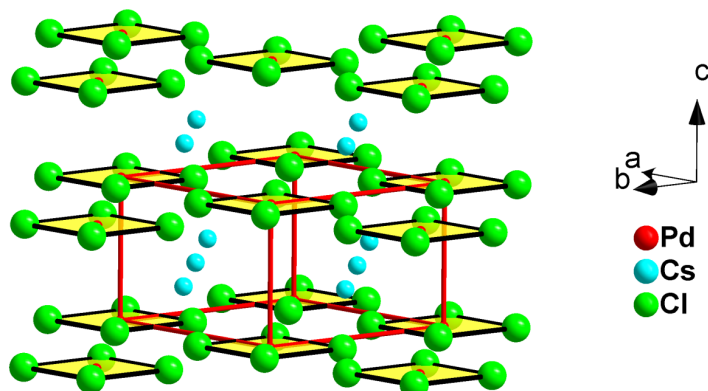


Abbildung 7.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der tetragonalen Modifikation der Verbindung Cs_2PdCl_4 .

7.1.2 Spektroskopische Untersuchungen von Cs_2PdCl_4 bzw. $Cs_2PdCl_4 \cdot H_2O$

Um auch durch spektroskopische Untersuchungen die Unterschiede der verschiedenen Modifikationen von Cs_2PdCl_4 zu untersuchen, wurden IR sowie Raman Spektren von der orthorhombischen und der monoklinen Modifikation gemessen. Die orthorhombische Modifikation wurde dabei sowohl im F-IR als auch im M-IR Bereich untersucht. Eine Messung von F-IR Spektren der monoklinen Modifikation war nicht möglich, da während der Probenvorbereitung bereits eine Umwandlung in die orthorhombische Variante erfolgte.

Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 7.8(a) und 7.7 dargestellt. Im mittleren Infrarotbereich sind die Wasserbanden der Kristallwassermoleküle deutlich

zu erkennen. Somit wird auch durch diese Analysenmethode die Beschreibung der Kristallstruktur als Hydrat der ternären Verbindung bestätigt. Auf eine genaue Auswertung der Aufspaltung der Banden wird hier verzichtet, da dazu theoretische Rechnungen notwendig wären. Aufgrund des beobachteten Wellenzahlbereichs ist davon auszugehen, dass es sich bei den beobachteten Banden um O-H-Streckschwingungen handelt.

Raman Spektren der Substanzen konnten nur im Wellenzahlbereich bis etwa 700 cm^{-1} gemessen werden, da die Substanz im Bereich höherer Wellenzahlen eine geringe Stabilität gegenüber der Laserenergie zeigte. Allerdings sind auch in diesem Bereich deutliche Unterschiede zwischen den Banden der unterschiedlichen Modifikationen zu erkennen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 7.9(a) dargestellt. In der zugehörigen Tabelle (7.9(b)) werden die beobachteten Banden soweit wie möglich den Schwingungen einer freien PdCl_4 -Gruppe zugeordnet.

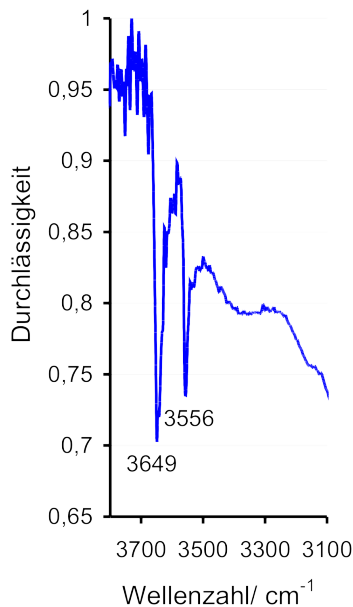
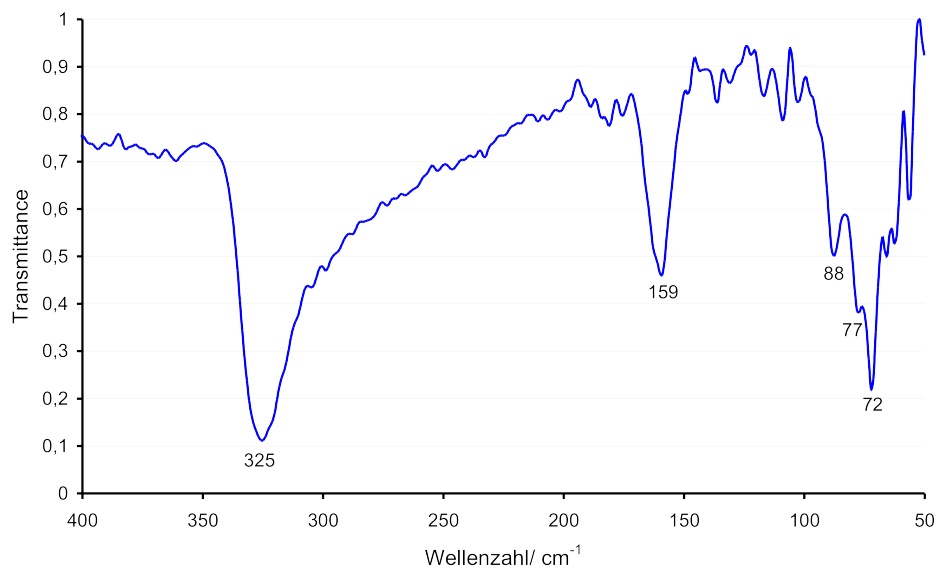


Abbildung 7.7:
M-IR Spektrum der Verbindung
 $\text{Cs}_2\text{PdCl}_4 \cdot 0,74 \text{H}_2\text{O}$.

7 M_2PdX_4 ($M = Cs, Rb, Tl$)($X = Cl, Br$)

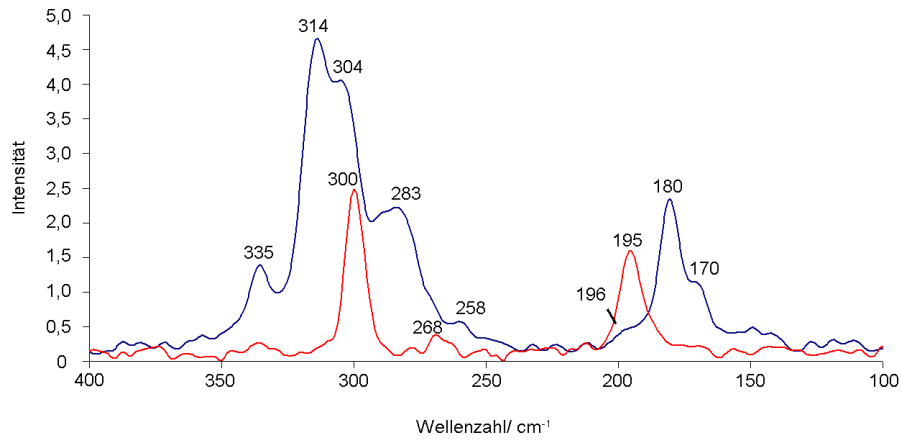


(a) F-IR der Verbindung Cs₂PdCl₄ · 0,74 H₂O.

IR	
Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküls
325	ν_1, ν_6
159	ν_2, ν_4, ν_7
72-88	Librationsschwingung der PdCl ₄ ²⁻ -Gruppe oder Gitterschwingungen

(b) Zuordnung der Banden im FIR Spektrum von Cs₂PdCl₄ · 0,74 H₂O.

Abbildung 7.8: F-IR Spektrum der Verbindung Cs₂PdCl₄ · 0,74 H₂O bzw. Interpretation der beobachteten Banden.



(a) Raman Spektren der Verbindung Cs_2PdCl_4 (rot: orthorhombische Modifikation; blau: monokline Modifikation).

orthorhombisch		monoklin			
Wellenzahl	Zuordnung	Wellenzahl	Zuordnung	Wellenzahl	Zuordnung
300	ν_1, ν_6	335	ν_1, ν_6	258	keine Zuordnung
268	ν_3	314	ν_1, ν_6	196	ν_2, ν_4, ν_7
195	ν_2, ν_4, ν_7	304	ν_1, ν_6	180	ν_2, ν_4, ν_7
		283	ν_3	170	ν_2, ν_4, ν_7

(b) Zuordnung der beobachteten Banden zu Schwingungen einer freien PdCl_4^{2-} -Gruppe.

Abbildung 7.9: Raman Spektren der Verbindung Cs_2PdCl_4 bzw. Zuordnung der beobachteten Banden.

7.1.3 Thermoanalytische Untersuchungen von Cs_2PdCl_4

Bereits von Schüpp wurden zahlreiche DSC-Untersuchungen an Cs_2PdCl_4 durchgeführt und 1999 in deren Dissertation [6] beschrieben. Anhand dieser Untersuchungen sollte die Phasenumwandlung der tetragonalen in die orthorhombische Phase untersucht werden.

Bei einer Messung einer tetragonalen Probe konnten drei endotherme Effekte (230 °C, 316 °C, 465 °C (sehr klein) und 478 °C) auf der Heizkurve beobachtet werden. Dabei stellt der Effekt bei der höchsten Temperatur den Schmelzpunkt der Substanz dar.

Anhand einer weiteren Messung, die oberhalb des ersten Effekts (230 °C) bei 277 °C beendet wurde, konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt der Phasenumwandlung von der tetragonalen in die orthorhombische Phase zuzuordnen ist, da das Pulverdiffraktogramm, das von der Substanz nach dieser Messung bestimmt wurde, nur noch Reflexe der orthorhombischen Modifikation zeigte.

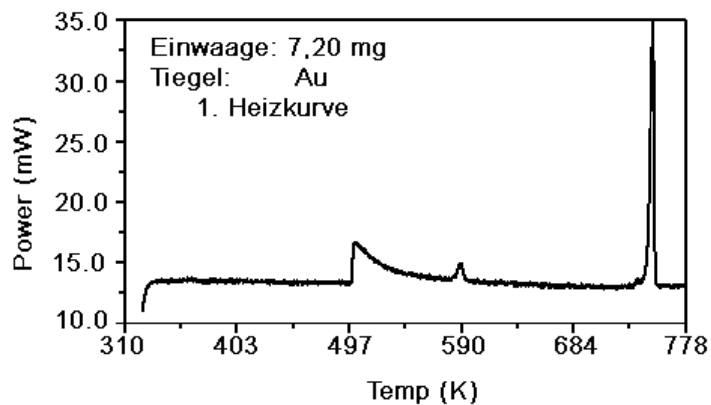
Eine weitere Messung wurde oberhalb des zweiten endothermen Effektes (316 °C) beendet. Das Pulverdiffraktogramm, das anschließend von der Substanz gemessen wurde, zeigte ein zum damaligen Zeitpunkt nicht zu erklärendes Reflexmuster. Bei einem Vergleich dieses Reflexmusters mit den Reflexlagen, die aus den in dieser Arbeit berichteten Einkristalldaten der monoklinen Modifikation von Cs_2PdCl_4 berechnet werden können, wird eine vollständige Übereinstimmung erhalten. Der zweite endotherme Effekt kann also der Phasenumwandlung der orthorhombischen in die monokline Modifikation zugeordnet werden.

Auch bei einer DSC Messung, bei der von der orthorhombischen Modifikation von Cs_2PdCl_4 ausgegangen wurde, wird die Phasenumwandlung in die monokline Variante beobachtet. Der Schmelzpunkt wird auch hier wie zu erwarten bei 475 °C beobachtet, wobei auch hier ein kleiner endothermer Effekt bei 461 °C zu beobachten ist.

Wie zu erwarten wird auf der Kühlkurve dieser Messung nur ein exothermer Effekt bei der Erstarrungstemperatur (456 °C) beobachtet und im Pulverdiffraktogramm, das nach der DSC-Messung bestimmt wurde, ist wiederum nur die monokline Modifikation zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der Einkristalldaten der monoklinen Modifikation von Cs_2PdCl_4 alle Diffraktogramme, die nach den DSC-Untersuchungen gemessen wurden, erklärt werden können. Sowohl die tetragonale als auch die orthorhombische Modifikation können durch Erwärmen einer jeweiligen Probe auf über 316 °C in die monokline Modifikation überführt werden. Anhand der neuen Einkristalldaten der orthorhombischen Modifikation kann außerdem davon ausgegangen werden, dass die Phasenumwandlung auch mit der Ein- bzw. Auslagerung von Wassermolekülen in die Kristallstruktur zusammenhängt.

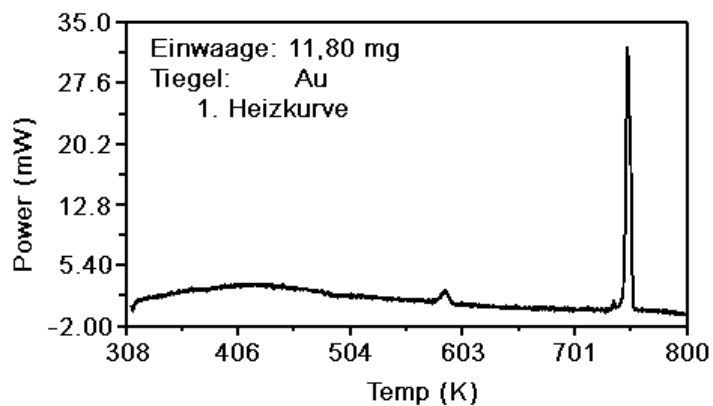
Abbildung 7.10: Ergebnisse der DSC-Untersuchungen von Cs_2PdCl_4 [6].



(a) Cs_2PdCl_4 (tetragonal)

	1. Heizkurve	1. Kühlkurve	2. Heizkurve
endothermer Effekt	230 °C		
endothermer Effekt	316 °C		436 °C
endothermer Effekt	465 °C		
Schmelz-/ Erstarrungspeak	478 °C	458 °C	475 °C

(b) Tabellarische Auflistung der beobachteten Effekte.



(c) $Cs_2PdCl_4 \cdot 0,74 H_2O$ (orthorhombisch)

	1. Heizkurve	1. Kühlkurve
endothermer Peak	315 °C	-
endothermer Peak	461 °C	-
Schmelz-/ Erstarrungspeak	475 °C	456 °C

(d) Tabellarische Auflistung der beobachteten Effekte.

7.1.4 Gitterenergetische Berechnungen für Cs_2PdCl_4

Neben den bereits diskutierten Untersuchungen der drei Modifikationen der Verbindung Cs_2PdCl_4 bzw. $\text{Cs}_2\text{PdCl}_4 \cdot 0,74 \text{ H}_2\text{O}$ wurden außerdem gitterenergetische Berechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in den Tabellen 7.7, 7.8 und 7.9 aufgeführt.

Auffällig erscheint insbesondere die niedrige Raumerfüllung der tetragonalen Modifikation (53,71 %) im Vergleich zu den anderen beiden Modifikationen (63,31 % bzw. 63,87 %).

Da die Strukturlösung dieser tetragonalen Modifikation allerdings nur anhand eines Pulverdiffraktogramms erhalten wurde, erscheint es möglich, dass auch in dieser Strukturvariante Kristallwasser enthalten sein könnte. Dieses würde aufgrund der niedrigen Elektronendichte des Sauer- bzw. Wasserstoffs keine merklichen Unterschiede im Diffraktogramm hervorrufen.

Da eine Einkristalluntersuchung eines tetragonalen Kristalls von Cs_2PdCl_4 aufgrund der raschen Phasenumwandlung in die orthorhombische Modifikation der Verbindung bislang nicht möglich war, konnte diese Fragestellung nicht eindeutig geklärt werden.

Da die gitterenergetischen Berechnungen nur für ladungsneutrale Kristallstrukturen durchgeführt werden können und für die orthorhombische Modifikation keine Wasserstofflagen bestimmt wurden, erfolgte die Berechnung für diese Strukturvariante ohne Berücksichtigung des eingelagerten Kristallwassers.

Ein Vergleich der ermittelten Werte für den jeweiligen Coulombanteil der Gitterenergie zeigt für alle drei Verbindungen eine relativ geringe Abweichung von dem Wert, der aus der Summe der Coulombanteile der Gitterenergien der Edukte erhalten wird (3920,0344 kJ/mol).

7 M_2PdX_4 ($M = Cs, Rb, Tl$)($X = Cl, Br$)

Tabelle 7.7: Übersicht der Gitterparameter aller drei Cs_2PdCl_4 Varianten.

	Raum- gruppe	a	b	c	β	Bemerkung
Cs_2PdCl_4	C 2/m	22,532(8)	11,017(2)	7,300(2)	101,94(4)	wasserfrei
$Cs_2PdCl_4 \cdot 0,74 H_2O$	C mcm	10,538(2)	10,294(2)	9,481(2)		
Cs_2PdCl_4	P 4/mmm	7,4098(8)		4,6757(6)		evtl. Kristall- wasser enthalten

Tabelle 7.8: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen für $Cs_2PdCl_4 \cdot x H_2O$ [19].

	EZ- Volumen [Å ³]	Raum- erfüllung [%]	Madelung- konstante	Coulombanteil der Gitterenergie [kJ mol ⁻¹]
Cs_2PdCl_4 (C 2/m)	1772,959	63,87	6,6701	4075,9754
$Cs_2PdCl_4 \cdot 0,74 H_2O$	1028,482	54,12*	6,5148	3922,7165
Cs_2PdCl_4 (P 4/mmm)	256,820	53,71	6,5706	3887,996

*ohne Berücksichtigung des Kristallwassers

Tabelle 7.9: Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen für $\text{Cs}_2\text{PdCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ [19].

	Abstand [pm]	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs_2PdCl_4 (C 2/m)						
Cs(1)	334,6	-0,4977	0,56563	82,5716	82,5716	187,6819
Cs(2)	325,39	-0,48042	0,54599	79,7047	79,7047	181,1656
Cs(3)	361,23	-0,52274	0,59408	86,7244	86,7244	197,1211
Pd(1)	230,56	-1,29359	2,94027	429,2245	107,3061	243,9025
Pd(2)	229,17	-1,21545	2,76266	403,2976	100,8244	229,1698
Pd(3)	227,3	-1,18848	2,70136	394,349	98,5872	224,0849
Cl(1)	229,17	0,64273	0,73045	106,6315	106,6315	242,3691
Cl(2)	231,39	0,63216	0,71844	104,8791	104,8791	238,386
Cl(3)	231,89	0,52005	0,59103	86,279	86,279	196,1088
Cl(4)	230,56	0,54939	0,62437	91,1459	91,1459	207,171
Cl(5)	227,3	0,64118	0,72869	106,3752	106,3752	241,7866
C(16)	232,54	0,62292	0,70794	103,346	103,346	234,9013
Cl(7)	229,12	0,62262	0,7076	103,2963	103,2963	234,7884
Cs_2PdCl_4 (\cdot 0,74 H_2O) (C mcm)						
Cs	347,91	-0,49699	0,57322	82,4531	82,4531	190,2003
Pd	230,68	-1,10168	5,54131	365,5469	91,3867	210,8080
Cl(1)	231,17	0,60656	0,69959	100,6309	100,6309	232,1322
Cl(2)	230,68	0,61899	0,71394	102,6943	102,6943	236,8919
Cs_2PdCl_4 (P 4/mmm)						
Cs	352,18	-0,50455	0,59217	83,7074	83,7074	196,4867
Pd	234,73	-1,07189	2,51604	355,6622	88,9156	208,7119
Cl	234,73	0,61139	0,71756	101,433	101,433	238,0943

7.2 Cs_2PdBr_4 - Drei Varianten

Durch isotypen Ersatz des Anions in der monoklinen Modifikation von Cs_2PdCl_4 durch Bromid konnte die isotype Verbindung Cs_2PdBr_4 synthetisiert werden. Ein phasenreines Präparat dieser Verbindung konnte entsprechend der Darstellung von Cs_2PdCl_4 in der monoklinen Modifikation erhalten werden.

Es wurde zunächst ein Eduktgemenge der Masse 0,5 g hergestellt, wobei das molare Verhältnis entsprechend der erwarteten Summenformel der Verbindung ($CsBr:PdBr_2$, 2:1) gewählt wurde. Das Präparat wurde anschließend in eine Quarzglasampulle (Durchmesser 10 mm; Länge ca. 12 cm) gefüllt, unter Vakuum eingeschmolzen, über der Flamme des Bunsenbrenners aufgeschmolzen und unter fließendem Wasser abgeschreckt.

Anschließend wurde das Präparat ca. $3\frac{1}{2}$ Monate bei 250 °C getempert. In Abbildung 7.11 wird das Pulverdiffraktogramm dieses Präparates gezeigt. Zum Vergleich ist ebenso ein aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm dargestellt.

Aus diesem Präparat konnte ein Einkristall isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Angaben zu den Messbedingungen sowie zu Atomlagen und thermischen Auslenkungsparametern werden in den Tabellen 7.10, 7.11 und 7.12 aufgeführt.

Aufgrund der bereits erwähnten Isotypie zur entsprechenden Chloridverbindung wird auf eine detaillierte Beschreibung der Kristallstruktur verzichtet.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der Verbindung Cs_2PdCl_4 wird bei der hier diskutierten Verbindung keine Phasenumwandlung in eine orthorhombische Modifikation beobachtet. Setzt man die oben beschriebene monokline Modifikation von Cs_2PdBr_4 Umgebungsbedingungen aus, so wird allerdings eine Umwandlung in eine andere kristalline Phase beobachtet, wie in Abbildung 7.11 gezeigt wird.

Um die Kristallstruktur dieser weiteren Phase zu untersuchen, wurden hydrothermale Syntheseveruche unternommen. Einem Eduktgemenge der Masse 0,5 g im molaren Verhältnis 2:1 ($CsBr:PdBr_2$) wurde dazu 1 mL gesättigte wässrige $CsBr$ -Lösung zugefügt und das Präparat wurde in eine Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Das Präparat wurde anschließend ca. 8 Monate bei

90 °C getempert.

Nach Abnutschen des Lösungsmittels wurden mit Hilfe des Lichtmikroskops rote nadelförmige Kristalle beobachtet. Einer dieser Kristalle wurde isoliert und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.

Die Ergebnisse dieser Analyse werden in den Tabellen 7.13, 7.14 und 7.15 dargestellt.

Aufgrund der Ergebnisse, die bei der Strukturverfeinerung dieser Einkristalldaten erhalten wurden, erscheint eine Beschreibung dieser Verbindung als Hydrat von Cs_2PdBr_4 sinnvoll. In der Kristallstruktur wird eine Restelektronendichte gefunden, die nur durch eingelagertes Kristallwasser sinnvoll zu erklären ist. Wird diese Punktlage mit Sauerstoff besetzt und der Besetzungsfaktor der Lage durch Verwendung einer freien Variable verfeinert, so ergibt sich ein Kristallwassergehalt von 0,31 H_2O Molekülen pro Formeleinheit. Während der Strukturverfeinerung wurde der Temperaturfaktor des Sauerstoffatoms auf einen Wert von 0,05 fixiert.

Das Pulverdiffraktogramm des Präparates zeigt hauptsächlich die Reflexe, die aus den Einkristalldaten berechnet werden können. Außerdem werden Reflexe von CsBr beobachtet sowie drei Reflexe, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können.

Ein phasenreines Produkt von $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot 0,31 \text{H}_2\text{O}$ kann wie bereits oben beschrieben durch Hydratisierung der wasserfreien Modifikation von Cs_2PdBr_4 bei Umgebungsbedingungen erhalten werden.

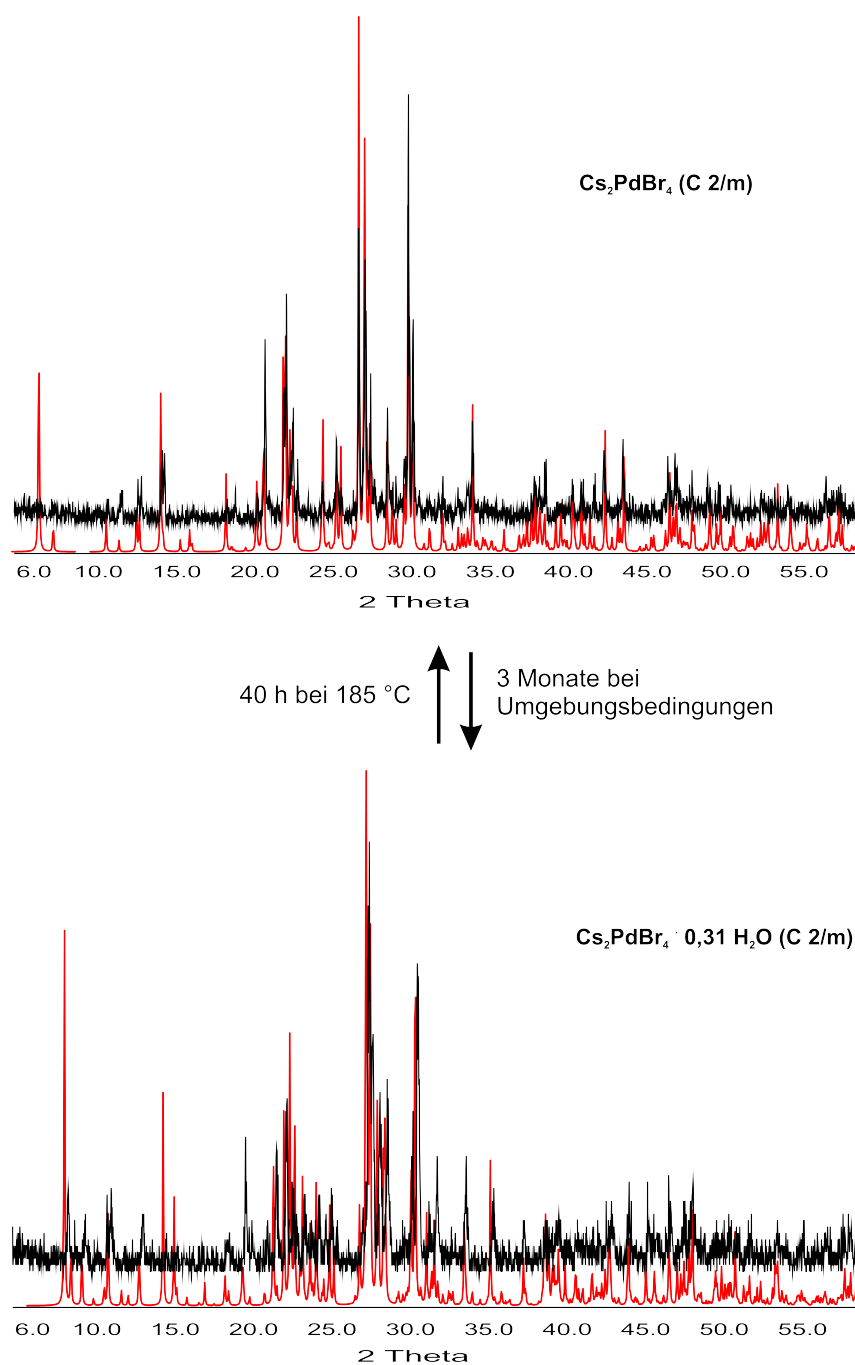


Abbildung 7.11: Pulverdiffraktometrische Untersuchung der Umwandlung der wasserfreien Modifikation von Cs_2PdBr_4 zum Hydrat unter Umgebungsbedingungen.

Bei weiteren Untersuchungen dieses Systems wurden hydrothermale Syntheserversuche in gesättigter ethanolischer CsBr-Lösung durchgeführt. Dazu wurden wiederum 0,5 g eines Eduktgemenges aus CsBr und PdBr₂ im molaren Verhältnis 2:1 in eine Quarzglasampulle gefüllt. Es wurden anschließend 1 mL gesättigte ethanolische CsBr-Lösung sowie ein Tropfen Br₂ hinzugefügt und die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Auch dieses Präparat wurde ca. 8 Monate bei 90 °C getempert.

Nach Abnutschen des Lösungsmittels waren mit Hilfe eines Lichtmikroskops dunkelrote Nadeln zu erkennen. Einer dieser Kristalle wurde isoliert und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.

Die Ergebnisse dieser Einkristalluntersuchungen werden später detaillierter vorgestellt. Angaben zu den kristallografischen Daten und Messbedingungen werden in den Tabellen 7.16, 7.17 und 7.18 aufgeführt.

Als Summenformel dieser Verbindung ergibt sich $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot x \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, da in der Kristallstruktur Restelektronendichten gefunden werden, die wahrscheinlich durch eingelagerte Lösungsmittelmoleküle zu erklären sind. Anhand der Abstände und Winkel, die sich bei Besetzung dieser Restelektronendichten durch Kohlenstoff ergeben, kann allerdings kein sinnvolles Strukturmodell eines Lösungsmittelmoleküls erstellt werden. Die ermittelten Einkristalldaten wurden bereits 2002 von Kudla in dessen Diplomarbeit beschrieben [7]. Allerdings erfolgte die Kristallstrukturbeschreibung zum damaligen Zeitpunkt als lösungsmittelfreie Modifikation.

Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Präparates mit aus Einkristalldaten berechneten Reflexlagen kann die Kristallstrukturbeschreibung, wie oben vorgestellt, zusätzlich bestätigen (siehe Abbildung 7.12). Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung des Präparates nach ca. einem Jahr unter Umgebungsbedingungen zeigte außerdem, dass während dieser Zeit ein Austausch des eingelagerten Lösungsmittels gegen Kristallwasser erfolgt, so dass anschließend nur noch Reflexe der oben erwähnten monoklinen Modifikation von $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot 0,31 \text{H}_2\text{O}$ (C 2/m) zu erkennen sind.

Auch aufgrund von thermoanalytischen Untersuchungen wird die Beschreibung der Kristallstruktur als Solvat von Cs_2PdBr_4 bestätigt, da ein Pulverdiffraktogramm, das nach der Messung aufgenommen wurde, nur noch Reflexe der wasser- bzw. lösungsmittelfreien Modifikation von Cs_2PdBr_4 zeigt. Während der Messung erfolgt also eine Umwandlung in diese Modifikation, wobei die einge-

lagerten Lösungsmittelmoleküle frei werden. Dieses ist in der ersten Heizkurve der durchgeführten DSC Messung in Form eines breiten endothermen Effektes zu erkennen, der irreversibel auftritt, was die Interpretation dieses Effektes als Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen unterstützt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abbildung 7.21 gezeigt und diskutiert.

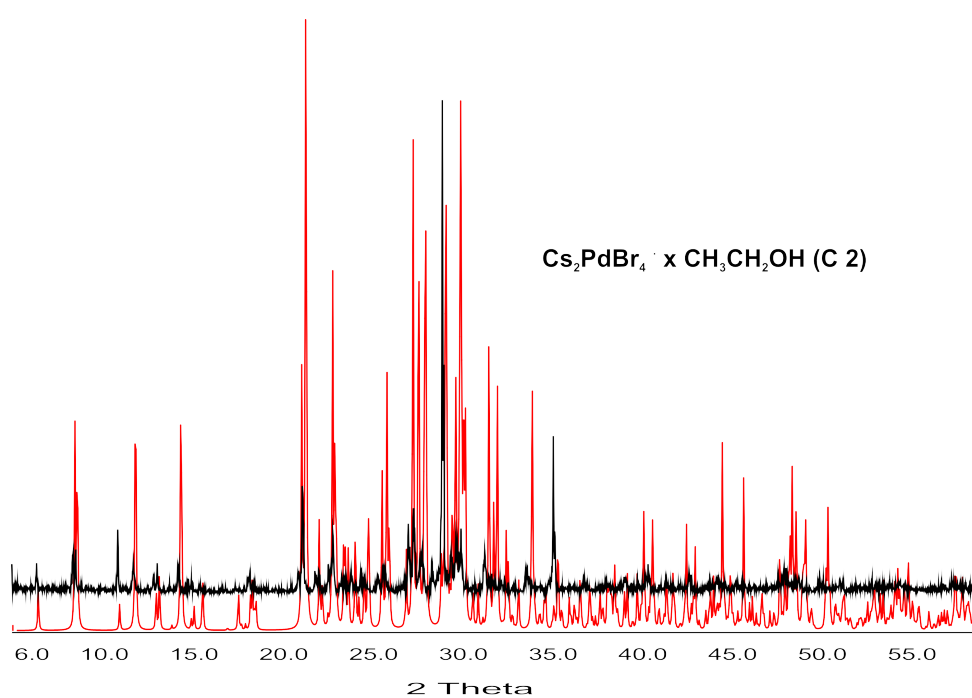


Abbildung 7.12: Pulverdiffraktometrische Untersuchung der Verbindung $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$. (Die aus Einkristalldaten berechneten Reflexlagen werden rot dargestellt.)

7.2.1 Kristallstrukturen von Cs_2PdBr_4 bzw. $Cs_2PdBr_4 \cdot X$ ($X = H_2O, CH_3CH_2OH$)

Tabelle 7.10: Kristallografische Daten von Cs_2PdBr_4 (C 2/m) und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	Cs_2PdBr_4
molare Masse	691,84 g mol ⁻¹
Messtemperatur	Raumtemperatur
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2/m (Nr. 12)
Elementarzellenparameter	a = 23,484(5) Å b = 11,462(2) Å c = 7,556(2) Å $\beta = 102,30(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1987,28 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
berechnete Dichte	4,625 g·cm ⁻³
Farbe	rot
Absorptionskoeffizient	25,09 mm ⁻¹
Messbereich	3,20° ≤ θ ≤ 27,51°
Reflexbereich	-30 ≤ h ≤ 30 -14 ≤ k ≤ 14 -9 ≤ l ≤ 9
Zahl der gemessenen Reflexe	10044
Zahl der unabhängigen Reflexe	2369
Vollständigkeit	99,0 %
interner R-Wert	14,82 %
F ₀₀₀	2368
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	79
R-Wert für alle Reflexe	18,72 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	5,71 % [1089]
wR ₂	7,27 %
Goodness of Fit GooF	0,952
minimale Restelektronendichte	-1,59 e·Å ⁻³ ($d_{Pd(3)}=0,97$ Å)
maximale Restelektronendichte	1,29 e·Å ⁻³ ($d_{Cs(2)}=1,33$ Å)

Tabelle 7.11: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in Cs_2PdBr_4 (C 2/m) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	2a	0	0	0	0,0221(5)
Pd(2)	2b	$\frac{1}{2}$	0	0	0,0233(5)
Pd(3)	4i	0,18045(6)	0	0,6422(2)	0,0251(4)
Cs(1)	4i	0,29342(5)	0	0,4132(2)	0,0355(4)
Cs(2)	8j	0,15088(3)	0,24707(8)	0,0821(1)	0,0390(3)
Cs(3)	4h	0	0,2442(1)	$\frac{1}{2}$	0,0515(4)
Br(1)	4i	0,06904(8)	0	0,8024(2)	0,0357(5)
Br(2)	4g	0	0,2128(2)	0	0,0328(5)
Br(3)	4i	0,42617(8)	0	0,1869(2)	0,0376(5)
Br(4)	4i	0,24864(8)	0	0,9388(3)	0,0478(6)
Br(5)	4i	0,42380(8)	0	0,7249(2)	0,0403(6)
Br(6)	4i	0,1176(1)	0	0,3462(2)	0,0504(6)
Br(7)	8j	0,18373(7)	0,2111(1)	0,6308(2)	0,0536(5)

Tabelle 7.12: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in Cs_2PdBr_4 (C 2/m) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	0,022(1)	0,019(1)	0,027(1)	0	0,0085(9)	0
Pd(2)	0,022(1)	0,025(1)	0,021(1)	0	0,0016(9)	0
Pd(3)	0,0289(9)	0,0195(1)	0,0277(8)	0	0,0079(6)	0
Cs(1)	0,0361(8)	0,0255(8)	0,0421(8)	0	0,0025(6)	0
Cs(2)	0,0334(5)	0,0375(6)	0,0452(5)	0,0010(5)	0,0061(4)	-0,0003(5)
Cs(3)	0,0680(1)	0,048(1)	0,0363(8)	0	0,0066(6)	0
Br(1)	0,035(1)	0,035(1)	0,042(1)	0	0,0212(9)	0
Br(2)	0,031(1)	0,021(1)	0,047(1)	0	0,0092(9)	0
Br(3)	0,037(1)	0,043(1)	0,036(1)	0	0,0150(9)	0
Br(4)	0,038(1)	0,054(2)	0,043(1)	0	-0,008(1)	0
Br(5)	0,035(1)	0,049(2)	0,031(1)	0	-0,0071(9)	0
Br(6)	0,071(2)	0,046(2)	0,028(1)	0	-0,002(1)	0
Br(7)	0,086(1)	0,022(1)	0,0541(1)	0,0005(7)	0,0198(8)	-0,0114(8)

Tabelle 7.13: Kristallografische Daten von Cs₂PdBr₄ · 0,31 H₂O (C 2/m) und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	Cs ₂ PdBr ₄ · 0,31 H ₂ O
molare Masse	697,25 g mol ⁻¹
Messtemperatur	Raumtemperatur
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2/m (Nr. 12)
Elementarzellenparameter	a = 14,927(3) Å b = 11,269(2) Å c = 18,890(4) Å β = 98,35(3)°
Volumen der Elementarzelle	3143,82 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	12
berechnete Dichte	4,487 g·cm ⁻³
Farbe	rot
Absorptionskoeffizient	23,80 mm ⁻¹
Messbereich	3,01° ≤ θ ≤ 27,5°
Reflexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -14 ≤ k ≤ 14 -23 ≤ l ≤ 23
Zahl der gemessenen Reflexe	20714
Zahl der unabhängigen Reflexe	3793
Vollständigkeit	99,8 %
interner R-Wert	6,22 %
F ₀₀₀	4360
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrante (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	120
R-Wert für alle Reflexe	8,58 %
R-Wert (F ₀ >4σ(F ₀)) [Anzahl]	5,58 % [2791]
wR ₂	12,31 %
Goodness of Fit GooF	1,263
minimale Restelektronendichte	-1,53 e·Å ⁻³ (d _{O(1)} = 0,00 Å)
maximale Restelektronendichte	1,88 e·Å ⁻³ (d _{O(1)} = 1,00 Å)

7 M_2PdX_4 ($M = Cs, Rb, Tl$)($X = Cl, Br$)

Tabelle 7.14: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $Cs_2PdBr_4 \cdot 0,31 H_2O$ (C 2/m) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Cs(1)	8j	0,35640(7)	0,23905(9)	0,61467(5)	0,0337(3)	
Cs(2)	8j	0,35778(8)	0,2328(1)	0,22374(6)	0,0415(3)	
Cs(3)	2c	0	0	$\frac{1}{2}$	0,0459(6)	
Cs(4)	4i	0,2933(2)	0	0,9524(2)	0,060(1)	
Cs(5)	4g	0	0,2211(2)	0	0,0627(6)	
Pd(1)	4i	0,4081(1)	0	0,80738(9)	0,0234(4)	
Pd(2)	4i	0,3804(1)	0	0,42173(9)	0,0221(4)	
Pd(3)	4i	0,0778(1)	0	0,20410(9)	0,0224(4)	
Br(1)	8j	0,4041(1)	0,2156(1)	0,81043(9)	0,0371(4)	
Br(2)	4i	0,4519(2)	0	0,1062(1)	0,0419(6)	
Br(3)	4i	0,2665(2)	0	0,7254(1)	0,0363(6)	
Br(4)	8j	0,3869(1)	0,2184(1)	0,42280(9)	0,0322(4)	
Br(5)	4i	0,4877(2)	0	0,3365(1)	0,0327(5)	
Br(6)	4i	0,2591(2)	0	0,4978(1)	0,0318(5)	
Br(7)	4i	0,0672(2)	0	0,8779(1)	0,0374(6)	
Br(8)	4i	0,0042(2)	0	0,6928(1)	0,0347(5)	
Br(9)	4i	0,1641(2)	0	0,1025(1)	0,0420(6)	
Br(10)	4i	0,2186(2)	0	0,2856(1)	0,0321(5)	
O	4e	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0,05	0,31

Tabelle 7.15: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in Cs₂PdBr₄ · 0,31 H₂O (C 2/m) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	0,0365(5)	0,0347(6)	0,0292(5)	-0,0016(4)	0,0026(4)	0,0015(4)
Cs(2)	0,0437(6)	0,0400(6)	0,0430(7)	0,0054(5)	0,0135(5)	0,0038(5)
Cs(3)	0,064(2)	0,040(1)	0,037(1)	0	0,018(1)	0
Cs(4)	0,031(2)	0,120(3)	0,028(2)	0	0,001(1)	0
Cs(5)	0,115(2)	0,0413(1)	0,0305(9)	0	0,0046(1)	0
Pd(1)	0,0305(9)	0,0197(8)	0,0205(9)	0	0,0051(7)	0
Pd(2)	0,0231(8)	0,0231(8)	0,0200(8)	0	0,0029(6)	0
Pd(3)	0,0242(8)	0,0224(8)	0,0201(9)	0	0,0017(7)	0
Br(1)	0,051(1)	0,0208(8)	0,0375(1)	-0,0028(7)	0,0009(8)	0,0010(7)
Br(2)	0,047(1)	0,039(1)	0,034(1)	0	-0,01(1)	0
Br(3)	0,029(1)	0,033(1)	0,046(2)	0	0,001(1)	0
Br(4)	0,0381(9)	0,0255(8)	0,0334(9)	-0,0019(7)	0,0070(7)	-0,0012(6)
Br(5)	0,030(1)	0,033(1)	0,038(1)	0	0,015(1)	0
Br(6)	0,037(1)	0,034(1)	0,026(1)	0	0,0110(9)	0
Br(7)	0,033(1)	0,046(1)	0,030(1)	0	-0,008(1)	0
Br(8)	0,033(1)	0,047(1)	0,026(1)	0	0,0105(1)	0
Br(9)	0,054(2)	0,044(1)	0,033(1)	0	0,021(1)	0
Br(10)	0,028(1)	0,033(1)	0,034(1)	0	-0,0017(1)	0

7 M_2PdX_4 ($M = Cs, Rb, Tl$)($X = Cl, Br$)

Tabelle 7.16: Kristallografische Daten von $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$ (C 2) und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$
molare Masse	772,971 g mol ⁻¹
Messtemperatur	Raumtemperatur
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2 (Nr. 5)
Elementarzellenparameter	a = 23,8455(3) Å b = 7,4272(1) Å c = 18,8733(2) Å β = 128,318(7) °
Volumen der Elementarzelle	2622(1)Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	10
berechnete Dichte	5,26 g·cm ⁻³
Farbe	rot
Absorptionskoeffizient	28,517 mm ⁻¹
Messbereich	2,8° ≤ θ ≤ 31°
Reflexbereich	-33 ≤ h ≤ 33 -10 ≤ k ≤ 10 -27 ≤ l ≤ 27
Zahl der gemessenen Reflexe	15371
Zahl der unabhängigen Reflexe	8101
Vollständigkeit	98,5 %
interner R-Wert	6,30 %
F ₀₀₀	3558
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrante (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	171
R-Wert für alle Reflexe	8,19 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	3,49 % [4495]
wR ₂	6,34 %
Goodness of Fit GooF	0,745
minimale Restelektronendichte	-1,20 e·Å ⁻³ ($d_{Cs(2)} = 1,24$ Å)
maximale Restelektronendichte	1,19 e·Å ⁻³ ($d_{Cs(2)} = 1,16$ Å)

Tabelle 7.17: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in Cs₂PdBr₄ · x CH₃CH₂OH (C 2) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Cs(1)	4c	0,27889(3)	0,04754(9)	0,86939(4)	0,0254(2)	
Cs(2)	4c	0,07593(4)	0,0260(1)	0,93878(4)	0,0313(2)	
Cs(3)	4c	0,27467(4)	0,45502(9)	0,67476(4)	0,0315(2)	
Cs(4)	4c	0,09419(4)	0,44935(9)	0,30925(5)	0,0344(2)	
Cs(5)	4c	0,42184(4)	0,3070(1)	0,33283(5)	0,0378(2)	
Pd(1)	4c	0,34162(4)	0,0139(1)	0,13709(5)	0,0217(2)	
Pd(2)	2a	$\frac{1}{2}$	0,0143(2)	0	0,0198(2)	
Pd(3)	4c	0,34387(4)	0,4188(1)	0,50817(5)	0,0265(2)	
Br(1)	4c	0,28269(6)	0,2735(1)	0,04074(7)	0,0309(3)	
Br(2)	4c	0,42341(5)	0,0166(2)	0,10191(7)	0,0268(2)	
Br(3)	4c	0,25959(6)	0,0316(2)	0,17358(7)	0,0312(3)	
Br(4)	4c	0,09329(6)	0,2596(2)	0,75965(9)	0,0443(3)	
Br(5)	4c	0,42416(6)	0,2482(1)	0,88875(8)	0,0265(3)	
Br(6)	4c	0,07898(6)	0,2815(1)	0,11037(7)	0,0244(3)	
Br(7)	4c	0,42731(5)	0,4270(2)	0,67371(7)	0,0293(3)	
Br(8)	4c	0,22215(6)	0,1675(1)	0,49365(7)	0,0301(3)	
Br(9)	4c	0,26814(6)	0,4360(2)	0,34413(7)	0,0324(3)	
Br(10)	4c	0,40201(6)	0,1499(2)	0,50564(8)	0,0344(3)	
C(1)	4c	0,0339(1)	0,044(3)	0,508(1)	0,05	0,61
C(2)	4c	0,0409(9)	0,220(2)	0,513(1)	0,05	0,71
C(3)	4c	0,033(2)	0,273(4)	0,582(2)	0,05	0,4

Tabelle 7.18: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$ (C 2) entsprechend $exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,0271(4)	0,0282(4)	0,0237(4)	-0,0021(3)	0,0171(3)	-0,0031(3)
Cs(2)	0,0357(4)	0,0264(4)	0,0356(4)	0,0002(4)	0,0241(4)	0,0027(4)
Cs(3)	0,0374(4)	0,0371(4)	0,0258(4)	0,0032(3)	0,0224(4)	0,0060(3)
Cs(4)	0,0309(4)	0,0369(4)	0,0270(4)	-0,0002(3)	0,0138(4)	0,0059(4)
Cs(5)	0,0287(4)	0,0455(5)	0,0338(5)	0,0007(4)	0,0167(4)	-0,0017(4)
Pd(1)	0,0232(4)	0,0223(4)	0,0217(4)	0,0003(4)	0,0149(4)	0,0003(4)
Pd(2)	0,0204(6)	0,0190(6)	0,0215(6)	0	0,0137(5)	0
Pd(3)	0,0251(5)	0,0345(5)	0,0183(5)	0,0009(4)	0,0126(4)	0,0008(4)
Br(1)	0,0420(7)	0,0260(6)	0,0374(7)	0,0072(5)	0,0309(7)	0,0099(6)
Br(2)	0,0237(6)	0,0316(6)	0,0270(6)	0,0011(5)	0,0166(5)	0,0023(5)
Br(3)	0,0391(6)	0,0327(6)	0,0357(7)	-0,0039(6)	0,0301(6)	-0,0049(6)
Br(4)	0,0386(8)	0,0421(8)	0,0492(9)	-0,025(6)	0,0258(7)	-0,0115(6)
Br(5)	0,0245(6)	0,0229(6)	0,0309(7)	0,0059(5)	0,0167(6)	0,0034(5)
Br(6)	0,0256(6)	0,0229(6)	0,0241(7)	0,0018(5)	0,0152(6)	0,0013(5)
Br(7)	0,0268(6)	0,0371(7)	0,0196(6)	0,0004(5)	0,0122(5)	0,0005(6)
Br(8)	0,0334(7)	0,0320(7)	0,0238(7)	-0,001(5)	0,0172(6)	-0,0027(5)
Br(9)	0,0350(7)	0,0400(7)	0,0195(6)	0,0014(5)	0,0157(6)	0,0024(6)
Br(10)	0,0306(7)	0,0420(7)	0,0279(7)	-0,0004(5)	0,0168(6)	0,0043(5)

Die Kristallstrukturen aller drei Varianten von Cs_2PdBr_4 werden durch quadratisch planare Tetrabromidopalladatgruppen charakterisiert. Interatomare Abstände und Winkel in diesen Baugruppen sind in Abbildung 7.19 für alle drei Verbindungen zusammengefasst.

Die strukturelle Verwandtschaft von Cs_2PdBr_4 und $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot 0,31 \text{H}_2\text{O}$ wird in Abbildung 7.13 veranschaulicht. In beiden Verbindungen werden vergleichbare „Blöcke“ der Pd-Br-Teilstruktur gefunden. Diese Blöcke bestehen aus alternierenden Schichten von unterschiedlich angeordneten PdBr_4 -Einheiten. Unterschiede der beiden Kristallstrukturen werden in Form verschiedener Schichtabfolgen beobachtet. Während in Cs_2PdBr_4 eine lückenlose Abfolge der Schichten unterschiedlich ausgerichteter PdCl_4^{2-} -Gruppen erfolgt, wird in dessen Tetrahydrat ein Einschub von Wassermolekülen „nach jeder dritten Schicht“ beobachtet. Eine detaillierte Darstellung der unterschiedlichen Schichtabfolgen ist in Abbildung 7.14 zu erkennen.

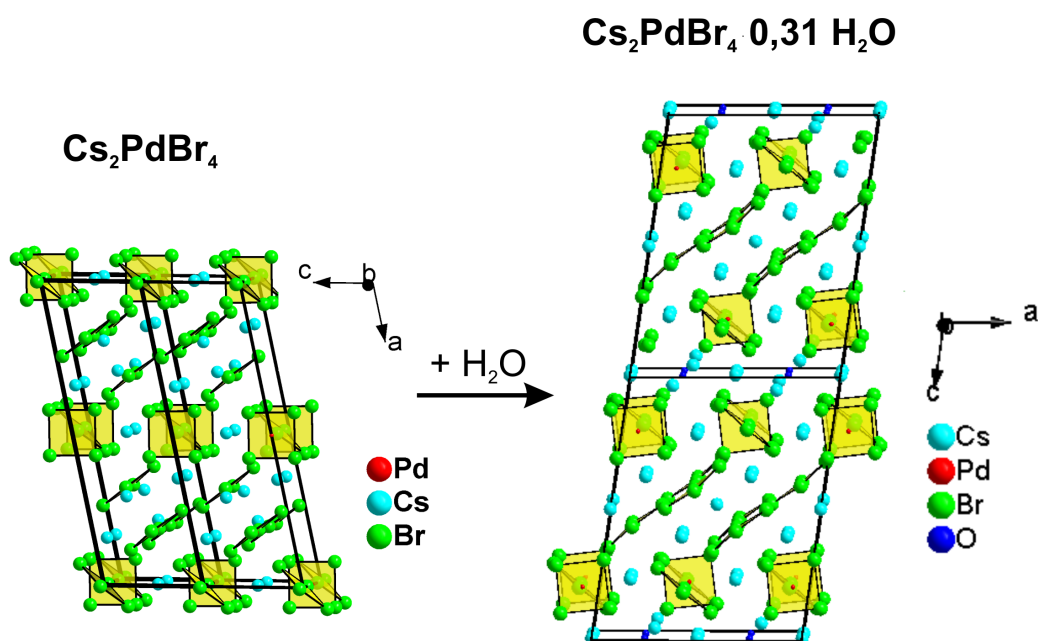


Abbildung 7.13: Darstellung der Kristallstrukturen von Cs_2PdBr_4 und $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot 0,31 \text{H}_2\text{O}$.

Die Kristallstrukturen von Cs_2PdBr_4 und $Cs_2PdBr_4 \cdot 0,31 H_2O$ unterscheiden sich außerdem durch die Stapelung der quadratisch planaren Gruppen innerhalb dieser Schichten.

Wie in Abbildung 7.14 zu erkennen ist, sind die Ebenen der quadratisch planaren Gruppen in den mit „B“ gekennzeichneten Schichten parallel zueinander angeordnet. Bei Blickrichtung senkrecht zu den Ebenen der Tetrabromidopalladateinheiten liegen in der Kristallstruktur des Hydrats immer zwei quadratisch planare Einheiten deckend übereinander (siehe Abbildung 7.14).

In der wasserfreien Modifikation kann keine solche deckende Anordnung von Tetrabromidopalladateinheiten beobachtet werden, da die parallelen Schichten so zueinander verschoben werden, dass bei Blickrichtung senkrecht zu diesen Schichten alle quadratisch planaren Einheiten sichtbar sind.

Auch in den „A-Schichten“ (siehe Abbildung 7.14) kommt es durch den Einbau der Kristallwassermoleküle zu Änderungen in der Abfolge der Tetrabromidopalladateinheiten.

Während die Palladatgruppen in der wasserfreien Modifikation in Richtung [001] parallel zueinander angeordnet sind, wird in Richtung der kristallografischen b-Achse ein Winkel von 90° zwischen den Ebenen der benachbarten Tetrabromidopalladatgruppen beobachtet.

In der Kristallstruktur des Hydrats sind die Ebenen der quadratisch planaren Einheiten sowohl in Richtung [100] als auch in Richtung [010] senkrecht zueinander angeordnet.

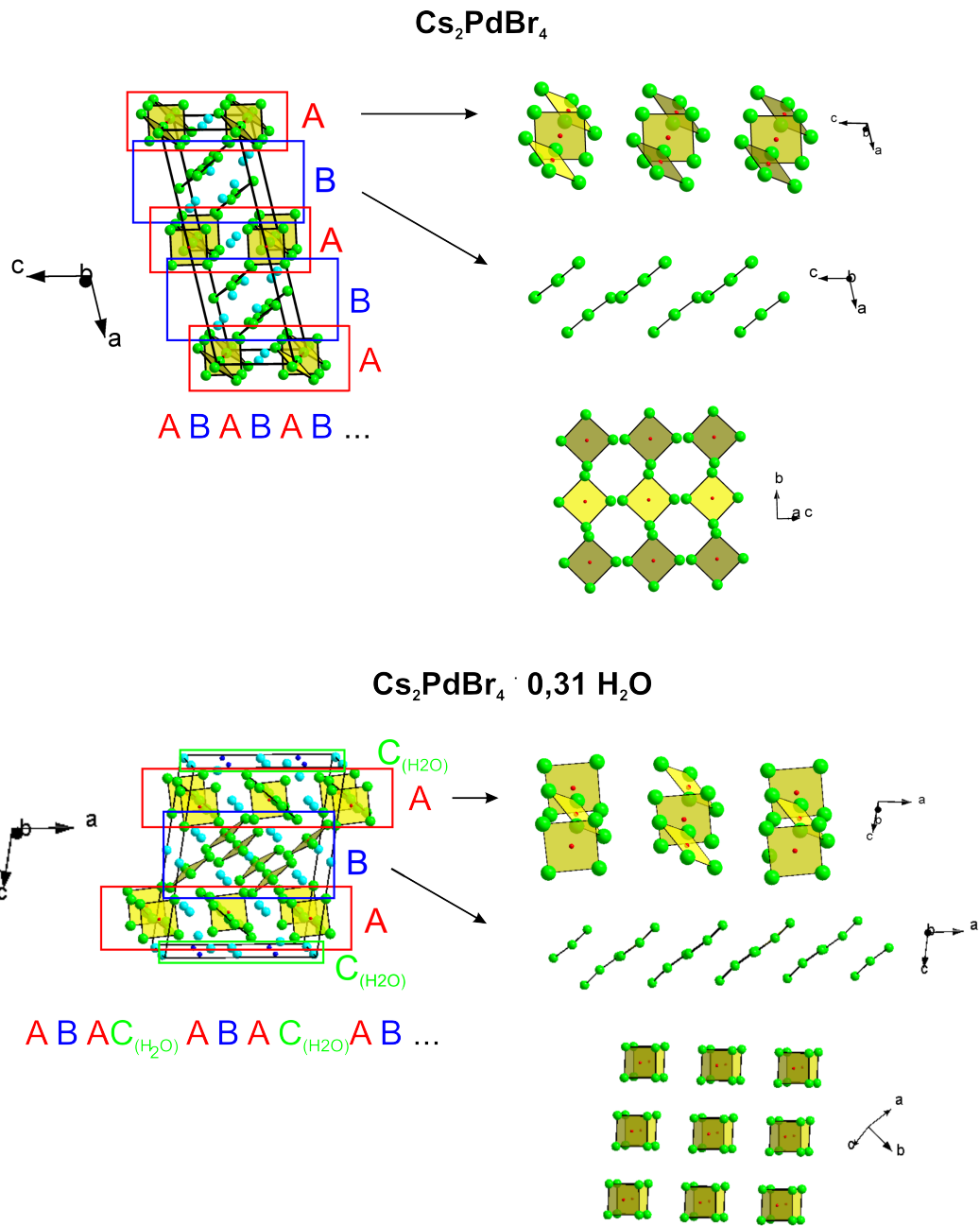


Abbildung 7.14: Vergleich des strukturellen Aufbaus von Cs_2PdBr_4 und $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot 0,31 \text{H}_2\text{O}$.

Die dritte Modifikation dieser Verbindung enthält ebenso wie die oben bereits beschriebenen Kristallstrukturen die typischen quadratisch planaren Tetrabromidopalladateinheiten.

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur wird in Abbildung 7.15 gezeigt. Die oben bereits erwähnte Restelektronendichte wurde für die Strukturverfeinerung mit Kohlenstoff besetzt und der Besetzungsfaktor wurde bei fixiertem Temperaturfaktor frei verfeinert. Das resultierende „Molekül“ wird in Abbildung 7.16 gezeigt. Aufgrund der starken Fehlordnung bzw. nur teilweisen Besetzung der Punktlagen wird kein sinnvolles Molekül erhalten. Die Abstände der ermittelten Atomlagen zueinander, sowie die resultierenden Winkel sind ebenfalls Abbildung 7.16 zu entnehmen. Die ermittelten Werte weichen deutlich von den Abständen ab, die nach Literaturangaben (z.B. [52, 53]) für kristallines Ethanol zu erwarten wären ($d(C-C) = 1,481-1,513 \text{ \AA}$; $d(C-O) = 1,393-1,431 \text{ \AA}$; $\angle(C-C-O) = 108,82-112,07^\circ$).

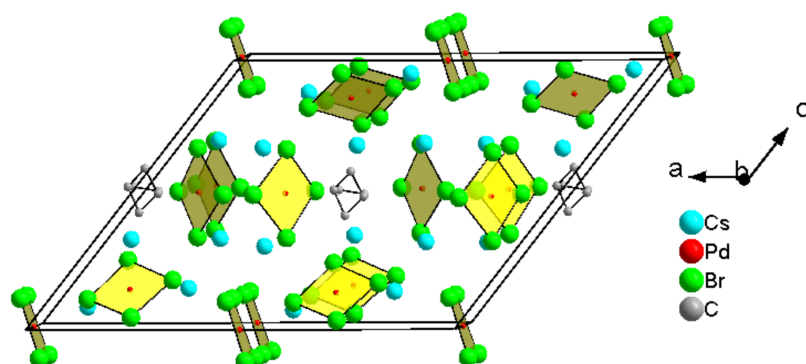


Abbildung 7.15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$.

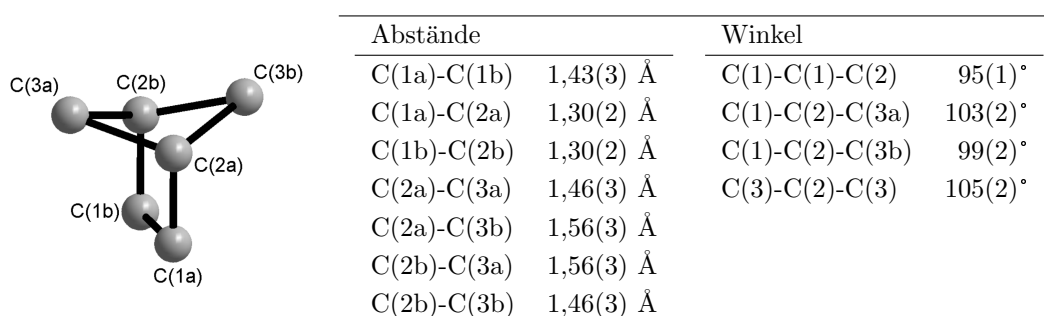


Abbildung 7.16: Darstellung des „Moleküls“, das durch Besetzung und Verfeinerung der Restelektronendichte erhalten wird. Interatomare Abstände und Winkel werden in der nebenstehenden Tabelle aufgeführt.

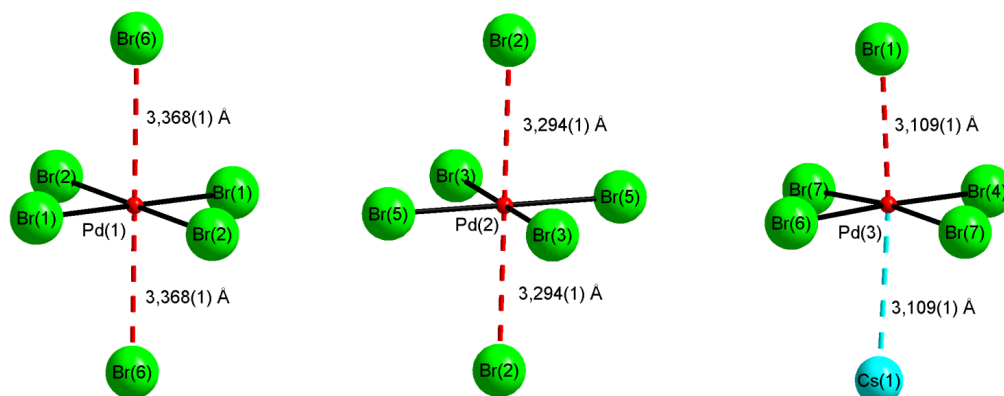
Ein weiterer kristallchemischer Befund aller drei soeben diskutierten Kristallstrukturen besteht in der weiteren Umgebung der Pd-Atome. In der ersten Koordinationssphäre dieser Atome befinden sich, wie oben bereits beschrieben, in quadratisch planarer Anordnung vier Bromid-Ionen. Diese Koordinationssphäre wird allerdings durch Bromatome, die etwas größere Abstände vom jeweiligen Pd-Atom aufweisen, erweitert.

In der wasserfreien Modifikation der Verbindung Cs_2PdBr_4 ergeben sich dadurch für Pd(1) und Pd(2) Koordinationszahlen von $KZ = 4 + 2$, während die Koordinationssphäre von Pd(3) nur von einem axialen Bromidion erweitert wird (siehe Abbildung 7.17(a)).

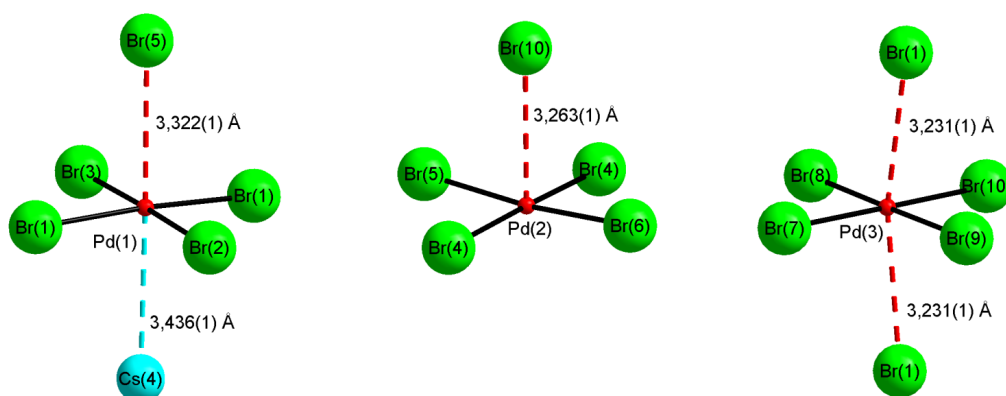
Die Umgebung der Pd-Atome in der Kristallstruktur des Hydrats von Cs_2PdBr_4 wird in Abbildung 7.17(b) gezeigt. Hier werden Koordinationszahlen von $KZ = 4 + 1$ für Pd(1) und Pd(2), sowie von $KZ = 4 + 2$ für Pd(3) beobachtet.

In der Kristallstruktur der Verbindung $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$ ergibt sich für Pd(1) eine Koordinationszahl von $KZ = 4 + 1$, für Pd(2) von $KZ = 4 + 2$ und für Pd(3) von $KZ = 4 + 1$.

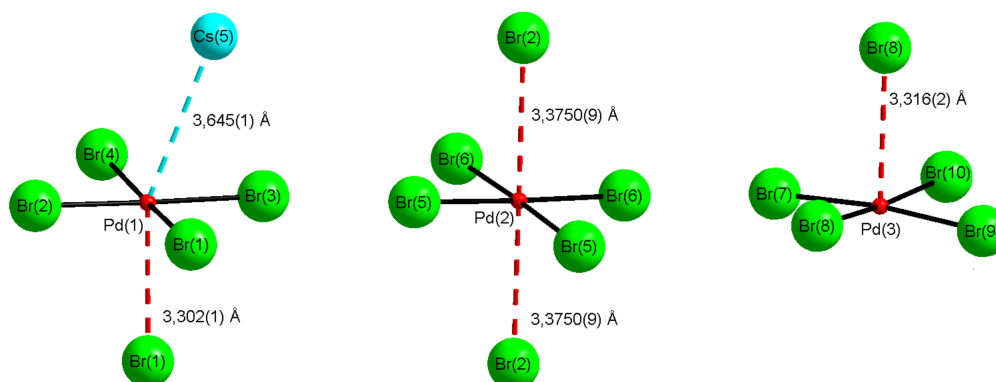
Die chemische Umgebung der jeweiligen Pd-Lagen werden in Abbildung 7.17(c) gezeigt. Eine solche Erweiterung der Koordinationssphäre ist, wie oben bereits erwähnt (siehe Abschnitt 7.1.1), nicht ungewöhnlich.



(a) Koordinationssphären der Pd-Atome in Cs_2PdBr_4 .



(b) Koordinationssphären der Pd-Atome in $Cs_2PdBr_4 \cdot 0,31 H_2O$.



(c) Koordinationssphären der Pd-Atome in $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_2CH_2OH$.

Abbildung 7.17: Koordinationssphären der Pd-Atome in den verschiedenen Modifikationen von Cs_2PdBr_4 .

7.2 Cs₂PdBr₄ - Drei Varianten

Tabelle 7.19: Abstände und Winkel innerhalb der quadratisch planaren PdBr₄²⁻-Gruppen in allen drei Modifikationen von Cs₂PdBr₄.

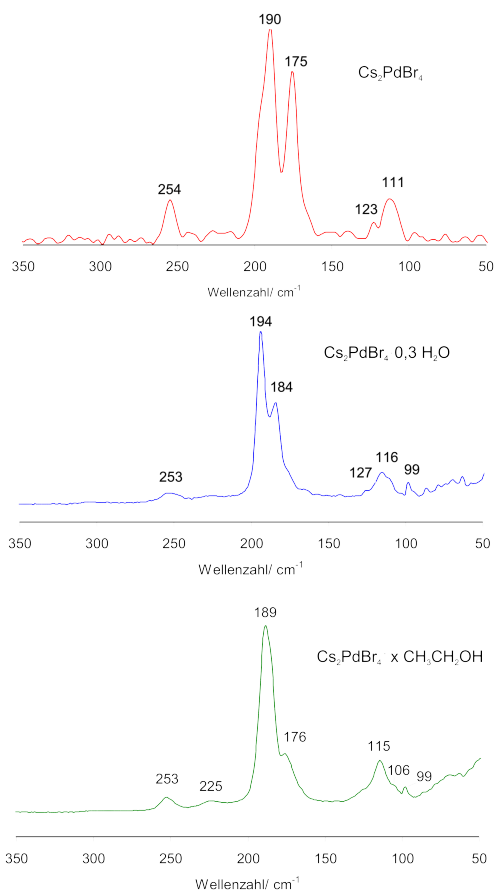
Cs ₂ PdBr ₄ · x CH ₃ CH ₂ OH			Cs ₂ PdBr ₄ · 0,31 H ₂ O			Cs ₂ PdBr ₄		
Pd(1) ...	Br(1)	2,415(2) Å	Pd(1) ...	Br(1)	2,431(2) Å (2x)	Pd(1) ...	Br(1)	2,427(2) Å (2x)
	Br(2)	2,419(2) Å		Br(2)	2,459(3) Å		Br(2)	2,439(2) Å (2x)
	Br(3)	2,447(2) Å		Br(3)	2,431(3) Å			
	Br(4)	2,454(2) Å						
Br(1)-Pd(1)-Br(2)		88,754(2)°	Br(1)-Pd(1)-Br(2)		90,317(6)° (2x)	Br(1)-Pd(1)-Br(2)		90° (4x)
Br(1)-Pd(1)-Br(3)		88,594(2)°	Br(1)-Pd(1)-Br(3)		89,611(6)° (2x)			
Br(2)-Pd(1)-Br(4)		90,222(3)°						
Pd(2) ...	Br(5)	2,447(2) Å (2x)	Pd(2) ...	Br(4)	2,462(2) Å (2x)	Pd(2) ...	Br(3)	2,458(2) Å (2x)
	Br(6)	2,452(2) Å (2x)		Br(5)	2,430(3) Å		Br(5)	2,437(2) Å (2x)
				Br(6)	2,470(3) Å			
Br(5)-Pd(2)-Br(5)		89,560(4)°	Br(4)-Pd(2)-Br(5)		88,668(6)° (2x)	Br(3)-Pd(2)-Br(5)		90,700(9)° (2x)
Br(5)-Pd(2)-Br(6)		90,102(1)°	Br(4)-Pd(2)-Br(6)		91,506(6)° (2x)	Br(5)-Pd(2)-Br(3)		89,30(1)° (2x)
Br(6)-Pd(2)-Br(6)		90,304(4)°						
Pd(3) ...	Br(7)	2,453(2) Å	Pd(3) ...	Br(7)	2,472(3) Å	Pd(3) ...	Br(4)	2,461(2) Å
	Br(8)	2,414(2) Å		Br(8)	2,447(3) Å		Br(6)	2,403(2) Å
	Br(9)	2,435(2) Å		Br(9)	2,462(3) Å		Br(7)	2,423(2) Å (2x)
	Br(10)	2,448(2) Å		Br(10)	2,417(3) Å			
Br(7)-Pd(3)-Br(8)		90,339(2)°	Br(7)-Pd(3)-Br(8)		90,29(1)°	Br(4)-Pd(3)-Br(7)		90,677(7)° (2x)
Br(7)-Pd(3)-Br(10)		91,328(2)°	Br(8)-Pd(3)-Br(10)		88,99(1)°	Br(6)-Pd(3)-Br(7)		89,192(7)° (2x)
Br(9)-Pd(3)-Br(10)		90,032(2)°	Br(9)-Pd(3)-Br(10)		89,52(1)°			

7.2.2 Spektroskopische Untersuchungen von Cs_2PdBr_4

Um die unterschiedlichen Verbindungen, die im System $CsBr - PdBr_2$ hergestellt werden konnten, auch spektroskopisch zu untersuchen, wurden außerdem IR und Raman Spektren von phasenreinen Präparaten bzw. solchen, die außer der zu untersuchenden Verbindung nur noch $CsBr$ enthalten, untersucht. Das enthaltene $CsBr$ hat dabei keinen störenden Effekt auf die Ergebnisse der Untersuchungen, da dieses im Bereich der Pd-Cl-Schwingungen keine Banden zeigt.

Die Raman Spektren aller drei Verbindungen (Cs_2PdBr_4 , $Cs_2PdBr_4 \cdot 0,31 H_2O$ und $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$) werden in Abbildung 7.18 gezeigt. In allen drei Spektren sind die Banden der Pd-Br-Streck- und Deformationsschwingungen zu erkennen. Allerdings werden Unterschiede in der Anzahl und Lage dieser Banden beobachtet, was mit der unterschiedlichen chemischen Umgebung der jeweiligen Tetrabromidopalladatgruppen zusammenhängt. Die beobachteten Banden werden den aus der Literatur bekannten Werten [15, 54] einer freien Tetrabromidopalladatgruppe zugeordnet (siehe Abbildung 7.18(b)).

Die Verbindungen $Cs_2PdBr_4 \cdot 0,31 H_2O$ und $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$ wurden außerdem mittels Infrarotspektroskopie im fernen Infrarotbereich untersucht. Die gemessenen Spektren, sowie die Zuordnung der Banden zu Schwingungen einer freien $PdBr_4^{2-}$ -Gruppe werden in Abbildung 7.19(a) und 7.20(a) bzw. 7.19(b) und 7.20(b) dargestellt. Aufgrund des geringen Wasser- bzw. Lösungsmittelgehaltes der Kristallstrukturen konnten keine aussagekräftigen M-IR Spektren der beiden Verbindungen gemessen werden.

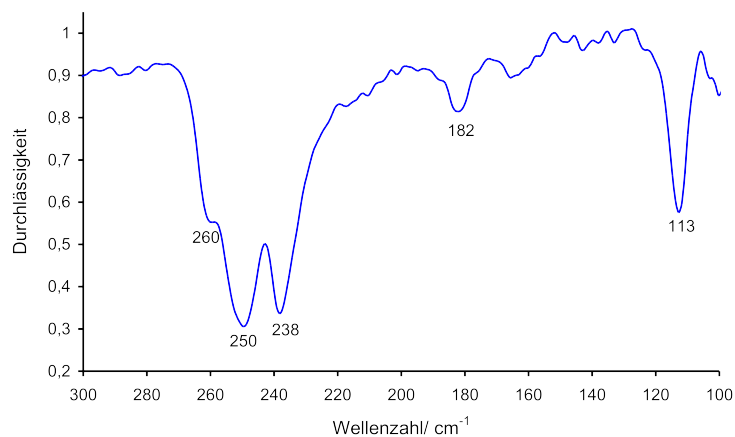


(a) Raman Spektren.

Cs ₂ PdBr ₄		Cs ₂ PdBr ₄ · 0,31 H ₂ O		Cs ₂ PdBr ₄ · x CH ₃ CH ₂ OH	
Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung zu PdBr ₄ ²⁻	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung zu PdBr ₄ ²⁻	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung zu PdBr ₄ ²⁻
254	ν_6	253	ν_6	253	ν_6
190	ν_1	194	ν_1	189	ν_1
175	ν_3	184	ν_1	176	ν_3
123	ν_4	127	ν_4	115	ν_4
111	ν_4	116	ν_4	106	keine Zuordnung
		99	Librations- Schwingung	99	Librations- Schwingung

(b) Zuordnung der beobachteten Banden zu Schwingungen eines freien PdBr₄²⁻-Ions.Abbildung 7.18: Ergebnisse der Raman Untersuchungen von Cs₂PdBr₄, Cs₂PdBr₄ · 0,31 H₂O bzw. Cs₂PdBr₄ · x CH₃CH₂OH.

7 M_2PdX_4 ($M = Cs, Rb, Tl$)($X = Cl, Br$)

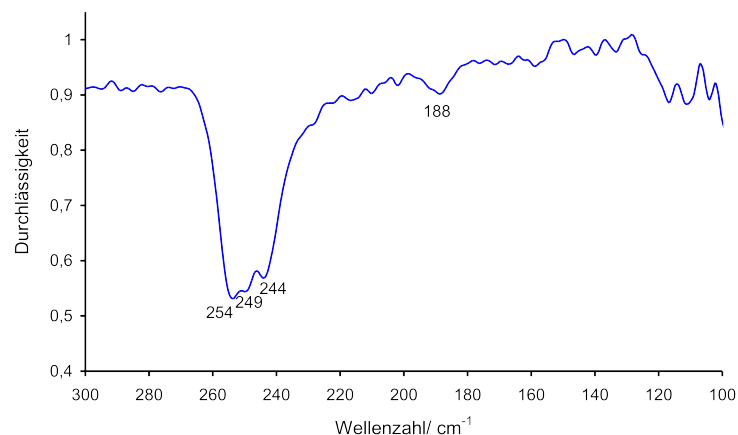


(a) IR Spektrum der Verbindung $Cs_2PdBr_4 \cdot 0,31 H_2O$.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung zu $PdBr_4^{2-}$
260	ν_6
250	ν_6
238	ν_6
182	ν_1
113	ν_4

(b) Zuordnung der beobachteten Banden zu Schwingungen eines freien $PdBr_4^{2-}$ -Ions.

Abbildung 7.19: Ergebnisse der IR spektroskopischen Untersuchung der Verbindung $Cs_2PdBr_4 \cdot 0,31 H_2O$.

(a) IR Spektrum der Verbindung $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot x \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung zu PdBr_4^{2-}
254	ν_6
249	ν_6
244	ν_6
188	ν_1

(b) Zuordnung der beobachteten Banden zu Schwingungen eines freien PdBr_4^{2-} -Ions.

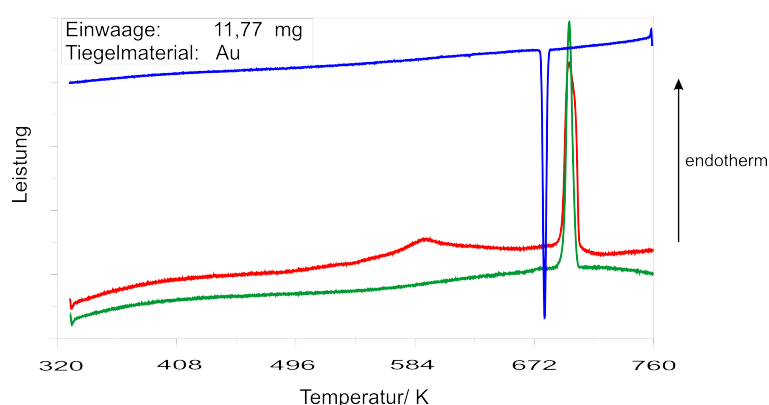
Abbildung 7.20: Ergebnisse der IR spektroskopischen Untersuchung der Verbindung $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot x \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

7.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen von Cs_2PdBr_4

Zur Untersuchung der oben bereits erwähnten Phasenumwandlungen der Verbindung Cs_2PdBr_4 wurden von phasenreinen Präparaten der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot x \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot 0,31 \text{H}_2\text{O}$ DSC Messungen durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den Abbildungen 7.21 und 7.22 dargestellt.

Bei der DSC Untersuchung einer Probe der Verbindung $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$ wird auf der ersten Heizkurve ein breiter endothermer Effekt beobachtet. Dieser ist dadurch zu erklären, dass die eingelagerten Lösungsmittelmoleküle aus der Kristallstruktur „herausgehen“ und, wie anhand einer pulverdiffraktometrischen Messung nach der DSC Untersuchung gezeigt werden konnte, die Verbindung eine Phasenumwandlung in die oben beschriebene monokline Modifikation von Cs_2PdBr_4 erfährt.



(a) rote Linie: erste Heizkurve; blaue Linie: Kühlkurve; grüne Linie: zweite Heizkurve.

	1. Heizkurve	1. Kühlkurve	2. Heizkurve
endothermer Peak	379 °C	-	-
Schmelz-/ Erstarrungspeak	419 °C	409 °C	420 °C

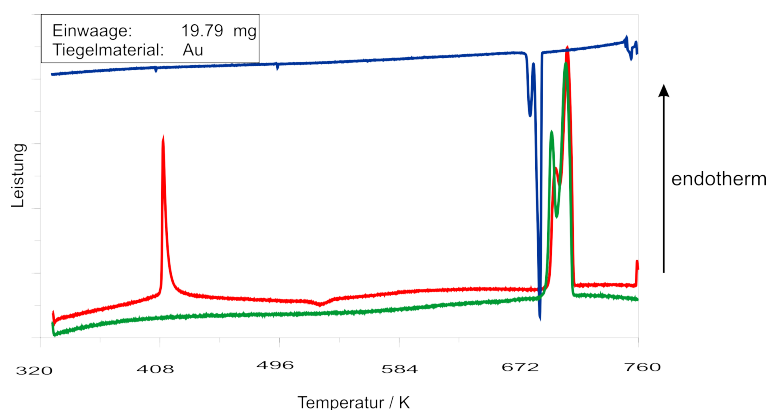
(b) Tabellarische Auflistung der beobachteten Effekte.

Abbildung 7.21: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung an $Cs_2PdBr_4 \cdot x CH_3CH_2OH$.

Bei der DSC Untersuchung einer Probe der Verbindung $Cs_2PdBr_4 \cdot 0,31 H_2O$ werden auf der ersten Heizkurve sowohl ein endothermer als auch ein breiter exothermer Effekt beobachtet. Diese Effekte sind durch die stattfindende Phasenumwandlung in die monokline Modifikation der Verbindung Cs_2PdBr_4 zu erklären, wobei das eingelagerte Kristallwasser den Festkörper verlässt.

Auch dieses Präparat wurde nach der thermoanalytischen Untersuchung pulverdiffraktometrisch untersucht, so dass die Interpretation der beobachteten Effekte bestätigt werden konnte.

Das Pulverdiffraktogramm nach der DSC Messung zeigt nur noch Reflexe der monoklinen Modifikation von Cs_2PdBr_4 . Der doppelte Effekt, der am Schmelzpunkt der Substanz auf beiden Heizkurven zu beobachten ist, konnte bislang nicht erklärt werden. Da der verwendete Goldtiegel nach der Messung Verfärbungen zeigte, kann eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial nicht ausgeschlossen werden. Auch bei wiederholten Messungen wurde dieser doppelte exotherme Effekt beobachtet.



(a) rote Linie: erste Heizkurve; blaue Linie: Kühlkurve; grüne Linie: zweite Heizkurve.

	1. Heizkurve	1. Kühlkurve	2. Heizkurve
endothermer Peak	136 °C	-	-
exothermer Peak	244 °C	-	-
Schmelz-/ Erstarrungspeak 1	422 °C	409 °C	421 °C
Schmelz-/ Erstarrungspeak 2	428 °C	416 °C	428 °C

(b) Tabellarische Auflistung der beobachteten Effekte.

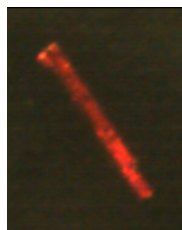
Abbildung 7.22: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen an $\text{Cs}_2\text{PdBr}_4 \cdot 0,31 \text{H}_2\text{O}$.

7.3 $Cs_7Pd_3Br_{13}$

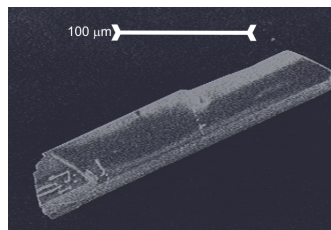
Bei weiteren hydrothermalen Syntheseversuchen im System CsBr - PdBr₂ wurden Eduktgemenge der Gesamteinwaage 0,5 g im molaren Verhältnis CsBr: PdBr₂ wie 2:1 eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde 1 mL gesättigte wässrige CsBr-Lösung hinzugefügt. Die verwendete Quarzglasampulle (Länge 10 cm, Durchmesser 10 mm) wurde anschließend unter Vakuum abgeschmolzen.

Nach 5 monatigem Tempern bei ca. 90 °C waren nach Abnutschen des Lösungsmittels kristalline rote Nadeln, sowie wenig weißer Feststoff zu erkennen. Ein roter nadelförmiger Kristall wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops isoliert und röntgenografisch untersucht. Anhand dieser Untersuchungen konnte die Zusammensetzung der Verbindung als Cs₇Pd₃Br₁₃ bestimmt werden.

Des Weiteren wurde die Zusammensetzung eines solchen nadelförmigen Kristalls mittels EDX-Analyse untersucht. Im gemessenen Spektrum sind nur Linien der Elemente Cs, Pd und Br zu erkennen. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines solchen Kristalls sowie ein Foto, das mit einer Lichtmikroskop-Kamera gemacht wurde, werden in Abbildung 7.23 gezeigt.



(a) Lichtmikroskopische Aufnahme.



(b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme.

Abbildung 7.23: Aufnahmen von nadelförmigen Kristallen der Verbindung Cs₇Pd₃Br₁₃.

Anhand eines Pulverdiffraktogramms (siehe Abbildung 7.24) konnte außerdem gezeigt werden, dass die Verbindung $\text{Cs}_7\text{Pd}_3\text{Br}_{13}$ die Hauptphase des synthetisierten Präparates darstellt. Außerdem sind Reflexe von CsBr zu erkennen.

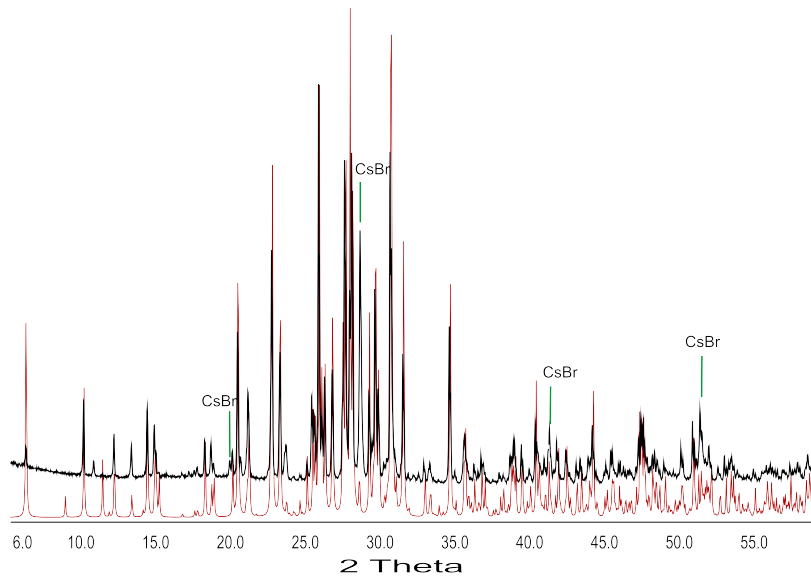


Abbildung 7.24: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Cs}_7\text{Pd}_3\text{Br}_{13}$ bzw. aus Einkristalldaten berechnete Beugungsdaten.

7.3.1 Kristallstruktur von $Cs_7Pd_3Br_{13}$ Tabelle 7.20: Kristallografische Daten von $Cs_7Pd_3Br_{13}$ (C 2/c) und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$Cs_7Pd_3Br_{13}$
molare Masse	$2288,4 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	Raumtemperatur
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)
Elementarzellenparameter	$a = 28,996(6) \text{ \AA}$ $b = 7,654(2) \text{ \AA}$ $c = 18,742(4) \text{ \AA}$ $\beta = 119,34(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$3625,91 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
berechnete Dichte	$4,192 \text{ g cm}^{-3}$
Farbe	rot
Absorptionskoeffizient	$22,72 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3,21^\circ \leq \theta \leq 27,50^\circ$
Reflexbereich	$-37 \leq h \leq 37$ $-9 \leq k \leq 9$ $-24 \leq l \leq 24$
Zahl der gemessenen Reflexe	31011
Zahl der unabhängigen Reflexe	4162
Vollständigkeit	99,9 %
interner R-Wert	6,19 %
F_{000}	3912
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	116
R-Wert für alle Reflexe	8,80 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	4,41 % [2764]
wR_2	9,13 %
Goodness of Fit GooF	1,017
minimale Restelektronendichte	$-1,86 \text{ e \AA}^{-3}$ ($d_{Cs(3)}=0,79 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$2,95 \text{ e \AA}^{-3}$ ($d_{Cs(4)}=1,02 \text{ \AA}$)

Tabelle 7.21: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $Cs_7Pd_3Br_{13}$ (C 2/c) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Cs(1)	8f	0,01628(3)	0,1083(1)	0,39955(5)	0,0462(2)	
Cs(2)	8f	0,37465(3)	0,0806(1)	0,32736(5)	0,0501(2)	
Cs(3)	8f	0,20041(3)	0,0783(1)	0,36789(5)	0,0529(2)	
Cs(4)	8f	0,36539(5)	0,1436(2)	0,02748(8)	0,0370(3)	0,5
Pd(1)	4e	$\frac{1}{2}$	0,1073(1)	$\frac{1}{4}$	0,0275(3)	
Pd(2)	8f	0,19951(3)	0,04806(9)	0,12079(5)	0,0255(2)	
Br(1)	8f	0,43254(4)	0,3365(1)	0,21539(8)	0,0440(3)	
Br(2)	8f	0,06788(4)	0,3789(1)	0,28883(7)	0,0390(3)	
Br(3)	8f	0,23750(4)	0,2887(1)	0,21800(7)	0,0391(3)	
Br(4)	8f	0,27568(4)	0,0596(2)	0,09729(7)	0,0412(3)	
Br(5)	8f	0,12095(4)	0,0557(2)	0,13870(7)	0,0423(3)	
Br(6)	8f	0,33883(4)	0,3068(2)	0,47810(7)	0,0450(3)	
Br(7)	8f	0,48601(9)	0,1216(4)	0,0326(2)	0,0577(7)	0,5

Tabelle 7.22: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $Cs_7Pd_3Br_{13}$ (C 2/c) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,0408(4)	0,0571(5)	0,0447(4)	0,0006(4)	0,0241(3)	-0,0018(3)
Cs(2)	0,0408(4)	0,0459(4)	0,0558(5)	-0,01(4)	0,0176(4)	0,0014(3)
Cs(3)	0,0692(5)	0,0522(5)	0,0470(5)	-0,009(4)	0,0360(4)	-0,0086(4)
Cs(4)	0,0378(7)	0,0372(7)	0,0338(7)	0,0044(6)	0,0159(6)	0,0001(6)
Pd(1)	0,0278(5)	0,0251(5)	0,0318(6)	0	0,0163(5)	0
Pd(2)	0,0245(4)	0,0269(4)	0,0255(4)	0,0006(3)	0,0125(3)	-0,0002(3)
Br(1)	0,0374(6)	0,0334(6)	0,0630(8)	0,0035(6)	0,0261(6)	0,0069(5)
Br(2)	0,0331(5)	0,0320(6)	0,0535(7)	0,0058(5)	0,0225(5)	0,0059(4)
Br(3)	0,0408(6)	0,0345(6)	0,0457(7)	-0,0118(5)	0,0242(5)	-0,007(5)
Br(4)	0,0362(6)	0,0508(7)	0,0462(7)	-0,0048(6)	0,0276(5)	-0,0039(5)
Br(5)	0,0308(5)	0,0486(6)	0,0553(7)	0,0014(6)	0,0271(5)	0,0005(5)
Br(6)	0,0438(6)	0,0508(7)	0,0403(7)	0,0184(6)	0,0204(5)	0,0142(5)
Br(7)	0,036(1)	0,082(2)	0,057(2)	0,016(1)	0,024(1)	0,008(1)

Die Verbindung $Cs_7Pd_3Br_{13}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$. Die kristallografischen Daten sind den Tabellen 7.20 bis 7.22 zu entnehmen. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung $Cs_7Pd_3Br_{13}$ wird in Abbildung 7.25 dargestellt.

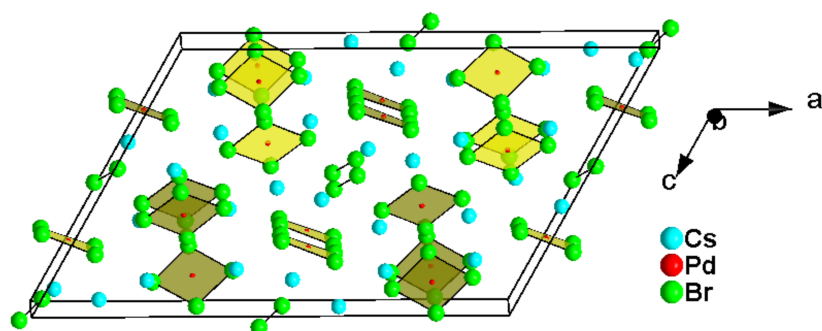


Abbildung 7.25: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cs_7Pd_3Br_{13}$.

In der Kristallstruktur der Verbindung $Cs_7Pd_3Br_{13}$ treten wie auch in der zuvor beschriebenen ternären Verbindung Cs_2PdBr_4 als typisches Strukturmerkmal quadratisch planare $PdBr_4^{2-}$ -Gruppen auf. Innerhalb diese Einheiten werden Pd-Br-Abstände zwischen $2,441(2) \text{ \AA}$ und $2,562(2) \text{ \AA}$ ermittelt. Die beobachteten Winkel zwischen den Liganden und dem Zentralteilchen liegen zwischen $85,76(3)^\circ$ und $93,00(5)^\circ$ und damit ebenso im zu erwartenden Bereich wie die ermittelten interatomaren Abstände. Die Pd(1) Lage zeigt außerdem einen relativ kurzen Abstand ($3,422(2) \text{ \AA}$) zu einem benachbarten Caesiumion. Im Vergleich zur Kristallstruktur der Verbindung Cs_2PdBr_4 ($C 2/m$) erscheint diese Koordination von Palladium plausibel (siehe Abbildung 7.17). Auch in der zweiten Koordinationssphäre von Palladium der Lage Pd(2) werden Caesiumionen beobachtet, wobei die Cs-Pd-Abstände in diesem Fall mit $4,093(2) \text{ \AA}$ deutlich größer sind.

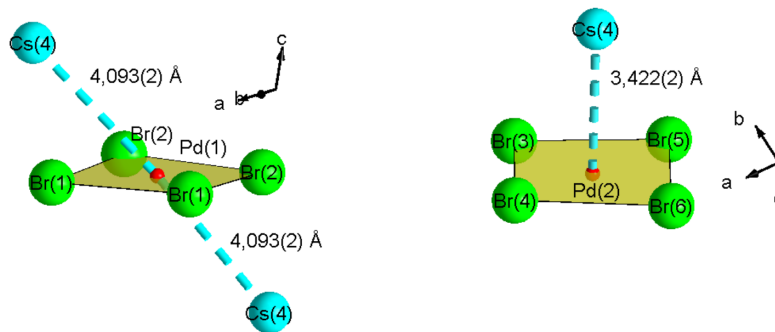


Abbildung 7.26: Darstellung der Koordinationssphären der Palladiumionen in $\text{Cs}_7\text{Pd}_3\text{Br}_{13}$.

Die Caesiumionen der Punktlagen $\text{Cs}(1)$, $\text{Cs}(2)$ und $\text{Cs}(3)$ werden von jeweils 10 Chloridionen umgeben. Die beobachteten Abstände sind Tabelle 7.23 zu entnehmen. In der Koordinationssphäre der Caesiumlage $\text{Cs}(4)$ befinden sich neben neun Chloridionen auch zwei Palladiumionen ($\text{Pd}(1)$ und $\text{Pd}(2)$). Eine solche Verknüpfung von Palladium- und Caesiumionen mit vergleichbaren Abständen wurde bereits für die Verbindung Cs_2PdBr_4 ($C 2/m$) diskutiert.

Außerdem wird ein relativ kurzer Abstand zu einem weiteren Caesium-Ion der Lage $\text{Cs}(2)$ beobachtet. Da die Koordinationspolyeder dieser beiden Ionen über eine gemeinsame Fläche verknüpft werden, erscheint dieser Abstand allerdings plausibel.

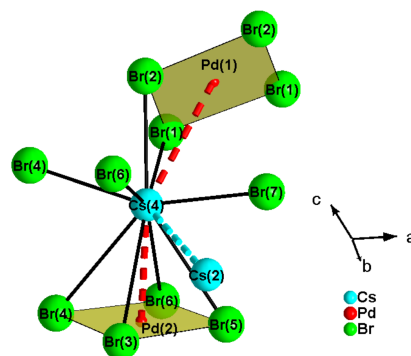


Abbildung 7.27: Koordinationssphäre der Caesiumlage $\text{Cs}(4)$. Diese liegt nur halbbesetzt vor.

Tabelle 7.23: Interatomare Abstände innerhalb der Koordinationssphären der Caesium-Lagen in der Kristallstruktur der Verbindung $Cs_7Pd_3Br_{13}$.

Cs(1)...	Br(7)	3,662(3) Å	Cs(2)...	Br(7)	3,594(3) Å
	Br(5)	3,703(2) Å		Br(2)	3,669(2) Å
	Br(2)	3,725(1) Å		Br(5)	3,683(2) Å
	Br(6)	3,727(2) Å		Br(3)	3,685(1) Å
	Br(1)	3,731(2) Å		Br(1)	3,809(2) Å
	Br(2)	3,777(2) Å		Br(3)	3,817(2) Å
	Br(1)	3,782(2) Å		Br(4)	3,838(2) Å
	Br(7)	3,947(3) Å		Br(6)	3,864(2) Å
	Br(7)	4,140(3) Å		Br(7)	3,930(3) Å
	Br(5)	4,189(3) Å		Br(5)	4,060(2) Å

Cs(3)...	Br(3)	3,686(1) Å	Cs(4)...	Br(1)	3,414(2) Å
	Br(6)	3,690(2) Å		Pd(2)	3,422(2) Å
	Br(4)	3,746(2) Å		Br(7)	3,456(3) Å
	Br(5)	3,754(2) Å		Br(4)	3,496(2) Å
	Br(3)	3,821(2) Å		Br(6)	3,554(2) Å
	Br(1)	3,850(2) Å		Br(2)	3,630(2) Å
	Br(4)	3,895(2) Å		Br(5)	4,045(2) Å
	Br(6)	3,913(2) Å		Pd(1)	4,093(2) Å
	Br(2)	4,028(2) Å		Br(3)	4,109(2) Å
	Br(4)	4,084(2) Å		Br(4)	4,241(2) Å
				Cs(2)	4,251(2) Å
				Br(6)	4,295(2) Å

Eine weitere Auffälligkeit bei der Kristallstruktur besteht in der Teilbesetzung, die für die Atomlagen Cs(4) sowie Br(7) beobachtet wird. Während der Strukturverfeinerung wurde der Besetzungsfaktor dieser Atomlagen zunächst durch Verwendung freier Variablen frei verfeinert. Da sich für beide Besetzungsfaktoren Werte von etwa 0,5 ergeben, wurden diese anschließend auf diesen Wert fixiert und die Atomlagen anisotrop verfeinert.

In Abbildung 7.25 sind mehrere „Bromhanteln“ innerhalb der Elementarzelle von $Cs_7Pd_3Br_{13}$ zu erkennen, die von eben dieser Bromlage gebildet werden. Aufgrund einer Halbbesetzung dieser Lage (Br(7)) existiert nur jeweils eins der Ionen dieser „Hanteln“, so dass der kurze, nicht sinnvolle Abstand zwischen die-

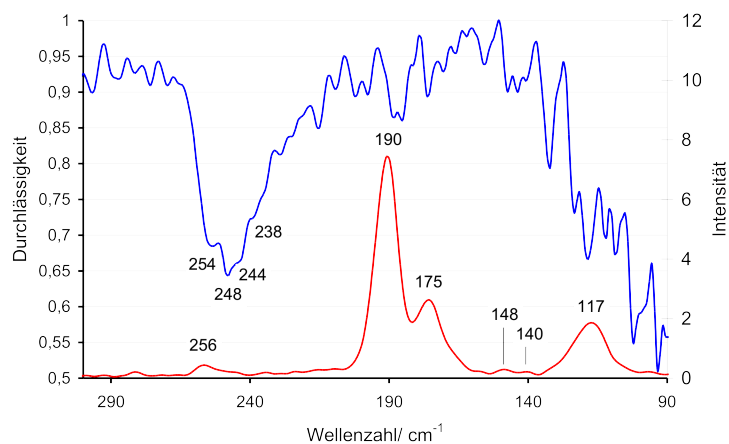
sen beiden Bromidionen ($2,567(6)$ Å) in der realen Kristallstruktur nicht existiert. Eine Fehlordnung dieses Bromidions erscheint weiterhin aus dem Grund plausibel, da es sich bei diesem um das einzige Bromidion der Verbindung handelt, das nur benachbarte Caesiumionen koordiniert, wohingegen alle anderen Bromidionen der Verbindung die quadratisch planaren Koordinationssphären der Palladiumlagen bilden.

Da sich die fehlgeordnete Bromlage am Inversionszentrum der Kristallstruktur befindet, liegt die Vermutung nahe, dass die Symmetrie der bestimmten Raumgruppe zu hoch ist. Daher wurde die Kristallstruktur ebenfalls in den Raumgruppen $P 1$ sowie $C c$ gelöst. Auch in diesen Strukturlösungen wird die beschriebene fehlgeordnete Bromlage ermittelt, so dass auch dort eine vergleichbare „Bromhantel“ in der Kristallstruktur beobachtet wird. Eine Beschreibung der Kristallstruktur in der Raumgruppe $C 2/m$ erscheint daher sinnvoll. Auch ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit aus Einkristalldaten berechneten Beugungsdaten unterstützt die diskutierte Einkristallstrukturbeschreibung (siehe Abbildung 7.24).

7.3.2 Spektroskopische Untersuchungen von $Cs_7Pd_3Br_{13}$

Von einem Präparat, das in einem gemessenen Pulverdiffraktogramm außer den Reflexen von $Cs_7Pd_3Br_{13}$ nur noch CsBr-Reflexe zeigte, wurden zur weiteren Untersuchung dieser Verbindung IR-Spektren im F-IR Bereich sowie Raman Spektren gemessen. Die beobachteten Banden stimmen mit denen der Verbindungen Cs_2PdBr_4 bzw. den entsprechenden Solvaten weitgehend überein. Eine Zuordnung dieser Banden zu Schwingungen eines $PdBr_4^{2-}$ -Moleküliions ist der Tabelle in Abbildung 7.28(b) zu entnehmen.

7 M_2PdX_4 ($M = Cs, Rb, Tl$)($X = Cl, Br$)



(a) F-IR (oben) bzw. Raman (unten) Spektrum der Verbindung $Cs_7Pd_3Br_{13}$.

F-IR		Raman	
Wellenzahl	Zuordnung	Wellenzahl	Zuordnung
254	ν_6	256	ν_6
248	ν_6	190	ν_1
244	ν_6	175	ν_3
238	ν_6	148	ν_2
		140	ν_2
		117	ν_4

(b) Zuordnung der beobachteten Banden zu Schwingungen eines $PdBr_4^{2-}$ -Ions.

Abbildung 7.28: Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von $Cs_7Pd_3Br_{13}$.

7.3.3 Thermoanalytische Untersuchungen von $Cs_7Pd_3Br_{13}$

An einer kristallografisch phasenreinen Probe der Verbindung $Cs_7Pd_3Br_{13}$ (abgesehen von CsBr) wurde außerdem eine DSC Untersuchung durchgeführt. Auf der ersten Heizkurve ist dabei nur ein endothermer Effekt am Schmelzpunkt der Verbindung bei 705 K (432 °C) zu erkennen. Die Kühlkurve zeigt dahingegen neben dem exothermen Effekt am Erstarrungspunkt (680 K/ 407 °C), direkt unterhalb von diesem zwei weitere kleine exotherme Effekte (672 K (399 °C) bzw. 663 K (390 °C)). Diese konnten bislang nicht erklärt werden. Auch auf der zweiten Heizkurve ist wiederum nur ein Effekt am Schmelzpunkt (705 K (432 °C)) zu erkennen.

Ein Pulverdiffraktogramm, das nach der DSC Untersuchung gemessen wurde, zeigt neben Reflexen der Verbindung Cs_2PdBr_4 (monokline Modifikation, C 2/m) auch nicht zuordenbare Reflexe. Die Qualität des Diffraktogramms ist allerdings aufgrund der schlechten Kristallinität der entstandenen Produkte nicht ausreichend um weiterführende Untersuchungen zur Identifizierung dieser entstandenen Produkte durchführen zu können. Es kann allerdings ausgesagt werden, dass die Verbindung $Cs_7Pd_3Br_{13}$ während der durchgeführten DSC Messung teilweise in die monokline Modifikation der Verbindung Cs_2PdBr_4 umgewandelt wird. Es scheinen außerdem weitere Produkte zu entstehen, die nicht weiter untersucht werden konnten.

7.4 Rb_2PdCl_4

Schüpp beschrieb bereits 1999, dass im System $RbCl - PdCl_2$ eine Verbindung Rb_2PdCl_4 beobachtet werden kann, die wie auch die entsprechende Caesiumverbindung sowohl in einer tetragonalen als auch einer orthorhombischen Modifikation auftritt [6]. Die Kristallstruktur der tetragonalen Modifikation konnte dabei zu damaligen Zeitpunkt nur anhand einer pulverdiffraktometrischen Untersuchung aufgeklärt werden, so dass eine Synthese von Einkristallen dieser Verbindung sinnvoll erschien. Nach den damaligen Untersuchungen fand eine spontane Umwandlung der tetragonalen Modifikation dieser Verbindung in die orthorhombische statt, so dass eine Einkristalluntersuchung nur für letztere durchgeführt werden konnte.

Um Einkristalle der tetragonalen Modifikation zu synthetisieren wurde ein Eduktgemenge der Gesamtmenge 0,5 g (molares Verhältnis $RbCl: PdCl_2 = 2:1$) in eine Quarzglasampulle gefüllt und unter Vakuum eingeschmolzen. Das Präparat wurde in der Flamme eines Bunsenbrenners zur Rotglut erhitzt und unter fließendem Wasser abgeschreckt. Anschließend wurde das Präparat aus der Schmelze (531 °C) mit 0,5 °C/h auf 483 °C abgekühlt.

Im schwarzen Schmelzkuchen des Präparats konnten daraufhin stäbchenförmige Kristalle erkannt werden. Unter dem Lichtmikroskop wurde einer dieser Kristalle, die an dünnen Stellen eine orange Farbe zeigten, isoliert.

Die Einkristallstrukturanalyse dieses Kristalls bestätigte die bereits beschriebene tetragonale Kristallstruktur. Es konnte keine Restelektronendichte gefunden werden, die für eine Formulierung der Verbindung als Hydrat sprechen würden. Wird die höchste beobachtete Restelektronendichte mit Sauerstoff besetzt, der thermische Auslenkungsparameter bei der Verfeinerung festgehalten und der Besetzungsfaktor dieser Lage mit Hilfe einer freien Variable freigegeben, so ergibt sich bei der Verfeinerung für diesen ein Wert von 0,02. Eine Beschreibung der Verbindung als Hydrat erscheint daher nicht sinnvoll.

Die ermittelten kristallografischen Daten sowie Angaben zu den Messbedingungen werden in den Tabellen 7.24, 7.26 und 7.27 aufgeführt. Aufgrund der Beschreibung der orthorhombischen Modifikation von Cs_2PdCl_4 als ein Hydrat der

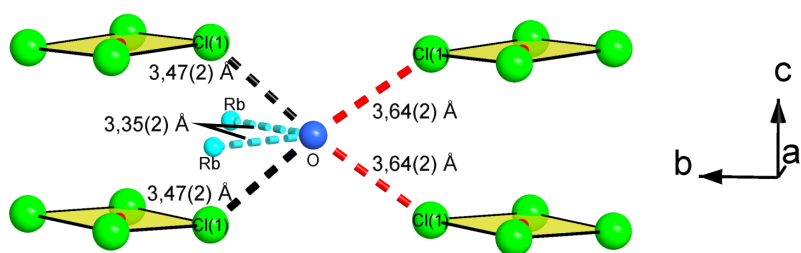
ternären monoklinen Verbindung stellte sich die Frage, ob es sich auch bei der orthorhombischen Modifikation von Rb_2PdCl_4 ebenfalls um ein Hydrat handelt. Durch eine erneute Analyse der bereits 1999 von Schüpp [6] gesammelten Einkristalldaten, konnte diese Vermutung bestätigt werden. Durch die Besetzung der auftretenden Restelektronendichte mit Sauerstoff, konnten die damals erhaltenen Gütefaktoren der Einkristallstrukturbeschreibung deutlich verbessert werden. Ein Vergleich der erhaltenen Gütefaktoren bei Besetzung der Restelektronendichte bzw. ohne Besetzung dieser Lage wird in Tabelle 7.25 gezeigt. Die relativen Atomlagen sowie thermische Auslenkungsparameter der Atome für $Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$ werden außerdem in den Tabellen 7.28 und 7.29 aufgeführt.

Wegen der Isotypie zu $Cs_2PdCl_4 \cdot 0,74 H_2O$ wird auf eine detaillierte Beschreibung der Kristallstruktur verzichtet. Aufgrund der beobachteten Abstände benachbarter Sauerstoffatome und Chloridionen von 3,467 Å (O-Cl(2)) bzw. 3,644 Å (O-Cl(2)), lässt sich schlussfolgern, dass ebenso wie in der analogen Caesiumverbindung auch in $Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$ nur sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen.

Diese haben in dieser Kristallstruktur denselben Effekt, der bereits für die Verbindung Cs_2PdCl_4 beschrieben worden ist, nämlich eine Verkippung der $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen hinsichtlich der c-Achse. In $Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$ wird dabei allerdings nur ein Winkel von $2,5^\circ$ zwischen den quadratisch planaren Gruppen und der c-Achse gebildet, während dieser Winkel für die Caesiumverbindung $5,6^\circ$ beträgt. Aufgrund dieser geringen Verkippung entstehen auch nur geringe Unterschiede in den Chlor-Sauerstoff-Abständen, die für eine Interpretation der Wasserstoffbrückenbindungen heranzuziehen wären.

Soll diese Kristallstruktur analog zur entsprechenden Caesiumverbindung diskutiert werden, so werden die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Chloridionen, die zu den Sauerstoffatomen der Kristallwassermoleküle "hingekippt werden", und eben diesen ausgebildet. Diese weisen allerdings mit 3,644 Å einen um 0,177 Å größeren Abstand zum jeweiligen Sauerstoffatom auf als die vom jeweiligen Sauerstoffatom „weggekippten“ (siehe Abbildung 7.29). Aufgrund der relativ schlechten Gütefaktoren, die für diese Struktur erhalten worden sind,

wäre allerdings auch eine fehlerhafte Bestimmung der Atomlage des Sauerstoffatoms denkbar, wobei diese Lage zusätzlich nur zu 78 % besetzt wird. Eine erneute Synthese von Einkristallen der Verbindung $Rb_2PdCl_4 \cdot H_2O$ erscheint daher sinnvoll, konnte allerdings aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.



(a) Darstellung der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen (rot gestrichelte Linien).

Rb-O-Rb	93,4(6)°
Rb-O-Cl(1)	124,1(1)° (2x)
Cl(1)-O-Cl(1)	70,5(1)°

(b) Angabe der beobachteten Winkel.

Abbildung 7.29: Potentielle Wasserstoffbrückenbindungen in $Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$.

Tabelle 7.24: Kristallografische Daten von Rb_2PdCl_4 (P 4/mmm) und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	Rb_2PdCl_4
molare Masse	$419,14 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	Raumtemperatur
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P 4/mmm (Nr. 123)
Elementarzellenparameter	$a = 7,208(1) \text{ \AA}$ $c = 4,3060(9) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$223,71(6) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
berechnete Dichte	$3,111 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	orange
Absorptionskoeffizient	$13,979 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$4,00^\circ \leq \theta \leq 34,96^\circ$
Reflexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-6 \leq l \leq 6$
Zahl der gemessenen Reflexe	4323
Zahl der unabhängigen Reflexe	333
Vollständigkeit	99,7 %
interner R-Wert	6,29 %
F_{000}	4323
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	12
R-Wert für alle Reflexe	3,98 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	2,29 % [265]
wR_2	4,62 %
Goodness of Fit GooF	1,040
minimale Restelektronendichte	$-1,10 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Pd} = 0,72 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$0,91 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Cl} = 3,53 \text{ \AA}$)

7 M_2PdX_4 ($M = Cs, Rb, Tl$)($X = Cl, Br$)

Tabelle 7.25: Kristallografische Daten von $Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	Rb_2PdCl_4	$Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$
molare Masse	419,14 g mol ⁻¹	433,22 g mol ⁻¹
Messtemperatur		Raumtemperatur
Kristallsystem		Orthorhombisch
Raumgruppe		C mcm (Nr. 63)
Elementarzellenparameter		a = 10,211(1) Å b = 10,177(1) Å c = 8,818(1) Å
Volumen der Elementarzelle		916,3(1) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle		4
berechnete Dichte	3,038 g·cm ⁻³	3,067 g·cm ⁻³
Farbe		gelborange
Absorptionskoeffizient	13,65 mm ⁻¹	13,65 mm ⁻¹
Messbereich		4,62° ≤ θ ≤ 27,02°
Reflexbereich		-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -10 ≤ l ≤ 10
Zahl der gemessenen Reflexe		3488
Zahl der unabhängigen Reflexe		557
Vollständigkeit		97,4 %
interner R-Wert		12,62 %
F ₀₀₀		760
Strukturlösung		Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung		kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	23	28
R-Wert für alle Reflexe	9,21 %	7,76 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	7,17 % [408]	5,56 % [408]
wR ₂	22,23 %	15,93 %
Goodness of Fit GooF	1,183	1,255
minimale Restelektronendichte	-1,68 e·Å ⁻³ (d _{Pd} = 0,83 Å)	-1,55 e·Å ⁻³ (d _{Pd} = 0,80 Å)
maximale Restelektronendichte	4,52 e·Å ⁻³ (d _{Rb} = 3,42 Å)	1,66 e·Å ⁻³ (d _{Pd} = 2,22 Å)

Tabelle 7.26: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in Rb_2PdCl_4 (P 4/mmm) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Rb	2e	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0285(2)
Pd	1a	0	0	0	0,0175(2)
Cl	4j	0,22556(8)	0,22556(8)	0	0,0263(2)

Tabelle 7.27: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in Rb_2PdCl_4 (P 4/mmm) entsprechend $exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb	0,0410(3)	0,0239(3)	0,0208(3)	0	0	0
Pd	0,0170(2)	0,0170(2)	0,0187(3)	0	0	0
Cl	0,0217(3)	0,0217(3)	0,0353(5)	0	0	-0,0022(3)

Tabelle 7.28: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$ (C mcm) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Rb	8g	0,2389(2)	0,2550(2)	$\frac{1}{4}$	0,0546(7)	
Pd	4a	0	0	0	0,0325(6)	
Cl(1)	8f	$\frac{1}{2}$	0,2734(3)	0,0116(4)	0,0434(9)	
Cl(2)	8e	0,2746(4)	$\frac{1}{2}$	0	0,0444(9)	
O	4c	0	0,481(2)	$\frac{1}{4}$	0,08(1)	0,78

Tabelle 7.29: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$ (C mcm) entsprechend $exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb	0,064(1)	0,065(1)	0,0349(8)	0	0	-0,0227(9)
Pd	0,0326(8)	0,0320(8)	0,0330(8)	0,0002(7)	0	0
Cl(1)	0,042(2)	0,032(2)	0,056(2)	-0,004(2)	0	0
Cl(2)	0,035(2)	0,041(2)	0,057(2)	0,002(2)	0	0
O	0,12(3)	0,05(2)	0,07(2)	0	0	0

7.5 Tl_2PdCl_4

Auch im System $TlCl - PdCl_2$ wurde entsprechend zur eben diskutierten Verbindungsgruppe (M_2PdX_4) Tl_2PdCl_4 aufgefunden [6]. Nach der Einkristallstrukturbeschreibung kristallisiert diese Verbindung tetragonal in der Raumgruppe $P 4/mmm$ isotyp zur tetragonalen Modifikation von Cs_2PdCl_4 . Aufgrund der soeben berichteten Ergebnisse, anhand derer eine Beschreibung der diskutierten Verbindungen als Hydrat möglich erscheint, wurde auch die Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4 auf Kristallwasser untersucht.

Bei einer erneuten Analyse der Einkristalldaten dieser Verbindung wurden zwei Restelektronendichten beobachtet. Da nur eine davon sinnvolle Abstände zu den benachbarten Ionen der Verbindung aufwies, wurde diese mit Sauerstoff besetzt und der Besetzungsfaktor dieser Position während der Strukturverfeinerung freigegeben. Dabei wurde eine signifikante Verbesserung der Gütefaktoren festgestellt.

Die kristallografischen Daten sowie Angaben zu den Messbedingungen werden in den Tabellen 7.30, 7.31 und 7.32 aufgeführt. Ein Vergleich der jeweiligen Gütefaktoren, sowie die bei konstantem U-Wert erhaltenen Besetzungsfaktoren werden ebenfalls in Tabelle 7.30 dargestellt.

Die Verbindung $Tl_2PdCl_4(\cdot 0,47 H_2O)$ kristallisiert vergleichbar zur Verbindung Cs_2PdCl_4 (tetragonal). Allerdings wird hier eine zusätzliche Restelektronendichte in der Kristallstruktur beobachtet, die mit Sauerstoff besetzt wird. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur wird in Abbildung 7.30 gezeigt. Die Abstände des Sauerstoffatoms zu den benachbarten Chloridionen beträgt $3,489(2) \text{ \AA}$. Daher ist davon auszugehen, dass eine schwache Wasserstoffbrückenbindung vorliegt, da die in der Literatur beschriebenen Abstände mit durchschnittlich $3,190 \text{ \AA}$ [51] angegeben werden.

Aufgrund des niedrigen Besetzungsfaktors der Restelektronendichte in der Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4 kann keine definitive Aussage über den Wassergehalt dieser Verbindung gemacht werden. Es sind außerdem keine Auswirkungen auf die Kristallstruktur der Verbindung zu erkennen. Das eingelagerte Kristallwasser wäre symmetrisch von acht Chloridionen umgeben, so dass keine Aussage gemacht werden kann, zu welchem dieser Ionen evtl Wasserstoffbrückenbindungen

ausgebildet würden. Weitere (zum Beispiel thermogravimetrische) Untersuchungen an phasenreinen Präparaten müssten durchgeführt werden um zu sicheren Aussagen über den Kristallwassergehalt dieser Verbindung zu gelangen.

Auf eine Diskussion der weiteren Abstände und Winkel innerhalb dieser Kristallstruktur soll hier verzichtet werden, da die Struktur abgesehen von den evtl. eingelagerten Kristallwassermolekülen bereits 1999 von Schüpp beschrieben wurde [6]. Ebenfalls wurden zum damaligen Zeitpunkt bereits spektroskopische und thermoanalytische Untersuchungen beschrieben, so dass auch auf eine Diskussion dieser Ergebnisse hier verzichtet werden kann.

7 M_2PdX_4 ($M = Cs, Rb, Tl$)($X = Cl, Br$)

Tabelle 7.30: Kristallografische Daten von $Tl_2PdCl_4 \cdot H_2O$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	Tl_2PdCl_4	$Tl_2PdCl_4 \cdot 0,47 H_2O$
molare Masse	656,94 g mol ⁻¹	665,47 g mol ⁻¹
Messtemperatur		Raumtemperatur
Kristallsystem		Tetragonal
Raumgruppe		C mcm (Nr. 123)
Elementarzellenparameter		a = 7,163(1) Å c = 4,282(1) Å
Volumen der Elementarzelle		219,70 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle		1
berechnete Dichte	4,965 g·cm ⁻³	5,086 g·cm ⁻³
Farbe		orange-rot
Absorptionskoeffizient	39,72 mm ⁻¹	39,74 mm ⁻¹
Messbereich		5,55° ≤ θ ≤ 26,65°
Reflexbereich		-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 -4 ≤ l ≤ 4
Zahl der gemessenen Reflexe		1503
Zahl der unabhängigen Reflexe		149
Vollständigkeit		87,6 %
interner R-Wert		5,22 %
F ₀₀₀		284
Strukturlösung		Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung		kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	11	12
R-Wert für alle Reflexe	3,17 %	2,56 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	2,81 % [137]	2,24 % [137]
wR ₂	8,45 %	5,69 %
Goodness of Fit GooF	1,218	1,123
minimale Restelektronendichte	-1,15 e·Å ⁻³	-0,99 e·Å ⁻³ (d _{Tl} = 1,02 Å)
maximale Restelektronendichte	3,79 e·Å ⁻³ (d _{Cl} = 0,18 Å)	1,34 e·Å ⁻³ (d _O = 2,14 Å)

Tabelle 7.31: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $Tl_2PdCl_4 \cdot 0,76 H_2O$ (C mcm) mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
Tl	2e	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0623(4)	
Pd	1a	0	0	0	0,0329(5)	
Cl	4j	0,2280(2)	0,2280(2)	0	0,0449(6)	
O	1d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,05	0,47

Tabelle 7.32: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $Tl_2PdCl_4 \cdot 0,76 H_2O$ (C mcm) entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl	0,1000(7)	0,0445(5)	0,0424(6)	0	0	0
Pd	0,0311(5)	0,0311(5)	0,0365(9)	0	0	0
Cl	0,0374(8)	0,0374(8)	0,060(2)	0	0	-0,0034(1)

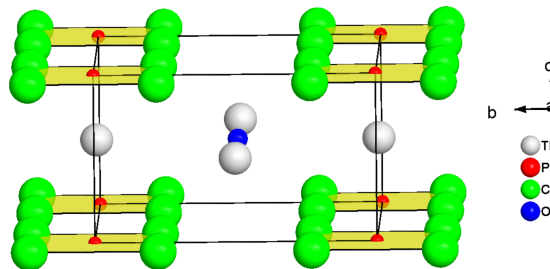


Abbildung 7.30: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Tl_2PdCl_4(\cdot 0,47 H_2O)$.

7.6 Weitere Untersuchungen von Verbindungen

M_2PdCl_4 und Cs_2PtCl_4

Aufgrund der soeben beschriebenen Befunde bezüglich des Kristallwassergehaltes von $Cs_2PdCl_4 \cdot 0,74 H_2O$ und $Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$, wurden auch Kristalle der Verbindungen K_2PdCl_4 und $(NH_4)_2PdCl_4$ röntgenografisch untersucht. Die Kristallstrukturen letzterer Verbindungen sollen laut Literaturangaben [55] isotyp zu den bereits beschriebenen tetragonalen Modifikationen von Cs_2PdCl_4 und Rb_2PdCl_4 sein.

7.6.1 K_2PdCl_4

Einkristalle der Verbindung K_2PdCl_4 konnten aus einem Präparat isoliert werden, das aus einem Eduktgemenge der Gesamtmasse 0,5 g der Edukte KCl , $PbCl_2$ sowie $PdCl_2$ in äquimolarem Verhältnis synthetisiert wurde und eigentlich der hydrothermalen Synthese von $KPbPdCl_5$ Einkristallen dienen sollte. Diesem Eduktgemenge wurde 1 mL gesättigte KCl -Lösung hinzugefügt und das Präparat wurde unter Vakuum in eine Duranglasampulle (Durchmesser 10mm, Länge ca. 10 cm) eingeschmolzen. Nach einer Temperzeit von etwa 6 Monaten bei 120 °C waren in der Ampulle grüne Kristalle der Verbindung K_2PdCl_4 sowie $PbCl_2$ Kristalle zu erkennen. Einer dieser grünen Kristalle wurde unter dem Lichtmikroskop isoliert und anschließend röntgenografisch untersucht.

Die Einkristallstrukturanalyse bestätigte, dass es sich um einen Kristall der Verbindung K_2PdCl_4 handelte. Die Metrik zeigte eine tetragonale Elementarzelle in der Raumgruppe $P 4/mmm$, wie auch in der Literatur [55] beschrieben wird. Bei der Strukturverfeinerung wurde anschließend eine Restelektronendichte beobachtet, die möglicherweise durch eingelagertes Kristallwasser hervorgerufen werden könnte. Wird diese mit Sauerstoff besetzt und der Besetzungsfaktor dieser Punktlage während der Verfeinerung freigegeben, so wird für diesen ein Wert von 0,16 erhalten. Dabei wurde während der Verfeinerung der Temperaturfaktor dieser Sauerstofflage auf einen Wert von 0,05 fixiert. Die Gütefaktoren sind bei Besetzung dieser Punktlage wie soeben beschrieben um 0,45 % (R1) bzw. 1,45 % (wR2) besser, als bei nicht-Besetzung dieser Punktlage.

Aufgrund einer derart geringen Besetzung der Restelektronendichte kann keine Aussage über einen möglichen Kristallwassergehalt der Verbindung K_2PdCl_4 getroffen werden. Die Einkristallstrukturanalyse stellt in diesem Fall keine geeignete Analysenmethode zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes dar, sondern es wären beispielsweise thermoanalytische Messmethoden notwendig. Die Ergebnisse der durchgeführten Einkristallstrukturanalysen werden in den Tabellen 7.33, 7.34 und 7.35 dargestellt.

7.6.2 $(NH_4)_2PdCl_4$

Die Einkristalle der Verbindung $(NH_4)_2PdCl_4$ wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert, sondern es wurde aus einer käuflich erworbenen Probe dieser Verbindung ein Kristall isoliert und röntgenografisch untersucht.

Anhand dieser Einkristallstrukturanalyse konnte die in der Literatur [55] beschriebene tetragonale Metrik der Verbindung bestätigt werden.

Auch in der Kristallstruktur dieser Verbindung wurde eine Restelektronendichte beobachtet, die mit Sauerstoff besetzt wurde. Bei einer Verfeinerung des Besetzungsfaktors dieser Punktage ergab sich für diesen ein Wert von 0,22. Dabei wurde während der Verfeinerung der Temperaturfaktor dieser Sauerstofflage auf einen Wert von 0,05 fixiert.

Bei einer wie oben beschriebenen Besetzung der Restelektronendichte mit Sauerstoff ergeben sich Gütefaktoren von 1,89 % (R1) bzw. 5,48 % (wR2), wobei bei einer Verfeinerung der Kristallstruktur ohne Besetzung dieser Elektronendichte Werte von 2,39 % (R1) bzw. 7,22 % (wR2) erhalten werden.

Aufgrund einer derart geringen Besetzung der Restelektronendichte kann auch für die Verbindung $(NH_4)_2PdCl_4$ keine Aussage über einen möglichen Kristallwassergehalt getroffen werden. Die Einkristallstrukturanalyse stellt in diesem Fall, wie bereits oben beschrieben keine geeignete Analysenmethode zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes dar, sondern es wären auch in diesem Fall beispielsweise thermoanalytische Messmethoden notwendig. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen werden in den Tabellen 7.33, 7.36 und 7.37 aufgeführt.

Tabelle 7.33: Kristallografische Daten von $K_2PdCl_4(\cdot 0,16 H_2O)$ und $(NH_4)_2PdCl_4(\cdot 0,22 H_2O)$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$K_2PdCl_4(\cdot 0,16 H_2O)$	$(NH_4)_2PdCl_4(\cdot 0,22 H_2O)$
molare Masse	329,31 g mol ⁻¹	288,27 g mol ⁻¹
Messtemperatur	Raumtemperatur	150 K
Kristallsystem	Tetragonal	Tetragonal
Raumgruppe	P 4/mmm (Nr. 123)	P 4/mmm (Nr. 123)
Elementarzellenparameter	a = 7,058(1) Å c = 4,1155(8) Å	a = 7,179(1) Å c = 4,2186(8) Å
Volumen der Elementarzelle	204,99 Å ³	217,39 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1	1
berechnete Dichte	2,774 g·cm ⁻³	2,294 g·cm ⁻³
Farbe	grün	orange
Absorptionskoeffizient	4,49 mm ⁻¹	3,29 mm ⁻¹
Messbereich	3,00° ≤ θ ≤ 35,00°	3,00° ≤ θ ≤ 35,00°
Reflexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 11 -6 ≤ l ≤ 6	-11 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 11 -6 ≤ l ≤ 6
Zahl der gemessenen Reflexe	4292	5165
Zahl der unabhängigen Reflexe	308	325
Vollständigkeit	99,7 %	99,7 %
interner R-Wert	2,51 %	4,18 %
F ₀₀₀	160	144
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])	
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])	
Zahl der verfeinerten Parameter	12	12
R-Wert für alle Reflexe	1,41 %	2,04 %
R-Wert (F ₀ >4σ(F ₀)) [Anzahl]	1,28 % [294]	1,89 % [308]
wR ₂	3,20 %	5,48 %
Goodness of Fit GooF	1,120	1,172
minimale Restelektronendichte	-0,54 e·Å ⁻³ (d _{Pd} = 0,75 Å)	-0,93 e·Å ⁻³ (d _{Pd} = 0,66 Å)
maximale Restelektronendichte	0,44 e·Å ⁻³ (d _O = 2,06 Å)	0,54 e·Å ⁻³ (d _{Cl} = 0,07 Å)

Tabelle 7.34: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $K_2PdCl_4(\cdot 0,16 H_2O)$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	
K	2e	0	0,5	0,5	0,0351(1)	
Pd	1a	0	0	0	0,01986(9)	
Cl	4j	0,23063(4)	0,23063(4)	0	0,0293(1)	
O	1d	0,5	0,5	0,5	0,05	0,16

Tabelle 7.35: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $K_2PdCl_4(\cdot 0,16 H_2O)$ entsprechend $exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K	0,0515(4)	0,0274(3)	0,0265(2)	0	0	0
Pd	0,0181(1)	0,0181(1)	0,0234(1)	0	0	0
Cl	0,0234(1)	0,0234(1)	0,0412(2)	0	0	-0,0033(1)

Tabelle 7.36: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $(NH_4)_2PdCl_4(\cdot 0,22 H_2O)$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}	Besetzungsfaktor
N	2e	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0207(6)	
Pd	1a	0	0	0	0,0126(1)	
Cl	4j	0,22693(6)	0,22693(6)	0	0,0175(2)	
O	1d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,05	0,22

Tabelle 7.37: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $(NH_4)_2PdCl_4(\cdot 0,22 H_2O)$ entsprechend $exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N	0,031(2)	0,016(1)	0,015(1)	0	0	0
Pd	0,0119(2)	0,0119(2)	0,0141(2)	0	0	0
Cl	0,0142(2)	0,0142(2)	0,0242(3)	0	0	-0,0013(2)

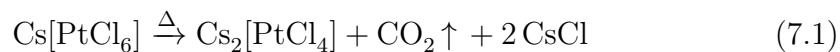
7.6.3 $Cs_2PtCl_4 \cdot 0,85 H_2O$

Außerdem wurde auch die zum orthorhombischen Caesiumtetrachloridopalladat isotype Platinverbindung Cs_2PtCl_4 synthetisiert und röntgenografisch am Einkristall untersucht.

Bereits Rodek beschrieb 1979, dass diese Verbindung in der orthorhombischen Raumgruppe C_{mcm} kristallisierte [56]. In der veröffentlichten Kristallstrukturbeschreibung werden ebenso wie im oben diskutierten Palladat quadratisch planare Gruppen beobachtet, deren Ebene mit der c -Achse einen Winkel von mehr als 90° bildet. Diese Kristallstrukturbeschreibung gibt Anlass zur Vermutung, dass es sich bei dieser Verbindung ebenfalls um ein Hydrat handeln könnte. Diese Vermutung erscheint auch durch den beschriebenen Syntheseweg bestätigt zu werden, da die untersuchten Einkristalle aus einer an H_2PtCl_4 und $CsCl$ gesättigten Lösung gezüchtet wurden.

Auch in der Literatur sind Hinweise darauf zu finden, dass es sich dieser Verbindung um ein Hydrat handelt. So beschreiben Marchée und van Rosmalen bereits 1977 Kristalle der Verbindung $Cs_2PtCl_4 \cdot H_2O$ gezüchtet zu haben. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte zum damaligen Zeitpunkt allerdings durch Indizierung eines Pulverdiffraktogramms.

Die Nachpräparation dieser Kristalle von Cs_2PtCl_4 erfolgte durch Umsetzung von Cs_2PtCl_6 mit Oxalsäure. Die Edukte wurden dazu im Platintiegel zur Schmelze erhitzt, wodurch das Pt(IV) zu Pt(II) reduziert wird, während die Oxalsäure oxidiert wird, so dass es nach Gleichung folgender Reaktionsgleichung zur Freisetzung von CO_2 kommt.



Durch Aufnehmen des erhaltenen Feststoffs in wenig H_2O wird ein rote Lösung erhalten, aus der neben $CsCl$ nadelförmige orange $Cs_2PtCl_4 \cdot x H_2O$ Kristalle entstehen. Einer dieser Kristalle wurde unter dem Lichtmikroskop isoliert und röntgenografisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Einkristalluntersuchung werden in den Tabellen 7.38, 7.39 und 7.40 aufgeführt.

Auch in dieser Kristallstruktur wurde eine Restelektronendichte gefunden, die durch eingelagertes Kristallwasser erklärt werden kann. Bei Verfeinerung des Be-

setzungsfaktors dieser kristallografischen Lage, die mit Sauerstoff besetzt wurde, wird bei auf 0,05 fixiertem Temperaturfaktor ein Besetzungsfaktor von 0,85 erhalten.

Die Ergebnisse, auf die sich die Tabellen 7.38, 7.39 und 7.40 beziehen, wurden für eine vollständige Besetzung der Sauerstofflage erhalten, wobei diese anisotrop verfeinert wurde.

Da die Verbindung $Cs_2PtCl_4 \cdot 0,85 H_2O$ isotyp zur entsprechenden Palladiumverbindung kristallisiert wird auf eine detaillierte Diskussion der Kristallstruktur verzichtet. Die Wasserstoffbrückenbindungen, die wahrscheinlich die Verkipfung der Tetrachloridoplatinat-Gruppen relativ zur kristallografischen c-Achse verursachen, sind auch in dieser Verbindung sehr schwach. Der Abstand der Sauerstoffatome zum jeweiligen benachbarten Chloridion beträgt 3,558 Å. Die Ebenen der Tetrachloridoplatinateinheiten bilden mit der kristallografischen c-Achse einen Winkel von 6,5°.

Zusammenfassend lässt sich als Ergebnis der Untersuchungen der Verbindungen M_2PdCl_4 (bzw. auch Cs_2PtCl_4) sagen, dass nur im Fall der orthorhombisch kristallisierenden Verbindungen ($Cs_2PdCl_4 \cdot 0,74 H_2O$, $Cs_2PtCl_4 \cdot H_2O$ und $Rb_2PdCl_4 \cdot 0,78 H_2O$) anhand der Einkristallstrukturuntersuchungen eine zuverlässige Aussage bezüglich des Wassergehaltes der Kristallstrukturen getroffen werden kann. Bei allen drei Verbindungen werden bei der Verfeinerung der gesammelten Einkristallstrukturdaten im Vergleich zu Verbindungen des tetragonalen Strukturtyps Verkippungen der quadratisch planaren MX_4 -Einheiten beobachtet, die wahrscheinlich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu erklären sind.

Tabelle 7.38: Kristallografische Daten von $Cs_2PtCl_4 \cdot H_2O$ (C mcm) und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$Cs_2PtCl_4 \cdot H_2O$
molare Masse	$620,71 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	Raumtemperatur
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	C mcm (Nr. 63)
Elementarzellenparameter	a = $10,409(2) \text{ \AA}$ b = $10,100(2) \text{ \AA}$ c = $9,630(2) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$1012,39 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
berechnete Dichte	$4,059 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	orange
Absorptionskoeffizient	$21,93 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3,52^\circ \leq \theta \leq 30,00^\circ$
Reflexbereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-13 \leq l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	7249
Zahl der unabhängigen Reflexe	820
Vollständigkeit	99,9 %
interner R-Wert	9,46 %
F_{000}	1056
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	27
R-Wert für alle Reflexe	9,25 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	4,63 % [557]
wR ₂	10,32 %
Goodness of Fit GooF	1,142
minimale Restelektronendichte	$-2,22 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Pt(1)} = 0,82 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$2,26 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Cs(1)} = 1,36 \text{ \AA}$)

7.6 Weitere Untersuchungen von Verbindungen M_2PdCl_4 und Cs_2PtCl_4

Tabelle 7.39: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{Å}^2$ in $Cs_2PtCl_4 \cdot H_2O$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Cs	8g	0,22363(9)	0,25808(9)	$\frac{1}{4}$	0,0350(3)
Pt	4a	0	0	0	0,0221(2)
Cl(1)	8f	0,5	0,2732(4)	0,0270(4)	0,0329(8)
Cl(2)	8e	0,2781(3)	$\frac{1}{2}$	0	0,0346(9)
O	4c	0	0,493(2)	$\frac{1}{4}$	0,078(7)

Tabelle 7.40: Parameter $U_{ij}/\text{Å}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $Cs_2PtCl_4 \cdot H_2O$ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0,0393(6)	0,0403(7)	0,0254(5)	0	0	-0,0042(6)
Pt	0,0245(4)	0,0215(4)	0,0204(4)	0,0004(3)	0	0
Cl(1)	0,035(2)	0,024(2)	0,039(2)	0,002(2)	0	0
Cl(2)	0,025(2)	0,030(2)	0,048(2)	0,001(2)	0	0
O	0,08(2)	0,06(1)	0,10(2)	0	0	0

8 $\text{Na}_2\text{PdX}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

8.1 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Wie bereits in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, geben die leeren Kanäle in Na_2PdCl_4 Anlass zur Vermutung, dass eine Einlagerung von Wassermolekülen möglich ist. Bereits in der Dissertation von Schröder [57], in der die Kristallstruktur von Na_2PdCl_4 anhand einer Einkristallstrukturanalyse beschrieben wurde, wird diese Vermutung geäußert. Außerdem beobachtete Schröder bei der Untersuchung dieser Verbindung mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie, dass bereits nach kurzer Zeit (einigen Minuten) eine Umwandlung von Na_2PdCl_4 in eine zum damaligen Zeitpunkt unbekannte kristalline Verbindung stattfand.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem unbekanntem Produkt um ein Tetrahydrat der Formel $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ handelt. Durch Hydratisierung von Na_2PdCl_4 unter Umgebungsbedingungen gelangen Wassermoleküle in die Kanäle der Verbindung.

Die Natriumkationen der Verbindung werden durch diese Wassermoleküle koordiniert, die außerdem Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Chloridionen der Tetrachloridopalladat-Gruppen ausbilden.

Dadurch kommt es zu weiteren Änderungen in der Kristallstruktur, die in Abschnitt 8.1.1 beschrieben werden.

Ausgehend von Na_2PdCl_4 , das durch Vermengen der Edukte ($\text{NaCl}:\text{PdCl}_2$) im molaren Verhältnis 2:1, Einschmelzen des Präparates in eine evakuierte Quarzglasampulle und langsames Abkühlen aus der Schmelze (von 670 °C) auf 320 °C (mit 1 °C/h) erhalten werden kann, wie bereits von Schröder in deren Dissertation [1] beschrieben wird, wird das Tetrahydrat dieser Verbindung in phasenreiner Form durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit erhalten.

Diese Umwandlung der wasserfreien Verbindung zum Hydrat kann, wie bereits erwähnt, mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen verfolgt wer-

den. Eine Dehydratisierung des Tetrahydrats kann bei 120 °C unter Vakuum erreicht werden, wie in Abbildung 8.1 zu erkennen ist.

Die Pulverdiffraktogramme von Na_2PdCl_4 wurden als Vaselineverreibung gemessen, um eine Reaktion der Substanz mit der Luftfeuchtigkeit während der Probenvorbereitung bzw. Messung bestmöglich zu verhindern. Der Reflex bei $2\theta = 21,4^\circ$ sowie das sehr breite Signal von $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ werden von der verwendeten Vaseline hervorgerufen.

Einkristalle der Verbindung $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ konnten auf hydrothermalen Syntheseweg erhalten werden. Dazu wurden ein Eduktgemenge der molaren Zusammensetzung $\text{NaCl}:\text{PdCl}_2$ wie 2:1 (Gesamteinwaage 0,3 g) und 0,2 mL gesättigte NaCl -Lösung in eine evakuierte Quarzglasampulle (Durchmesser ca. 8 mm, Länge ca. 10 cm) eingeschmolzen.

Das Präparat wurde anschließend einige Tage bei ca. 90 °C getempert, woraufhin in der Ampulle helle, würfelförmige (NaCl) sowie dunkle, teilweise plättchenförmige Kristalle ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) beobachtet werden konnten.

Die dunklen Kristalle zeigten Dichroismus. Je nach Einfall des Lichtes erschienen die Kristalle gelb bzw. grün/braun.

Die oben genannte Zusammensetzung beider Kristallsorten wurde mit Hilfe von Einkristall- sowie pulverdiffraktometrischen Untersuchungen bestätigt.

Für die pulverdiffraktometrischen Messungen wurden unter dem Lichtmikroskop Kristalle der jeweiligen Beschaffenheit isoliert, gemörsert und das mikrokristalline Pulver wurde auf einem Siliziumeinkristallträger gleichmäßig verteilt.

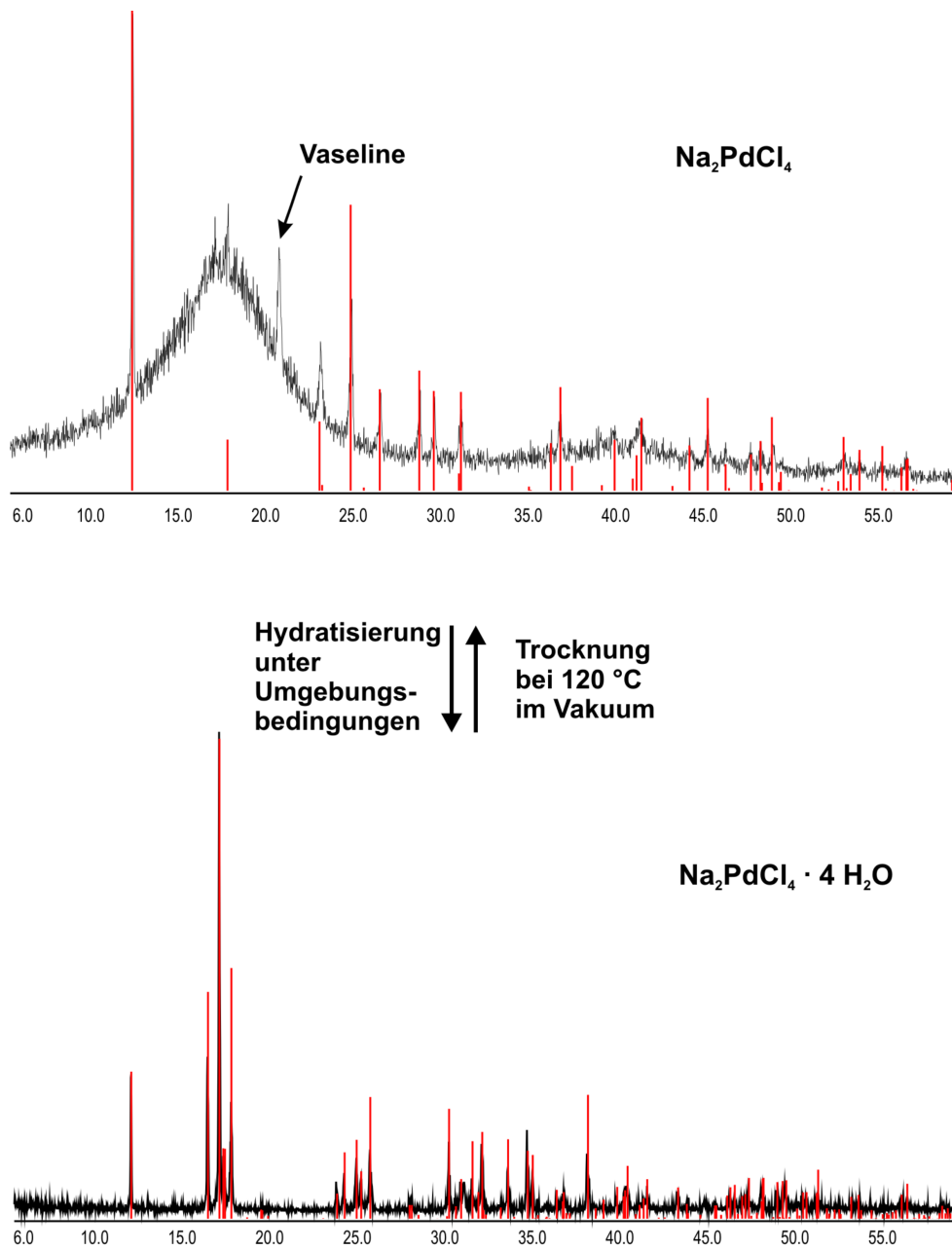


Abbildung 8.1: Pulverdiffraktogramme von Na_2PdCl_4 und dessen Tetrahydrat, jeweils mit aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen (rot dargestellte Reflexlagen).

8.1.1 Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Ein Kristall der Verbindung $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde unter dem Lichtmikroskop isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$. Die kristallografischen Daten sowie Angaben zu den Messbedingungen werden in den Tabellen 8.1, 8.2 und 8.3 aufgeführt. Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zur wasserfreien Verbindung.

Säulen entlang der a -Achse gestapelter PdCl_4^{2-} -Einheiten stellen ein charakteristisches Strukturmerkmal von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ dar. Dabei wird eine deckende Anordnung der Tetrachloridopalladat-Gruppen beobachtet. Die Abstände der übereinander liegenden Pd-Atome betragen dabei $5,796(1) \text{ \AA}$ und der Winkel zwischen Stabachse und der Flächennormalen der PdCl_4 -Ebenen beträgt $8,434^\circ$. Die zweite Art der für diese Kristallstruktur typischen Baugruppen stellen verzerrte Oktaeder dar, die von vier Sauerstoff- sowie zwei Chloridionen um die Na^+ -Ionen gebildet werden. Diese Oktaeder liegen untereinander kantenverknüpft vor, so dass Oktaederstränge in Richtung der a -Achse gebildet werden (siehe Abbildung 8.2).

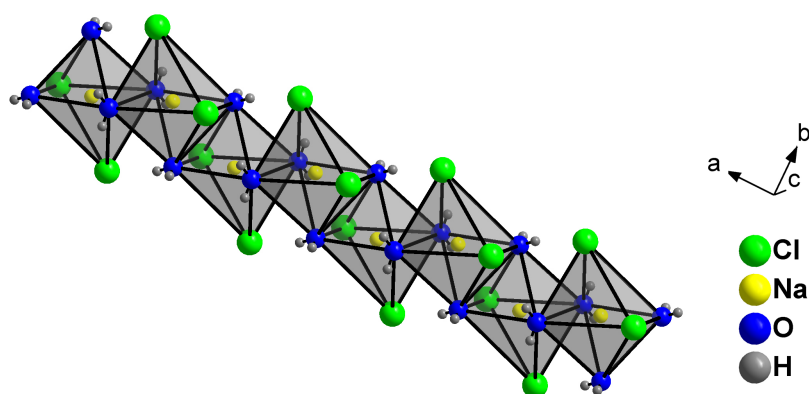


Abbildung 8.2: Oktaederstrang aus Sauerstoff- und Chloridanionen um Na^+ -Kationen.

Tabelle 8.1: Kristallografische Daten von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
molare Masse	$366,24 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	150 K
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzellenparameter	$a = 5,796(1) \text{ \AA}$ $b = 9,815(2) \text{ \AA}$ $c = 9,821(2) \text{ \AA}$ $\beta = 92,75(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$558,0(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
berechnete Dichte	$2,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	gelb bzw. grün/braun
Absorptionskoeffizient	$2,67 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$4^\circ \leq \theta \leq 27,5^\circ$
Reflexbereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-12 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	11958
Zahl der unabhängigen Reflexe	1285
Vollständigkeit	99,9 %
interner R-Wert	2,62 %
F_{000}	352
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrante (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	68
R-Wert für alle Reflexe	2,07 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	1,43% [1134]
wR_2	2,84 %
Goodness of Fit GooF	1,062
minimale Restelektronendichte	$-0,42 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{\text{Pd}(1)}=0,90 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$0,39 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{\text{Pd}(1)}=1,03 \text{ \AA}$)

Tabelle 8.2: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd	2a	0	0	0	0,01188(5)
Cl(1)	4e	0,96559(7)	0,12738(4)	0,19436(4)	0,02099(9)
Cl(2)	4e	0,01903(7)	0,19650(4)	0,87375(4)	0,02029(9)
Na	4e	0,2455(1)	0,07175(6)	0,42903(6)	0,0222(1)
O(1)	4e	0,4324(2)	0,0430(1)	0,6530(1)	0,0227(3)
H(1A)	4e	0,348(4)	0,005(2)	0,703(2)	0,042(7)
H(1B)	4e	0,451(4)	0,111(2)	0,678(2)	0,040(7)
O(2)	4e	0,9279(2)	0,1503(1)	0,5476(1)	0,0230(3)
H(2A)	4e	0,839(4)	0,197(2)	0,512(2)	0,037(6)
H(2B)	4e	0,951(4)	0,174(2)	0,622(2)	0,049(7)

Tabelle 8.3: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0,01583(8)	0,00971(8)	0,01023(8)	-0,00008(7)	0,00196(5)	-0,00026(6)
Cl(1)	0,0367(2)	0,0140(2)	0,0126(2)	-0,002(1)	0,0044(2)	0,0007(2)
Cl(2)	0,0341(2)	0,0121(2)	0,0149(2)	0,0019(1)	0,0035(2)	-0,0007(2)
Na	0,0240(3)	0,0213(3)	0,0216(3)	0,0024(3)	0,0045(3)	0,0017(3)
O(1)	0,0274(6)	0,0172(6)	0,0240(6)	-0,0027(6)	0,0072(5)	-0,0012(5)
O(2)	0,0266(7)	0,0232(7)	0,0190(6)	-0,0015(6)	-0,0008(5)	0,0045(5)

Da alle Chloridionen in der Kristallstruktur gleichzeitig zu je einer PdCl_4^{2-} -Gruppe sowie einem Oktaeder um Na^+ gehören, erfolgt eine Eckenverknüpfung der unterschiedlichen Polyedertypen untereinander.

Die Abstände der Liganden zum jeweiligen Zentralteilchen innerhalb der jeweiligen Koordinationspolyedern um Pd^{2+} (quadratisch planar von Chloridionen umgeben) bzw. Na^+ werden in Tabelle 8.4 bzw. 8.5 angegeben.

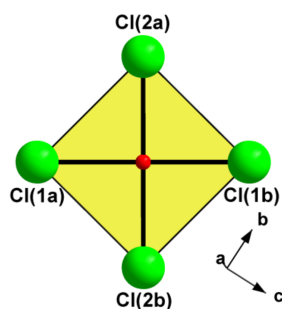


Abbildung 8.3: Quadratisch planare Umgebung von Pd^{2+} in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Atom 1	Atom 2	Abstand
Pd	Cl(1a)	2,2984(5) Å
Pd	Cl(1b)	2,2984(5) Å
Pd	Cl(2a)	2,2982(4) Å
Pd	Cl(2b)	2,2982(4) Å

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Cl(1a)	Pd	Cl(1b)	180,00(2)
Cl(2a)	Pd	Cl(2b)	180,00(2)
Cl(1a)	Pd	Cl(2a)	89,99(2)
Cl(2b)	Pd	Cl(1b)	90,01(2)

Tabelle 8.4: Abstände und Winkel innerhalb einer quadratisch planaren PdCl_4 -Gruppe in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

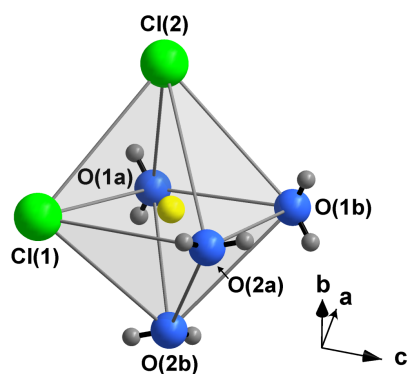


Abbildung 8.4: Oktaeder aus Sauerstoff- und Chloridionen um Na^+ in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Na	Cl(2)	2,8397(4)
Na	Cl(1)	2,8075(8)
Na	O(1a)	2,3550(5)
Na	O(1b)	2,4208(7)
Na	O(2a)	2,3549(6)
Na	O(2b)	2,4156(4)

Tabelle 8.5: Abstände im Koordinationspolyeder um Na^+ in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Die in der Kristallstruktur beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen werden in Abbildung 8.6 gezeigt. Die Abstände, die anhand der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden können, entsprechen den Literaturangaben. So wird für die Abstände von Chloridionen zu Sauerstoffatomen bei Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung ein durchschnittlicher Wert von 3,1 Å angegeben [51, 58].

Die Winkel, die mit Hilfe der Einkristalldaten zwischen Akzeptor-, Wasserstoff- und Donatoratom ermittelt wurden, sind ebenfalls in Tabelle 8.6 aufgeführt. Für einen exemplarischen Vergleich mit Literaturdaten sind in Abbildung 8.7 die Wasserstoffbrückenbindungen für die Verbindung $\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ angegeben [59].

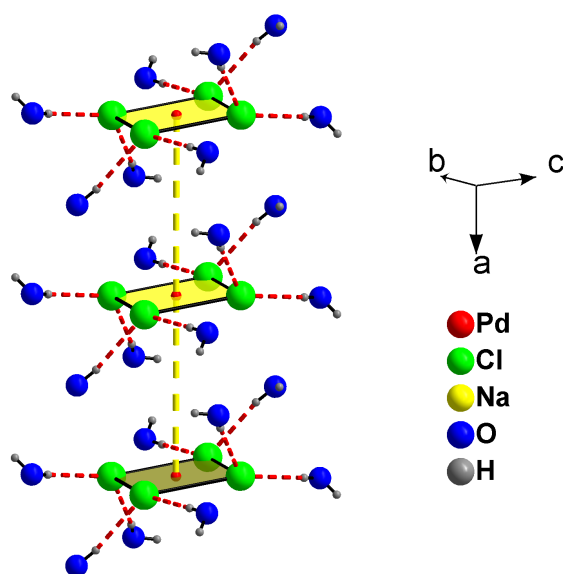
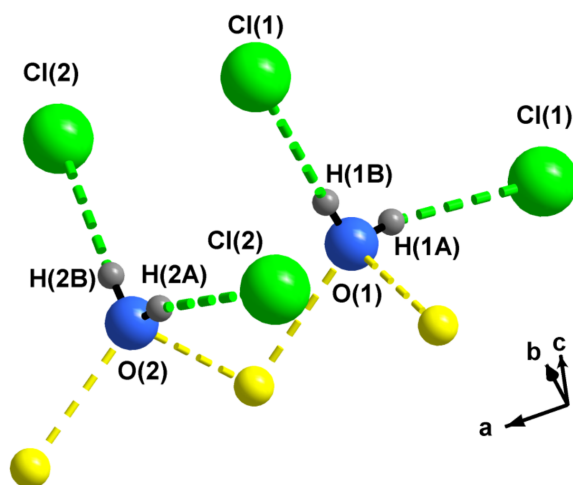


Abbildung 8.5: Wasserstoffbrückenbindungen der Kristallwassermoleküle zu den benachbarten Chloridionen der PdCl_4^{2-} -Gruppen in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Abbildung 8.6: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.Tabelle 8.6: Länge bzw. Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Dabei steht A für Akzeptor-Atom, D für Donor-Atom und d für Abstand (distance).

D-H	d(D-H) [Å]	d(H···A) [Å]	∠ D-H-A [°]	d(D···A) [Å]	A	Koordinatentripel von A
O(1)-H(1A)	0,80(2)	2,49(3)	166(2)	3,271(2)	Cl(1)	$[-x+1, -y, -z+1]$
O(1)-H(1B)	0,72(2)	2,57(2)	162(2)	3,265(2)	Cl(1)	$[x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}]$
O(2)-H(2A)	0,76(2)	2,48(2)	167(2)	3,225(2)	Cl(2)	$[x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}]$
O(2)-H(2B)	0,77(2)	2,50(2)	167(2)	3,253(2)	Cl(2)	$[x+1, y, z]$

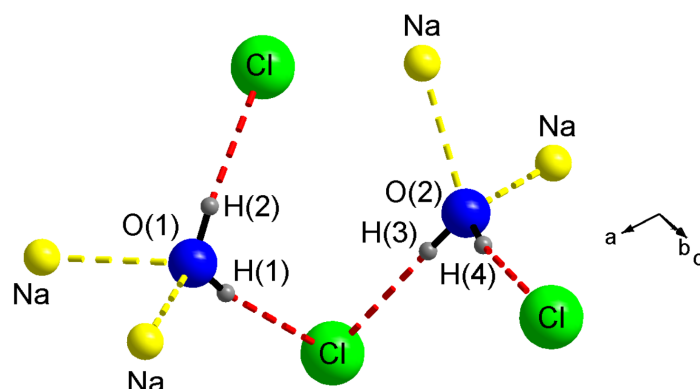


Abbildung 8.7: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. In der Abbildung werden die Abstände der Wasserstoffatome zu den jeweiligen Chloridionen angegeben.

Tabelle 8.7: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Dabei steht A für Akzeptor-Atom, D für Donor-Atom und d für distance (Abstand).

D-H	d(D-H) [Å]	d(H···A) [Å]	$\angle\text{DHA}$ [°]	d(D···A) [Å]	A	Koordinatentripel von A
O(1)-H(1)	0,7973	2,4403	167,715	3,2238	Cl	$[1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]$
O(1)-H(2)	0,8644	2,6391	142,254	3,3645	Cl	$[x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z]$
O(2)-H(3)	0,8509	2,3497	173,479	3,1966	Cl	$[1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]$
O(2)-H(4)	0,823	2,3844	170,247	3,1985	Cl	$[x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z]$

Im Gegensatz zur wasserfreien Verbindung Na_2PdCl_4 werden in dessen Tetrahydrat deckend übereinanderliegende PdCl_4^{2-} -Gruppen beobachtet. Der Torsionswinkel in der wasserfreien Verbindung beträgt $25,6^\circ$.

Außerdem kommt es durch den Einbau von vier Wassermolekülen pro Formeleinheit zu einer Auflockerung der Struktur, so dass die Palladiumatome eines Stabes aus quadratisch planaren Einheiten $5,796(1) \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind. Der Abstand übereinanderliegender Pd^{2+} -Ionen in der wasserfreien Verbindung beträgt dahingegen nur $3,743 \text{ \AA}$.

Vergleicht man die beiden Kristallstrukturen mit Blickrichtung parallel zu den PdCl_4^{2-} -Stapelachsen, so ist eine große Ähnlichkeit zu beobachten, wie in Abbildung 8.8 zu erkennen ist. Der Abstand der Pd-Atome benachbarter PdCl_4 -Stapel ist in Na_2PdCl_4 mit 9,584 Å entlang der kristallografischen a- bzw. b-Achse nur unwesentlich kürzer als in dessen Tetrahydrat (Pd-Pd: 9,821 Å entlang [010] bzw. 9,815 Å entlang [001]). Die soeben beschriebene Ähnlichkeit der Strukturen ist bei Betrachtung geeigneter Ausschnitte der Kristallstrukturen offensichtlich, wie in Abbildung 8.8 gezeigt wird.

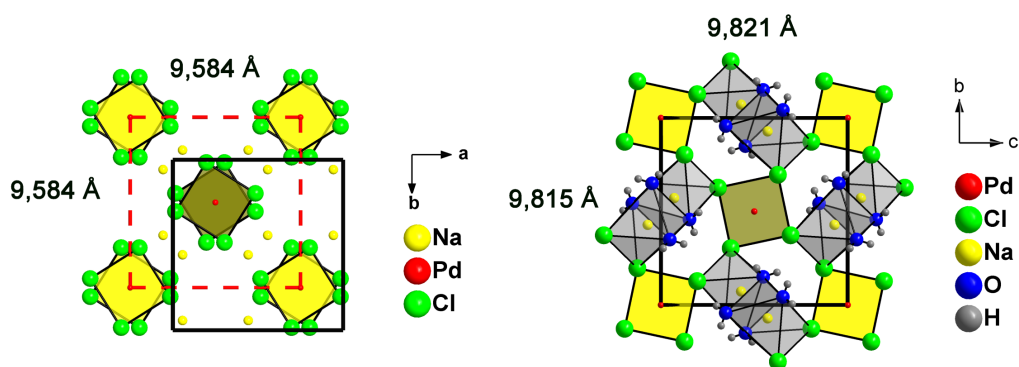


Abbildung 8.8: Vergleich der Kristallstrukturen von Na_2PdCl_4 (links) und $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (rechts).

8.1.2 Spektroskopische Untersuchungen von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Im F-IR Spektrum der Verbindung $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sind die zu erwartenden Pd-Cl Streck- und Deformationsschwingungen zu erkennen. Aufgrund der niedrigen Symmetrie der Kristallstruktur ist die Verbreiterung dieser Banden zu erklären. Auf eine detaillierte Diskussion der zu erwartenden Banden wird verzichtet, da wie in Abbildung 8.10 zu erkennen ist, keine Aufspaltung, sondern lediglich eine starke Verbreiterung der Banden beobachtet wird. In Tabelle 8.8 werden die beobachteten Signale daher so weit wie möglich den Schwingungen einer freien PdCl_4 -Gruppe zugeordnet.

Außerdem wurde von der Verbindung $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ein Spektrum im mittleren Infrarot-Bereich gemessen, um die Banden der Kristallwassermoleküle zu untersuchen. Dazu wurde die Substanz mit Nujol verrieben und zwischen zwei Siliziumeinkristallscheiben der Dicke 0,5 mm verteilt.

Wie in Abbildung 8.9 zu erkennen ist, werden die Streckschwingungen der Wassermoleküle beobachtet. Die Banden sind, wie aufgrund der in der Kristallstruktur beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen zu erwarten, im Vergleich zu freien Wassermolekülen in der Gasphase zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Des Weiteren bewirken diese Brückenbindungen eine Verbreiterung bzw. Aufspaltung der Banden. Die Deformationsschwingungen der Wassermoleküle konnten nicht beobachtet werden.

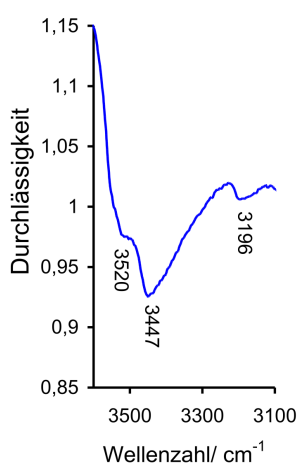


Abbildung 8.9:
M-IR Spektrum von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

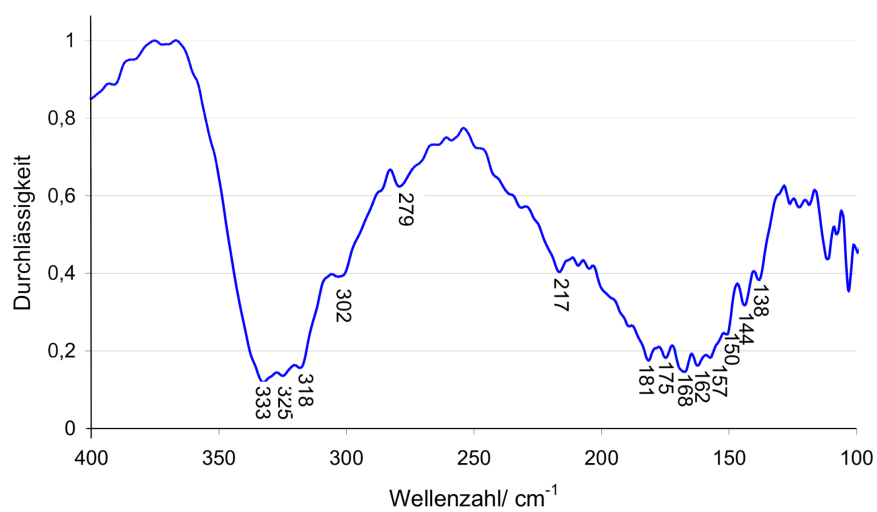
Abbildung 8.10: F-IR Spektrum der Verbindung $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 8.8: Zuordnung der Banden zu Schwingungen einer freien PdCl_4^{2-} -Gruppe.

Lage	Zuordnung zu Schwingungen des freien Moleküls
302-333	ν_1, ν_6
217	keine Zuordnung
138-181	ν_2, ν_4, ν_7

8.2 $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Analog zu der soeben beschriebenen Verbindung $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde auch $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ synthetisiert.

Dazu wurde zunächst ein Gemenge der Edukte NaBr und PdBr_2 im molaren Verhältnis 2:1 hergestellt. Dieses wurde in eine evakuierte Quarzglasampulle (Durchmesser 10 mm, Länge ca. 12 cm) eingeschmolzen. Das Präparat wurde bis zur Rotglut erhitzt und anschließend bei 250 °C ca. 1 Monat getempert. Anhand pulverdiffraktometrischer Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die Edukte unter den gewählten Bedingungen nicht miteinander reagieren. Eine Verbindung Na_2PdBr_4 scheint bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu existieren. Das gemessene Pulverdiffraktogramm zeigt ausschließlich Reflexe der Edukte.

Daraufhin wurde das Präparat Umgebungsbedingungen ausgesetzt und die pulverdiffraktometrische Untersuchung wurde nach 6 bzw. 12 Tagen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.11 dargestellt. Anhand eines Vergleiches mit aus Einkristalldaten berechneten Daten konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Produkt um phasenreines $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ handelt. Anhand eines Vergleiches der jeweiligen Diffraktogramme ist offensichtlich, dass die Verbindung $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ nicht isotyp zueinander kristallisieren. Wird phasenreines $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bei 80 °C im Vakuum getrocknet, so kann anhand eines anschließend gemessenen Pulverdiffraktogramms festgestellt werden, dass wiederum eine Zersetzung in die Edukte erfolgt, da nach ca. 12 h bereits neben den Reflexen des Tetrahydrats Reflexe von PdBr_2 deutlich zu erkennen sind.

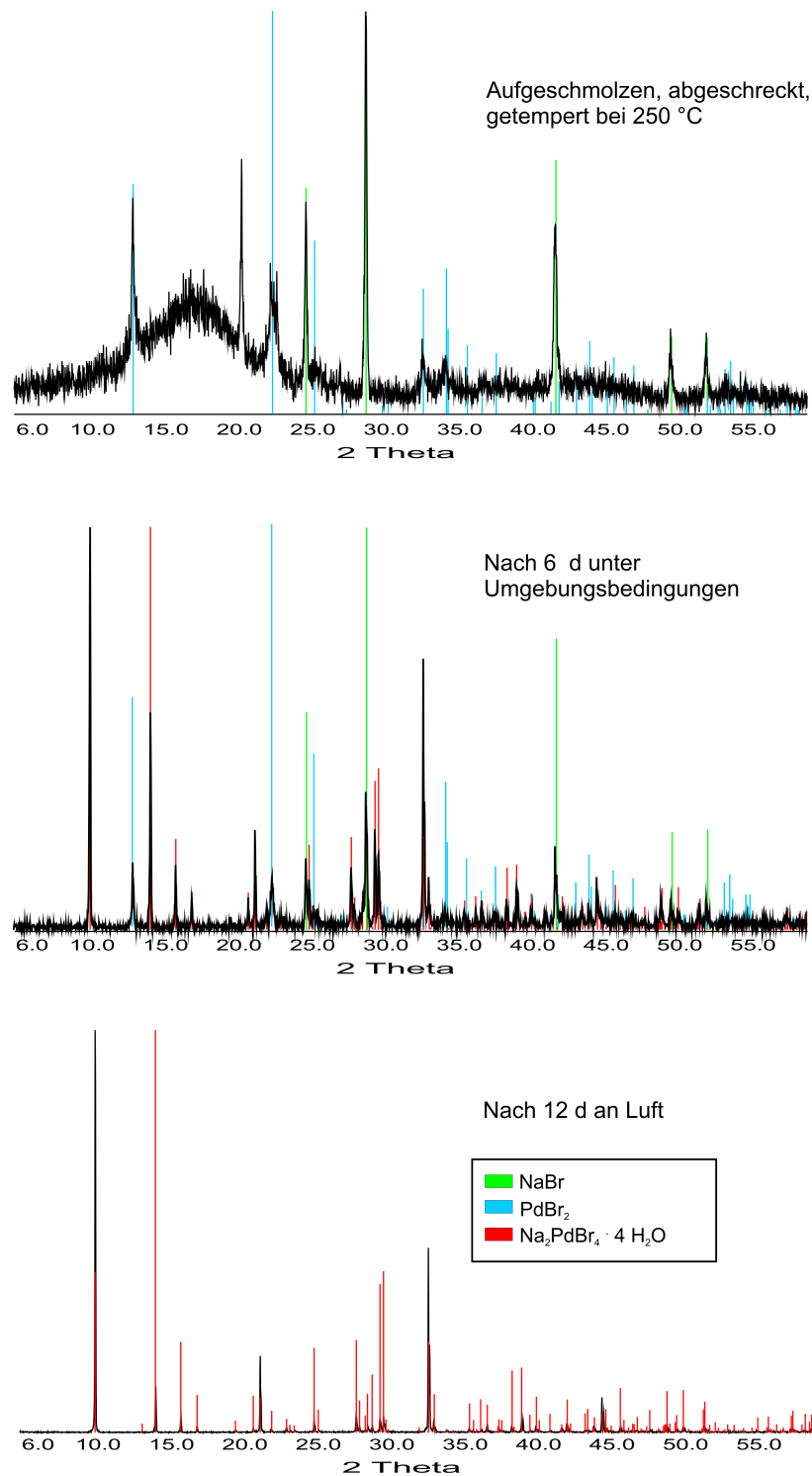


Abbildung 8.11: Zeitabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchung eines Präparates der stöchiometrischen Zusammensetzung Na_2PdBr_4 .

Einkristalle von $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ konnten auf hydrothermale Synthesewege erhalten werden, indem zunächst ein Eduktgemenge im molaren Verhältnis $\text{NaBr}:\text{PdBr}_2$ wie 2:1 hergestellt und in einer Quarzglasampulle 0,3 mL gesättigte NaBr -Lösung hinzugefügt wurde. Nach Abschmelzen der evakuierten Ampulle folgte eine Temperzeit von 4 Tagen bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Das erhaltene Produkt zeigte farblose Kristalle sowie rotbraunes Pulver. Dieser Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat wurde bei Umgebungsbedingungen langsam weiter eingengt. Dabei konnten orange/rote kristalline Plättchen erhalten werden, die anhand einer Einkristallstrukturanalyse als $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden konnten.

8.2.1 Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Die kristallografischen Daten sowie Angaben zu den Messbedingungen werden in den Tabellen 8.9, 8.10 und 8.11 aufgeführt.

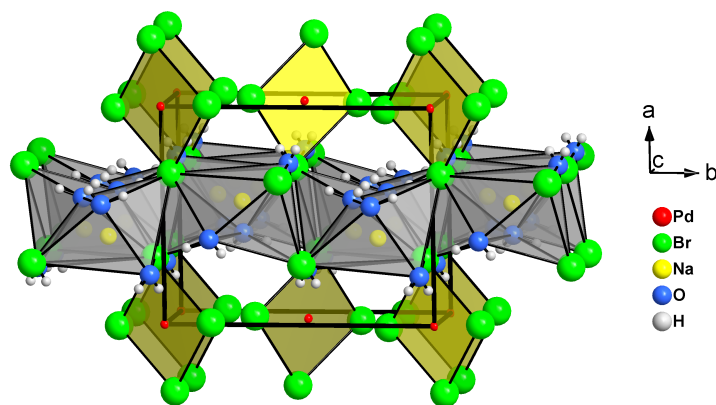


Abbildung 8.12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 8.9: Kristallografische Daten von $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
molare Masse	$544,08 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	150 K
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzellenparameter	$a = 8,197(2) \text{ \AA}$ $b = 9,687(2) \text{ \AA}$ $c = 7,406(2) \text{ \AA}$ $\beta = 104,26(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$570,0(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
berechnete Dichte	$3,170 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	gelb bzw. grün/braun
Absorptionskoeffizient	$15,695 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3,32^\circ \leq \theta \leq 27,5^\circ$
Reflexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-9 \leq l \leq 9$
Zahl der gemessenen Reflexe	7836
Zahl der unabhängigen Reflexe	1314
Vollständigkeit	99,9 %
interner R-Wert	4,79 %
F_{000}	496
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrante (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	68
R-Wert für alle Reflexe	3,65 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	3,07 % [1191]
wR_2	7,44 %
Goodness of Fit GooF	1,151
minimale Restelektronendichte	$-1,51 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{\text{Pd}(1)}=0,72 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$1,60 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{\text{H}(2B)}=1,54 \text{ \AA}$)

Tabelle 8.10: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{Å}^2$ in Na₂PdBr₄ · 4H₂O mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pd	2a	0	0	0	0,0095(1)
Br(1)	4e	0,97807(6)	0,81660(4)	0,21836(6)	0,0157(2)
Br(2)	4e	0,30294(6)	0,96299(5)	0,07126(6)	0,0147(1)
Na	4e	0,5833(3)	0,1895(2)	0,2423(3)	0,0266(5)
O(1)	4e	0,5762(6)	0,7008(4)	0,0262(5)	0,0205(8)
O(2)	4e	0,2529(6)	0,5268(4)	0,0696(6)	0,0208(8)
H(1A)	4e	0,639(8)	0,748(7)	0,056(8)	0,02(2)
H(1B)	4e	0,616(9)	0,616(7)	0,011(8)	0,03(2)
H(2A)	4e	0,19(1)	0,563(9)	0,99(1)	0,05(3)
H(2B)	4e	0,187(1)	0,497(7)	0,11(1)	0,03(2)

Tabelle 8.11: Parameter $U_{ij}/\text{Å}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in Na₂PdBr₄ · 4H₂O entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0,0056(3)	0,0124(2)	0,0104(2)	0,0002(2)	0,0016(2)	0,0007(2)
Br(1)	0,0147(3)	0,0171(2)	0,0149(3)	0,0038(2)	0,0027(2)	-0,0006(2)
Br(2)	0,0067(3)	0,0179(2)	0,0189(3)	-0,0007(2)	0,0023(2)	0,0014(2)
Na	0,042(2)	0,0220(1)	0,017(1)	0,0032(7)	0,0085(1)	0,0069(9)
O(1)	0,019(2)	0,017(2)	0,024(2)	-0,001(1)	0,004(2)	-0,002(2)
O(2)	0,023(2)	0,018(2)	0,021(2)	0,005(1)	0,005(2)	0,005(2)

Die Kristallstruktur dieser Verbindung wird charakterisiert durch quadratisch planare PdCl_4^{2-} -Gruppen sowie oktaedrisch von je drei Sauerstoffatomen der Wassermoleküle und drei Chloridionen umgebenen Na^+ -Kationen. Diese Oktaeder liegen dabei ecken- und kantenverknüpft vor, so dass Oktaederschichten senkrecht zu $[100]$ gebildet werden. Eine solche Schicht ist in Abbildung 8.13 dargestellt.

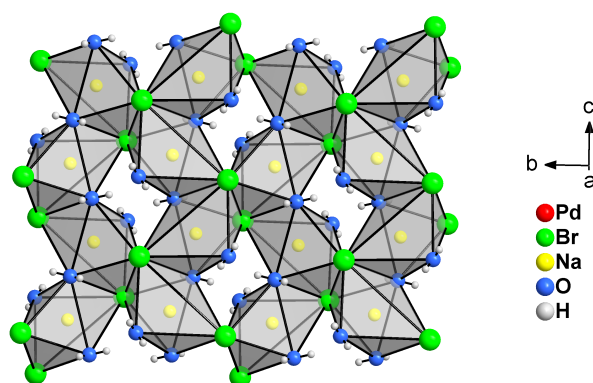
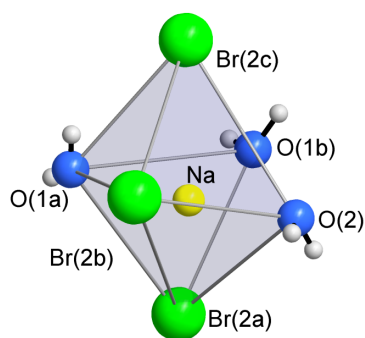


Abbildung 8.13: Schicht aus kanten- und eckenverknüpften Oktaedern um Na^+ in $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Na	Br(2a)	3,026(2)
Na	Br(2b)	3,084(2)
Na	Br(2c)	3,204(3)
Na	O(1a)	2,348(5)
Na	O(1b)	2,401(4)
Na	O(2)	2,304(5)

Abbildung 8.14: Oktaeder aus Sauerstoff- und Bromidionen um Na^+ .

Tabelle 8.12: Abstände im Koordinationspolyeder um Na^+ in $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Auch die Tetrabromidopalladatgruppen sind schichtförmig angeordnet. Diese verlaufen parallel zu den oben beschriebenen Oktaederschichten.

Innerhalb der Schichten aus PdBr_4^{2-} -Gruppen befinden sich die quadratisch planaren Einheiten bezüglich der Richtung der c-Achse deckend angeordnet übereinander, wobei der Winkel zwischen der Ebene der quadratisch planaren Gruppen und der Achse durch die Palladiumatome $43,1^\circ$ beträgt (siehe Abbildung 8.15). Die Ebenen benachbarter Gruppen entlang [011] sind gegeneinander um $84,3^\circ$ verkippt.

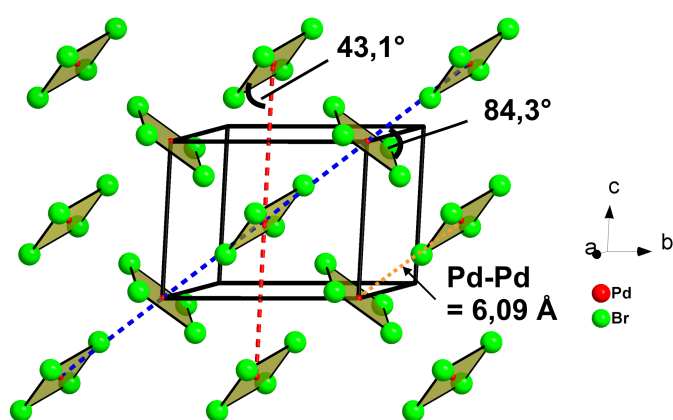


Abbildung 8.15: Schichten aus PdBr_4^{2-} -Gruppen in $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Eine Verknüpfung dieser unterschiedlichen Koordinationspolyeder wird über gemeinsame Bromidionen einer Tetrabromidopalladatgruppe und je drei Oktaedern um Na^+ erreicht.

Je zwei gegenüberliegende Bromidionen einer quadratisch planaren Einheit um Palladium verbinden auf diese Weise die beiden Schicht-Typen der Kristallstruktur, während zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zu den beiden terminalen Bromidionen eine weitere Stabilisierung der Struktur bewirken. Außerdem werden zusätzlich zu den soeben erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen $\text{O-H} \cdots \text{Br}$ auch klassische Wasserstoffbrückenbindungen $\text{O-H} \cdots \text{O}$ beobachtet. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden in den Abbildungen 8.16 und 8.17 dargestellt.

Für einen exemplarischen Vergleich der Abstände und Winkel mit Literaturangaben werden die Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gezeigt (siehe Abbildung 8.18).

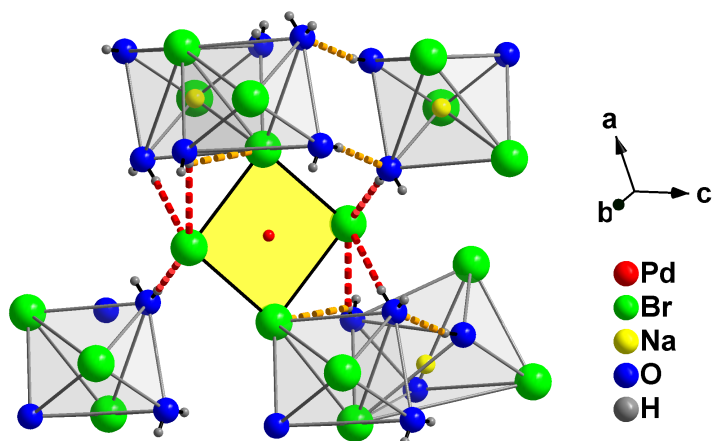


Abbildung 8.16: Wasserstoffbrückenbindungen der Kristallwassermoleküle zu den Bromidionen der quadratisch planaren Tetrabromidopalladat-Einheiten.

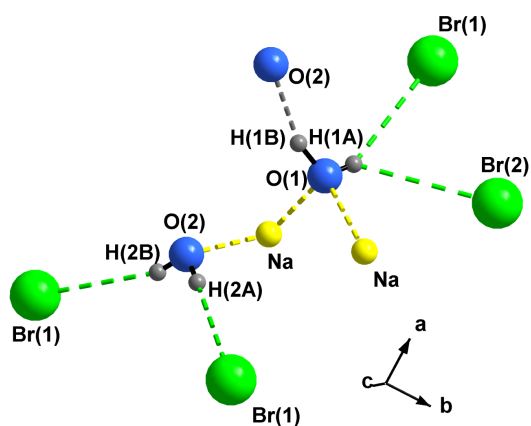
Abbildung 8.17: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 8.13: Länge bzw. Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Dabei steht A für Akzeptor-Atom, D für Donor-Atom und d für Abstand (distance).

D-H	d(D-H) [Å]	d(H···A) [Å]	\angle D-H-A [°]	d(D···A) [Å]	A	Koordinatentripel von A
O(1)-H(1A)	0,68(7)	2,82(7)	152(7)	3,439(5)	Br(1)	[x , y , z]
O(1)-H(1A)	0,68(7)	3,03(7)	133(6)	3,530(4)	Br(2)	[-x+1, -y+2, -z]
O(1)-H(1B)	0,90(7)	1,94(7)	160(6)	2,795(5)	O(2)	[-x+1, -y+1, -z]
O(2)-H(2A)	0,76(9)	2,59(9)	178(9)	3,355(4)	Br(1)	[x-1, -y+ $\frac{3}{2}$, z- $\frac{1}{2}$]
O(2)-H(2B)	0,75(8)	2,70(8)	160(7)	3,414(4)	Br(1)	[-x+1, y- $\frac{1}{2}$, -z+ $\frac{1}{2}$]

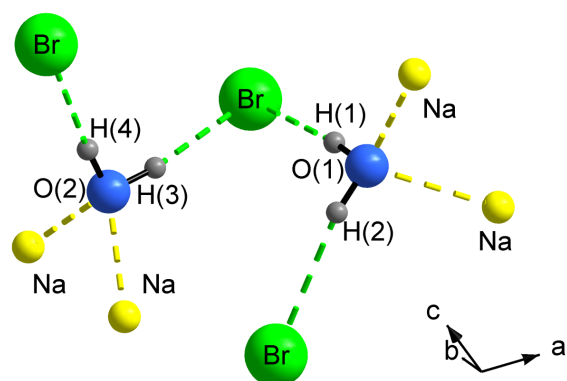
Abbildung 8.18: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 8.14: Länge bzw. Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dabei steht A für Akzeptor-Atom, D für Donor-Atom und d für Abstand (distance).

D-H	d(D-H) [Å]	d(H···A) [Å]	\angle D-H-A [°]	d(D···A) [Å]	A	Koordinatentripel von A
O(1)-H(1)	0,956	2,435	173,144	3,386	Br(1)	$[x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z]$
O(1)-H(2)	0,938	2,827	138,719	3,586	Br(1)	$[1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]$
O(2)-H(3)	0,958	2,398	167,285	3,339	Br(1)	$[1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]$
O(2)-H(4)	0,954	2,414	174,696	3,366	Br(1)	$[x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z]$

8.2.2 Spektroskopische Untersuchungen von $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Im F-IR Spektrum der Verbindung $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist nur die Bande der Pd-Br Streckschwingung bei etwa 249 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Im Bereich niedrigerer Wellenzahlen, in dem die Pd-Br Deformationsschwingungen liegen sollten, wird ein sehr breites Signal beobachtet. Dieses ist sicherlich den erwähnten Deformationsschwingungen zuzuordnen. Aufgrund der niedrigen Symmetrie der Kristallstruktur bzw. der niedrigen Punktlagesymmetrie der Tetrabromidopalladatgruppen, ist die Verbreiterung der beobachteten Signale zu erklären. Ausgehend von einem freien PdBr_4^{2-} -Anion werden die zu erwartenden Banden aufspalten, wobei in dem gemessenen Spektrum diese Aufspaltungen nicht zu erkennen sind, sondern es aufgrund einer Überlagerung der zahlreichen Banden zu einer starken Verbreiterung des Signals kommt.

Des Weiteren wurde ein IR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ im mittleren Infrarot-Bereich gemessen, in dem die Banden der Kristallwassermoleküle zu erwarten sind. Dazu wurde die Substanz mit Nujol verrieben und zwischen Siliziumscheiben der Dicke 0,5 mm aufgetragen.

Die O-H Streckschwingungen der Wassermoleküle sind wie zu erwarten im Vergleich zu freien Wassermolekülen zu kleineren Wellenzahlen verschoben und eine Aufspaltung in mehrere Banden wird beobachtet.

Raman Spektren von $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ konnten nicht gemessen werden, da sich die Substanz beim Einwirken des Laserstrahls sofort zersetzte.

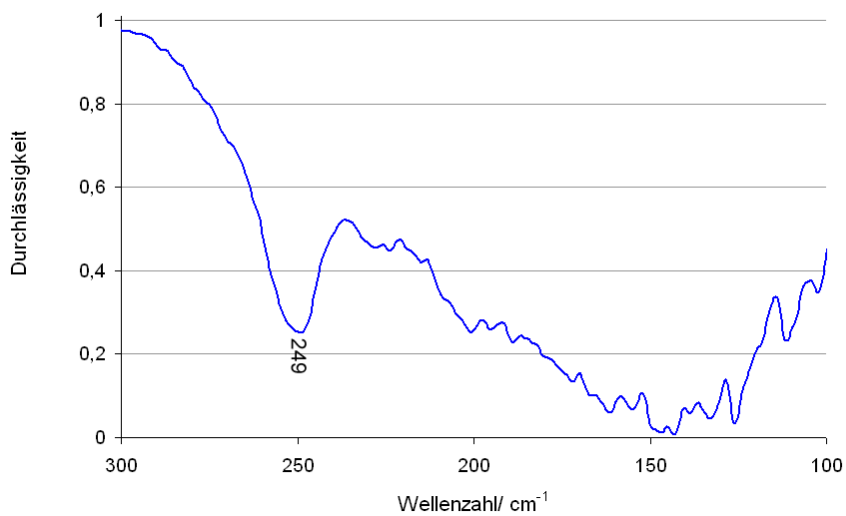


Abbildung 8.19: F-IR Spektrum von $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

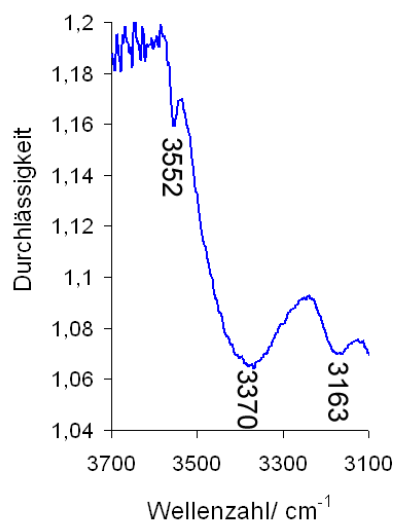


Abbildung 8.20: M-IR Spektrum von $\text{Na}_2\text{PdBr}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

9 $\text{Pb}_2\text{PdCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

9.1 Synthese von $\text{Pb}_2\text{PdCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Einkristalle der Verbindung $\text{Pb}_2\text{PdCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ können durch Hydrothermalsynthese erhalten werden. Dazu werden die Edukte $\text{PbCl}_2:\text{PdCl}_2$ in molarem Verhältnis wie 2:1 (Gesamtmenge 0,5 g) in eine Quarzglasampulle gefüllt (Länge ca. 8 cm, Durchmesser ca. 10 mm). Es wurde ein Milliliter gesättigte PbCl_2 -Lösung hinzugefügt und die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Das Präparat wurde anschließend von 120 °C auf Raumtemperatur mit 1 °C/h abgekühlt. In der Ampulle waren daraufhin lange gelbe Kristallnadeln zu erkennen wie in Abbildung 9.1 gezeigt wird. Werden diese Kristalle Umgebungsbedingungen ausgesetzt, verliert die Verbindung ihr Kristallwasser und es entsteht die Verbindung Pb_2PdCl_6 , die bereits 1996 von Duchateau beschrieben wurde [50]. Diese Umwandlung konnte anhand von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen verfolgt werden.

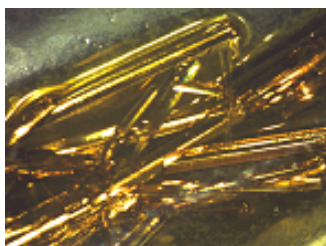


Abbildung 9.1:
Gelbe nadelförmige Kristalle der Verbindung
 $\text{Pb}_2\text{PdCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

9.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$

Die Verbindung $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$. Die kristallografischen Daten und Angaben zu den Messbedingungen sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Die Kristallstruktur von $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ wird charakterisiert durch Säulen von zweifach bekappten trigonalen Prismen, die die Koordinationspolyeder um die Pb^{2+} -Kationen darstellen (Abbildung 9.2). Diese Polyeder werden von Chloridanionen und den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle gebildet. Dabei fungieren jeweils sechs Chloridanionen als Eckpunkte des Prismas, wobei eines dieser Eckpunkte gleichzeitig als Bekappung eines benachbarten trigonalen Prismas dient.

Dadurch erfolgt eine Verschiebung der Prismensäulen gegeneinander parallel zur kristallografischen b -Achse (entlang der Säulenachse) um $\frac{1}{2}$. Das bekappende Sauerstoffatom wird von einem Wassermolekül zur Verfügung gestellt.

Die quadratisch planaren $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen der Verbindung liegen deckend angeordnet zu Säulen gestapelt vor. Die Abstände innerhalb einer solchen Gruppe sind mit $2 \times 2,294(2) \text{ \AA}$ und $2 \times 2,292(2) \text{ \AA}$ typisch für Pd-Cl. Auch die Winkel weichen mit $2 \times 89,44(5)^\circ$ und $2 \times 90,56(5)^\circ$ nur unwesentlich von einer idealen quadratisch planaren Umgebung ab.

Die soeben beschriebenen Polyeder um Palladium sind über je eine gemeinsame Kante mit zwei trigonalen Prismen um Pb^{2+} verknüpft, so dass durch die Verknüpfung dieser beiden Polyedersorten eine Schichtstruktur gebildet wird (Abbildung 9.3). Diese Schichten verlaufen dabei senkrecht zu $[101]$.

Tabelle 9.1: Kristallografische Daten von $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ und Angaben zu den Messbedingungen.

Summenformel	$Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$
molare Masse	$3,547 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	150 K
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzellenparameter	$a = 12,880(3) \text{ \AA}$ $b = 4,2883(9) \text{ \AA}$ $c = 14,298(3) \text{ \AA}$ $\beta = 93,78(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$788,01 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
berechnete Dichte	$3,547 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	gelb
Absorptionskoeffizient	$23,46 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 27,5^\circ$
Reflexbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-5 \leq k \leq 5$ $-18 \leq l \leq 18$
Zahl der gemessenen Reflexe	10899
Zahl der unabhängigen Reflexe	1816
Vollständigkeit	99,7 %
interner R-Wert	4,46 %
F_{000}	744
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [25])
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadratrate (SHELXTL-PLUS [25])
Zahl der verfeinerten Parameter	94
R-Wert für alle Reflexe	3,72 %
R-Wert ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) [Anzahl]	2,41 % [1540]
wR_2	3,76 %
Goodness of Fit GooF	1,056
minimale Restelektronendichte	$-1,25 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Pb(1)}=0,89 \text{ \AA}$)
maximale Restelektronendichte	$1,05 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ($d_{Pb(1)}=1,39 \text{ \AA}$)

Tabelle 9.2: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Pb	4e	0,71444(1)	0,06724(4)	0,39103(1)	0,01324(6)
Pd	2a	0	0	0	0,0107(1)
Cl(1)	4e	0,66813(9)	0,0710(2)	0,17719(8)	0,0141(2)
Cl(2)	4e	0,82698(9)	0,0772(3)	0,95845(8)	0,0171(3)
Cl(3)	4e	0,96707(9)	0,0756(3)	0,15407(8)	0,0186(3)
O(1)	4e	0,5707(4)	0,0760(9)	0,8989(3)	0,0225(9)
O(2)	4e	0,8713(3)	0,0752(1)	0,4926(3)	0,0219(9)
O(3)	4e	0,6837(4)	0,050(1)	0,7440(3)	0,032(1)
H(1A)	4e	0,494(7)	0,10(2)	0,873(6)	0,10(3)
H(1B)	4e	0,589(7)	0,08(2)	0,859(6)	0,06(3)
H(2A)	4e	0,885(5)	0,92(1)	0,524(5)	0,06(3)
H(2B)	4e	0,884(4)	0,23(1)	0,524(4)	0,03(2)
H(3A)	4e	0,713(4)	0,90(1)	0,742(4)	0,02(2)
H(3B)	4e	0,631(8)	0,05(2)	0,691(8)	0,13(4)

Tabelle 9.3: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	0,0123(1)	0,01482(9)	0,0126(1)	-0,0002(8)	0,00080(7)	0,00035(8)
Pd	0,0087(3)	0,0144(3)	0,0090(3)	-0,0002(2)	0,0006(2)	-0,0005(2)
Cl(1)	0,0128(6)	0,0172(5)	0,0122(6)	-0,0003(5)	0,0001(5)	-0,0015(5)
Cl(2)	0,0099(6)	0,0282(6)	0,0130(6)	-0,001(5)	-0,0003(5)	0,0009(5)
Cl(3)	0,0139(6)	0,0311(6)	0,0107(6)	-0,0021(5)	0,0011(5)	0,0003(6)
O(1)	0,016(2)	0,029(2)	0,022(3)	0,003(2)	-0,008(2)	-0,001(2)
O(2)	0,021(2)	0,021(2)	0,022(2)	-0,004(2)	-0,009(2)	0,001(2)
O(3)	0,038(3)	0,033(2)	0,025(3)	0,003(2)	-0,002(2)	0,008(2)

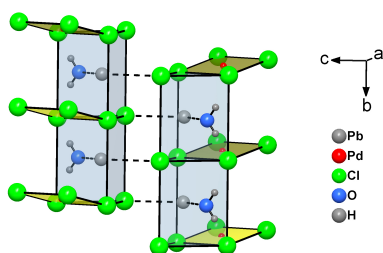


Abbildung 9.2: Koordinationspolyeder um Pb^{2+} -Kationen in $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$.

Tabelle 9.4:

Abstände im Koordinationspolyeder um Pb^{2+} in $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$.

Atom 1	Atom 2	Abstand/ [Å]
Pb	O(2)	2,409(4)
	Cl(1)	2,822(1)
	Cl(1)	2,846(1)
	Cl(1)	3,076(1)
	Cl(2)	3,080(1)
	Cl(2)	3,139(1)
	Cl(3)	3,183(1)
	Cl(3)	3,230(1)

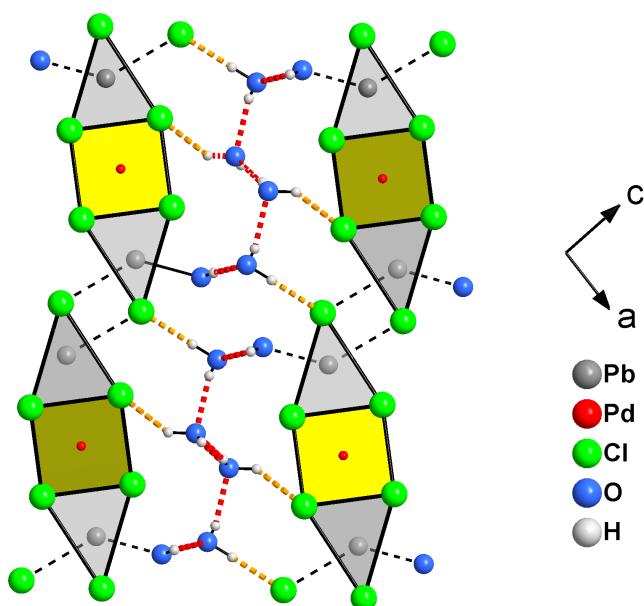


Abbildung 9.3: Schichtstruktur in $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ aus quadratisch planaren $PdCl_4^{2-}$ -Gruppen und zweifach bekappten trigonalen Prismen um Pb^{2+} .

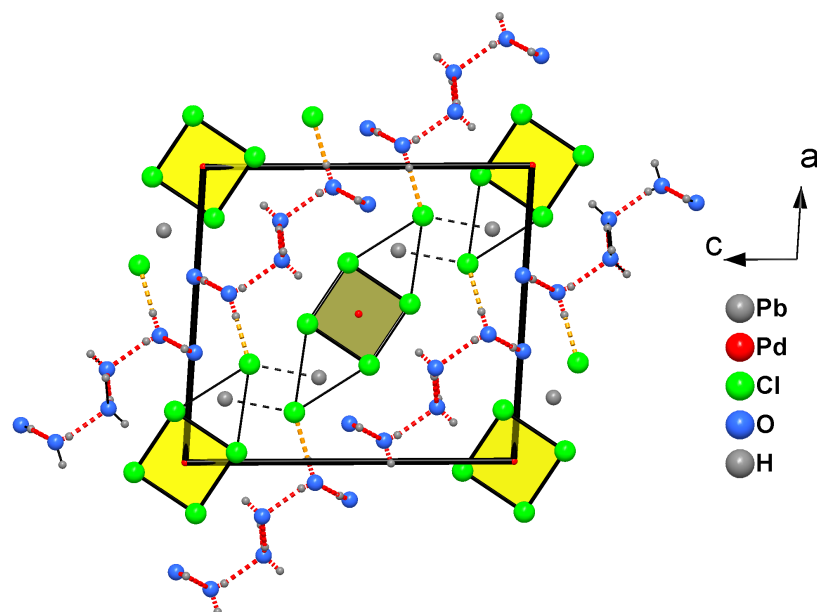


Abbildung 9.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ mit Blickrichtung entlang der b-Achse.

Zwischen den Schichten befinden sich Ketten aus Wassermolekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, wie in Abbildung 9.4 zu erkennen ist. Die beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen mit den zugehörigen Bindungslängen und Winkeln sind in Abbildung 9.5 bzw. Tabelle 9.5 dargestellt.

Die berechneten Abstände innerhalb der beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen stimmen mit in der Literatur beschriebenen Abständen weitgehend überein. So wird für Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände ein mittlerer Wert von 2,7 Å angegeben, während als typischer Abstand für Chlor- und Sauerstoffatome, die über eine Wasserstoffbrückenbindung verbunden werden, ein Abstand von 3,1 Å angegeben wird [51, 58].

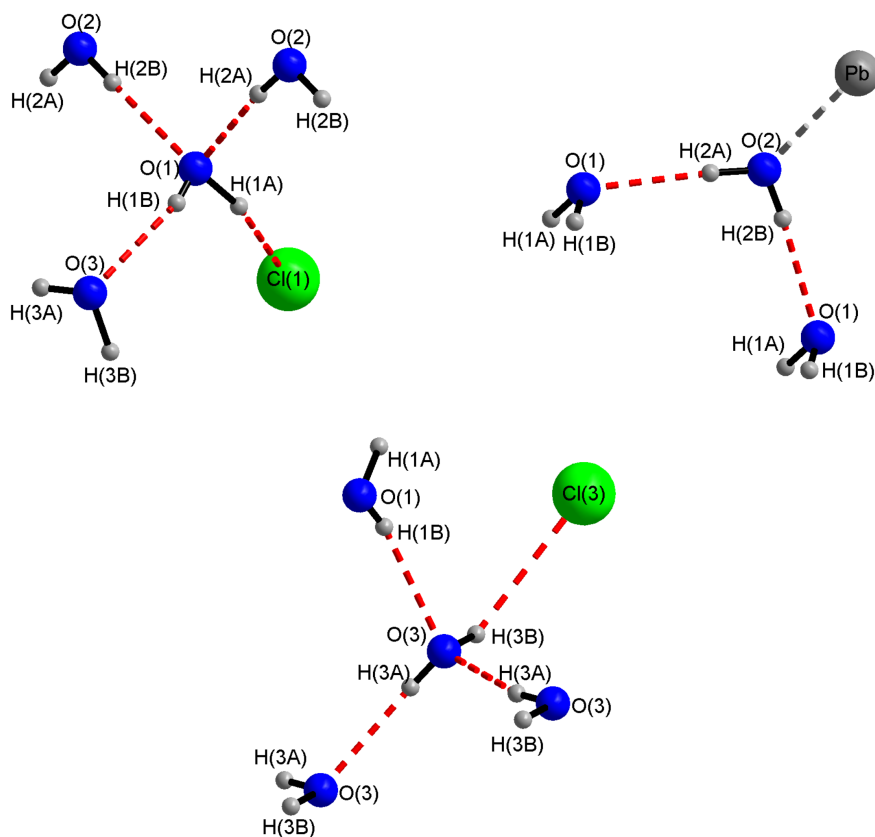


Abbildung 9.5: Wasserstoffbrückenbindungen in $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$.

Tabelle 9.5: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$. Dabei steht A für Akzeptor-Atom, D für Donor-Atom und d für Abstand (distance).

D-H	d(D-H) [Å]	d(H...A) [Å]	\angle D-H...A [°]	d(D...A) [Å]	A	Koordinatentripel von A
O(1)-H(1A)	1,03(9)	2,28(9)	157(6)	3,257(4)	Cl(1)	$[-x+1, -y, -z+1]$
O(1)-H(1B)	0,64(8)	2,11(8)	166(10)	2,731(6)	O(3)	$[x, y, z]$
O(2)-H(2A)	0,82(7)	1,91(7)	174(7)	2,719(6)	O(1)	$[-x+\frac{3}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}]$
O(2)-H(2B)	0,80(6)	1,93(6)	174(5)	2,725(6)	O(1)	$[-x+\frac{3}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}]$
O(3)-H(3A)	0,75(5)	2,01(6)	166(6)	2,739(6)	O(3)	$[-x+\frac{3}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}]$
O(3)-H(3B)	1,0(1)	2,7(1)	132(7)	3,398(5)	Cl(3)	$[x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}]$

Die Kristallstruktur von $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ erinnert an den strukturellen Aufbau von $3 PbBr_2 \cdot 2 H_2O$, die bereits 1983 von Keller anhand einer Röntgeneinkristalluntersuchung aufgeklärt wurde [60]. Einige Zeit später konnten außerdem anhand einer von Ullmann durchgeführten Neutronenbeugungsuntersuchung an einem deuterierten Pulverpräparat der Verbindung die bereits vermuteten Wasserstofflagen experimentell bestimmt werden [40]. Auch in dieser Verbindung werden Säulen aus trigonalen Prismen gefunden, die durch über Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Kristallwassermoleküle stabilisiert werden. Zum Vergleich der beiden Kristallstrukturen wird in Abbildung 9.6 ein geeigneter Ausschnitt der Kristallstruktur von $3 PbBr_2 \cdot 2 H_2O$ dargestellt.

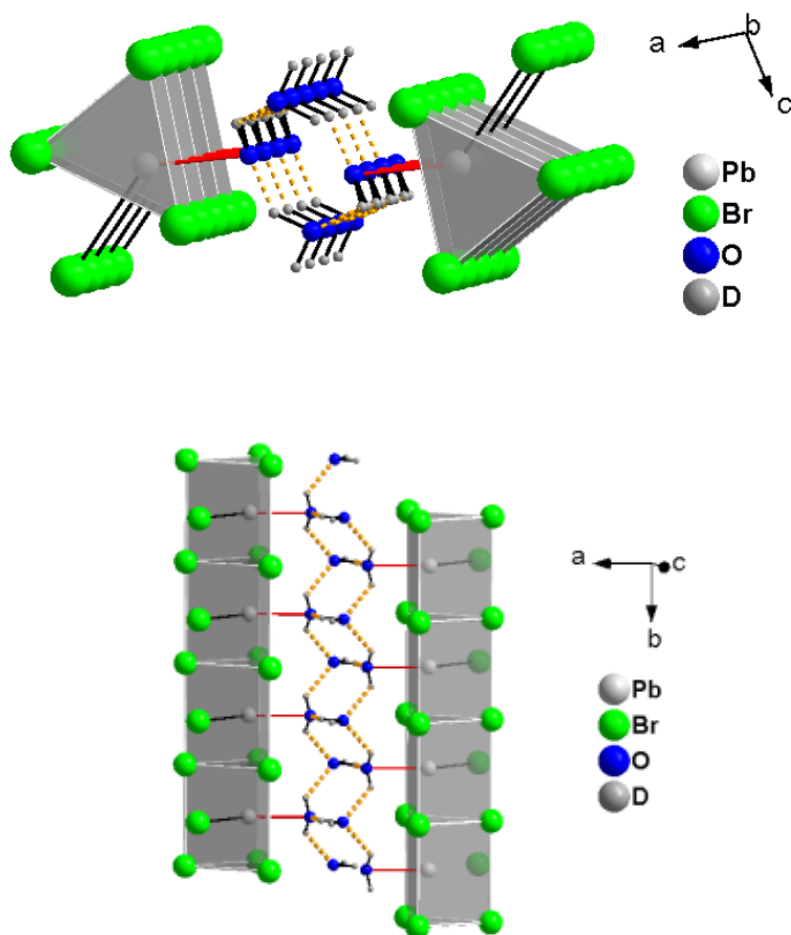


Abbildung 9.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $3 PbBr_2 \cdot 2 H_2O$.

9.3 Spektroskopische Untersuchungen von $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$

An einer röntgenografisch phasenreinen Probe von $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ wurden IR Spektren im M-IR Bereich gemessen, um die Schwingungsbanden der Kristallwassermoleküle zu beobachten. Da die Substanz unter Umgebungsbedingungen sehr empfindlich ist und sich unter Abgabe des Kristallwassers zu Pb_2PdCl_6 zersetzt wurde auf eine Messung von F-IR Spektren verzichtet. Es war weiterhin nicht möglich Raman Spektren von $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$ zu erhalten, da die Substanz bereits bei kurzer Bestrahlung mittels des Laserstrahls zerstört wurde. Um die zu erwartenden Banden zu ermitteln, werden zunächst die Schwingungen von freien Wassermolekülen (Symmetrie C_{2v}) nach der Korrelationsmethode mit der Symmetrie der Punktlage und anschließend der Symmetrie des Kristallsystems korreliert. Daher kann ermittelt werden, wie die Banden eines freien Wassermoleküls aufgrund der Kristallsymmetrie aufspalten.

Da die beobachteten Wassermoleküle alle auf kristallografischen Lagen der Symmetrie C_1 liegen, werden die Schwingungen zunächst mit dieser Symmetrie und anschließend mit der Symmetrie C_{2h} , also der Symmetrie des Kristallsystems korreliert.

Die Ergebnisse dieser Methode sind in Tabelle 9.6 dargestellt. Für die symmetrische Streckschwingung der H_2O Moleküle sind höchstens 12 Banden zu erwarten, ebenso für die asymmetrische. Diese liegen dabei sicherlich teilweise überlagert vor.

Durch die Erniedrigung der Symmetrie der freien Moleküle wird außerdem die Aktivität der Banden bezüglich der IR bzw. Raman Spektroskopie verändert. Für die im Kristall gebundenen H_2O Moleküle sind die Schwingungen der Rasse A_u und B_u IR aktiv sowie die Schwingungen der Rasse A_g und B_g Raman aktiv. Damit sind im IR Spektrum für die Streckschwingungen der H_2O Moleküle aufgrund der vorliegenden Symmetrie höchstens 12 Banden zu erwarten.

Im gemessenen IR-Spektrum können im Bereich von $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ mehrere Banden beobachtet werden, die O-H-Streckschwingungen zugeordnet werden können. Eine genaue Analyse dieser Banden ist allerdings nur durch theoretische Berechnungen sowie Messungen am Einkristall möglich.

Tabelle 9.6: Korrelationstabelle für die inneren Schwingungen der H_2O Moleküle in $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$.

	freies Ion			Punktlage			Faktorgruppe					
	C_{2v}			C_1			C_{2h}					
$3 H_2O$	$3 \nu_1$	$3 A_1$	\rightarrow	$3 A$	\rightarrow	$3 A_g$	+	$3 A_u$	+	$3 B_g$	+	$3 B_u$
	$3 \nu_2$	$3 A_1$	\rightarrow	$3 A$	\rightarrow	$3 A_g$	+	$3 A_u$	+	$3 B_g$	+	$3 B_u$
	$3 \nu_3$	$3 B_1$	\rightarrow	$3 A$	\rightarrow	$3 A_g$	+	$3 A_u$	+	$3 B_g$	+	$3 B_u$

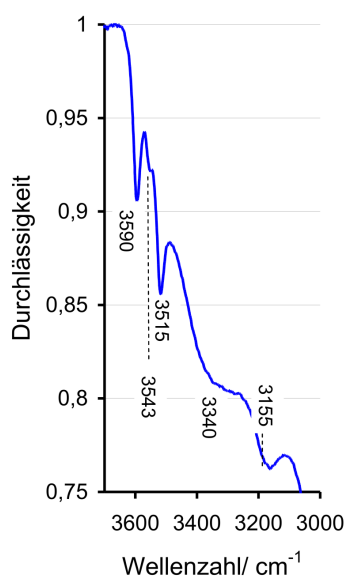


Abbildung 9.7:
Ausschnitt aus dem M-IR Spektrum von $Pb_2PdCl_6 \cdot 6 H_2O$. Die Substanz wurde für die Messung mit Nujol verrieben und zwischen Si-Einkristallscheiben der Dicke 0,5 mm aufgetragen.

10 Zusammenfassung und Ausblick

PdCl₂

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die bereits 1964 von Thiele erwähnte γ -Modifikation der Verbindung PdCl₂ strukturell aufgeklärt werden. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2₁/c mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass γ -PdCl₂ bei der Synthese aus wässriger Lösung auf dem in Kapitel 3 beschriebenen Syntheseweg herzustellen ist. Weiterhin konnte der in der Literatur [23] beschriebene Effekt, der bei thermoanalytischen Untersuchungen bei 401 °C beobachtet wurde, der Phasenumwandlung von γ -PdCl₂ zu α -PdCl₂ zugeordnet werden.

Aufgrund der ermittelten Raumerfüllung, die mit 64,54 % deutlich größer als die der beiden anderen bekannten Modifikationen ist, besteht die Vermutung, dass diese Phase durch Druckanwendung stabilisiert wird. Um eine Abschätzung der Stabilitäten der unterschiedlichen Modifikationen von PdCl₂ bei unterschiedlichen Drücken zu erhalten, werden derzeit theoretische Berechnungen durchgeführt [61]. Weiterhin wären druck- und temperaturabhängige insitu Röntgenbeugungsuntersuchungen von Interesse.

Ternäre Palladiumhalogenide und deren Hydrate.

Die bereits 1989 von Schröder [1] beschriebene Umwandlung der Verbindung Na₂PdCl₄ in ein seinerzeit unbekanntes kristallines Produkt, die bei Umgebungsbedingungen beobachtet wurde, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit als eine Reaktion zu einer Verbindung der Summenformel **Na₂PdCl₄ · 4 H₂O** identifiziert werden. Die Kristallstruktur der Verbindung Na₂PdCl₄ · 4 H₂O konnte anhand von Einkristallen, die auf hydrothermale Syntheseweg gezüchtet wurden, bestimmt werden.

Außerdem gelang mit **Na₂PdBr₄ · 4 H₂O** die Synthese einer Verbindung des

gleichen Formeltyps. Durch eine Einkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass die genannte Verbindung dabei nicht isotyp zur oben beschriebenen Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist. Anhand pulverdiffraktometrischer Untersuchungen wurde außerdem die Hydratisierung eines Eduktgemenges (molares Verhältnis $\text{NaBr}:\text{PdBBr}_2$ wie 2:1) beobachtet, wobei die soeben beschriebene Verbindung in röntgenografisch phasenreiner Form erhalten wird.

Auch zu der von Duchatéau beschriebenen ternären Verbindung Pb_2PdCl_6 konnte ein Hydrat der Summenformel (**$\text{Pb}_2\text{PdCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$**) synthetisiert werden. Dieses zeigt strukturelle Verwandtschaft zu der bereits 1983 von Keller beschriebenen Verbindung $3 \text{PbBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Im System $\text{CsCl} - \text{PdCl}_2$, in dem bereits von Schröder sowie Schüpp zahlreiche Untersuchungen durchgeführt wurden, konnten weitere Erkenntnisse in Bezug auf die bereits damals beobachteten Phasenumwandlungen der Verbindung **Cs_2PdCl_4** erlangt werden. Die Kristallstruktur einer bisher unbekanntenen monoklinen Modifikation der genannten Verbindung wurde anhand einer Einkristallstrukturanalyse bestimmt, so dass das von Schüpp sowie Schröder beschriebene, nicht zuordenbare Reflexmuster, das diese in Pulverdiffraktogrammen zahlreicher Präparate beobachteten, nun anhand eines Vergleichs mit aus Einkristalldaten berechneten Beugungslinien erklärt werden kann. Für die von Schüpp beschriebene orthorhombische Modifikation der Verbindung Cs_2PdCl_4 konnte außerdem anhand einer erneuten Einkristallstrukturuntersuchung die Verkippung der PdCl_4 -Einheiten, die bereits damals beschrieben wurde, mit der Einlagerung von Kristallwassermolekülen in Zusammenhang gebracht werden. Demnach muss die Summenformel der orthorhombischen Modifikation als **$\text{Cs}_2\text{PdCl}_4 \cdot 0,74 \text{H}_2\text{O}$** formuliert werden.

Diese neuen Ergebnisse führten zu einer erneuten Analyse der Einkristalldaten der Verbindungen Rb_2PdCl_4 und Tl_2PdCl_4 . Auch innerhalb der Kristallstruktur der zur entsprechenden Caesiumverbindung isotypen Verbindung **$\text{Rb}_2\text{PdCl}_4(\cdot 0,78 \text{H}_2\text{O})$** konnte dabei eine Restelektronendichte gefunden werden, die durch Besetzung dieser Lage mit dem Sauerstoffatom eines Kristallwassermoleküls die Verkippung der planaren Gruppen nun zufriedenstellend erklärt. Bei der Verfeinerung der Einkristalldaten der letzteren Verbindung (Tl_2PdCl_4) werden ebenfalls Restelektronendichten beobachtet. Allerdings sind diese deut-

lich geringer, so dass anhand der durchgeführten Untersuchungen keine Aussage über den Kristallwassergehalt dieser Verbindung getroffen werden kann. Eine Beschreibung dieser Verbindung ohne eingelagerte Kristallwassermoleküle erscheint unter Berücksichtigung der tetragonalen Metrik der Kristallstruktur als sinnvoll, da hier keine Verkippung der PdCl₄-Gruppen beobachtet werden kann. Auch die Verbindungen **K₂PdCl₄**, **(NH₄)₂PdCl₄** und **Cs₂PtCl₄(·H₂O)** wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels Einkristallstrukturanalyse im Hinblick auf einen möglichen Kristallwassergehalt untersucht. Dabei konnten während der Strukturverfeinerung der Einkristalldaten der ersten beiden Verbindungen, wie aufgrund der tetragonalen Metrik zu erwarten war, keine signifikanten Restelektronendichten gefunden werden, die eine Beschreibung dieser Verbindungen als Hydrat rechtfertigen würden. Die Strukturverfeinerung der gesammelten Einkristalldaten von Cs₂PtCl₄(·H₂O) zeigte hingegen eine deutliche Restelektronendichte, die eine Beschreibung der Verbindung als Hydrat der oben genannten Summenformel sinnvoll erscheinen lässt. Bereits in der Literatur wird diese Verbindung als isotyp zur orthorhombischen Modifikation von Cs₂PdCl₄(·0,74 H₂O) beschrieben, so dass die Einordnung als Hydrat aufgrund der erwähnten Isotypie und den Ergebnissen, die für die Palladiumverbindung beschrieben wurden, plausibel ist.

Im System CsBr - PdBr₂ konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Kristallstrukturen von vier Verbindungen (**Cs₂PdBr₄**, **Cs₂PdBr₄ · 0,31 H₂O**, **Cs₂PdBr₄ · x CH₃CH₂OH** und **Cs₇Pd₃Br₁₃**) bestimmt werden. Damit können die von Kudla in dessen Diplomarbeit [7] beschriebenen Befunde zu diesem System vervollständigt werden. Anhand von thermoanalytischen Messungen wurden die Zusammenhänge der genannten Verbindungen untersucht. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen konnten außerdem zeigen, dass durch Hydratisierung bei Umgebungsbedingungen sowohl die Verbindung Cs₂PdBr₄ als auch die Verbindung Cs₂PdBr₄ · x CH₃CH₂OH in die wasserhaltige Verbindung Cs₂PdBr₄ · 0,31 H₂O umgewandelt wird.

Einer persönlichen Mitteilung von Prof. Dr. H. G. Alt von der Universität Bayreuth in Hinsicht auf aktuelle Forschungsergebnisse bezüglich der Aktivität von Palladium(II)verbindungen, die als Katalysator in der organischen Chemie ver-

wendet werden, konnte außerdem entnommen werden, dass die Bildung von Hydraten dieser Verbindungen einen entscheidenden Einfluss auf deren katalytische Aktivität hat.

Quaternäre Palladiumhalogenide der Summenformel MPbPdCl_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}$)

Die bereits 1993 von Ullmann [4] beschriebene Verbindung NaPbPdCl_5 , deren Kristallstrukturbestimmung sich zum damaligen Zeitpunkt als problematisch herausstellte, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erneut synthetisiert und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Dabei besteht eine besondere Auffälligkeit in der statistischen Besetzung derselben kristallografischen Lage durch Na^+ - und Pb^{2+} -Kationen. Mit der Intention, diese strukturelle Besonderheit weiter zu untersuchen, bzw. Verbindungen mit ausgeordneten Kationen-Positionen des gleichen Strukturtyps herzustellen, wurden weitere Syntheseveruche zur Herstellung von AgPbPdCl_5 bzw. KPbPdCl_5 erfolgreich durchgeführt. Einkristallstrukturuntersuchungen beider Verbindungen zeigten, dass die Verbindung AgPbPdCl_5 isotyp zur oben erwähnten Natriumverbindung kristallisiert, wobei hier ebenso eine statistische Besetzung der kristallografischen Lage „8f“ durch in diesem Fall Ag^+ - und Pb^{2+} -Kationen beobachtet wird.

Der Einbau des deutlich größeren Kations K^+ (Shannon-Radius(K) = 1,51; Shannon-Radius(Na) = 1,18) bewirkt dahingegen bei Ausordnung der Kalium- bzw. Bleikationen eine Änderung des Strukturtyps. Im Gegensatz zur tetragonalen Metrik der ersteren beiden Verbindungen wird für KPbPdCl_5 eine orthorhombische Elementarzelle gefunden.

Ebenso wurde eine Substitution der Chloridionen gegen Bromidanionen zu realisieren versucht, da auch hierbei durch die verschiedenen Größen der Anionen eine Ausordnung der Kristallstruktur denkbar wäre. Im Rahmen der durchgeführten Versuche konnte keine Verbindung des Typs MPbPdBr_5 synthetisiert werden. Anhand einer Mischungsreihe des Typs $\text{NaPbPdCl}_{5-x}\text{Br}_x$ ($\Delta x = 1$) wurden anhand eines Pulverdiffraktogramms Hinweise auf eine Mischphase der Summenformel $\text{NaPbPdCl}_4\text{Br}$ gefunden. Diese zeigte das gleiche Reflexmuster wie die Verbindung NaPbPdCl_5 , wobei die Reflexlagen zu kleineren Winkelwerten verschoben vorliegen. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften des Präparates dieser Verbindung war eine Isolierung von Einkristallen nicht möglich.

Als weitere unabhängige Analysenmethode zur Untersuchung der beschriebenen strukturellen Unterschiede zwischen den Verbindungen NaPbPdCl_5 und KPbPdCl_5 diente in der vorliegenden Arbeit die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Dazu wurden sowohl Proben der Randphasen NaPbPdCl_5 sowie KPbPdCl_5 , als auch „Mischphasen“, nämlich $\text{Na}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{PbPdCl}_5$ und $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{PbPdCl}_5$, die beide im Strukturtyp der Kaliumverbindung kristallisieren, untersucht. Die gemessenen Spektren unterstützen dabei die zuvor beschriebenen Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen. Die NMR-Messungen wurden von Haarmann durchgeführt und eine Interpretation der erhaltenen Spektren erfolgte in Zusammenarbeit mit Haarmann.

Quaternäre Palladiumhalogenide der Summenformel $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ (M = Cs, Rb, Tl)

Ausgehend von der Verbindung NaPbPdCl_5 , die wie bereits erwähnt, durch die beschriebene statistische Besetzung derselben kristallografischen Lage durch Natrium- und Bleikationen besonders interessant erscheint, wurden Versuche unternommen, die Natriumionen der Verbindung durch andere Alkaliionen (Cs, Rb) bzw. Thallium(I) zu ersetzen. Dabei sollten die Auswirkungen auf den Strukturtyp untersucht werden. Im Hinblick auf die Änderung der strukturellen Gegebenheiten beim Vergleich der Verbindungen NaPbPdCl_5 und KPbPdCl_5 stellt sich dabei die Frage, in wie weit die genannten, deutlich größeren Kationen (Shannon-Radien: $r(\text{Cs}) = 1,78$, $r(\text{Rb}) = 1,63$, $r(\text{Tl}) = 1,59$) eine Beibehaltung des Strukturtyps zulassen würden.

Anhand von röntgenografischen Methoden (sowohl Pulver- als auch Einkristalldiffraktometrie) konnten Verbindungen der Summenformel $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ erhalten werden. Dabei wurden zwei unterschiedliche Modifikationen der Verbindung **$\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$** gefunden. Die tetragonale Modifikation dieser Verbindung wurde anhand von thermoanalytischen Untersuchungen als eine Hochtemperaturphase identifiziert, wohingegen die orthorhombische Modifikation der Verbindung bei niedrigeren Temperaturen (unterhalb von 393 °C) stabil ist. Die beiden anderen Verbindungen mit der Summenformel $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ (M = Rb, Tl) kristallisieren isotyp zur tetragonalen Modifikation von $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$.

Die Einkristallstrukturbestimmungen aller genannten Verbindungen zeigte das Vorliegen von $\text{Pd}_2\text{Cl}_7^{3-}$ - sowie PdCl_4^{2-} -Gruppen. Besonders auffällig erscheint

dabei die ungewöhnliche Winkelung der $\text{Pd}_2\text{Cl}_7^{3-}$ -Gruppen, die bei allen Kristallstrukturen beobachtet wird. Es treten auf den ersten Blick ungewöhnliche Abweichungen von den aufgrund der Elektronenkonfiguration des Pd(II) (d8) zu erwartenden 180° -Winkeln zwischen den gegenüberliegenden Chloridliganden und dem zentralen Palladiumion einer PdCl_4 -Teilgruppierung auf. Dabei betragen die Abweichungen der Cl-Pd-Cl Winkel bis zu 17° (orthorhombische Modifikation von $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$) bzw. 29° in der tetragonalen Modifikation von $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ von dem für diesen Winkel zu erwartenden Wert von 180° .

Die soeben beschriebenen Befunde initiierten weitere Versuche, deren Ziel die Herstellung von (isotypen) Bromidverbindungen des Formeltyps $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Br}_{11}$ ($\text{M} = \text{Cs, Rb, Tl}$) darstellte. Es sollte untersucht werden, in wie weit diese Verbindungen im gleichen Strukturtyp kristallisieren bzw. ob eine partielle Substitution der Chloridionen durch Bromidionen eine Aufweitung bzw. Änderung des Strukturtyps bewirkt. Dadurch könnte die Ausbildung planarer Pd_2X_7 -Gruppen ermöglicht werden. Anhand von Pulverdiffraktogrammen kann ausgesagt werden, dass die Verbindungen des Formeltyps $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Br}_{11}$ isotyp zu den entsprechenden Chloridverbindungen kristallisieren. Anhand einer Mischungsreihe des Typs $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11-x}\text{Br}_x$ wurde außerdem gezeigt, dass eine beliebige Anzahl der Chloridionen in $\text{Cs}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ durch Bromidionen substituiert werden kann ohne eine Änderung des Strukturtyps hervorzurufen. Die Pulverdiffraktogramme zeigen lediglich, entsprechend der zu erwartenden Vergrößerung der Elementarzelle, eine Verschiebung der Reflexlagen zu kleineren Winkeln.

Um die beobachtete, ungewöhnliche Winkelung der $\text{Pd}_2\text{Cl}_7^{3-}$ -Gruppen durch energetische Betrachtungen beurteilen zu können, wurden von Wessels und Dronskowski [5] theoretische Berechnungen durchgeführt. Anhand dieser Berechnungen, die für die Modellsubstanz Tl_2PdCl_4 durchgeführt wurden, kann eine Abschätzung der für eine tetraedrische Verzerrung einer PdCl_4 -Gruppe benötigten Energie getroffen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass aus energetischer Sicht aufgrund der Packungseffekte, die innerhalb der Kristallstruktur der Verbindungen $\text{M}_3\text{PbPd}_3\text{Cl}_{11}$ ($\text{M} = \text{Cs, Rb, Tl}$) vorliegen, eine solche Verzerrung durchaus denkbar ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit viele Unklarheiten, die im Rahmen von Untersuchungen, die im Vorfeld dieser Arbeit durchgeführt wurden, auftraten, geklärt wurden. Durch die Herstellung und Untersuchung von Einkristallen mehrerer, bislang nur anhand von Pulverdiffraktogrammen beobachteten (Modifikationen von) Verbindungen, konnten durch Berechnung von Beugungslinien Reflexmuster zugeordnet und erklärt werden, die bereits in früheren Arbeiten beschrieben wurden (z. B. [1, 6, 9]). Ebenso führten durchgeführte Untersuchungen zu bislang unbekanntem Verbindungen, die anhand von röntgenografischen Methoden untersucht und strukturell aufgeklärt wurden.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Schröder, *Darstellung und Untersuchung ternärer und quaternärer Halogenopalladate(II)*, Dissertation, Universität Kiel 1989.
- [2] C. Mühle, J. Nuss, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Über Kaliumtetracyanoplatinat(II), Kaliumtetracyanopalladat(II) und deren Monohydrate*, Z. Anorg. Allg. Chem., **630** (2004) 1462.
- [3] K. Krogmann, *Planare Komplexe mit Metall-Metall-Bindung*, Angew. Chem., **1** (1969) 10.
- [4] H. Ullmann, *Spezielle Untersuchungen von Palladium(II)- und Platin(II)-Halogeniden*, Diplomarbeit 1993.
- [5] R. Dronskowski, M. Wessels, *RHWT Aachen*, private Mitteilung.
- [6] B. Schüpp, *Präparation und Charakterisierung neuer Halogenopalladate mit besonderem Schwergewicht bezüglich mehrkerniger Halogenopalladatgruppen*, Dissertation, Universität Dortmund 1999.
- [7] C. Kudla, *Versuche zur Synthese von Verbindungen des Formeltyps $M_2PX_4 \cdot YZ$* , Diplomarbeit, Universität Dortmund 2002.
- [8] C. H. Perry, D. P. Athans, E. F. Young, *Far infrared spectra of palladium compounds*, Spectrochimica Acta, **23A** (1967) 1137.
- [9] G. Thiele, *Strukturuntersuchungen an Halogeniden des Platins und Palladiums*, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1964.
- [10] ICDD, *ICDD PDF4+ database* 2008.
- [11] W. Jeitschko, E. Parthé, K. Yvon, *LAZY PULVERIX, a computer program for calculating x-ray and neutron diffraction powder patterns*, J. Appl. Crystallogr., **10** (1977) 73–74.
- [12] S. Birke, *TOHPG (Version 3.4.4)*, Universität Dortmund 1998.
- [13] Bruker-Nonius B.V., *EvalCCD*, (A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-

- Batenburg, A. M. M. Schreurs, *An intensity evaluation method: EVAL-14*, J. Appl. Cryst., **36** (2003) 220-229.).
- [14] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Siemens Industrial Automation, Inc. 1996.
- [15] Y. Chen, D. H. Christensen, O. F. Nielsen, J. Hyldtoft, C. J. H. Jacobsen, *NIR-FT-Raman studies of square-planar palladium(II) and platinum(II) complexes*, Spectrochim. Acta, Part A, **51A** (1995) 595.
- [16] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982.
- [17] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim 1992.
- [18] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, *Röntgenfluoreszenz-analytische Methoden.*, Springer, Berlin 2000.
- [19] R. Hübenthal, R. Hoppe, *MAPLE (Version 2.9, Fortran-Version unter MS-DOS)*, Brezina, Gießen 1977.
- [20] R. Hoppe, *Über Madelungsfaktoren*, Angew. Chem., **78** (1966) 52.
- [21] A. F. Wells, *The crystal structure of palladous chloride PdCl₂*, Z. Kristallogr., **100** (1938) 189.
- [22] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Ramello, *Molecular structure of Pd₆Cl₁₂ on single crystals chemically grown at room temperature*, Angew. Chem., Int. Ed., **35** (1996) 1331.
- [23] J. R. Soulen, W. H. Chappell, *Polymorphism in Palladium(II) Chloride*, J. Phys. Chem., **69** (1965) 3669.
- [24] F. Eggert, *MA-Table (Version 1.60)* 2008.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS (Release 5.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments)*, Göttingen 1997.
- [26] R. Mattes, *IR-Spektren und Kraftkonstanten von Pd₆Cl₁₂, Pt₆Cl₁₂ und Pt₆Br₁₂*, Z. Anorg. Allg. Chem., **364** (1969) 290.
- [27] Brodersen, T. und Gaedcke, *Die Konstitution des Palladium(II)-Bromids*, Z. Anorg. Allg. Chem., **348** (1966) 162.
- [28] L. Schröder, H.-L. Keller, *Darstellung und Kristallstruktur von Na₂PdCl₄*, Journal of the Less-Common Metals, **153** (1989) 35–41.
- [29] P. Conflant, J. C. Boivin, D. Thomas, *Etude de la serie isostructurale M^{II}Bi₂O₄:PdBi₂O₄*, Re. Chem. Miner., **14** (1977) 249.

- [30] J. C. Boivin, J. Trehoux, D. Thomas, *Etude structurale de CuBi_2O_4* , Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie, **99** (1976) 193.
- [31] J. Geb, M. Jansen, *Bi_2AuO_5 and $\text{Bi}_4\text{Au}_2\text{O}_9$, Two novel Ternary Oxoaurates*, J. Solid State Chem., **122** (1996) 364–370.
- [32] J. C. Boivin, P. Conflant, D. Thomas, *Un Nouveau Compose Contenant des Chaines Lineaires Undirectionnelles D'Atomes Metalliques: $\text{PtBi}_1, 6\text{Pb}_0, 4\text{O}_{3,8-4}$* , Mater. Res. Bull., **11** (1976) 1503.
- [33] C. Figura-Kroschel, M. Jansen, *Darstellung, Kristallstrukturen und Eigenschaften von $\text{Ln}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$)*, Z. Anorg. Allg. Chem., **626** (2000) 2178–2184.
- [34] M. Ralle, M. Jansen, *Darstellung und Kristallstruktur des neuen Lanthanaurates $\text{La}_4\text{Au}_2\text{O}_9$* , J. Alloys Compd., **203** (1994) 7.
- [35] C. Steiner, M. Andratschke, K.-J. Range, *Hochdrucksynthese und Kristallstruktur von $\text{Nd}_4\text{Au}_2\text{O}_9$ und $\text{Gd}_4\text{Au}_2\text{O}_9$* , Z. Naturforsch., **51b** (1996) 811–816.
- [36] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
- [37] D. L. Rousseau, R. P. Baumann, S. P. S. Porto, *Normal Mode Determination in Crystals*, J. Raman Spectrosc., **10** (1981) 253.
- [38] A. N. Pandey, D. K. Sharma, U. P. Verma, V. Kumar, *Force Constants and Bond Polarizability Derivatives of some XY_4 , Square-planar Type Ions*, J. Raman Spectrosc., **6** (1977) 163.
- [39] F. Haarmann, *MPI CPFS Dresden*, private Mitteilung.
- [40] H. Ullmann, *Strukturchemische und MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen mit quantenchemischen Berechnungen von binären und quaternären Blei(II)-halogeniden*, Dissertation, Universität Dortmund 1997.
- [41] G. Neue, C. Dybowski, *Determining temperature in a magic-angle spinning probe using the temperature dependence of the isotropic chemical shift of lead nitrate*, Solid State Nucl. Magn. Reson., **7** (1997) 333.
- [42] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Darstellung und Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4* , Z. Anorg. Allg. Chem., **625** (1999) 379.

- [43] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W., M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03 (Revision D.02)*, Gaussian, Inc. 2004.
- [44] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A, **38** (1988) 3098.
- [45] C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B, **37** (1988) 785.
- [46] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, Phys. Rev. B, **47** (1993) 558.
- [47] G. Kresse, J. Furthmüller, *Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*, Comput. Mater. Sci., **6** (1996) 15.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett., **77** (1996) 3865.
- [49] P. E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B, **50** (1994) 17953.
- [50] M. Duchateau, H. Keller, *Pb₂PdX₆ (X = Cl, Br) - Verbindungen mit gestreckten (PdX₆)-Oktaedern*, Z. Anorg. Allg. Chem., **622** (1996) 1231.
- [51] T. Steiner, *Hydrogen bond distances to halide ions in organic and organo-*

- metallic crystal structures: up-to-date database study.*, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., **54** 456.
- [52] D. R. Allan, S. J. Clark, *Comparison of the high-pressure and low-temperature structures of ethanol and acetic acid*, Phys. Rev. B, **60** (1999) 6328.
- [53] P. G. Jönsson, *Hydrogen bond studies. CXIII. The crystal structure of ethanol at 87 K*, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., **32** (1976) 232.
- [54] A. N. Pandey, D. K. Sharma, U. P. Verma, V. Kumar, *Force Constants and Bond Polarizability Derivatives of some XY, Square-planar Type Ions*, J. Raman Spectrosc., **6** (1977) 163.
- [55] R. Dickinson, *The crystal structures of potassium chloroplatinate and of potassium and ammonium chloropalladates*, J. Am. Chem. Soc., **44** (1922) 3404.
- [56] E. Rodek, H. Bartl, W. Strezel, C. Platte, *Kristallstrukturuntersuchung an Cs₂PtCl₄*, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, **2** (1979) 81.
- [57] J. Tegenfeldt, R. Tellgren, B. Pedersen, I. Olovsson, *Neutron diffraction study of sodium bromide dihydrate*, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., **35** (1979) 1679.
- [58] W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Hydrogen bonding in solids*, Benjamin, New York 1968.
- [59] B. Klewe, B. Peterson, *The crystal structure of sodium chloride dihydrate*, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., **24** (1982) 1968.
- [60] H.-L. Keller, Habilitationsschrift, Universität Kiel 1983.
- [61] H. Rosner, *persönliche Mitteilung*, MPI CPFS Dresden.