

**Präparation und Charakterisierung
neuer Halogenopalladate
mit besonderem Schwergewicht bezüglich
mehrkerniger Halogenopalladatgruppen**

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

Dissertation

von

Diplom-Chemikerin

Barbara Schüpp

Referent:	Prof. Dr. H.-L. Keller
Korreferent:	Prof. Dr. H. Jacobs
Tag der mündlichen Prüfung:	29.10.1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1995 bis August 1999 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-L. Keller angefertigt.

Dank

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

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

Meinen Dank möchte ich weiterhin den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Professor Dr. H.-L. Keller für ihre Unterstützung aussprechen.

Ferner gilt mein besonderer Dank meinen Wahlpraktikanten *Herrn Peter Heines* und *Frau Alexandra Hölemann* für ihre Unterstützung bei der Untersuchung der Iodopalladate.

Herrn Professor Dr. Andreas Savin danke ich für die durchgeführten ELF-Rechnungen.

Für die Hilfe bei druckabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchungen möchte ich mich bei *Herrn Dr. Hans-Josef Hesse* sowie bei *Herrn Dipl.-Phys. Ing. Werner Sievers* (Universität Paderborn) bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank *Herrn Dr. Ralf Ludwig* für die Durchführung quantenmechanischer Rechnungen.

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

Der Firma Degussa, Hanau, danke ich für Sachmittelspenden.

*Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an
interessant zu werden,
wo sie aufhört.*

(Justus von Liebig)

Inhaltsverzeichnis

A	Allgemeiner Teil	
1	Einleitung	1
2	Röntgenographische Untersuchungen	6
2.1	Pulverdiffraktometrie	6
2.2	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)	7
2.3	Energiedispersive Röntgenbeugungsuntersuchungen bei unterschiedlichen Drücken	8
2.3.1	Allgemeine Grundlagen	8
2.3.2	Diamantstempeltechnik	9
2.3.3	Druckbestimmung mit Hilfe der Rubinfluoreszenzmethode	10
2.4	Röntgenographische Strukturuntersuchungen an Einkristallen	11
3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	12
3.1	Theoretische Grundlagen	12
3.2	Praktische Durchführung	13
3.3	Schwingungen in $[\text{PdX}_4]$ - und $[\text{Pd}_2\text{X}_6]$ -Baugruppen	13
3.4	Quantenmechanische Rechnungen für $[\text{PdCl}_4]$ - und $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ -Baugruppen	15
3.5	Bestimmung der Normalschwingungen in Kristallen	17
4	Thermoanalytische Methoden: DTA, TG und DSC	18
5	Dichtebestimmung	19
6	Theoretische Grundlagen	20
6.1	Strukturlösung und -verfeinerung mit Beugungsdaten von Einkristallen	20
6.2	Strukturlösung und -verfeinerung mit Röntgenpulverdaten mikrokristalliner Proben	21
6.3	Gitterenergieberechnung nach dem MAPLE-Konzept	24
6.3.1	Coulomb-Anteile der Gitterenergie der verwendeten Edukte	26
6.4	Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)	30
7	Präparative Arbeitsmethoden	32
7.1	Verwendete Substanzen	32
7.2	Darstellung der Edukte	33
7.2.1	PdCl_2	33
7.2.2	PdBr_2	34
7.2.3	PdI_2	35
7.3	Substanzhandhabung	35
7.4	Theorie der Hydrothermalsynthese	36

B	Spezieller Teil	
1	Binäre Palladiumhalogenide	37
1.1	Palladiumchlorid PdCl ₂	37
1.1.1	Röntgenographische Untersuchungen an α-PdCl ₂	38
1.2	Palladiumbromid PdBr ₂	42
1.3	Palladiumiodid PdI ₂	42
2	Untersuchungen zum System CsCl/PdCl₂	44
2.1	Einleitung	44
2.2	Cs₂PdCl₄	45
2.2.1	Darstellung und Charakterisierung	45
2.2.2	Röntgenographische Untersuchungen	50
2.2.3	Strukturbeschreibung und Diskussion	54
2.2.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Cs ₂ PdCl ₄	58
2.2.5	Thermoanalytische Untersuchungen an Cs ₂ PdCl ₄	60
2.2.6	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs ₂ PdCl ₄	64
2.3	CsPdCl₃	65
2.3.1	Darstellung von CsPdCl ₃	65
2.3.2	Röntgenographische Untersuchungen an CsPdCl ₃	66
2.3.3	Beschreibung der Kristallstruktur	72
2.3.4	Vergleich mit Verbindungen des Formeltyps ABX ₃	76
2.3.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von CsPdCl ₃	79
2.3.6	Thermoanalytische Untersuchungen von CsPdCl ₃	81
2.3.7	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPdCl ₃	82
2.4	CsPd₂Cl₅	83
2.4.1	Darstellung und Charakterisierung	83
2.4.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von CsPd ₂ Cl ₅	86
2.4.3	Beschreibung der Kristallstruktur	88
2.4.4	Vergleich mit anderen Verbindungen des Formeltyps AB ₂ X ₅	95
2.4.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von CsPd ₂ Cl ₅	96
2.4.6	Thermoanalytische Untersuchungen von CsPd ₂ Cl ₅	98
2.4.7	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPd ₂ Cl ₅	98
2.5	Cäsiumchloropalladat-hydrate	100
2.5.1	Einleitung	100
2.5.2	Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O	100
2.5.2.1	Darstellung und Charakterisierung	100
2.5.2.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ · 2 H ₂ O	103
2.5.2.3	Beschreibung der Kristallstruktur	106
2.5.2.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ · 2 H ₂ O	114
2.5.2.5	Thermoanalytische Untersuchungen von Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ · 2 H ₂ O	116
2.5.2.6	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ · 2 H ₂ O	117

2.5.3	Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O	119
2.5.3.1	Darstellung und Charakterisierung	119
2.5.3.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ · 2 H ₂ O	123
2.5.3.3	Beschreibung der Kristallstruktur	126
2.5.3.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ · 2 H ₂ O	135
2.5.3.5	Thermoanalytische Untersuchungen von Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ · 2 H ₂ O	137
2.5.3.6	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ · 2 H ₂ O	139
2.6	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System CsCl/PdCl₂(/H₂O/D₂O)	142
3	Untersuchungen zum System RbCl/PdCl₂	145
3.1	Einleitung	145
3.2	Rb₂PdCl₄	146
3.2.1	Darstellung und Charakterisierung	146
3.2.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Rb ₂ PdCl ₄	147
3.2.3	Vergleich der Verbindungen M ₂ PdCl ₄ mit M = Rb, Cs	150
3.2.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Rb ₂ PdCl ₄	151
3.2.5	Thermoanalytische Untersuchungen von Rb ₂ PdCl ₄	153
3.2.6	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Rb ₂ PdCl ₄	154
3.3	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System RbCl/PdCl₂	155
4	Untersuchungen zum System TlCl/PdCl₂	156
4.1	Einleitung	156
4.2	Tl₂PdCl₄	157
4.2.1	Darstellung und Charakterisierung von Tl ₂ PdCl ₄	157
4.2.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Tl ₂ PdCl ₄	159
4.2.3	Beschreibung der Kristallstruktur von Tl ₂ PdCl ₄	161
4.2.4	Diskussion	161
4.2.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Tl ₂ PdCl ₄	166
4.2.6	Thermoanalytische Untersuchungen von Tl ₂ PdCl ₄	167
4.2.7	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Tl ₂ PdCl ₄	169
4.3	Tl₄Pd₃Cl₁₀	170
4.3.1	Darstellung und Charakterisierung von Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	170
4.3.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	172
4.3.3	Beschreibung der Kristallstruktur von Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	176
4.3.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	189
4.3.5	Thermoanalytische Untersuchungen von Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	190
4.3.6	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	193

4.4	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System TlCl/PdCl₂	194
5	Untersuchungen zum System CsBr/PdBr₂	196
5.1	Allgemeine Bemerkungen zu Bromopalladaten	196
5.2	Einleitung	197
5.3	M₂Cs₈Pd₅Br₂₀	198
5.3.1	Darstellung und röntgenographische Untersuchungen von M ₂ Cs ₈ Pd ₅ Br ₂₀	198
5.3.2	Beschreibung der Teilstruktur Cs ₈ Pd ₅ Br ₂₀ ²⁻	202
5.4	Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O	208
5.4.1	Darstellung und Charakterisierung von Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₅ · 2 H ₂ O	208
5.4.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 H ₂ O	210
5.4.3	Beschreibung der Kristallstruktur von Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 H ₂ O	214
5.4.4	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 H ₂ O	227
5.4.5	Abschließende Anmerkungen	228
5.5	Cs₈Pd₇Br₂₂	230
5.5.1	Darstellung und röntgenographische Untersuchungen an Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂	230
5.5.2	Beschreibung der Kristallstruktur	235
5.5.3	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂	251
5.6	CsPdBr₃	254
5.6.1	Darstellung und Charakterisierung von CsPdBr ₃	254
5.6.2	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur	259
5.6.2	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPdBr ₃	266
5.7	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System CsBr/PdBr₂(/H₂O/D₂O/HBr)	267
6	Untersuchungen zum System RbBr/PdBr₂	270
7	Untersuchungen zum System TlBr/PdBr₂	271
8	Untersuchungen im System CsI/PdI₂	273
8.1	Einleitung	273
8.2	Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆	273
8.2.1	Darstellung und Charakterisierung von Cs ₂ PdI ₄ · I ₂ und Cs ₂ PdI ₆	273
8.2.2	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen der Cäsiumiodopalladate Cs ₂ PdI ₆ und Cs ₂ PdI ₄ · I ₂	279

8.2.3	Beschreibung und Diskussion der Kristallstrukturen der Cäsiumiodopalladate Cs_2PdI_6 und $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$	282
8.2.3.1	Cs_2PdI_6	282
8.2.3.2	$\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$	284
8.2.4	Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Symmetrien der Kristallstrukturen von $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Cs_2PdI_6	289
8.2.5	Löslichkeitsversuche von Cs_2PdI_6 und $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ in Ethanol	292
8.2.6	ELF-Rechnungen	293
8.2.7	Naßchemische Analysen der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Cs_2PdI_6	294
8.2.8	Thermoanalytische Untersuchungen von $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Cs_2PdI_6	295
8.2.9	Quantenmechanische Berechnungen für $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$	298
8.2.10	Röntgenbeugungsexperimente bei unterschiedlichen Drücken	300
8.2.11	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Cs_2PdI_6	311
8.2.12	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Cs_2PdI_6	312
8.3	CsPdI_3	314
8.3.1	Darstellung und Charakterisierung	314
8.3.2	Kristallstrukturlösung und Beschreibung der Kristallstruktur	316
8.3.3	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPdI_3	320
8.4	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System $\text{CsI/PdI}_2(\text{HI/I}_2)$	321
9	Untersuchungen zum System RbI-PdI_2	322
9.1	Einleitung	322
9.2	$\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Rb_2PdI_6	323
9.2.1	Darstellung und Charakterisierung	323
9.2.2	Einkristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$	328
9.2.3	Strukturverfeinerung von Rb_2PdI_6 mit Röntgenpulverdaten	330
9.2.4	Beschreibung und Diskussion der Kristallstrukturen von Rb_2PdI_6 und $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$	332
9.2.4.1	Rb_2PdI_6	332
9.2.4.2	$\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$	333
9.2.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchung von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$	340
9.2.6	Thermoanalytische Untersuchungen von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$	341
9.2.7	Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Rb_2PdI_6	343
9.3	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System RbI/PdI_2	345
C	Zusammenfassung und Ausblick	346
D	Literaturverzeichnis	360

A Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Das Element Palladium wurde 1803 von *William Hyde Wollaston* [1] entdeckt und nach dem kurz zuvor aufgefundenen Planetoiden Pallas benannt ($\pi\alpha\lambda\lambda\alpha\delta\iota\omicron\nu$, palladion). Bei Untersuchungen von Platin isolierte *Wollaston* Palladium aus Königswasser nach Fällung des Platins als $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Das silberweiße, dehbare Metall Palladium wird aufgrund seiner Dichte von $12,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ zu den „leichten Platinmetallen“ gerechnet. Mit einem Schmelzpunkt von $1552 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Siedepunkt von $2930 \text{ }^\circ\text{C}$ ist es das Platinmetall mit der niedrigsten Schmelz- und Siedetemperatur. Palladium löst sich als unedelstes der Platinmetalle in konzentrierter Salpetersäure, Königswasser und Salzsäure in Gegenwart von Luft.

Eine charakteristische Eigenschaft von Palladium ist die Fähigkeit, große Mengen Wasserstoff absorbieren zu können. Bei Zimmertemperatur kann kompaktes Palladium-Metall das 600fache, feinverteiltes Palladium das 850fache, eine wäßrige Suspension von feinstverteiltem Palladium das 1200fache und eine kolloidale Palladiumlösung sogar das 3000fache Volumen des Palladiums an Wasserstoff speichern. Dies hat zur Verwendung als Katalysator bei Hydrierungs- und Reduktionsreaktionen in der organischen Chemie geführt. Heißes Palladiumblech hat weiterhin die Eigenschaft, daß Wasserstoff - im Gegensatz zu anderen Gasen - leicht hindurchdiffundieren kann, was zur Reinigung von Wasserstoff genutzt wird.

In der Natur kommt Palladium in primären und sekundären Lagerstätten vor. Der Gehalt der primären Lagerstätten an Platinmetallen ist sehr gering. Als Palladiummineral kann Braggit (Pt,Pd,Ni)S genannt werden. Sekundäre Lagerstätten enthalten Palladium mit den anderen Platinmetallen in gediegener Form miteinander vergesellschaftet.

Palladium wird als Legierungsbestandteil in Schmuckmetallen mit Platin, Silber und Gold, ebenso für Dentallegierungen, zur Herstellung von Spinddüsen in der Textil-Industrie, Kontaktmetallen in der Elektro-Technik, für Elektroden in Brennstoffzellen, für Schreibfedern und in Wasserstoff-Diffusionszellen zur Herstellung von hochreinem Wasserstoff verwendet. Die vielseitigste Verwendung ist der Einsatz von Palladium-Katalysatoren. Am bekanntesten sind die Synthese von H_2O_2 nach dem „Anthrachinon-Verfahren“ [2] sowie die

Herstellung von Acetaldehyd und Vinylacetat nach dem „Wacker-Hoechst-Verfahren“ [3]. Palladium-organische Verbindungen zählen zu den am häufigsten eingesetzten Übergangsmetallverbindungen in der Metallorganischen Chemie.

In der Anorganischen Chemie sind zahlreiche Fluoropalladate(II) strukturell geklärt. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß zweiwertiges Palladium quadratisch-planar oder oktaedrisch umgeben sein kann [u.a. 4–8]. Die Reihe der Alkalimetallfluoropalladate(IV) M_2PdF_6 ist vollständig beschrieben [9–11]. Dagegen sind nur wenige ternäre Halogenopalladate mit $X = Cl, Br, I$ bekannt und strukturell geklärt. Am häufigsten und beständigsten sind intensiv farbige Verbindungen mit Palladium in der Oxidationsstufe +2, wobei Verbindungen der Summenformel M_2PdX_4 am besten untersucht sind. Dabei ist Pd(II) ausschließlich rechteckig-planar koordiniert. Weiterhin konnten Halogenopalladate(II) der Zusammensetzung M_3PdX_5 isoliert werden, in denen neben $[PdX_4]^{2-}$ -Baugruppen noch isolierte, nicht an Palladium koordinierte Halogenidanionen vorliegen.

Die Anordnung der planaren Baugruppen in der Kristallstruktur kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Neben vollständig isoliertem Vorliegen, wie bspw. in Tl_3PdCl_5 [12], in dem die $[PdCl_4]^{2-}$ -Gruppen nur von Thallium-Chlor-Polyedern umgeben sind, sind sie in anderen Verbindungen (Ag_2PdCl_4 [13], Pb_2PdCl_6 [14]) mit einem Winkel von 90° zueinander angeordnet, so daß die Umgebung von Palladium auch als extrem gestrecktes Oktaeder beschrieben werden kann. Die $[PdX_4]$ -Einheiten müssen nicht unbedingt durch andere Ionen voneinander getrennt werden, wie die Halogenopalladate, die im K_2PtCl_4 -Strukturtyp [15] kristallisieren, zeigen. Die $[PdX_4]$ -Gruppen bilden hier eine deckend gestapelte Anordnung. Na_2PdCl_4 [16] enthält ebenfalls gestapelte Pd–Cl–Baueinheiten, die jedoch in der Ebene um einen Winkel von $25,6^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Eine gestaffelt gestapelte Anordnung unter 45° -Winkel tritt schließlich in $NaPbPdCl_5$ [17] auf. Die Verbindungen mit gestapelten $[PdX_4]$ -Baugruppen können entsprechend den Cyanoplatinaten als Kolumnarstrukturen bezeichnet werden [18].

Der Literatur [19–21] können außerdem Hinweise auf Verbindungen mit höherem Palladiumanteil entsprechend der Summenformel MPd_3Cl_7 ($M = Cs, Rb, Tl, Ag$) entnommen werden. Strukturelle Überlegungen ergeben für MPd_3X_7 , daß eine Verknüpfung von Palladiumbaugruppen stattfinden muß, um Verbindungen dieses Formeltyps erhalten zu können. Verknüpfungen von $[PdX_4]$ -Baugruppen sind bisher lediglich aus den binären Palladiumhalogeniden [22–25], aus $Tl_8Pd_7Br_{22}$ [26] sowie aus Verbindungen mit großen „organischen“ Kationen [u.a. 27–30] bekannt. In Palladiumhalogeniden liegen Verknüpfun-

gen der $[\text{PdX}_4]$ -Einheiten über transständige Kanten zu unendlichen Ketten vor (α - PdCl_2 , PdBr_2 , α - PdI_2). In β - PdI_2 erfolgt hingegen eine Kantenverknüpfung zu dimeren $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Einheiten, die über alle Ecken mit weiteren $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ -Gruppen zu gewellten Schichten verknüpft sind. $\text{Ti}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ enthält pentamere $[\text{Pd}_5\text{Br}_{14}]^{4-}$ -Baugruppen, die ebenfalls Kanten- und Eckenverknüpfungen aufweisen. Zweikernige, halogenüberbrückte Halogenopalladat(II)-anionen $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind bisher nur in Verbindung mit großen „organischen“ Kationen wie Kronenethern isoliert worden.

Palladium liegt in allen bisher erwähnten Verbindungen in der Oxidationsstufe +2 vor. Verbindungen mit Pd(IV) sind mit den Summenformeln M_2PdCl_6 ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$) und M_2PdBr_6 ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$) [31] bekannt. Über Cs_2PdI_6 berichten *Sinram, Brendel* und *Krebs* [32] anhand von Pulveruntersuchungen. In diesen Verbindungen ist Pd(IV) oktaedrisch von sechs Halogenatomen umgeben.

Ziel dieser Arbeit war es, neuartige Halogenopalladate zu synthetisieren und ihre Kristallstrukturen aufzuklären. Ein besonderer Schwerpunkt sollte dabei auf mögliche Verknüpfungen von $[\text{PdX}_4]$ -Baugruppen gelegt werden.

Für Verknüpfungen von $[\text{PdX}_4]$ -Baugruppen kommen Ecken- und Kantenverknüpfungen in Frage. Durch Kantenverknüpfungen können zunächst dimere Baugruppen $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ gebildet werden. Eine Fortführung dieser Verbrückungsart über transständige Kanten läßt Baueinheiten der allgemeinen Formel $[\text{Pd}_n\text{X}_{2n+2}]^{2-}$ entstehen, die als Endstufe unendliche Ketten der Palladiumhalogenide bilden. Die dimeren Baugruppen können außerdem über Ecken unter Bildung von Schichten $\overset{2}{\infty}[(\text{PdX}_{4/2})_2]$ als Endstufe (entsprechend β - PdI_2) verknüpft werden. Weiterhin ist eine Verknüpfung über cis-ständige Kanten denkbar, die hier jedoch nicht näher diskutiert werden soll.

Bei Eckenverknüpfungen der isolierten $[\text{PdX}_4]$ -Gruppen kann zwischen Verknüpfungen über cis- und transständige Halogenatome unterschieden werden. Dabei ist die Bildung von Ketten, aber auch ein „Ringschluß“ vorstellbar, bspw. unter Bildung der tetrameren Baugruppe $[\text{PdX}_2\text{X}_{2/2}]_4^{4-}$. Die einfachsten möglichen Verknüpfungsmotive sind in Abbildung 1 schematisch mit den zugehörigen Summenformeln dargestellt. Ausgehend von den Palladiumhalogeniden $\overset{1}{\infty}[\text{PdX}_{4/2}]$ und $\overset{2}{\infty}[(\text{PdX}_{4/2})_2]$ ist die Bildung zahlreicher Teileinheiten durch Spaltung der binären Halogenidstrukturen denkbar.

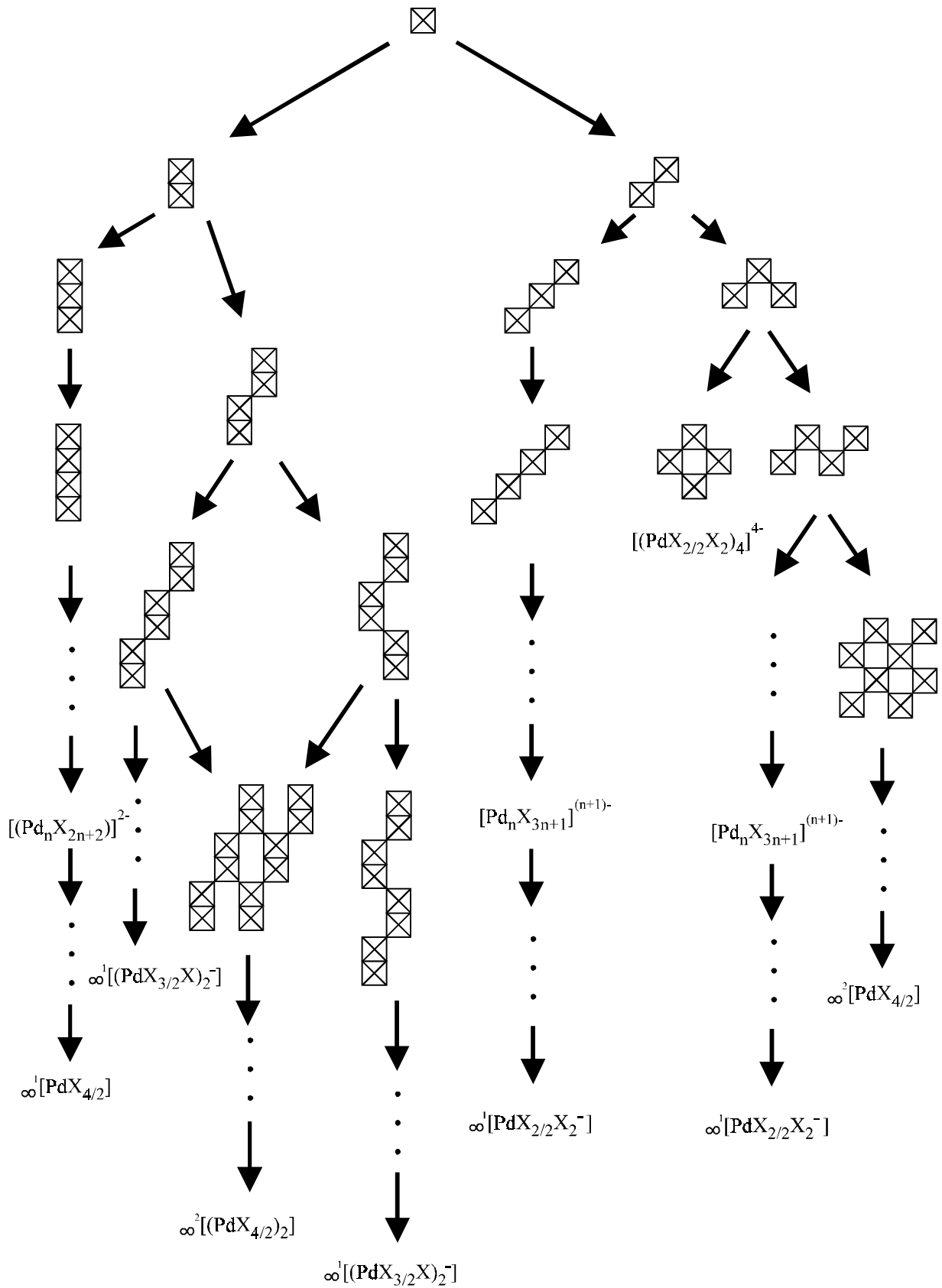


Abb. 1: Schematische Darstellung der einfachsten denkbaren Verknüpfungsmuster quadratisch-planarer $[\text{Pd}(\text{II})\text{X}_4]$ -Baugruppen mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Als weitere Kombinationen sind die Verbrückungen unterschiedlicher Teileinheiten über Ecken anzuführen. Dies kann in $\text{Tl}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ durch Vorliegen der pentameren Baugruppe $[\text{Pd}_5\text{Br}_{14}]^{4-}$, die aus zwei dimeren Teileinheiten $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]$ sowie einer $[\text{PdBr}_4]$ -Baugruppe gebildet wird, nachgewiesen werden. Die Verknüpfung der dimeren Baugruppen mit der monomeren Einheit erfolgt über trans-ständige Ecken der $[\text{PdBr}_4]$ -Gruppe.

Die Vielfalt denkbarer Halogenopalladate könnte zusätzlich durch Vorliegen unterschiedlicher Baugruppen in einer Verbindung erweitert werden.

2 Röntgenographische Untersuchungen

2.1 Pulverdiffraktometrie

Eine schnelle Methode zur Phasenanalyse eines Reaktionsgemenges ist die Pulverdiffraktometrie [33–34]. Hier trifft weiße Röntgenstrahlung, auf eine fein pulverisierte Probe, die Kristallite idealerweise in gleichmäßiger Richtungsverteilung enthält. Die Strahlung kann so an den Netzebenen, für die die Bragg'sche Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (\text{Gl. 1})$$

n	Beugungsordnung
λ	Wellenlänge
d	Netzebenenabstand
Θ	Beugungswinkel

erfüllt ist, gebeugt werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Pulverdiffraktometern befindet sich ein Sekundärmonochromator im Strahlengang.

Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, schnell Aussagen über eine erfolgte Umsetzung eines Reaktionsgemenges und röntgenographische Phasenreinheit zu machen.

Die zu untersuchenden Proben werden gut gemörsert auf die Probenträger aufgebracht. Die Probenträger sind dazu mit einer Mulde versehen, in die die Probe eingebracht und mit einem Objektträger glatt gepreßt wird. Wenn nicht genug Substanz zur Füllung der Mulde vorhanden war, wurde auf die Rückseite des Trägers eine sehr dünne Vaselineschicht aufgestrichen, auf welche die fein pulverisierte Probe gepudert wurde. Durch diese Präparationstechnik können geringe Nullpunktsfehler entstehen, die bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen. Die Probenträger bestehen je nach verwendetem Pulverdiffraktometer aus Plexiglas (PW1050/25, Philips) bzw. Glas (D500, Siemens). Zur Reduzierung des Untergrundes werden auch Träger verwendet, bei denen die Probe auf eine Silicium-Einkristall-Fläche gepudert wird.

Der Probenträger befindet sich bei der Aufnahme im Mittelpunkt des Meßkreises. Das Zählrohr bewegt sich entsprechend der $\Theta/2\Theta$ -Geometrie während der Aufnahme mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit des Präparates entlang des Meßkreises, so daß die Interferenzen nacheinander registriert werden. Für Standardmessungen wird ein Meßprogramm

gewählt, bei dem ein 2Θ -Bereich von 7° bis 60° in $0,05^\circ$ -Schritten mit einer Meßzeit von drei Sekunden pro Meßwert durchlaufen wird. Zur Verbesserung des Reflex/Untergrund-Verhältnisses wird bei genaueren Untersuchungen die Schrittweite erniedrigt ($0,01$ – $0,02^\circ$) sowie die Meßzeit erhöht (10–30 sec.).

Die Diffraktogramme wurden mit den Pulverdiffraktometern D500 (Siemens) bzw. PW1050/25 (Philips) aufgenommen. Als Detektor dient ein Szintillationszähler (D500) bzw. ein Proportionalzählrohr (PW1050/25), die mit einem Computer gekoppelt sind, an dem die Auswertung erfolgt. Über das Programm TOHPG [P1] können die Meßwerte graphisch dargestellt werden.

Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme werden mit Diffraktogrammen der Edukte sowie möglicher bekannter Umsetzungsprodukte verglichen. Entsprechende Simulationen können mit Hilfe der Programme LAZY PULVERIX [P2] oder CERIOUS [P3] erzeugt werden. Die notwendigen Daten werden der „Inorganic Crystal Structure Database“ (ICSD) [P4] entnommen. Darüber hinaus ist es möglich, Diffraktogramme darzustellen, die in Form von Pulverdaten im „Powder Data File“ (JCPDS) [P5] enthalten sind. Reflexmuster unbekannter Verbindungen können - bei röntgenographischer Phasenreinheit - nach Bestimmung der Reflexlagen mit dem Programm AXES [P6] mit ITO [P7], TREOR [P8] oder XPOWDER [P9] indiziert werden.

2.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)

Bei Festkörperreaktionen entstehen häufig keine einheitlichen Präparate; die Produkte können beispielsweise aus Einkristallen und mikrokristalliner Phase, aber auch aus unterschiedlichen Arten von Einkristallen bestehen. Aufgrund der geringen Substanzmengen und der auftretenden Probleme bei der Trennung der Phasengemenge sind naßchemische Analysen meist nicht sinnvoll. Eine Möglichkeit der qualitativen und halbquantitativen Analyse der pulverförmigen oder auch einkristallinen Substanzen bietet die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse [35].

Die auf einem Aluminiumträger auf einem doppelseitig klebenden, leitfähigen Kohleband (Plano, W. Plannet GmbH) befestigte Substanz wird im Rasterelektronenmikroskop Stereoscan 360 (Cambridge Instruments) mit einem Elektronenstrahl angeregt. Die ausgesandte, für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung wird mit Hilfe des energie-

dispersiven Systems Link/AN 10000 (Cambridge Instruments) analysiert. Durch eine Zuordnung der Linien im Spektrum können qualitative Aussagen bezüglich der Zusammensetzung der untersuchten Probe gemacht werden. Weiterhin werden die emittierten Sekundärelektronen sowie die rückgestreuten Elektronen detektiert und das so erzeugte Bild des Kristalls aufgenommen.

2.3 Energiedispersive Röntgenbeugungsuntersuchungen bei unterschiedlichen Drücken

2.3.1 Allgemeine Grundlagen

Die energiedispersiven Röntgenbeugungsuntersuchungen bei unterschiedlichen Drücken wurden am Meßplatz F 3 (High Pressure Powder Diffraction) am HASYLAB / DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) am Speicherring DORIS III, Hamburg, mit Synchrotronstrahlung durchgeführt.

Der feststehende Detektor empfängt gleichzeitig unterschiedliche Beugungsreflexe, die sich in ihrer Energie bzw. Wellenlänge unterscheiden. Halbleiterdetektoren analysieren die einfallenden Photonen nach ihrer Energie aufgelöst. Da das gesamte gebeugte Spektrum gleichzeitig aufgenommen wird, verfügt die energiedispersive Methode über kürzere Meßzeiten im Vergleich zur winkeldispersiven Methode. Zusätzlich treten im Spektrum Fluoreszenzlinien auf, die einerseits zur Justage dienen, andererseits aber auch u.U. wichtige Beugungslinien verdecken können. Die einzelnen Reflexe werden mit Hilfe ihrer Energie angegeben. Entsprechend der Bragg'schen Gleichung ergibt sich die folgende Energiegleichung:

$$E_{hkl} = \frac{619,9 \text{ keV} \cdot \text{pm}}{d_{hkl} \cdot \sin \Theta} \quad (\text{Gl. 2})$$

E_{hkl} : Energie des Reflexes mit den Millerschen Indizes hkl

Diese Gleichung wird über folgende Umformungen erhalten:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{h \cdot c}{2 \cdot d \cdot \sin \Theta} = \frac{6,619 \cdot 10^{-10} [\text{keV} \cdot \text{pm}]}{d [\text{pm}] \cdot \sin \Theta} \quad (\text{Gl. 3})$$

h : Plancksche Konstante

c : Lichtgeschwindigkeit

d : Netzebenenabstand in pm

Umrechnungsfaktor: $1 \text{ J} = 6,24146 \cdot 10^{15} \text{ keV}$

2.3.2 Diamantstempeltechnik

Die Diamantstempeltechnik [36] hat sich zu einer Standardmethode zur Erzeugung von statischen Drücken im Bereich von etwa 1 bis 100 GPa entwickelt. Neben der außergewöhnlichen Härte ist die optische Transparenz der Diamanten über große Bereiche des elektromagnetischen Spektrums von entscheidender Bedeutung.

Zwischen zwei planparallelen Diamantstempeln befindet sich eine metallische Dichtscheibe (Gasket) von etwa 200 μm Dicke. Dieses Gasket aus Inconel X750 (Legierung aus Chrom, Nickel und Cobalt) wird zwischen den Diamanten plaziert und auf eine Dicke von 70 bis 100 μm vorgeprägt. In den Diamantabdruck wird anschließend ein Loch (\varnothing 200 - 250 μm) gebohrt. Die Dichtscheibe wird dann in ursprünglicher Stellung auf dem Diamanten fixiert. Die Bohrung stellt das Probenvolumen dar, in welches die zu untersuchende Substanz, Rubinsplitter zur Druckbestimmung und das druckübertragende Medium (z.B. Ethanol, Mineralöl, Stickstoff) eingefüllt werden.

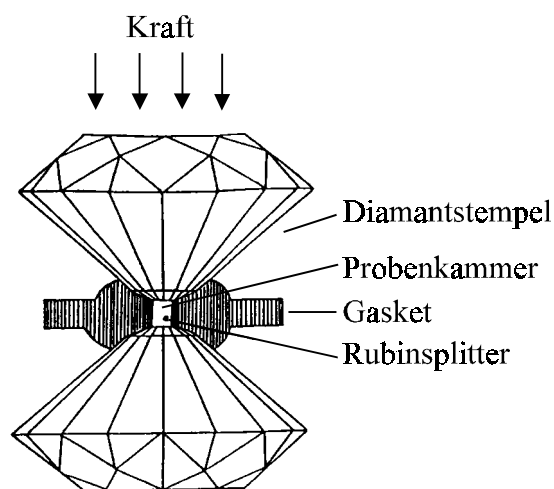


Abb. 2: Schematische Darstellung des Probenraums einer Diamantstempelzelle

Die Druckerzeugung erfolgt durch Gegeneinanderpressen der Diamanten. Die Fließgrenze des Dichtungsmaterials wird dabei überschritten, was zur Folge hat, daß das Material der Dichtungsscheibe in den Probenraum hineinfließt und diesen so seitlich abdichtet. Als Diamantstempelzange wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Hochdruckzange des Typs „Syassen-Holzapfel“ [37] (Abb. 3) verwendet.

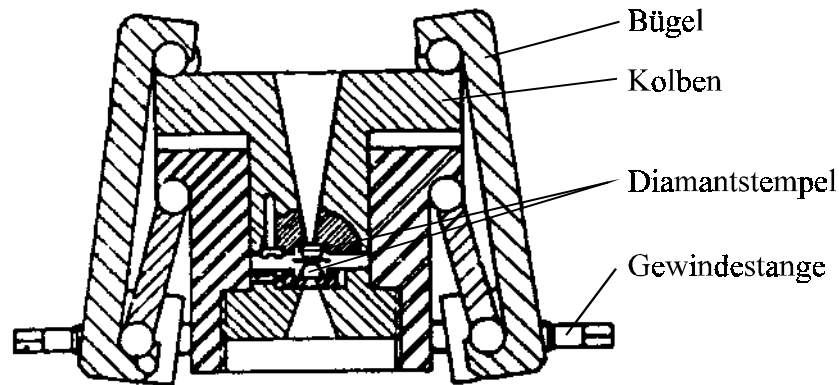


Abb. 3: Hochdruckzange Diamantstempelzelle

2.3.3 Druckbestimmung mit Hilfe der Rubinfluoreszenzmethode

Zur Druckbestimmung kann die Rubinfluoreszenzmethode verwendet werden, bei der man sich die druckabhängige Verschiebung der R-Fluoreszenzlinien von Cr^{3+} zunutze macht. Das Doublett der $R_{1/2}$ -Linien erfährt durch Aufbringen eines hydrostatischen Druckes eine lineare Verschiebung bis zu einem Druck von etwa 30 GPa [38]. Eine Eichung gegen die Zustandsgleichung von NaCl ergab den linearen Zusammenhang

$$p = 2,746 \text{ GPa} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \Delta\lambda \quad (\text{Gl. 4})$$

mit $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0$

λ_1 : Wellenlänge von Rubin unter Anwendung von Druck [nm]

λ_0 : Nulldruckwellenlänge von Rubin [nm]

Durch Eichung der Verschiebung der R-Linien gegen aus Stoßwellenexperimenten ermittelte pV-Zustandsdaten von Kupfer, Molybdän, Silber und Palladium erhielten *Mao* und *Bell* [39] einen nichtlinearen Zusammenhang.

$$p = 380,8 \text{ GPa} \left[\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} + 1 \right)^5 - 1 \right] \quad (\text{Gl. 5})$$

Wie Abbildung 4 zeigt, kann bei einem Druck unterhalb von 20 GPa der Unterschied zwischen beiden Beziehungen vernachlässigt werden. Im Bereich höherer Drücke ergeben sich mit der Gleichung nach *Mao* und *Bell* höhere Druckwerte. Da bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Druck unterhalb von 20 GPa lag, können hier beide Gleichungen angewendet werden.

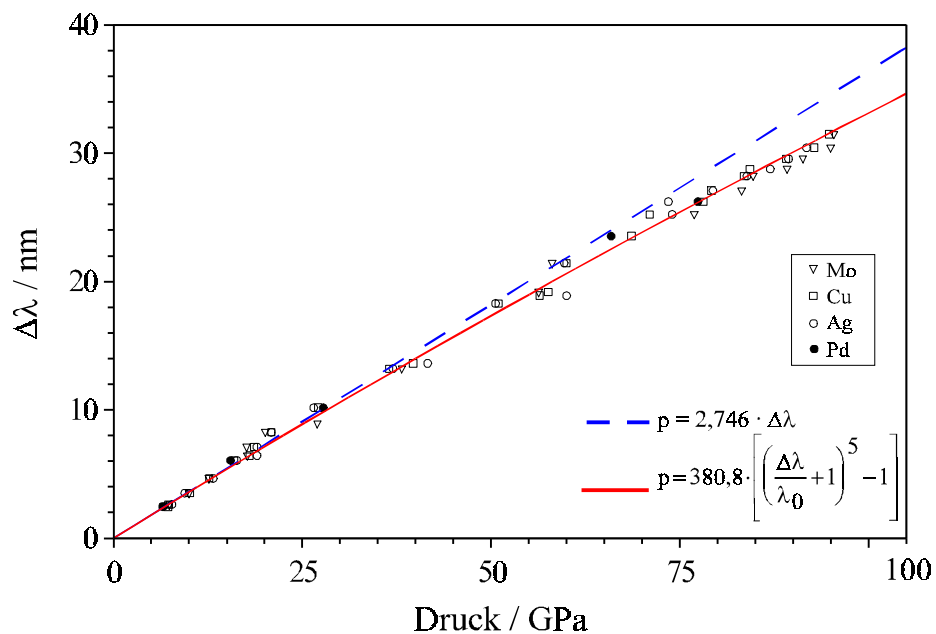


Abb. 4: Verschiebung der Rubinfluoreszenz in Abhängigkeit vom Druck

2.4 Röntgenographische Strukturuntersuchungen an Einkristallen

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen [33] wurden hauptsächlich mit einem κ -CCD-Diffraktometer (Nonius) mit CCD-Flächenzähler als Detektor durchgeführt. Weiterhin standen ein CAD4- sowie ein Mach3-Diffraktometer (beide Nonius) zur Verfügung. Bei diesen Geräten wird ein Szintillationszählrohr als Detektor eingesetzt. Alle genannten Vierkreisdiffraktometer sind nach der κ -Geometrie konstruiert.

3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

3.1 Theoretische Grundlagen

Schwingungsfrequenzen in komplexen Halogenopalladationen liegen in einem Wellenzahlenbereich von 50 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} . Dabei ist zwischen IR-aktiven und Raman-aktiven Schwingungen zu unterscheiden. Bei IR-aktiven Schwingungen muß sich bei der Schwingung das Dipolmoment ändern, für Raman-aktive Schwingungen ist eine Änderung der Polarisierbarkeit Voraussetzung [35,40].

Bei der **IR-Spektroskopie** wird die Probe mit polychromatischer infraroter Strahlung bestrahlt. Dabei absorbiert die Probe solche Photonen, deren Energie mit der Anregungsenergie bestimmter Schwingungen übereinstimmt. Die Durchlässigkeit der Probe für bestimmte Frequenzen ist somit vermindert. Schwingungen sind nur dann IR-aktiv, wenn sich der mit der Schwingung verbundene Dipolmomentvektor ändert. Ist dies nicht der Fall, wird die Schwingung als IR-inaktiv bezeichnet. Bei der IR-Spektroskopie wird üblicherweise die Absorption bzw. Transmission in Abhängigkeit von der Wellenzahl [cm^{-1}] gemessen.

Bei der **Raman-Spektroskopie** wird monochromatisches Licht, das in der Regel von einem Laser erzeugt wird, an der Probe gestreut. Der überwiegende Teil des gestreuten Lichts hat die gleiche Frequenz wie die Erregerstrahlung. Bei einem kleinen Teil der Photonen wird aber eine Veränderung der Frequenz um einen Betrag beobachtet, welcher der Energiedifferenz zwischen Schwingungsniveaus entspricht. Damit eine Schwingung Raman-aktiv ist, muß sich die Polarisierbarkeit ändern.

Aufgrund der unterschiedlichen Auswahlregeln für IR- und Raman-Spektroskopie erhält man nur durch Anwendung beider Methoden ein vollständiges Schwingungsspektrum. Hierbei gilt insbesondere, daß sich bei einem Molekül bzw. einer betrachteten Baugruppe IR- und Raman-Aktivität gegenseitig ausschließen, wenn ein Inversionszentrum vorliegt (Alternativverbot).

3.2 Praktische Durchführung

Da die betrachteten Schwingungen in einem Bereich von 400 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} liegen, wurde zur Aufnahme des **IR-Spektrums** ein Fourier-Transform-IR-Spektrometer (Bruker) verwendet, das zunächst ein Interferogramm registriert. Die Probe wird gut gemörsert und zwischen zwei Polyethylen-Scheiben (Meßbereich $540\text{--}10\text{ cm}^{-1}$) oder zwischen zwei Silicium-Einkristall-Scheiben (Meßbereich $8300\text{--}35\text{ cm}^{-1}$) verrieben. Nach Einspannen in eine Halterung kann die Messung erfolgen. Die Steuerung der Messung sowie die Spektrenauswertung erfolgt rechnergesteuert über das Programmpaket OPUS/IR [P10]. Als Meßbereich wurde ein Bereich von 450 cm^{-1} bis 35 cm^{-1} gewählt. Weitere Meßbedingungen waren:

- Lichtquelle: Globar
- Strahlteiler: $3,5\text{ }\mu\text{ Mylar}$
- Detektor: DTGS mit PE-Fenstern

Die **Raman-Spektren** wurden mit einem Spektrometer F6400 (Jobin-Yvon) unter Verwendung eines Argon-Lasers Stabilite 2017 (Spectraphysics) aufgenommen. Die zu untersuchende Probe wurde in ein Glasröhrchen ($\varnothing_{\text{innen}} = 1\text{ mm}$) eingeschmolzen. Probleme entstehen bei sehr dunklen und roten Präparaten aufgrund der sehr starken Absorption. Der Meßbereich betrug 0 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} . Die Erregerwellenlänge ist bei den entsprechenden Messungen gesondert aufgeführt.

3.3 Schwingungen in $[\text{PdX}_4]$ - und $[\text{Pd}_2\text{X}_6]$ -Baugruppen

Für quadratisch-planare Baugruppen der Punktgruppe D_{4h} , zu denen $[\text{PdX}_4]$ -Einheiten zählen, ergeben sich sieben Schwingungsformen (Normalkoordinaten) [41]. Die Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_4 sind Raman-aktiv, während ν_3 , ν_6 und ν_7 IR-aktiv sind. Die Schwingung der Rasse B_{2u} ist weder IR- noch Raman-aktiv. Die $[\text{PdX}_4]$ -Baugruppe weist zwei zweifach entartete Schwingungen der Rasse E_u auf. Abbildung 5 zeigt die unterschiedlichen Schwingungen einer quadratisch-planaren Baugruppe.

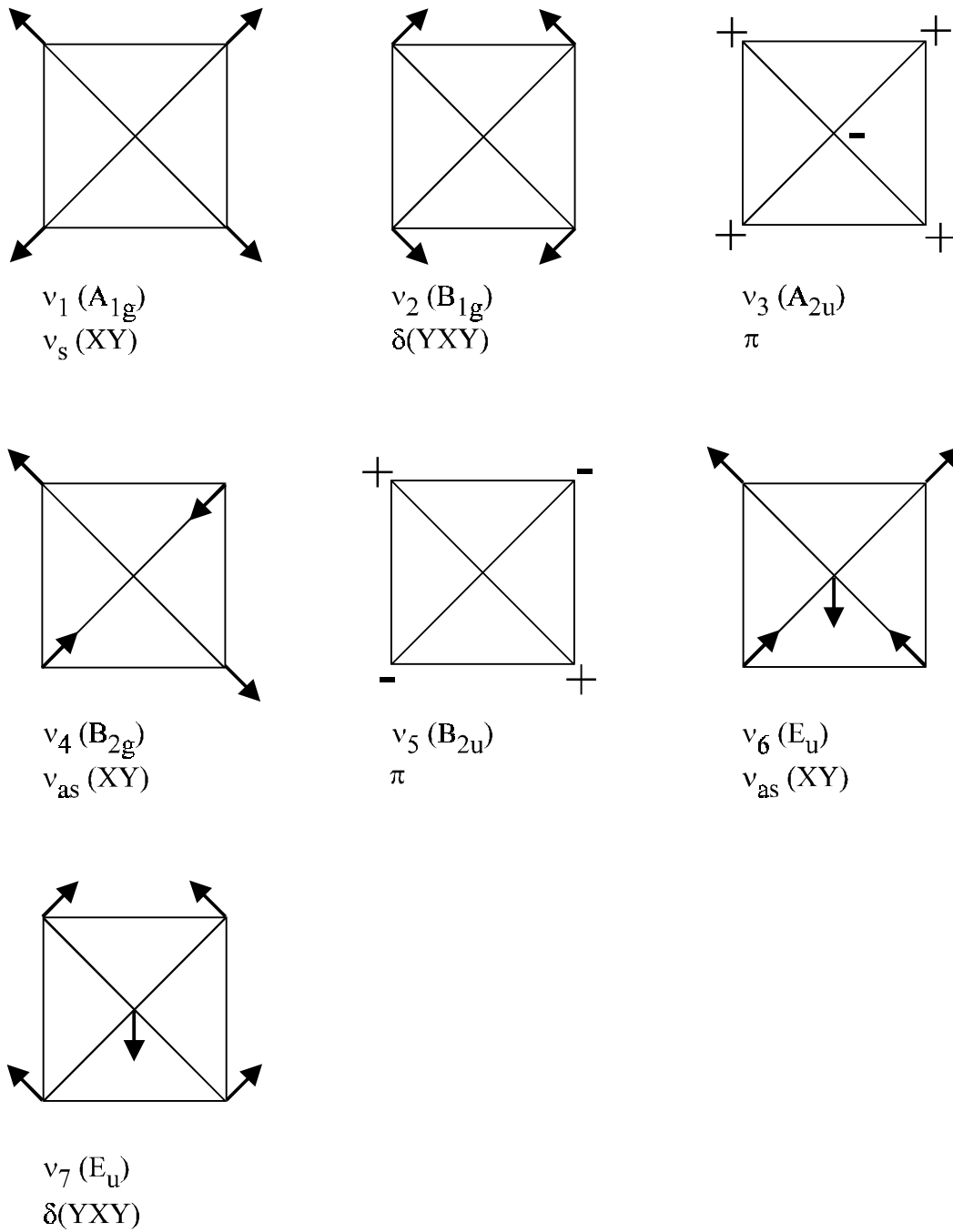


Abb. 5: Normalschwingungen einer quadratisch-planaren $[PdX_4]$ -Baugruppe [41]

Dimere planare Baugruppen $[Pd_2Cl_6]^{2-}$ gehören der Punktgruppe D_{2h} an. Als Schwingungsformen ergeben sich $4 A_g + A_u + 3 B_{1g} + 2 B_{1u} + B_{2g} + 3 B_{2u} + B_{3g} + 3 B_{3u}$ [42]. Die Schwingungsformen der Rasse B_{nu} ($n = 1, 2, 3$) sind IR-aktiv, wobei es sich bei B_{1u} um out-of-plane Schwingungen handelt. Die Schwingungen der Rassen A_g und B_{1g} sind Raman-aktive in-plane Schwingungen.

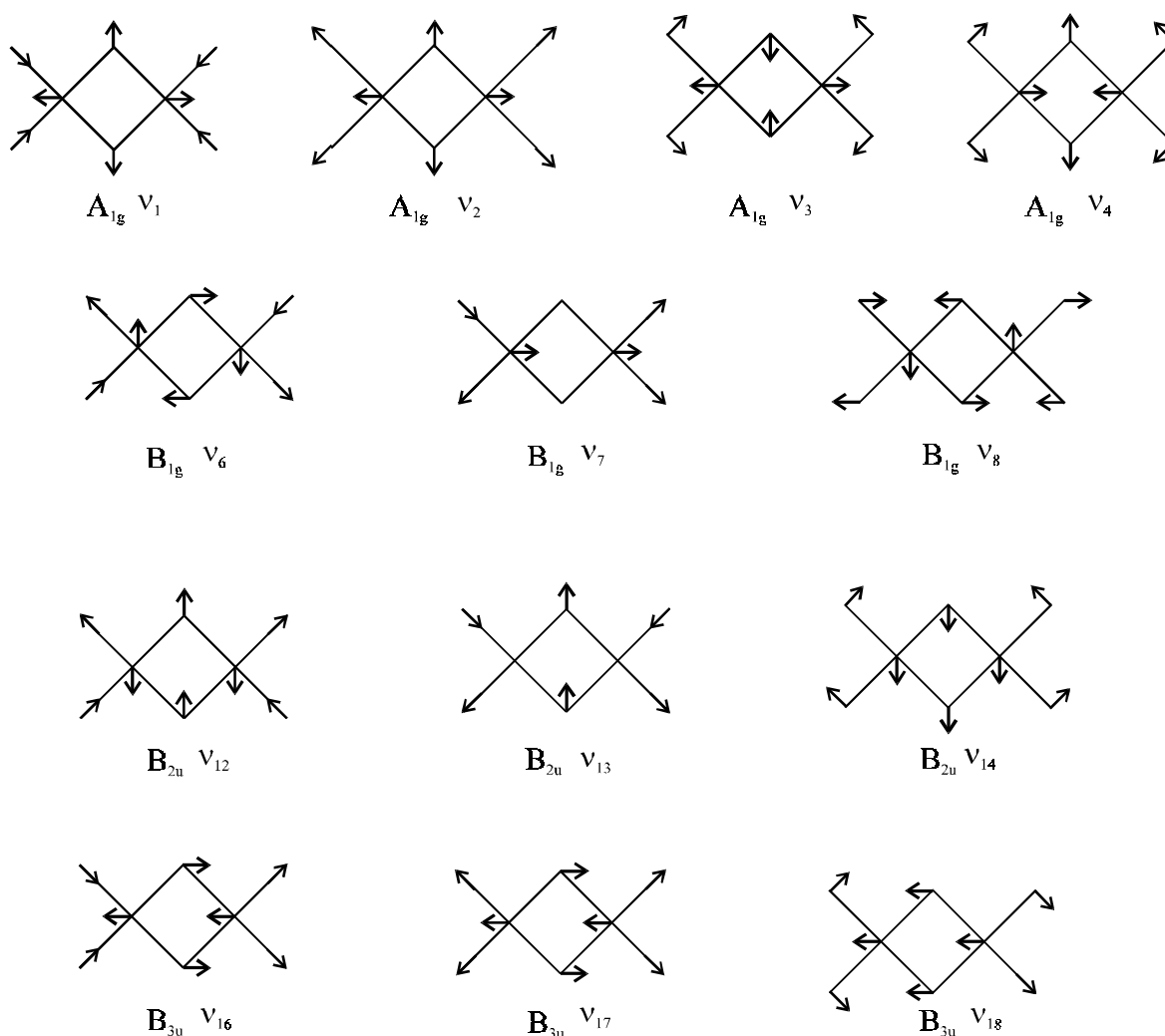


Abb. 6: Normalschwingungen einer dimeren planaren $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ -Baugruppe [42]

3.4 Quantenmechanische Rechnungen für $[\text{PdCl}_4]$ - und $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ -Baugruppen

Zur Zuordnung von spektroskopisch bestimmten Schwingungsfrequenzen zu den Normalschwingungen der quadratisch-planaren $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baugruppen und der dimeren $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten wurden quantenmechanische Rechnungen [43] durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit ab-initio-Methoden wie der *Hartree-Fock*-Methode (RHF: restricted *Hartree-Fock*) sowie mit der Dichtefunktionaltheorie DFT (B3LYP: *Becke's* 3-Parameter Austauschfunktional und das *Lee, Yang* und *Parr* Korrelationsfunktional; SVWN5: *Slater's* Austausch- und das lokale Spindichte-Korrelationsfunktional von *Vosko, Wilk* und *Nusair*) unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation unter Verwendung des Programmpaketes GAUSSIAN 94 [P11] durchgeführt. Als Basissatz verwendete man einen LanL2DZ Basis-

satz. Darin werden relativistische Effekte berücksichtigt. Damit wird der radialen Schrumpfung des 1s-Orbitals durch den relativistischen Massenzuwachs des Elektrons Rechnung getragen. Es wird die doppelte Anzahl an Basisfunktionen eines minimalen Basisatzes, die sogenannte double-zeta-Basis (DZ), verwendet. Die monomeren und dimeren Baugruppen werden geometrieoptimiert und ihre Normalschwingungen berechnet. Die Rechnungen gelten für eine Temperatur von 0 K in der Gasphase.

Tab. 1: Quantenmechanische Rechnungen für $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baugruppen (Lage der Schwingungen in cm^{-1})

Rasse der Schwingung	Aktivität	RHF_LanL2DZ d(Pd-Cl)=2,4744 Å	B3LYP_LanL2DZ d(Pd-Cl)=2,4634 Å	SVWN5_LanL2DZ d(Pd-Cl)=2,3921 Å
B_{2u}	-	48,1663	70,2189	79,4725
A_{2u}	IR	140,8445	145,5129	149,4794
E_u	IR	144,8796	144,0630	148,0118
E_u	IR	144,8855	144,0631	148,0118
B_{2g}	Raman	152,7454	143,6518	139,9223
B_{1g}	Raman	218,4320	227,9156	264,9510
A_{1g}	Raman	254,1839	249,0055	279,3780
E_u	IR	291,8160	298,0706	340,5844
E_u	IR	291,8174	298,0711	340,5845

Bei der Geometrieoptimierung fällt auf, daß die Abstände Pd-Cl größer sind als die aus Einkristallstrukturuntersuchung erhaltenen Werte. Dies führt zu einer Verschiebung der Lage der berechneten Schwingungen zu kleineren Wellenzahlen.

Tab. 2: Quantenmechanische Rechnungen für $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Baugruppen (Lage der Schwingungen in cm^{-1})

Rasse der Schwingung	Aktivität	RHF_LanL2DZ d(Pd-Cl) = 2,4065 Å 2x d(Pd-Cl) = 2,5184 Å 2x d(Pd-Pd) = 3,796 Å	B3LYP_LanL2DZ d(Pd-Cl) = 2,4634 Å 4x d(Pd-Pd) = 3,484 Å	SVWN5_LanL2DZ d(Pd-Cl) = 2,3401 Å 2x d(Pd-Cl) = 2,4092 Å 2x d(Pd-Pd) = 3,560 Å
B_{3u}	IR	24,5001	21,2888	33,8211
A_u	-	40,1757	58,8709	63,9481
B_{1g}	Raman	73,9579	83,6366	98,5924
B_{2u}	IR	74,0802	71,3979	72,2198
A_g	Raman	98,0676	82,1484	85,2048

B _{2g}	-	116,5200	113,9147	121,8369
B _{3g}	-	126,1198	110,0907	115,6728
B _{3u}	IR	144,1192	130,9086	139,8740
B _{1u}	IR	148,4705	124,8879	129,6330
A _g	Raman	154,7701	128,9766	143,1758
B _{3g}	-	212,4035	216,2804	256,6923
B _{2u}	IR	238,3734	215,8688	267,0261
B _{1u}	IR	260,3620	285,7037	276,8574
A _g	Raman	266,9733		294,5826
B _{3g}	-	310,7187	268,6149	
B _{1u}	IR	315,5359		
?A		330,1312	239,1989	356,2304
?A	IR	330,9228	239,5936	359,2713
?B			292,8313	368,4903
?B	IR		294,7696	370,8472

3.5 Bestimmung der Normalschwingungen in Kristallen

Eine einfache Methode zur Bestimmung aller möglichen Schwingungen im Kristall wird von *Rousseau, Bauman* und *Porto* [44] beschrieben. Mit Hilfe einer geringen Anzahl kristallographischer Daten ist es möglich, die Auswahlregeln zu betrachten und IR- und Raman-aktive Schwingungsformen zu bestimmen.

Es wird dabei folgende Vorgehensweise gewählt: Für alle Raumgruppentypen sind für die Lagesymmetrien der Atomlagen die zugehörigen Punktgruppensymbole tabellarisch aufgeführt. Einer weiteren Tabelle können die zugehörigen Schwingungsformen entnommen und diese dann aufsummiert werden. Die ermittelten Schwingungen beinhalten noch die Translationen, welche aus den Charakter-Tafeln bestimmt werden können. Nach Subtraktion der Translationen von den erhaltenen Schwingungsarten kann mit Hilfe der Charakter-Tafeln die Zuordnung der Normalschwingungen zu IR- und Raman-Aktivität bzw. inaktiven Schwingungsformen erfolgen.

4 Thermoanalytische Methoden: DTA, TG und DSC

Thermoanalytische Methoden [45–48] werden in der Festkörperchemie zur Untersuchung von chemischen Reaktionen, thermischen Zersetzungen, Phasenübergängen sowie zur Bestimmung von Phasendiagrammen verwendet. Dabei werden physikalische Größen wie Enthalpie, Wärmekapazität, Masse und thermische Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur gemessen.

Bei der **Thermogravimetrie (TG)** wird die Änderung der Masse als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit aufgenommen. Dadurch lassen sich Aussagen über Zersetzung (z.B. Abspaltung von Kristallwasser) oder Reaktionen der Substanz mit der Gasphase (z.B. Oxidation) machen. Meist wird gleichzeitig eine **Differenzthermoanalyse (DTA)** durchgeführt, bei der die Temperaturdifferenz zwischen der zu messenden Probe und einer inerten Referenzsubstanz als Funktion einer definierten Temperaturänderung gemessen wird. Solange in der Probe kein Vorgang, der mit einem thermischen Effekt einhergeht wie Schmelzen, Zersetzen oder Änderung der Kristallstruktur, stattfindet, haben Probe und Referenzsubstanz eine nahezu konstante Temperaturdifferenz. Bei endothermen Vorgängen in der Probe steigt die Temperatur der Probe langsamer, bei exothermen Vorgängen schneller als die Temperatur der Referenzsubstanz. Die Temperaturdifferenz wird in Form einer äußeren Spannungsdifferenz der Thermoelemente auf Probe- und Referenzseite detektiert. Die Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen kann durch Betrachtung von Aufheiz- und Abkühlkurve erfolgen.

Die kombinierten DTA-/TG-Untersuchungen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Heizraten sind bei den entsprechenden Messungen gesondert aufgeführt. Als weitere Meßparameter lagen vor:

Gerät	Thermoanalyzer TA1 (Mettler)
DTA-Referenzmaterial	Al ₂ O ₃
Tiegelmaterial	Al ₂ O ₃
DTA-Bereich	20 µV
TG-Bereich	100 mg
Atmosphäre / Druck	Ar / 1 bar (Ar 4.8, Messer-Griesheim)
Strömungsgeschwindigkeit	60 ml / min
Referenztemperatur	25 °C

Die DTA-Messungen wurden an zwei unterschiedlichen Geräten durchgeführt, die sich in der Art der Ausgabe der Meßdaten unterscheiden. Ein Gerät arbeitet rechnergesteuert, so daß die Messungen in Form von Graphiken in die vorliegende Arbeit eingebunden werden können. Das andere Gerät zeichnet die Meßwerte direkt mit einem Plotter auf. Hier kann lediglich eine Beschreibung der Meßergebnisse erfolgen.

Durch Anwendung der **Dynamischen Differenz-Kalorimetrie DDK (DSC – Differential Scanning Calorimetry)** ist die quantitative Bestimmung von Enthalpieänderungen als Funktion der Temperatur möglich. Bei der Wärmekompensationsmethode werden Probe und Referenz während der gesamten Meßzeit auf gleicher Temperatur gehalten. Die dazu - bei Enthalpieänderung - zusätzlich notwendige Heizenergie wird gemessen. DSC-Messungen können z.B. in Aluminium-, Silber- oder Goldtiegeln durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurden die DSC-Untersuchungen ausschließlich in Goldtiegeln vorgenommen. Die Messungen wurden mit einem Gerät DSC-2 (Perkin-Elmer) mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

5 Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte erfolgte mit einem Gerät AccuPyc 1330 (Micromeritics). Das Meßprinzip beruht auf der isothermen Zustandsänderung eines idealen Gases. Die Probe wird in eine Probenkammer bekannten Volumens, bei im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen $V_{\text{Probenkammer}} = 0,1 \text{ cm}^3$, gefüllt. Bis zu einem Druck p_1 wird die Probenkammer mit Helium (He 4.6, Messer-Griesheim) gefüllt und der Gleichgewichtsdruck erfaßt. Der zweite Druck p_2 wird nach Expansion des Heliums in den Expansionsraum ermittelt. Das Probenvolumen ergibt sich nach Gleichung 6:

$$p_1 \cdot (V_{\text{Probenkammer}} - V_{\text{Probe}}) = p_2 \cdot (V_{\text{Probenkammer}} + V_{\text{Expansionsvolumen}} - V_{\text{Probe}}) \quad (\text{Gl. 6})$$

6 Theoretische Grundlagen

6.1 Strukturlösung und -verfeinerung mit Beugungsdaten von Einkristallen

Die Verfeinerung der Elementarzellenparameter und die Datenreduktion der Meßdaten, die mit einem κ -CCD-Diffraktometer (Nonius) aufgenommen wurden, erfolgte mit dem Programmpaket Denzo+Scalepack [P12]. Eine Absorptionskorrektur konnte nicht durchgeführt werden. Bei Datensätzen vom CAD4- und Mach3-Diffraktometer (Nonius) wurde die Datenreduktion und Absorptionskorrektur mit Hilfe der Programme XCAD4 [P13] und XEMP [P14] vorgenommen.

Die Strukturlösungen konnten mit dem Programm SHELXS-86 [P15] durchgeführt werden. Zur Verfeinerung der erhaltenen Strukturmodelle kam das Programm SHELXL-93 [P16] zum Einsatz.

Die Beurteilung, wie gut das erhaltene und verfeinerte Strukturmodell ist, erfolgt mit Hilfe sogenannter Zuverlässigkeitsfaktoren oder R-Werte. Der R1-Wert gibt die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren an. Der gewichtete R-Wert wR2 bezüglich F^2 -Werten beinhaltet Wichtungsfaktoren.

$$R1 = \frac{\sum_K \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_K |F_o|} \quad (\text{Gl. 7})$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_K w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_K w (F_o^2)^2}} \quad (\text{Gl. 8})$$

F_o : beobachteter Strukturfaktor

F_c : berechneter Strukturfaktor

w : Gewichtungsfaktor

Als weiteres Kriterium wird meist der Gütefaktor S (Goof = goodness of fit) angegeben.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_K w (F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}} \quad (\text{Gl. 9})$$

m: Anzahl der Reflexe
n: Anzahl der Parameter

6.2 Strukturlösung und -verfeinerung mit Röntgenpulverdaten mikrokristalliner Proben

Der erste Schritt, der zur Strukturlösung über Pulverdaten [34] notwendig ist, ist die Indizierung eines Pulverdiffraktogramms der Substanz. Die Indizierung wurde mit den Programmen ITO [P7], TREOR [P8] bzw. XPOWDER [P9] durchgeführt. Liegt Isotypie zu bereits geklärten Verbindungen vor, können diese bekannten Strukturmodelle als Startmodelle in der Strukturverfeinerung eingesetzt werden, die mit dem Programm GSAS (Generalized Structure Analysis System) [P17] erfolgt. GSAS basiert auf der Methode nach *Rietveld* [49–51].

Liegt keine Isotypie vor, gestaltet sich die Strukturlösung schwieriger. Nach durchgeführter Indizierung muß zunächst eine Intensitätsextraktion aus dem Meßfile erfolgen. Für das entsprechende Pulverdiffraktogramm wird ein hkl-File, z.B. mit Hilfe des Programms ALLHKL [P18], erzeugt. Anschließend erfolgt die Bestimmung eines möglichen Raumgruppentyps anhand der Auslöschungsbedingungen. Mit Informationen über Elementarzellenparameter, Raumgruppentyp, Inhalt der Elementarzelle und Datensatz kann dann mit SIRPOW.92 [P19] die Strukturlösung durch Direkte Methoden erfolgen.

Zur Feststellung der Strukturfaktoramplituden aus einem Pulverdiffraktogramm kann außerdem das Programm EXTRA [P20] verwendet werden. EXTRA und SIRPOW sind in neuerer Version im Programmpaket EXPO [P21] zusammengefaßt. Das erhaltene Strukturmodell wird dann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least squares) mit GSAS verfeinert, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm erreicht ist.

Bei der *Rietveld*-Methode werden neben Profil- und Lageparametern auch Proben- und Instrumenteneffekte berücksichtigt. Entscheidend ist die Möglichkeit, überlappende Reflexe in ihre Anteile aufteilen zu können, da meist mehrere Reflexe zur gemessenen Intensität y_{oi} beitragen.

Die beobachteten Intensitäten y_{oi} werden den nach Gleichung 10 berechneten gegenübergestellt.

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\Theta_i - 2\Theta_k) P_K A S_r E + y_{bi} \quad (\text{Gl. 10})$$

- y_{ci} : berechnete Intensität für einen Meßpunkt i
- S : Skalierungsfaktor
- K : Millersche Indizes h,k,l eines Bragg'schen Reflexes
- L_K : Lorentz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor
- F_K : Strukturfaktor für Bragg'schen Reflex K
- Φ : Funktion für das gewählte Reflexprofil
- Θ : Beugungswinkel
- P_K : Faktor für bevorzugte Orientierung
- A : Absorptionsfaktor
- S_r : Faktor für Oberflächenrauigkeit
- E : Extinktionskoeffizient
- y_{bi} : Untergrundintensität am i -ten Meßpunkt

Die Verfeinerung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei S_y minimiert wird.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (\text{Gl. 11})$$

- S_y : Größe, die im least-squares-Verfeinerungsprozeß minimiert wird
- w_i : Gewichtungsfaktor
- y_{oi} : gemessene Intensität am Meßpunkt i
- y_{ci} : berechnete Intensität am Meßpunkt i

Verfeinerbare Modellparameter sind neben den Elementarzellenparametern, Atompositionen, Temperaturfaktoren, Besetzungszahlen, Untergrund, geometrischen und Instrumenteneigenschaften auch Probenabweichungen, Fehler in Probenhöhe und -durchlässigkeit, Fehler für amorphe Anteile und profilverbreitende Anteile sowie Extinktion. Außerdem ist die simultane Verfeinerung mehrerer Phasen möglich. Da zwischen verfeinerbaren Parametern und gemessenen Intensitäten keine lineare Beziehung besteht, muß das Startmodell der korrekten Struktur möglichst nahekommen, damit bei der Verfeinerung das globale Minimum erreicht werden kann.

Als Kriterien der Anpassung sind, wie bei der Verfeinerung von Einkristalldaten, mehrere Gütefaktoren definiert worden.

$$\text{Bragg-R-Wert } R_B: \quad R_B = \frac{\sum_K |I_K(\text{obs}) - I_K(\text{calc})|}{\sum_K I_K(\text{obs})} \quad (\text{Gl. 12})$$

I_K : integrierte Intensitäten des Reflexes K

$$\text{Strukturfaktor-R-Wert } R_F: \quad R_F = \frac{\sum_K |\sqrt{I_K(\text{obs})} - \sqrt{I_K(\text{calc})}|}{\sum_K \sqrt{I_K(\text{obs})}} \quad (\text{Gl. 13})$$

Die Güte der Anpassung des Profils kommt im Profilübereinstimmungsindex (R_p) sowie dem entsprechend gewichteten Wert (R_{wp}) zum Ausdruck.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i |y_{oi} - y_{bi}|} \quad (\text{Gl. 14})$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{bi})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 15})$$

Das Gütekriterium S, dessen theoretischer Wert bei 1 liegt, kann ebenfalls einbezogen werden. Werte für S, die kleiner als 1,3 sind, gelten noch als befriedigend.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (\text{Gl. 16})$$

R_{exp} ist dabei der theoretisch minimale Wert für R_{wp} .

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 17})$$

- N: Anzahl der Meßpunkte
 P: Anzahl der verfeinerten Parameter
 C: Anzahl der Constraints

Notwendige Bedingungen, die an ein Pulverdiffraktogramm gestellt werden, mit dem *Rietveld*-Methoden durchgeführt werden sollen, sind hohe Intensitäten, ein minimaler Untergrund, gute Auflösung benachbarter Reflexe, die Erfassung möglichst vieler Reflexe sowie die eindeutige Reproduzierbarkeit. Die Voraussetzungen für eine gute Verfeinerung sind die Angabe des korrekten Raumgruppentyps sowie relativ genauer Elementarzellenparameter und Atomkoordinaten. Systematisch können dann Schritt für Schritt die einzelnen zu verfeinernden Parameter freigegeben werden. Das endgültige Modell muß noch daraufhin überprüft werden, ob es physikalisch und chemisch sinnvoll ist. Dies erfolgt anhand der Betrachtung interatomarer Abstände und Bindungswinkel.

6.3 Gitterenergieberechnung nach dem MAPLE-Konzept

Um eine Kristallstruktur auf ihre Richtigkeit hin zu untersuchen, muß zunächst geprüft werden, ob die aus dem Modell berechneten Strukturfaktoren mit den aus Intensitätsdaten erhaltenen weitgehend übereinstimmen. Weiterhin ist zu überprüfen, ob die interatomaren Abstände, Winkel und Koordinationspolyeder plausibel sind. Eine zusätzliche Möglichkeit besteht in der Berechnung des Madelungfaktors MF und des Coulombanteils der Gitterenergie nach dem MAPLE-Konzept nach *Hoppe* [52–54] (MAPLE = **M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy) und dem Vergleich der berechneten Werte mit der Summe der Coulombanteile der Gitterenergie der Ausgangsverbindungen.

Die Gitterenergie läßt sich durch eine Gleichung mit drei Anteilen darstellen [52]:

$$U_g = \frac{MF \cdot f(z_i) \cdot N_L \cdot e^2}{r_{ka}} + E_{nC} + E_{corr} \quad (\text{Gl. 18})$$

- U_g : Gitterenergie
 MF: Madelungfaktor
 N_L : Loschmidt-Zahl
 e: Elementarladung
 r_{ka} : kürzester Abstand Kation – Anion
 $f(z_i)$: Funktion der Ladung der Ionen

E_{nC} : Born'sche Abstoßungsenergie
 E_{corr} : Korrekturglied

Der erste Summand stellt den „Madelung-Anteil der Gitterenergie“ dar. Durch den zweiten Summanden E_{nC} wird die Born'sche Abstoßung berücksichtigt, während der dritte Summand ein Korrekturglied ist, in dem die gegenseitige Polarisierung der Ionen, die Nullpunktenergie sowie Anteile der Gitterenergie, die durch zusätzliche Bindungskräfte bedingt werden, zusammengefaßt sind.

Der Madelung-Anteil der Gitterenergie kann - wie auch der Madelungfaktor - als Summe von Teilbeiträgen dargestellt werden. Der Madelung-Faktor ergibt sich als Summe der partiellen Madelungfaktoren (PMF):

$$\text{MF}(A_m B_n) = m \cdot \text{PMF}(A) + n \cdot \text{PMF}(B) \quad (\text{Gl. 19})$$

Die partiellen Madelungfaktoren PMF geben Informationen über die potentielle Energie der einzelnen Ionen, durch den Madelungfaktor MF erhält man eine summarische Aussage über die energetischen Verhältnisse eines Strukturtyps.

Der MAPLE-Wert eines Ions berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\text{MAPLE}(A^{n+})_{A_m B_n} = \frac{331,81 \cdot \text{PMF}(A^{n+})}{d_{A-B}} \quad [\text{kcal} / \text{mol}] \quad (\text{Gl. 20})$$

d_{A-B} : kürzester Abstand Kation – Anion [\AA]

Der Faktor 331,81 errechnet sich über $\frac{e^2 \cdot N_L}{4 \pi \epsilon_0}$ [$\text{J} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$] und anschließende Umrechnung auf [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}$] (e = Elementarladung, N_L = Loschmidt-Zahl, ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum).

Damit MAPLE-Werte verschiedener Strukturen und Teilchen unterschiedlicher Ladungsstufen vergleichbar sind, muß eine Normierung auf die Einheitsladung oder auf Einheitsladung und Einheitsentfernung vorgenommen werden.

$$*\text{MAPLE} = \frac{\text{MAPLE}}{z_i^2} \quad (\text{Gl. 21})$$

$$^1\text{MAPLE} = \frac{\text{MAPLE}}{z_i^2} \cdot d \quad (\text{Gl. 22})$$

z_i : Ladungsstufe des betrachteten Teilchens

d : kürzester Abstand Kation – Anion

Das Programm MAPLE [P22] berechnet außerdem effektive Koordinationszahlen ECoN (Effective Coordination Number) [55]. Die konventionelle Beschreibung der Koordinationszahl gibt die Zahl der Liganden an, die in erster Koordinationssphäre um ein Zentralatom angeordnet sind und ist daher immer ganzzahlig. Die effektiven Koordinationszahlen können von den konventionellen Werten abweichen und nicht-ganzzahlig sein.

Nach *Hoppe* kann eine Struktur als richtig angesehen werden, wenn der mit dem Programm MAPLE berechnete Coulombanteil der Gitterenergie der Verbindung nicht mehr als 3 % vom Wert der Summe der Coulombanteile der Gitterenergie der Edukte abweicht. In diese Betrachtungen sind als weitere wichtige Kriterien *MAPLE- und ¹MAPLE-Werte einzubeziehen.

6.3.1 Coulomb-Anteile der Gitterenergie der verwendeten Edukte

Verbindung	Raumgruppentyp	Elementarzellenparameter	Raumerfüllung	Madelung-Konstante	Coulombanteil der Gitterenergie / kcal·mol ⁻¹	Coulombanteil der Gitterenergie / kJ·mol ⁻¹
CsCl [56]	Pm $\bar{3}m$	$a = 4,115 \text{ \AA}$	68,10 %	1,7627	164,1201	687,0070
CsBr [57]	Pm $\bar{3}m$	$a = 4,286 \text{ \AA}$	68,74 %	1,7627	157,5722	659,5972
CsI [58]	Pm $\bar{3}m$	$a = 4,567 \text{ \AA}$	70,80 %	1,7627	147,8770	619,0133
TlCl [59]	Pm $\bar{3}m$	$a = 3,843 \text{ \AA}$	68,87 %	1,7627	175,7362	735,6320
RbCl [60]	Fm $\bar{3}m$	$a = 6,581 \text{ \AA}$	52,90%	1,7476	176,2221	737,6659
RbI [56]	Fm $\bar{3}m$	$a = 7,329 \text{ \AA}$	56,13 %	1,7476	158,2368	662,3795

	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
CsCl								
Cs	174,67	8,0	356,37	-0,49462	0,88134	82,0601	82,0601	292,9370
Cl	181,70	8,0	356,37	+0,49462	0,88134	82,0601	82,0601	292,9370
CsBr								
Cs	174,55	8,0	371,18	-0,47489	0,88134	78,7861	78,7861	292,4370
Br	196,62	8,0	371,18	+0,47489	0,88134	78,7861	78,7861	292,4370
CsI								
Cs	174,67	8,0	395,51	-0,44567	0,88134	73,9385	73,9385	292,437
I	220,85	8,0	395,51	+0,44567	0,88134	73,9385	73,9385	292,437
TlCl								
Tl	155,64	8,0	332,81	-0,52963	0,88134	87,8681	87,8681	292,437
Cl	177,17	8,0	332,81	+0,52963	0,88134	87,8681	87,8681	292,437
RbCl								
Rb	154,90	6,0	329,05	-0,53109	0,87378	88,1111	88,1111	289,9294
Cl	174,15	6,0	329,05	+0,53109	0,87378	88,1111	88,1111	289,9294
RbI								
Rb	154,85	6,0	366,45	-0,47689	0,87378	79,1184	79,1184	289,9294
I	211,60	6,0	366,45	+0,47689	0,87378	79,1184	79,1184	289,9294

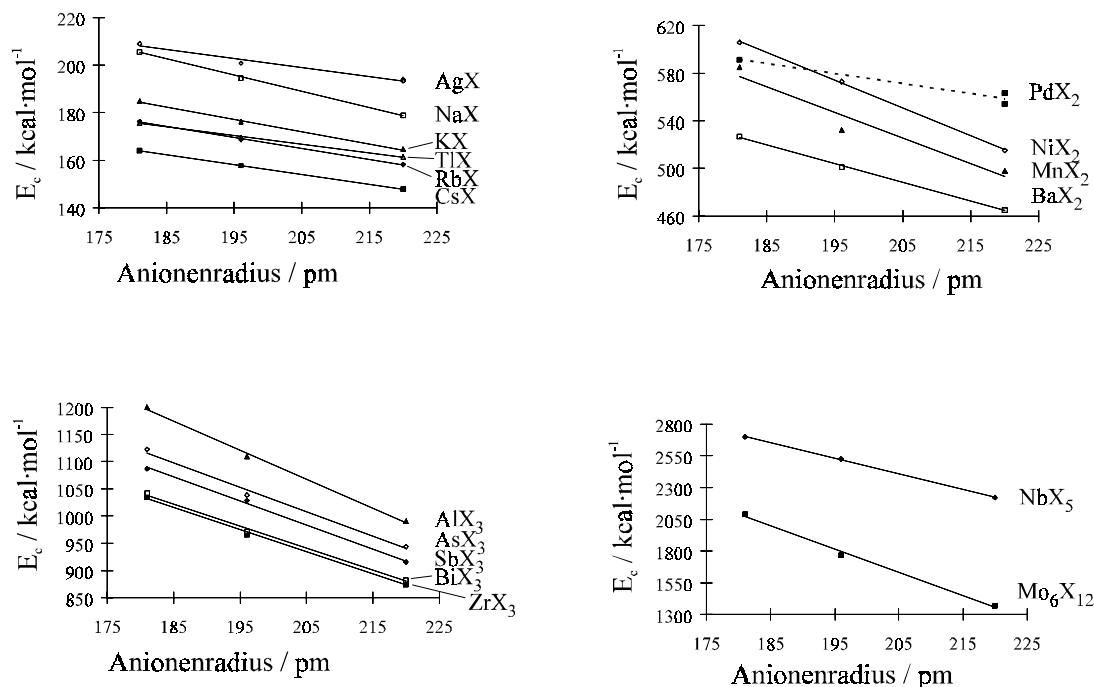
Verbindung	Raumgruppen-typ	Elementarzellenparameter	Raumerfüllung	Madelung-Konstante	Coulombanteil der Gitterenergie / kcal·mol ⁻¹	Coulombanteil der Gitterenergie / kJ·mol ⁻¹
PdCl ₂ (Kap. B 1.1)	Pnmm	a = 3,814 Å b = 11,053 Å c = 3,345 Å	59,80 %	4,1050	591,4954	2476,0003
PdBr ₂ [23]	P2 ₁ /c	a = 6,590 Å b = 3,96 Å c = 25,22 Å	65,55 %	3,8410	522,6149	2187,6663
α-PdI ₂ [24]	Pnmm	β = 92,6 ° a = 6,69 Å b = 8,00 Å c = 3,80 Å	68,01 %	4,4088	563,5333	2358,9510
β-PdI ₂ [25]	P2 ₁ /c	a = 6,69 Å b = 8,60 Å c = 6,87 Å β = 103,5 °	74,56 %	4,3566	554,1749	2319,7768

	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
PdCl₂								
Pd	60,15	4,0	230,28	-1,09117	2,51271	362,0610	90,5152	208,9358
Cl	170,12	2,0	230,28	+0,69146	0,79614	114,7172	114,7172	264,1673
PdBr₂								
Pd(1)	60,37	3,9952	243,87	-0,94396	2,0302	313,2155	78,3039	190,9562
Pd(2)	60,37	3,9952	243,87	-0,94396	2,0302	313,2155	78,3039	190,9562
Br(1)	184,89	1,9976	243,87	+0,63108	0,76950	104,6997	104,6997	255,3265
Br(2)	184,89	1,9976	243,87	+0,63108	0,76950	104,6997	104,6997	255,3265
Br(3)	184,89	1,9976	243,87	+0,63108	0,76950	104,6997	104,6997	255,3265
Br(4)	184,89	1,9976	243,87	+0,63108	0,76950	104,6997	104,6997	255,3265
α-PdI₂								
Pd	58,56	4,0339	259,59	-1,05217	2,73136	349,1205	87,2801	226,5729
I	201,28	2,0169	259,59	+0,64619	0,83873	107,2064	107,2064	278,3002
β-PdI₂								
Pd	59,24	4,1565	260,85	-1,03184	2,69155	342,3745	85,5936	223,2709
I(1)	204,36	2,1384	261,84	+0,64996	0,84771	107,8315	107,8315	281,2784
I(2)	202,97	2,0259	260,85	+0,62668	0,81734	103,9690	103,9690	271,2029

Bei der Betrachtung der Coulombanteile der Gitterenergie der Palladiumhalogenide fällt auf, daß der Wert für PdBr₂ nicht zwischen denjenigen von PdCl₂ und PdI₂ liegt. Weiterhin ist bemerkenswert, daß die MAPLE-Werte der beiden Palladiumlagen bzw. der vier Bromlagen exakt übereinstimmen. Die relativ großen Abweichungen der Gitterenergie untersuchter Bromopalladate von der Summe der Gitterenergien der Edukte veranlaßte zur Betrachtung von Gitterenergien bekannter binärer Halogenide, um eine Aussage über Tendenzen der Änderung der Gitterenergie - insbesondere auch für Übergangsmetallhalogenide - zu machen. Die notwendigen kristallographischen Daten wurden der ICSD [P4] entnommen. Tabelle 3 gibt eine Aufstellung der Coulombanteile der Gitterenergie ausgewählter Halogenide. Eine Auftragung der mit MAPLE berechneten Werte gegen die Ionenradien der Halogenidionen zeigt (Abb. 7), daß eine lineare Abhängigkeit zu beobachten ist.

Tab. 3: Coulombanteil der Gitterenergie für binäre Halogenide in kcal·mol⁻¹, kristallographische Daten aus [P4]

	X = Cl	X = Br	X = I
NaX	205,6237	194,5182	178,9688
KX	184,7567	176,1151	164,5223
RbX	176,2221	168,6272	158,2368
CsX	164,1201	157,5722	147,8770
BaX ₂	526,6001	501,2050	464,8514
ZrX ₃	1035,0614	966,1630	874,5373
NbX ₅	2697,7571	2525,2984	2221,1992
Mo ₆ X ₁₂	2090,2305	1767,3956	1368,3190
MnX ₂	584,7781	532,2452	498,0417
NiX ₂	605,9345	572,7821	515,1749
AgX	208,9958	200,8169	193,9137
			193,2287
AlX ₃	1199,9715	1109,1053	990,3759
TlX	175,7362	169,5166	161,4018
AsX ₃	1122,5570	1038,4058	943,8894
SbX ₃	1086,9298	1028,5218	915,4321
BiX ₃	1042,3572	971,9597	881,9909

**Abb. 7:** Darstellung der Gitterenergie in Abhängigkeit vom Ionenradius des Anions

Für PdBr_2 wurde so mit Hilfe der Daten von PdCl_2 und PdI_2 ein Wert des Coulombanteils der Gitterenergie von $578,93 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ extrapoliert. Die Kristallstruktur von PdBr_2 sollte aufgrund dieser Überlegungen überprüft werden.

6.4 Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)

Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wurde von *Becke* und *Edgecombe* [61] aus der Hartree-Fock-Paardichte (HF) für Elektronen gleichen Spins abgeleitet. Die Elektronenlokalisierungsfunktion überprüft, ob sich in der Nähe eines Elektronenpaares ein weiteres befindet. So kann die Paarwahrscheinlichkeit in Zusammenhang mit der Wahrscheinlichkeit gebracht werden, im gleichen Raumbereich zwei Elektronen gleichen Spins zu finden. Die mathematische Definition der ELF lautet:

$$\text{ELF}(x, y, z) = \frac{1}{1 + [D(x, y, z) / D_h(x, y, z)]^2} \quad (\text{Gl. 23})$$

Für abgeschlossene Schalen gilt in atomaren Einheiten:

$$D / D_h = 0,3483 \cdot \rho^{-\frac{5}{3}} \left[\sum_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} |\nabla \rho|^2 / \rho \right] \quad (\text{Gl. 24})$$

φ_i : besetzte Orbitale

$D(x, y, z)$ stellt den Koeffizienten des ersten nichtverschwindenden Glieds einer Taylorreihenentwicklung der sphärisch gemittelten Hartree-Fock-Paardichte um den Ort (x, y, z) dar. $D_h(x, y, z)$ ist der Wert von D für ein homogenes Elektronengas mit Dichte $\rho = \rho(x, y, z)$. Das homogene Elektronengas wird als Modellsystem eingesetzt, in welchem die Elektronendichte im gesamten Raum konstant ist. Die Elektronenlokalisierungsfunktion nimmt in diesem Fall einen Wert von $\frac{1}{2}$ an. Entsprechend der Dimension von ELF ist der dimensionslose Wertebereich auf Werte zwischen Null und Eins beschränkt. Hohe Werte von ELF geben an, daß in dem entsprechenden Raumbereich Elektronen stark lokalisiert sind. Diese Bereiche entsprechen den Elektronenschalen, Bindungen sowie nichtbindenden Elektronenpaaren.

Der Begriff der Lokalisierung im Sinne von ELF beschreibt die Elektronenpaarbildungstendenz an einem Ort (x,y,z) , während die Elektronendichte $(\rho(x,y,z))$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, an einem Ort (x,y,z) ein Elektron beliebigen Spinzustands zu finden. Der obige Ausdruck der ELF gilt streng genommen nur für Hartree-Fock-Wellenfunktionen. Er erlaubt jedoch formal auch die Berechnung auf Basis von Dichtefunktionalmethoden oder semiempirischen Verfahren.

Zahlreiche qualitative und quantitative Untersuchungen an Molekülen, Halbleiterstrukturen, intermetallischen Verbindungen und Metallen konnten zeigen, daß die ELF gut für die Berechnung von chemischen Bindungen und Elektronenpaaren geeignet ist [62–64].

Für die ELF gibt es zwei unterschiedliche Darstellungsformen. Die erste Darstellungsart zeigt ELF in einer ausgewählten Ebene (zweidimensional), wobei die Punktdichte ein Maß für die Elektronendichte ist und die Farbe den Wert der ELF darstellt. Die zweite Darstellungsart, die in dieser Arbeit gewählt wurde, zeigt Flächen im Raum (Isoflächen), auf denen die ELF einen vorgegebenen konstanten Funktionswert annimmt. Um ein vollständiges Bild der Elektronenlokalisierungsfunktion zu erhalten, muß dieser Wert zwischen Null und Eins variiert werden.

7 Präparative Arbeitsmethoden

7.1 Verwendete Substanzen

Substanz	Firma	Reinheit
Pd-Pulver	Degussa, Hanau	99,9 %
Pd(CH ₃ COO) ₂	Merck, Darmstadt	p.a.
CsCl	Merck, Darmstadt	p.a.; > 99,5 %
CsBr	Fluka, Deisenhofen	≥ 99,5 %
CsI	Fluka, Deisenhofen	p.a.; ≥ 99,5 %
RbCl	Merck, Darmstadt	p.a.; > 99,5 %
RbBr	Fluka, Deisenhofen	p.a.; ≥ 99 %
RbI	Alfa-Johnson Matthey, Karlsruhe	99 %
TiCl	Alfa-Johnson Matthey, Karlsruhe	p.a.
TiBr	Alfa-Johnson Matthey, Karlsruhe	≥ 99 %
TiI	Merck, Darmstadt	p.a.
KI	Riedel-de-Haen, Seelze	reinst
HCl (37 %)	Riedel-de-Haen, Seelze	p.a.; 37 %
HBr (47 %)	Merck, Darmstadt	p.a.; 47 %
HI (57 %)	Chempur, Karlsruhe	p.a.; 57 %
HNO ₃ (65 %)	Riedel-de-Haen, Seelze	reinst
Br ₂	Fluka, Deisenhofen	p.a.; ≥ 99,5 %
I ₂	Merck, Darmstadt	p.a.; doppelt sublimiert, > 99,8 %
D ₂ O	Cambridge Isotope Laboratories, Andover, USA	99,9 %
Butyrophenon	Fluka, Deisenhofen	> 98 %
Ethanol		technisch, 96 %
Ether		technisch
Aceton		technisch

7.2 Darstellung der Edukte

7.2.1 PdCl₂

1 bis 1,5 g Palladiumpulver werden durch Erwärmen in Königswasser gelöst. Die dunkelrotbraune Lösung wird solange eingedampft, bis keine nitrosen Gase mehr entstehen. Unter Zusatz weiterer konzentrierter HCl wird erneut eingeeengt. Die verbleibende Lösung wird in eine Abdampfschale überführt, dort noch etwas weiter eingeeengt und aus dem zähflüssigen Rückstand mit einem IR-Strahler langsam die restliche Salzsäure entfernt. Der zurückbleibende dunkelbraune Feststoff wird zu einem rotbraunen Pulver verrieben. Das erhaltene PdCl₂ entspricht der in der Literatur [65] beschriebenen und bisher strukturell nicht aufgeklärten γ -Modifikation. Durch Tempern in einer evakuierten Quarzglasampulle bei 560 °C erhält man die α -Modifikation.

Analytik:

Zur Bestimmung des Chlor-Gehaltes von PdCl₂ kann die Probe mit Hilfe eines alkalischen Aufschlusses vorbereitet werden. Bei einem pH-Wert von 2,5 erfolgt die potentiometrische Bestimmung des Cl⁻-Gehaltes mit 0,05 molarer AgNO₃-Lösung (Geräteeinstellungen: 1 V / 750 mV).

Die Bestimmung des Palladium-Gehaltes erfolgt gravimetrisch als Bis(diacetyldioximato)palladium(II). 60–100 mg Palladiumsalz werden in verdünnter HNO₃ gelöst und mit bidestilliertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Proben à 50 ml werden nach Abpipettieren auf 150 ml aufgefüllt und in einem Becherglas im Wasserbad zum Sieden gebracht. Mit 20 ml 1%iger alkoholischer Diacetyldioxim-Lösung wird Pd(II) unter Rühren als Bis(diacetyldioximato)palladium(II) gefällt. Die Fällung wird auf Vollständigkeit überprüft. Die Lösung wird nach dem Abkühlen durch einen Glasfildertiegel (Nr. 3) abgesaugt, und das Produkt mit 30%igem Ethanol gewaschen. Der Niederschlag wird anschließend bei 110 °C getrocknet. Die Bestimmung des Chlorgehalts kann potentiometrisch aus dem Filtrat erfolgen. Die Angaben erfolgen in diesem sowie dem folgenden Kapitel A 7.2.2 in Massenprozent. Als Fehler werden Abweichungen von bis zu 2 % angenommen.

Analytikergenergebnisse:

Bestimmung	theoretischer Wert / mg	experimenteller Wert / mg				Mittelwert/mg	Massenprozent	theoretischer Wert
		Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4			
Palladium	12,70	12,70	12,20	12,52	12,26	12,42	59,8 %	60 %
Chlor	8,46	8,34	8,34	8,29	8,40	8,34	40,2 %	40 %

7.2.2 PdBr₂

1,5 g Palladiumpulver werden in einem Becherglas mit 75 ml 47%iger wäßriger HBr und 5 ml Br₂(l) versetzt. Man erwärmt langsam, bis sich das Palladiumpulver vollständig gelöst hat. Anschließend wird die Lösung eingeeengt, in eine Abdampfschale überführt und mit Hilfe eines IR-Strahlers bis zur Trockene eingedampft. Der dunkelbraune Feststoff wird zu einem braunen Pulver verrieben. Das Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Produktes entspricht der Simulation nach Daten aus [23].

Analytik:

Zur Bestimmung des Brom-Gehalts von PdBr₂ wird ebenso wie für PdCl₂ beschrieben (Kap. A 7.2.1) der alkalische Aufschluß als Aufschlußmöglichkeit gewählt, da PdBr₂ zwar in HBr oder HCl, aber nicht in HNO₃ löslich ist. Die Bestimmung des Brom-Gehaltes erfolgt dann potentiometrisch mit AgNO₃.

Zur Bestimmung des Palladium-Gehaltes wird PdBr₂ in verdünnter HCl gelöst und einer gravimetrischen Analyse mit Diacetyldioxim unterworfen. Die Durchführung entspricht der Vorschrift für PdCl₂ (Kap. A 7.2.1). Als Fehlerbreiten werden wie bei PdCl₂ Werte von bis zu 2 % angenommen.

Analytikergenergebnisse (Einzelbestimmungen):

Bestimmung	theoretischer Wert / mg	experimenteller Wert / mg			Mittelwert/mg	Massenprozent	theoretischer Wert
		Probe 1	Probe 2	Probe 3			
Palladium	7,83	7,59	7,74	7,83	7,72	39,4 %	40 %
Brom	4,77	4,77	4,77	4,76	4,77	60,0 %	60 %

7.2.3 PdI₂

Zur Darstellung von PdI₂ werden 2 g Palladiumpulver in 80 ml konz. HNO₃ durch mehrmaliges Aufkochen und Abkühlen gelöst. Anschließend wird die Lösung mit dest. H₂O auf 200 ml aufgefüllt und unter Rühren 3 ml einer 57%igen Iodwasserstoffsäure zugesetzt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag von PdI₂ bildet. Nach 24stündigem Rühren des Reaktionsgemenges wird der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit dest. H₂O gewaschen. Das erhaltene Produkt wird bei 130 °C im dynamischen Ölpumpenvakuum getrocknet.

Eine naßchemische Analyse des erhaltenen Produktes wird nicht durchgeführt, da es sich bei PdI₂ um eine Standardsubstanz der analytischen Chemie zur Bestimmung des Palladium- bzw. Iod-Gehalts handelt.

7.3 Substanzhandhabung

Das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit war es, wasserfreie Halogenopalladate zu synthetisieren. Dazu wurden ausnahmslos reine, getrocknete Edukte eingesetzt. Die Trocknung der Edukte erfolgte im dynamischen Ölpumpenvakuum bei Temperaturen von 100 bis 130 °C in Trockenpistolen. Vorgesaltet waren zwei Kühlfallen, die in flüssigen Stickstoff getaucht werden. Die getrockneten Substanzen wurden bis zur Verwendung in einem Vakuumexsikkator aufbewahrt.

Die Experimente wurden in zuvor mindestens acht Stunden bei 900 °C ausgeglühten Quarzglasampullen ($\varnothing_{\text{außen}} = 8 \text{ mm}$) durchgeführt, die nach Befüllen mit dem jeweiligen Reaktionsgemenge unter Vakuum abgeschmolzen wurden.

Auch für später durchgeführte Versuche unter solvothermalen Bedingungen wurden getrocknete Edukte eingesetzt, um reproduzierbare Einwaagen zu gewährleisten. Hier erfolgte vor dem Abschmelzen der Ampullen jeweils noch das Einfrieren des Lösungsmittels durch flüssigen Stickstoff.

7.4 Theorie der Hydrothermalsynthese

Zu Hydrothermalsynthesen [66–67] werden heterogene Reaktionen in wäßrigen Lösungsmitteln bei Temperaturen über 100 °C und Drücken über 1 bar gezählt. Schwerlösliche Substanzen gehen bei diesen Bedingungen in Lösung. Auf diese Weise ist z.B. die Darstellung von Verbindungen mit Elementen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen (CrO_2 -Darstellung), von Tieftemperaturphasen (γ -CuI) und metastabilen Verbindungen (Tellursubiodide) möglich. Bei der Hydrothermalsynthese ist eine Mindestlöslichkeit der Edukte von 2–5 % notwendig. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser bzw. wäßrigen Lösungen sind im interessierenden Temperatur- und Druckbereich gut bekannt. Mit steigender Temperatur erhöht sich das Ionenprodukt des Wassers, die Viskosität nimmt ab. Die Beweglichkeit von Molekülen und Ionen ist im überkritischen Gebiet viel höher als unter Normalbedingungen. Der herrschende Druck wird vom Füllungsgrad des Reaktionsgefäßes bestimmt. Üblicherweise arbeitet man mit 50–80 % Füllungsgrad.

Als Reaktionsgefäße wurden in dieser Arbeit Quarzglasampullen eingesetzt. Diese können bis zu Temperaturen von etwa 500 °C verwendet werden. Der Berstdruck der Ampullen ist abhängig vom Durchmesser, von der Wandstärke, der Temperatur sowie den mechanischen Eigenschaften des verwendeten Glases. Die Kontrolle der Reaktion wird über die Temperaturführung erreicht. Die Temperaturabsenkungsmethode wird insbesondere zur Kristallzucht verwendet, wobei sich aus einer bei höherer Temperatur gesättigten Lösung beim Abkühlen Kristalle ausscheiden.

B Spezieller Teil

1 Binäre Palladiumhalogenide

Die Strukturen der binären Palladiumhalogenide sind zum Teil bereits lange aufgeklärt. Eine Vielzahl unterschiedlicher kondensierter Baugruppen können aus den Kristallstrukturen der binären Palladiumhalogenide abgeleitet werden. Da diese bei Strukturdiskussionen ternärer Halogenopalladate dann als Vergleichssubstanzen heranzuziehen sind, soll zunächst eine Beschreibung der Kristallstrukturen der binären Palladiumhalogenide erfolgen.

1.1 Palladiumchlorid PdCl₂

Von PdCl₂ sind drei polymorphe Formen bekannt. α -PdCl₂ wurde bereits 1938 von *Wells* im Raumgruppentyp Pnmn, einer alternativen Aufstellung von Pnnm (Nr. 58), beschrieben [22]. Eine Strukturverfeinerung mit einem Datensatz, der mit einem modernen Einkristalldiffraktometer aufgenommen wurde, erschien zur Diskussion von Abständen und Winkeln in Halogenopalladaten sinnvoll. Daten zur Strukturverfeinerung und die Strukturbeschreibung sind Kapitel B 1.1.1 zu entnehmen.

Die Kristallstruktur von β -PdCl₂ wurde von *Schäfer* et al. [68] beschrieben als aus molekularen [Pd₆Cl₁₂]-Einheiten bestehend. Die Struktur konnte 1996 von *Belli Dell'Amico* et al. [69] an Einkristallen detailliert geklärt werden. Sechs Palladiumatome bilden ein Oktaeder, dessen Kanten von Chloratomen überkappt sind. Die Pd-Cl-Bindungslängen liegen zwischen 2,304 Å und 2,314 Å, die kürzesten intramolekularen Pd-Pd-Abstände betragen 3,283 Å und 3,329 Å.

Die Schwerpunkte der [Pd₆Cl₁₂]-Einheiten sind in der Kristallstruktur von β -PdCl₂ auf den Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle ($a = 8,0600(9)$ Å, $\alpha = 108,07(2)^\circ$, Raumgruppentyp $R\bar{3}$) angeordnet.

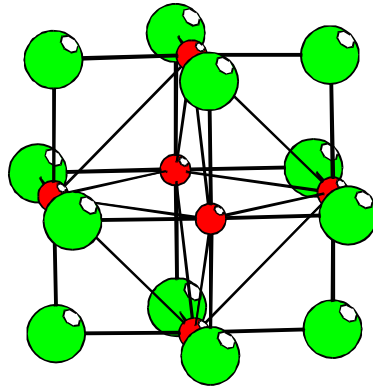


Abb. 8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -PdCl₂; Darstellung der [Pd₆Cl₁₂]-Einheiten

γ -PdCl₂ ist strukturell noch nicht aufgeklärt.

1.1.1 Röntgenographische Untersuchungen an α -PdCl₂

Die von Wells [22] angegebenen Strukturdaten sind im Vergleich zu Strukturdaten, die durch mit modernen Diffraktometern aufgenommenen Datensätze ermittelt werden, nicht mehr ausreichend.

Bei dem Versuch der Darstellung einer von Safonov und Mireev [19] vorhergesagten Verbindung CsPd₃Cl₇ befanden sich in einer Ampulle, die nach Aufschmelzen und Abschrecken eines Gemenges von CsCl und PdCl₂ im Verhältnis 1:3 etwa sechs Wochen bei 430 °C getempert wurde, durchscheinende, rote Kristallbruchstücke. Ein dunkelroter Kristall wurde isoliert. Schwenkaufnahmen ergaben durch Ermittlung eines Elementarzellenparameters von 3,34 Å Hinweise auf das Vorliegen von α -PdCl₂. Von dem Kristall wurden anschließend auf einem Mach3- sowie auf einem κ -CCD-Diffraktometer Intensitätsdaten gesammelt. Die Strukturlösung erfolgte im orthorhombischen Raumgruppentyp Pnmm (Nr. 58) mit Hilfe Direkter Methoden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten aus [22] in die Standardaufstellung des Raumgruppentyps Pnmm transformiert.

Tab. 4: Kristallographische Daten und Meßparameter von α -PdCl₂

	κ -CCD-Messung	Mach3-Messung	Wells [22]
Formel	PdCl ₂	PdCl ₂	PdCl ₂
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Pnmm (Nr. 58)	Pnmm (Nr. 58)	Pnmm (Nr. 58)
Elementarzellenparameter	a = 3,814 (1) Å b = 11,053 (1) Å c = 3,345 (1) Å	a = 3,809 (1) Å b = 11,046 (2) Å c = 3,343 (1) Å	a = 3,81 Å b = 11,0 Å c = 3,34 Å
Formeleinheiten pro EZ	2	2	2
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	141,01 Å ³ / 146,2 Å ³	140,645 Å ³ / 146,2 Å ³	140,0 Å ³ / 146,2 Å ³
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius)	Mach3 (Nonius)	
Strahlung	Mo-K α	Mo-K α	
Monochromator	Graphit	Graphit	
Detektorabstand	27 mm		
Anzahl der Frames	360		
Meßzeit pro Frame	15 s		
Drehwinkel pro Frame	1 °		
Meßmethode	φ -Scan	Ω -2 Θ	
Datenreduktion und Zell- verfeinerung	Denzo + Scalepack [P12], orthorhombisch prozessiert		
Completeness	97,10 %		
Absorptionskorrektur		PSI-Scan, empirisch (XEMP [P14])	
Meßbereich	$9,5^\circ \leq 2 \Theta \leq 49,4^\circ$	$4^\circ \leq 2 \Theta \leq 50^\circ$	
Reflexbereich	$0 \leq h \leq 4$ $0 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 3$	$-4 \leq h \leq 4$ $-13 \leq k \leq 13$ $-3 \leq l \leq 3$	
μ	8,11 mm ⁻¹	8,13 mm ⁻¹	
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]	
F(000)	160	160	
Zahl der gemessenen Reflexe	165	966	
Zahl der unabhängigen Reflexe	137	143	
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least- Squares, SHELXL-93 [P16]	Full-Matrix-Least- Squares, SHELXL-93 [P16]	
R(int)	0,076	0,0737	
Zahl der verfeinerten Parameter	11	11	
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0352 (108 Reflexe)	0,0197 (116 Reflexe)	

R1 (alle F _o)	0,0485 (137 Reflexe)	0,0320 (143 Reflexe)
wR2	0,0808	0,0464
GooF	1,127	1,093
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) max./min.	0,95 (d(Cl) = 0,95 Å) / -0,81	0,50 (d(Cl) = 2,09 Å) / -0,64

Tab. 5: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in Å²
($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$) von α -PdCl₂

Atom		x	y	z	U_{eq}
CCD-Messung					
Pd	2b	0	0	½	0,0327 (6)
Cl	4g	0,163 (1)	0,1317 (3)	0	0,0443 (9)
Mach3-Messung					
Pd	2b	0	0	½	0,0230 (3)
Cl	4g	0,1614 (6)	0,1321 (2)	0	0,0343 (5)
Wells [22]					
Pd		0	0	½	
Cl		0,173	0,132	0	

Tab. 6: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in Å² in α -PdCl₂ entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
CCD-Messung						
Pd	0,0470 (9)	0,0289 (8)	0,0222 (9)	0	0	-0,0019 (7)
Cl	0,073 (2)	0,034 (2)	0,025 (2)	0	0	-0,014 (2)
Mach3-Messung						
Pd	0,0348 (5)	0,0215 (4)	0,0127 (4)	0	0	-0,0021 (5)
Cl	0,060 (1)	0,026 (1)	0,017 (1)	0	0	-0,012 (1)

Die Kristallstruktur von α -PdCl₂ kann als Kettenstruktur $\infty^1[\text{PdCl}_{4/2}]$ beschrieben werden. Palladium ist rechteckig-planar von vier Chloratomen im Abstand von 2,303(2) Å koordiniert. Die [PdCl₄]-Gruppen sind über gegenüberliegende Kanten miteinander verbunden. Die Winkel Cl-Pd-Cl an den verbrückenden Kanten weichen mit 86,8(1)° von einer quadratisch-planaren Koordination ab. Dies führt zu einer Aufweitung des Pd-Pd-Abstandes von 3,254 Å (berechneter Wert für ideal quadratisch-planare Koordination mit $d_{\text{Pd}-\text{Cl}} = 2,303$ Å) zu 3,345 Å.

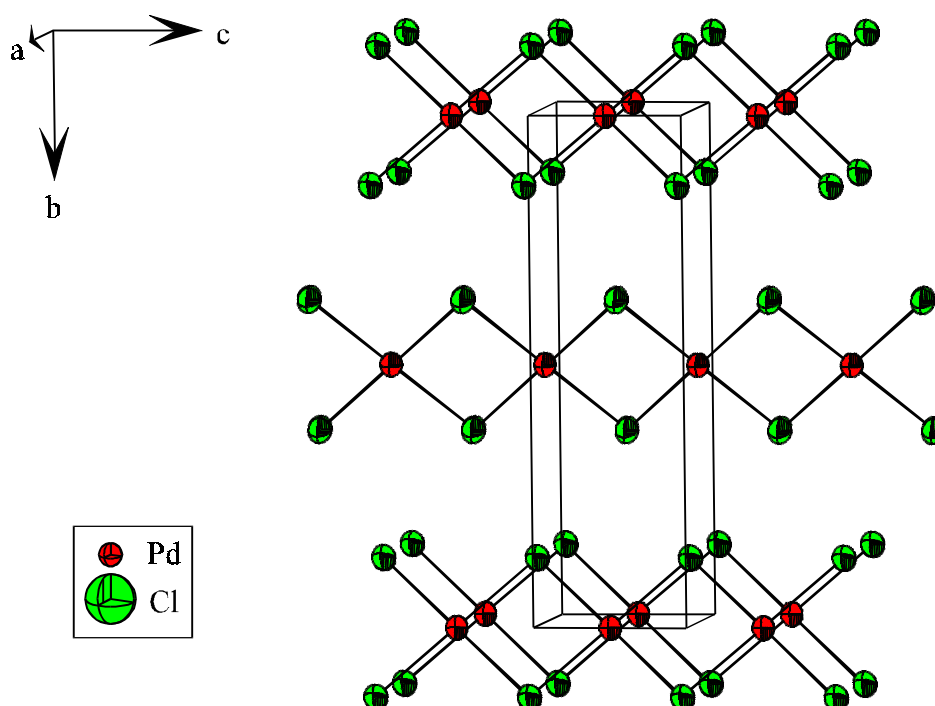


Abb. 9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von α -PdCl₂

Tab. 7: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von α -PdCl₂

	CCD-Messung		Mach3-Messung		Wells [22]	
Pd – Cl	2,303 (2)	4 ×	2,302 (2)	4 ×	2,31	4 ×
Pd – Pd	3,345 (1)	2 ×	3,343 (1)	2 ×	3,34	2 ×
Cl – Pd – Cl	86,8 (1)	2 ×	86,90 (8)	2 ×		
Cl – Pd – Cl	93,2 (1)	2 ×	93,10 (8)	2 ×		

Gitterenergieberechnungen nach dem MAPLE-Konzept führen zu den in Kapitel A 6.3.1 aufgeführten Werten.

1.2 Palladiumbromid PdBr₂

Die Kristallstruktur von PdBr₂ wurde von *Brodersen, Thiele* und *Gaedcke* [23] beschrieben. Palladiumatome sind von vier Bromatomen umgeben, wobei diagonal gegenüberliegende Bromatome jeweils den gleichen Pd–Br-Abstand von 2,34 Å bzw. 2,57 Å aufweisen. Über gegenüberliegende Kanten erfolgt eine Verknüpfung der [PdBr₄]-Einheiten zu stark gewellten Ketten $\infty^1[\text{PdBr}_{4/2}]$ unter Ausbildung eines Diederwinkels von 137,4°. Dies führt zu einer Verkürzung des Pd–Pd-Abstandes von rechnerisch 3,54 Å in planarer Anordnung zu 3,29 Å. Der Winkel Br–Pd–Br der verknüpfenden Kante weicht mit 87,3° entsprechend demjenigen in PdCl₂ von der ideal quadratischen Anordnung ab.

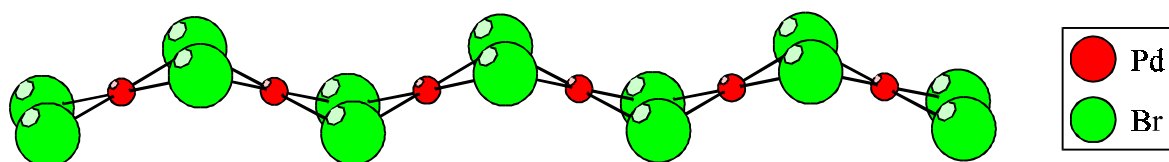


Abb. 10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von PdBr₂

Wie gitterenergetische Betrachtungen zeigen, sind Zweifel an der Richtigkeit dieser Strukturbestimmung angebracht (vgl. Kap. A 6.3.1). Ebenso auffällig ist der große Unterschied in Pd–Br-Abständen „gleichberechtigter“ Bindungen. Die Kristallstruktur von α -PdBr₂ sollte daher überprüft werden.

Über die Existenz von Pd₆Br₁₂ berichtet *Schäfer* [71]. Der massenspektroskopische Nachweis dieser Molekel konnte in der Gasphase erbracht werden.

1.3 Palladiumiodid PdI₂

Untersuchungen an Palladiumiodid zeigen ebenfalls das Vorliegen von Polymorphie. *Thiele, Brodersen, Kruse* und *Holle* [24] berichten über das Auftreten von drei Modifikationen von PdI₂. Die γ -Modifikation erhält man durch Fällung von Pd²⁺ mit I⁻ in wässriger Lösung. Die α - und β -Form werden durch Umsetzung im geschlossenen System erhalten.

In α -PdI₂ ist Palladium rechteckig-planar von vier Iodatomen umgeben. Es erfolgt eine Verknüpfung der PdI₄-Baugruppen entsprechend der α -Modifikation von PdCl₂ zu

${}^1[\text{PdI}_{4/2}]$ -Ketten. Der Winkel I–Pd–I an der verknüpfenden Kante beträgt 87° , der Abstand Pd–Pd $3,8 \text{ \AA}$.

Thiele, Brodersen, Kruse und Holle [25] beschreiben weiterhin die β -Modifikation von PdI_2 . $\beta\text{-PdI}_2$ wird aus dimeren Baueinheiten $[\text{Pd}_2\text{I}_6]$ gebildet, die über alle vier Ecken mit weiteren Baueinheiten unter Ausbildung gewellter Schichten ${}^2[(\text{PdI}_{4/2})_2]$ verknüpft sind. Die Pd–I-Abstände betragen $2,61 \text{ \AA}$ bzw. $2,62 \text{ \AA}$, der Pd–Pd-Abstand innerhalb einer dimeren Gruppe ist mit $3,86 \text{ \AA}$ gegenüber demjenigen in $\alpha\text{-PdI}_2$ leicht aufgeweitet.

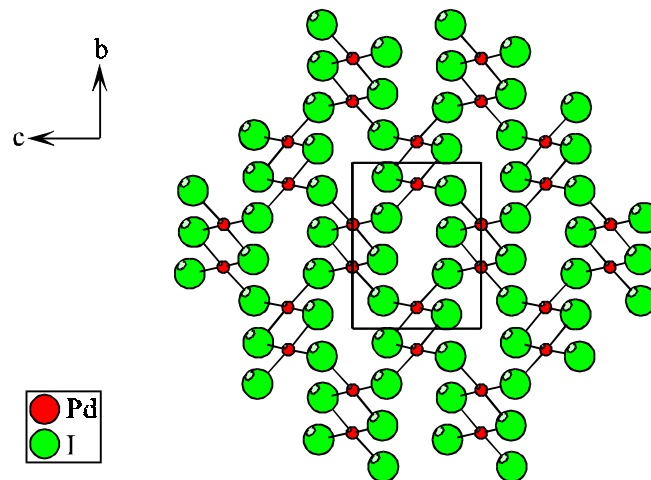


Abb. 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\beta\text{-PdI}_2$

Die Kristallstruktur von $\gamma\text{-PdI}_2$ ist bisher nicht geklärt.

2 Untersuchungen zum System CsCl/PdCl₂

2.1 Einleitung

Das System CsCl/PdCl₂ wurde von *Safonov* und *Mireev* [19] unter Angabe der Verbindungen Cs₂PdCl₄ und CsPd₃Cl₇ durch Bestimmung des quasibinären Phasendiagramms beschrieben.

Die kongruent bei 486 °C schmelzende Verbindung Cs₂PdCl₄ kristallisiert danach im tetragonalen Raumgruppentyp P4/mmm mit $a = 7,53 \text{ \AA}$ und $c = 4,65 \text{ \AA}$. Atomlagen der im K₂PtCl₄-Strukturtyp [15] kristallisierenden Verbindung werden nicht angegeben. Zur inkongruent bei 361 °C schmelzenden Verbindung CsPd₃Cl₇ werden keinerlei weitere Angaben gemacht.

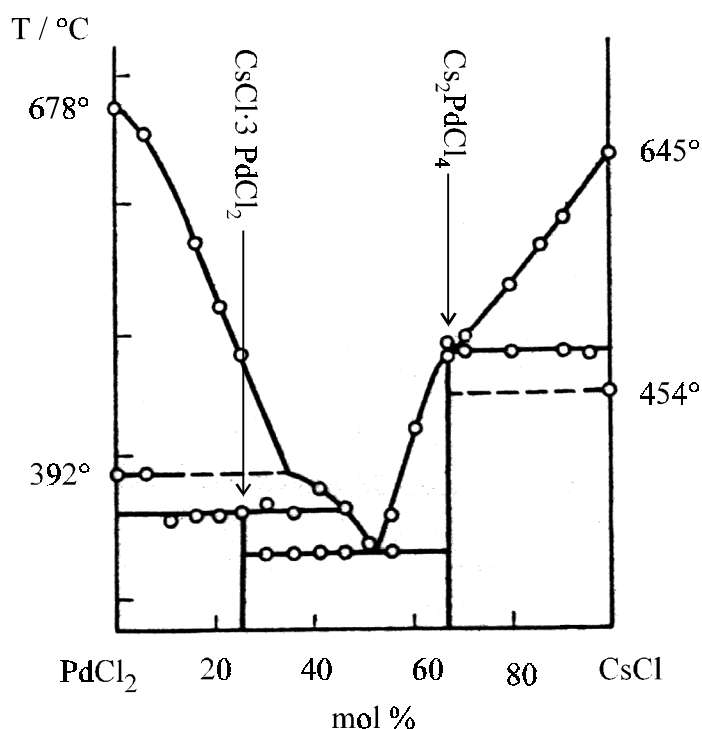


Abb. 12: Phasendiagramm CsCl/PdCl₂ nach *Safonov* und *Mireev* [19]

Die von *Marchée* und *van Rosmalen* [72] bestimmten Elementarzellenparameter für Cs₂PdCl₄ weichen mit $a = 7,438 \text{ \AA}$ und $c = 4,656 \text{ \AA}$ von den Werten nach [19] ab.

Schröder [73] und *Duchâteau* [74] konnten durch Darstellung einer orthorhombischen Modifikation von Cs₂PdCl₄ sowie der Verbindung Cs₃PdCl₅ zeigen, daß das CsCl/PdCl₂-System noch nicht vollständig beschrieben ist. Besonders interessant erscheint die Darstel-

lung von Verbindungen mit erhöhtem Palladium-Anteil, die unter Kondensation von [PdCl₄]-Baugruppen gebildet werden sollten.

2.2 Cs₂PdCl₄

2.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die tetragonale Modifikation von Cs₂PdCl₄ wurde aufgrund von Pulveruntersuchungen beschrieben. *Schröder* [73] erhielt die orthorhombische Modifikation durch Zersetzung der tetragonalen Modifikation.

In dieser Arbeit wurden beide Modifikationen erstmals phasenrein durch Hydrothermalsynthese dargestellt. 0,5 g eines Gemenges von CsCl und PdCl₂ im Verhältnis 2:1 wurden mit 0,5 ml H₂O (tetragonale Modifikation) bzw. D₂O (orthorhombische Modifikation) in einer evakuierten Quarzglasampulle über zwei Stunden auf 150 °C aufgeheizt, neun Tage bei 150 °C getempert, dann mit 1 K/min auf 80 °C und nach einem weiteren Tag auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen phasenreinen Präparate liegen in Form orangebrauner Nadeln vor. Die Pulverdiffraktogramme stimmen gut mit dem aus Einkristalldaten (orthorhombische Modifikation) berechneten Diffraktogramm bzw. mit einer Verfeinerung der Kristallstruktur am Pulver (tetragonale Modifikation) überein.

Eine Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels EDX-Analyse. Beide Modifikationen zeigen das alleinige Vorliegen von Cäsium, Palladium und Chlor. Die erhaltenen Kristalle sind nadelförmig.

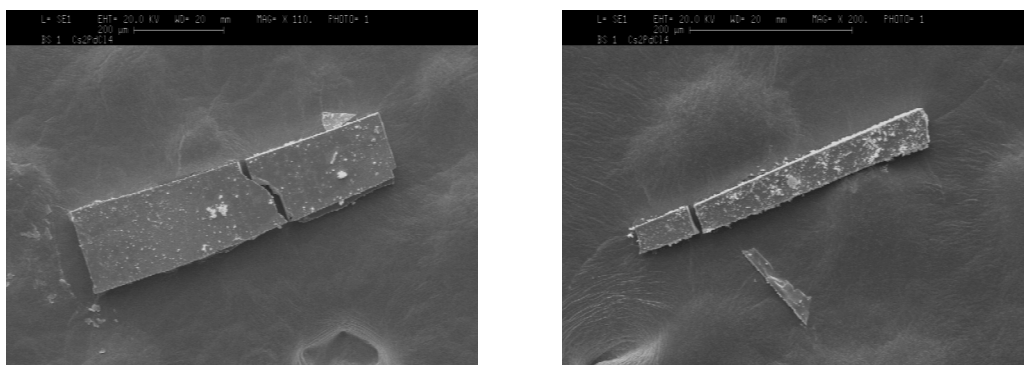


Abb. 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Kristalle von Cs₂PdCl₄ (tetragonal)

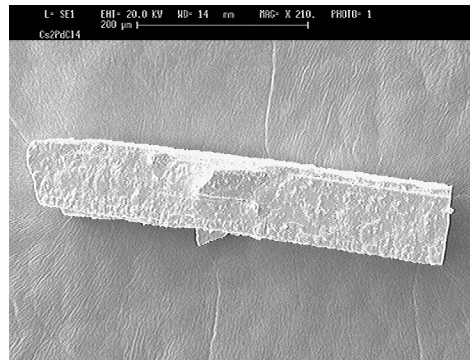


Abb. 14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von Cs₂PdCl₄ (orthorhombisch)

Tab. 8: Beobachtete (AXES [P6]) und berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) Reflexlagen und Intensitäten von Cs₂PdCl₄ (tetragonale Modifikation)

hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}
100	11,949	11,93	37,70	39,08	311	43,164	43,15	27,31	44,05
110	16,927	16,91	17,71	19,57	320	43,967	44,03	6,40	4,86
101	22,454	22,47	24,31	18,39	202	45,853	45,86	8,47	8,05
200	24,017	24,00	23,70	20,75	212	47,651	47,56	4,17	2,01
111	25,498	25,51	100,00	100,00	321	48,301	48,34	8,26	7,24
210	26,917	26,88	5,85	4,84	400	49,167	49,14	9,14	13,34
201	30,749	30,77	33,34	36,93	410	50,744	50,76	3,82	1,72
211	33,091	33,11	7,31	5,66	222	52,414	52,41	12,42	23,14
220	34,169	34,20	26,68	41,78	411	54,657	54,67	4,57	2,71
310/	38,456	38,38/	12,74	6,11/	420	55,380	55,41	5,44	5,74
002		38,47		15,76	331	56,160	56,17	7,35	12,30
102	40,353	40,42	4,44	3,73	421	59,065	59,11	4,71	8,48
112	42,301	42,30	5,93	3,84					

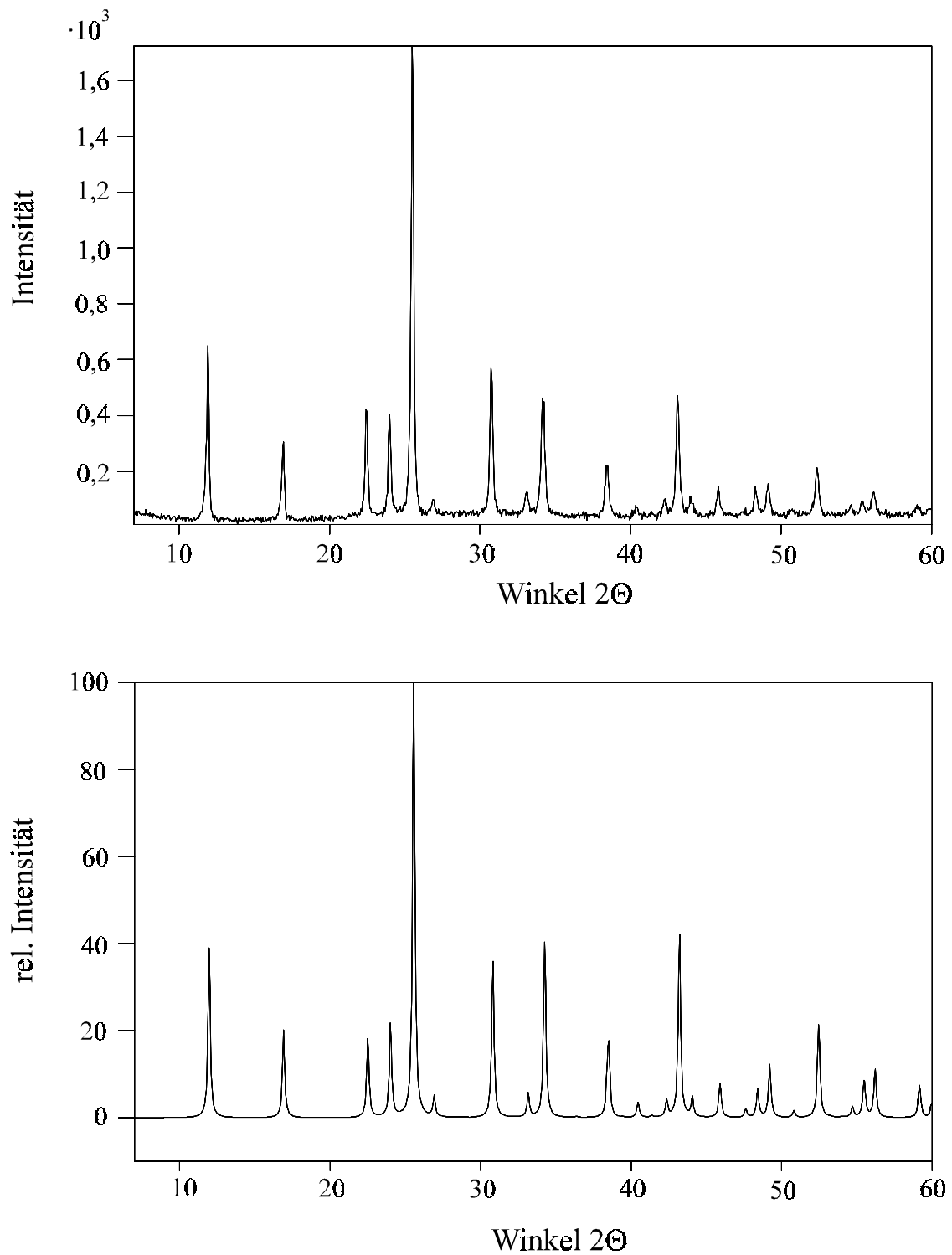


Abb. 15: Beobachtetes und simuliertes (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramm von Cs₂PdCl₄ (tetragonale Modifikation)

Tab. 9: Beobachtete (AXES [P6]) und berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) Reflexlagen und Intensitäten von Cs₂PdCl₄ (orthorhombische Modifikation)

hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}
110	12,033	12,03	68,36	78,07	404	51,907	51,93	14,76	19,01
111	15,255	15,23	5,57	2,50	044	52,527	52,47	17,27	21,59
200	16,853	16,83	15,42	16,85	513	52,995	52,99	8,06	6,32
020	17,252	17,19	16,65	18,29	532	54,656	54,63	6,04	2,02
002	18,709	18,74	4,05	0,54	620	55,293	55,25	7,79	3,25
021	19,672	19,60	5,00	1,21	244	55,476	55,50	7,40	3,82
112	22,322	22,32	66,60	39,38	602/315	55,858	55,83/	10,39	8,58/
220	24,225	24,14	61,15	37,73			55,88		3,17
202	25,305	25,29	95,02	96,09	260/062	56,533	56,27/	6,66	4,76/
002	25,583	25,54	100,00	100,00			56,97		11,19
310	26,864	26,81	8,25	4,76	261	57,189	57,18	9,88	0,67
130	27,388	27,27	8,73	5,33	533/514	59,375	59,16/	8,02	4,28/
311	28,491	28,45	17,55	12,90			59,40		3,59
222	30,774	30,74	78,15	66,19	262/116/	60,013	59,85/	8,02	6,56/
312	32,930	32,92	10,46	4,36	154		59,95/		2,17/
132	33,399	33,30	12,04	5,22			60,13		3,05
400	34,075	34,03	35,37	35,50	045	60,706	60,67	5,99	0,39
040	34,945	34,78	32,15	38,57	206	61,343	61,33	11,80	6,90
041/330	36,261	36,09/	5,62	0,98/	711	63,220	63,19	7,74	5,01
		36,56		0,11	444	64,095	64,03	14,40	18,29
331/004	37,979	37,82/	35,24	5,69/	534	65,216	65,18	6,31	2,51
		38,02		31,08	354	65,767	65,64	6,40	1,85
420/240	38,440	38,36/	6,78	3,98/	552	66,534	66,41	8,28	5,88
		38,87		4,83	642	67,576	67,48	7,39	8,57
402	39,022	39,13	6,63	0,14	462	68,225	68,05	8,00	9,73
313	39,385	39,36	6,71	2,23		69,050	69,03	6,97	3,67
114/241	40,015	40,01/	9,10	7,53/	264	70,112	69,93	7,01	5,21
		40,07		0,84	553	70,663	70,49	5,42	2,30
332	41,443	41,40	6,63	1,09	426	72,078	72,14	7,29	8,27
204/024	41,903	41,84/	7,72	3,94/	246	72,432	72,47	7,62	7,70
		42,00		3,30	080	73,677	73,41	5,12	3,18
422	43,069	43,03	24,42	35,02	554	76,080	76,05	5,68	1,73
242/510	43,597	43,49/	28,16	39,11/	660	77,892	77,72	4,88	1,46
		43,84		4,85	751	79,527	79,45	5,31	2,43
150/511	44,942	44,75/	11,41	4,33/	008	81,146	81,29	5,23	2,89
		44,93		6,66	715/606/	82,285	82,37	5,19	3,24/
224	45,548	45,54	21,33	16,50	840				2,50/
314	47,136	47,13	6,09	1,97					2,15
134	47,436	47,42	6,72	2,57	066/480	83,124	83,06/	5,40	4,05/
512	48,101	48,07	10,47	8,64			83,44		3,57
152	49,052	48,92	9,58	7,76	517/912/	86,121	85,90/	5,52	2,17/
440	49,566	49,45	21,29	21,21	573/228		86,06/		1,82/
530	50,910	50,81	6,27	2,59			86,21/		1,20/
350/025	51,515	51,35/	6,36	2,22/			86,34		3,36
		51,78		0,17	735	87,500	87,51	4,38	2,70

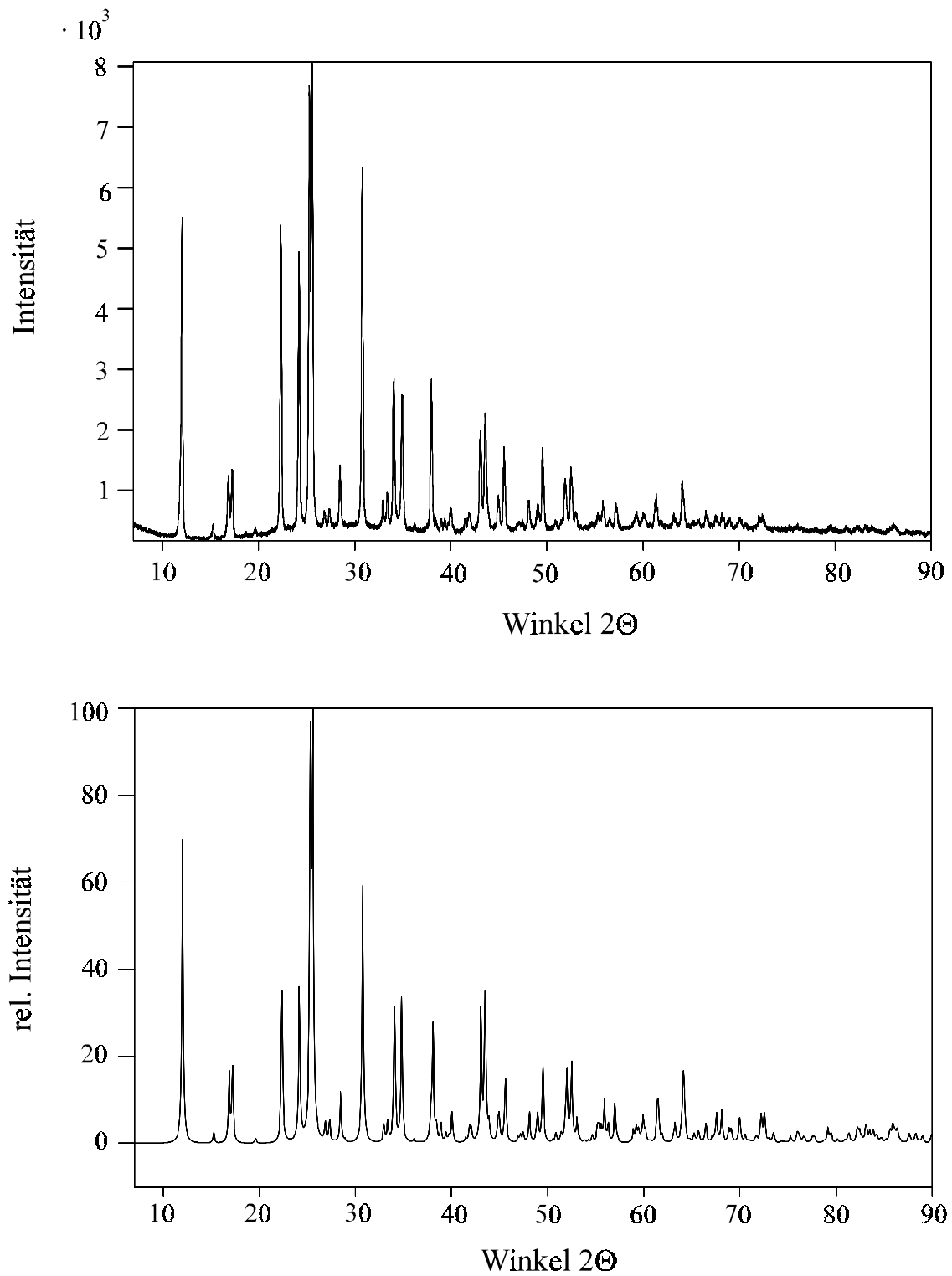


Abb. 16: Beobachtetes und simuliertes (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramm von Cs₂PdCl₄ (orthorhombische Modifikation)

2.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme zeigen aufgrund der unterschiedlichen Reflexanzahl und -lagen auf, daß zwei verschiedene Modifikationen von Cs₂PdCl₄ vorliegen müssen.

Da bisher keine genauen Strukturdaten der tetragonalen Modifikation von Cs₂PdCl₄ angegeben wurden, erfolgte eine Verfeinerung der im K₂PtCl₄-Strukturtyp [15] kristallisierenden Verbindung anhand des Pulverdiffraktogramms. Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms wurde mit Hilfe des Programms TREOR [P8] durchgeführt. Dabei wurde eine tetragonale Metrik mit $a = 7,4128(7) \text{ \AA}$ und $c = 4,678(1) \text{ \AA}$ erhalten. Als Startmodell zur Verfeinerung mit GSAS [P16] (Abb. 17) wurden die Lageparameter von Tl₂PdCl₄ (vgl. Kap. B 4.2.2) verwendet. Die Thalliumlage wurde dabei mit Cs⁺ besetzt. Die Struktur konnte problemlos verfeinert werden.

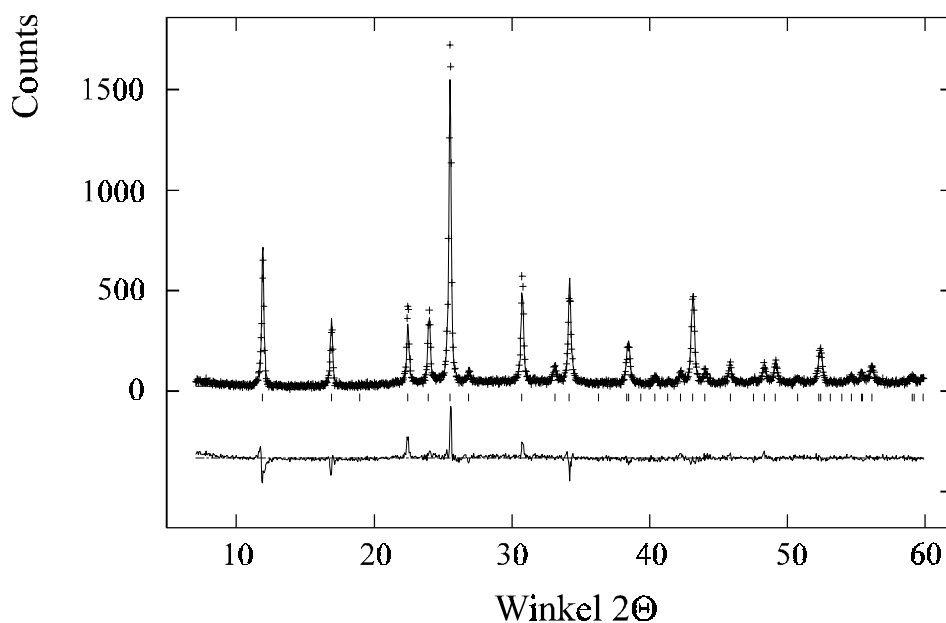


Abb. 17: Röntgenpulverdiffraktogramm von Cs₂PdCl₄ (tetragonal); gemessenes (+) und verfeinertes Diffraktogramm (Linie), darunter Lagen möglicher Bragg-Reflexe und Differenzkurve

Die bestimmten und verfeinerten Elementarzellenparameter weichen erheblich von den von *Safonov* und *Mireev* [19] angegebenen Werten ab. Tabelle 10 zeigt zudem, daß die in [19] aufgeführten *d*-Werte und Intensitäten nicht mit den durch Pulveruntersuchungen bestimmten Werten in Einklang zu bringen sind.

Tab. 10: Beobachtete (AXES [P6]) und berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) d-Werte und Intensitäten für Reflexe von Cs₂PdCl₄ (tetragonal) sowie in [19] angegebene Werte

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	d _[19]	I _{obs.}	I _{calc.}	I _[19]
100	7,4006	7,4098	7,53	37,70	39,08	18
110	5,2337	5,2395	5,32	17,71	19,57	16
101	3,9564	3,9543	3,96	24,31	18,39	19
200	3,7024	3,7049	3,76	23,70	20,73	26
111	3,4906	3,4886	3,51	100,00	100,00	100
210	3,3096	3,3138	3,37	5,85	4,84	4
201	2,9054	2,9038	2,93	33,34	36,93	77
211	2,7049	2,7036	2,73	7,31	5,66	22
220	2,6220	2,6198	2,66	26,68	41,78	44
310		2,3432	2,38		6,11	7
002	2,3390	2,3379	2,32	12,74	15,76	18
102	2,2333	2,2295	2,22	4,44	3,73	3
301		2,1839	2,21		0,37	5
112	2,1349	2,1350		5,93	3,84	
311	2,0941	2,0949		27,31	44,05	
320	2,0577	2,0551	2,09	6,40	4,86	43
202	1,9774	1,9771	1,98	8,47	8,05	9
212	1,9069	1,9103		4,17	2,01	
321	1,8828	1,8814	1,91	8,26	7,24	2
400	1,8516	1,8525	1,88	9,14	13,34	9
410	1,7977	1,7971	1,86	3,82	1,72	13
330		1,7465	1,83		0,7	2
401		1,7222	1,74		0,22	18
222	1,7443	1,7443		12,42	23,14	
411	1,6779	1,6775		4,57	2,71	
420	1,6576	1,6569	1,68	5,44	5,74	7
331	1,6365	1,6361	1,66	7,35	12,30	5
421	1,5627	1,5617		4,71	8,48	

Die Indizierung mit dem Programm TREOR [P8] mit den von *Safonov* und *Mireev* angegebenen Werten führte unter Verwendung von 14 Reflexen (Reflexe bis hkl 400, ohne Reflexe 002, 102 und 321) zu den Elementarzellenparametern $a = 7,527(2)$ Å und $c = 4,659(3)$ Å, die mit den in [19] angegebenen Werten übereinstimmen. Eine mit diesen Elementarzellenparametern und den Lageparametern des K₂PtCl₄-Strukturtyps [15] durchgeführte Simulation eines Pulverdiffraktogramms zeigte, daß die Reflexe 311, 222 und 421 hohe Intensitäten von etwa 45 %, 23 % und 9 % aufweisen, so daß sie in [19] zu beobachten gewesen sein sollten. Die Verfeinerung der Kristallstruktur über Pulvermethoden zeigt

weiterhin, daß insbesondere die kristallographische a–Achse einen kleineren Wert annehmen muß als in [19] angegeben.

Die orthorhombische Modifikation von Cs₂PdCl₄ wurde ebenfalls phasenrein erhalten. Ein orangefarbener nadelförmiger Kristall wurde isoliert und auf einem κ–CCD-Diffraktometer vermessen. Die kristallographischen Daten und Meßbedingungen beider Modifikationen sind in Tabelle 11 aufgeführt. Tabelle 12 enthält die Atomlagen und Auslenkungsparameter.

Tab. 11: Kristallographische Daten und Meßbedingungen der orthorhombischen und tetragonalen Modifikationen von Cs₂PdCl₄

Formel	Cs ₂ PdCl ₄	Cs ₂ PdCl ₄
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppentyp	Cmcm (Nr. 63)	P 4/mmm (Nr. 123)
Elementarzellenparameter	a = 10,529 (1) Å b = 10,310 (1) Å c = 9,460 (1) Å	a = 7,4098 (8) Å c = 4,6757 (6) Å
Formeleinheiten pro EZ	4	1
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	1026,92 Å ³ / 903,5 Å ³	256,72 Å ³ / 225,9 Å ³
Dichte (röntgenogr./ exp.)	3,325 g·cm ⁻³ / 3,27 (9) g·cm ⁻³	3,325 g·cm ⁻³ / 3,39 (3) g·cm ⁻³
Diffraktometer	κ–CCD (Nonius)	D500 (Siemens)
Generatorleistung	50 kV, 30 mA	40 kV, 20 mA
Strahlung	Mo–Kα	Cu–Kα
Monochromator	Graphit	Graphit
Detektor	CCD-Flächendetektor	Szintillationszähler
Meßbereich	8,5° ≤ 2Θ ≤ 54,2°	7° ≤ 2Θ ≤ 60°
Reflexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 12	
Schrittweite		0,05 °
Anzahl der Frames	360	
Meßzeit pro Frame	15	
Abtastung	φ–Scan	Θ/2Θ
Detektorabstand	25 mm	
Completeness	80,7 %	
Drehwinkel zwischen Frames	1°	
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo, Scalepack [P12]	
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SHELXS–86 [P15]	Einsetzen des Strukturmodells von Tl ₂ PdCl ₄ (Kap. B 4.2.2)
Verfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL–93 [P16]	LSQ-Verfahren, GSAS (Version 1995) [P17]
μ	9,75 mm ⁻¹	
F(000)	896	224
Zahl der Reflexe	3507	78

Zahl der unabh. Reflexe	629	
Verfeinerte Parameter	22	25
Strukturparameter		11
R _p		0,1177
wR _p		0,1513
R _B		0,0591
R(F ²)		0,0739
R _{int.} (SHELXL-93)	0,0764	
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0518 (414 Reflexe)	
R1 (alle F _o)	0,0850 (629 Reflexe)	
wR2	0,1549	
Restelektronendichte (N(e) / Å ³), max./min	5,69 (d(Cs) = 3,40 Å / - 1,15	
Goof	1,043	1,31

Tab. 12: Lageparameter und Parameter thermischer Auslenkung für Cs₂PdCl₄ (orthorhombische und tetragonale Modifikation)

Cs₂PdCl₄ - orthorhombische Modifikation

Atom	Punktlage	x	y	z	U _{eq}	
Cs	8g	0,2709 (1)	0,24187 (9)	¼	0,0546 (5)	
Pd	4a	0	0	0	0,0394 (5)	
Cl(1)	8e	0,2190 (4)	0	0	0,052 (1)	
Cl(2)	8f	0	0,2231 (4)	0,0221 (5)	0,051 (1)	

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs	0,0594 (8)	0,0618 (8)	0,0425 (7)	0	0	-0,0117 (6)
Pd	0,0398 (9)	0,0389 (9)	0,0395 (9)	0,0004 (7)	0	0
Cl(1)	0,043 (2)	0,047 (2)	0,066 (3)	-0,002 (2)	0	0
Cl(2)	0,049 (2)	0,043 (2)	0,060 (3)	-0,003 (2)	0	0

Cs₂PdCl₄ - tetragonale Modifikation

Atom	Punktlage	x	y	z	U _{iso}
Cs	2e	0	½	½	0,04122
Pd	1a	0	0	0	0,01333
Cl	4j	0,224 (1)	x	0	0,03883

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs	0,0732	0,04385	0,00661	0	0	0
Pd	0,00831	U ₁₁	0,02335	0	0	0
Cl	0,0295	U ₁₁	0,05748	0,00102	0	0

2.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die **tetragonale Modifikation** von Cs₂PdCl₄ kristallisiert isotyp zu K₂PtCl₄ [15]. Palladiumatome sind quadratisch-planar von vier Chloratomen im Abstand von 2,347(7) Å umgeben. Cäsiumatome werden achtfach in Form eines Quaders von Chloratomen im Abstand von 3,522(6) Å koordiniert. Chloratome zeigen eine quadratisch-pyramidale Koordination mit einem Palladiumatom als Pyramidenspitze und vier Cäsiumatomen als Pyramiden Grundfläche. Die isolierten quadratisch-planaren [PdCl₄]²⁻-Baugruppen liegen exakt deckend gestapelt in Richtung [001] vor (Abb. 18). Der Pd–Pd-Abstand entspricht dem Wert der kristallographischen c-Achse (4,6757 Å).

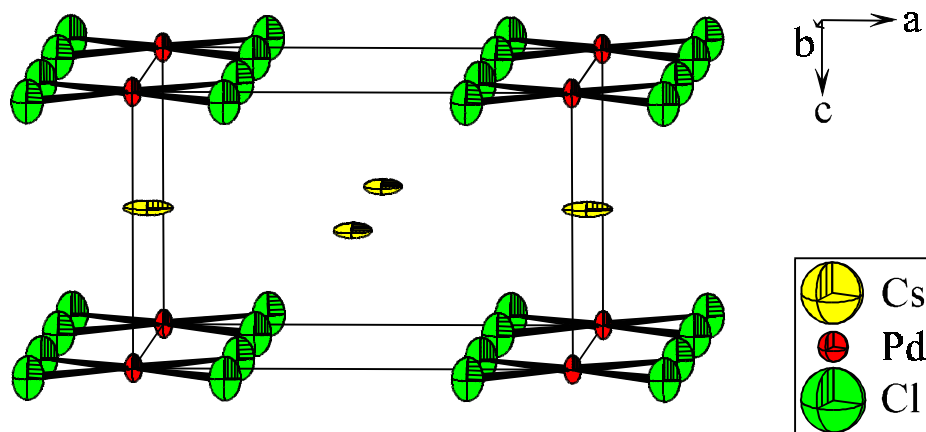


Abb. 18: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₂PdCl₄ - tetragonale Modifikation

Die [PdCl₄]²⁻-Baugruppen der **orthorhombischen Modifikation** können als quadratisch-planar beschrieben werden, da die Pd–Cl-Abstände im Rahmen der Fehlerabweichung übereinstimmen. Die Baugruppen sind nicht mehr parallel zur (001)-Ebene angeordnet, sondern leicht aus dieser verkippt. Aufgrund des eingeschriebenen Symmetrieelementes 2₁ entlang [001] sind die [PdCl₄]²⁻-Einheiten in dieser Richtung gegeneinander verkippt. Daraus resultiert auch die Verzerrung des Polyeders um Cäsium. Hier werden vier unterschiedliche Cs–Cl-Abstandswerte zwischen 3,480(1) Å und 3,581(3) Å beobachtet.

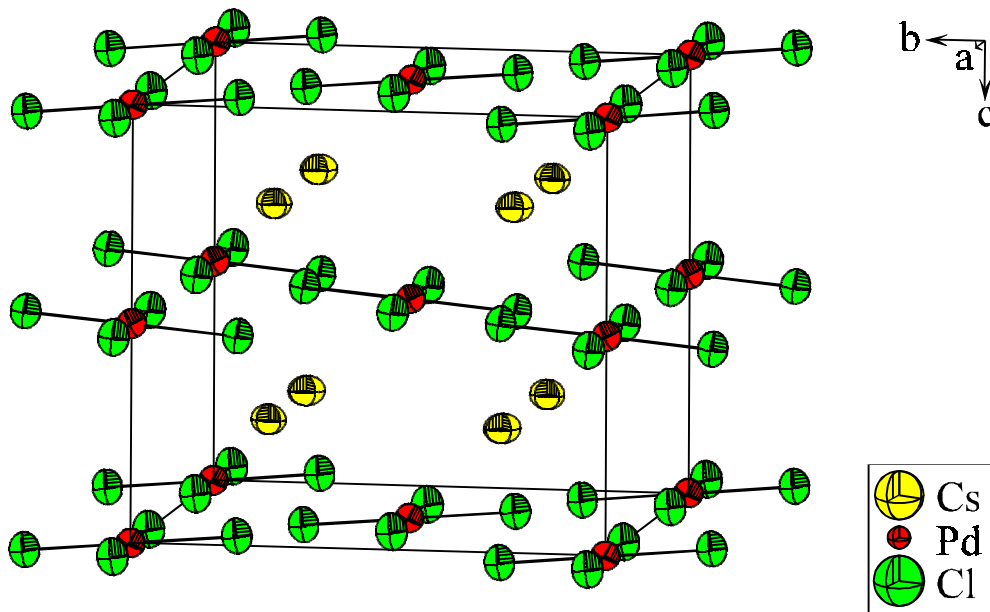
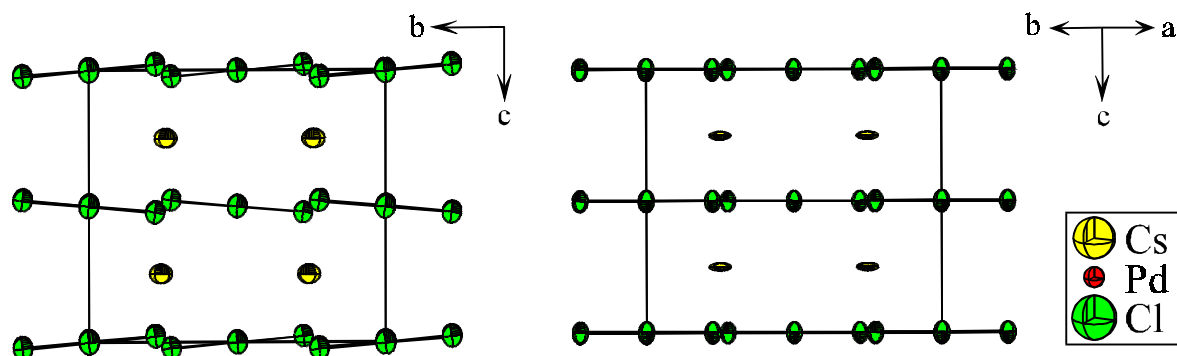


Abb. 19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₂PdCl₄ - orthorhombische Modifikation

Tab. 13: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in den Kristallstrukturen von Cs₂PdCl₄ (tetragonale und orthorhombische Modifikation)

Cs ₂ PdCl ₄ (tetragonal)				Cs ₂ PdCl ₄ (orthorhombisch)			
Cs	-	Cl	3,522 (6) 8 ×	Cs	-	Cl(1)	3,480 (1) 2 ×
						Cl(2)	3,546 (4) 2 ×
						Cl(1)	3,519 (7) 2 ×
						Cl(2)	3,581 (3) 2 ×
Pd	-	Cl	2,347 (7) 4 ×	Pd	-	Cl(1)	2,306 (4) 2 ×
						Cl(2)	2,310 (4) 2 ×
Cl	-	Pd	2,347 (7)	Cl(1)	-	Pd	2,306 (4)
	-	Cs	3,522 (6) 4 ×		-	Cs	3,480 (1) 2 ×
					-	Cs	3,519 (7) 2 ×
				Cl(2)	-	Pd	2,310 (4)
					-	Cs	3,546 (4) 2 ×
					-	Cs	3,581 (3) 3 ×
Cl	-	Pd	90 4 ×	Cl(1)	-	Pd	90 4 ×
					-	Cl(2)	90 4 ×

Besonders deutlich wird die Verwandtschaft der beiden Modifikationen, wenn man die tetragonale Elementarzelle über die Flächendiagonale entsprechend der orthorhombischen Modifikation aufstellt. Zusätzlich ist eine Verdoppelung der c-Achse notwendig. Ein Blick in Richtung der orthorhombischen a-Achse zeigt deutlich die Unterschiede aufgrund der verkippten [PdCl₄]-Baueinheiten in der orthorhombisch kristallisierenden Modifikation auf. Es ergibt sich eine Elementarzelle mit vierfachem Volumen der ursprünglichen tetragonalen Zelle. Dabei vervierfachen sich die Zähligkeiten der Atomlagen, die Chlorlage 4j muß in zwei achtzählige Lagen (8e und 8f) aufgespalten werden.

**Abb. 20:** Vergleich der beiden Modifikationen von Cs₂PdCl₄ (links: orthorhombisch, Blick in Richtung [100]; rechts: tetragonal, transformierte Aufstellung, Koordinatenkreuz entsprechend der tetragonalen Aufstellung)

Die Verwandtschaft zwischen den hier beschriebenen Modifikationen von Cs₂PdCl₄ kommt auch in gruppentheoretischen Betrachtungen zum Ausdruck. Durch Transformation entsprechend eines translationsgleichen Übergangs gelangt man vom tetragonalen Raumgruppentyp P4/mmm zur unkonventionellen Aufstellung P 2/m 1 2/m, die durch Aufstellung der Zelle über die Flächendiagonale in den konventionellen Raumgruppentyp C 2/m 2/m 2/m unter Verdopplung des Elementarzellenvolumens übergeht. Durch eine Verdopplung der kristallographischen c-Achse (klassengleicher Übergang) wird der Raumgruppentyp Cmcm, in dem die orthorhombische Modifikation von Cs₂PdCl₄ kristallisiert, erreicht. Eine weitere Diskussion der beiden Modifikationen erfolgt im Zusammenhang mit den entsprechenden Rubidiumverbindungen in Kapitel B 3.2.3.

P 4/m 2/m 2/m (Nr. 123)

Cs₂PdCl₄ (tetragonal)

$$a = 7,4098 \text{ \AA}$$

$$c = 4,6757 \text{ \AA}$$

$$T \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{t(2)} T^* \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

C 2/m 2/m 2/m (Nr. 65)

$$a' = 10,479 \text{ \AA}$$

$$b' = 10,479 \text{ \AA}$$

$$c' = 4,6757 \text{ \AA}$$

$$T \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \xrightarrow{k(2)} T^* \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

C 2/m 2/c 2₁/m (Nr. 63)

$$a'' = 10,479 \text{ \AA}$$

$$b'' = 10,479 \text{ \AA}$$

$$c'' = 9,3514 \text{ \AA}$$

Cs₂PdCl₄ (orthorhombisch)

$$a = 10,529 \text{ \AA}$$

$$b = 10,310 \text{ \AA}$$

$$c = 9,460 \text{ \AA}$$

2.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Cs₂PdCl₄

Die **Raman-Spektren** der beiden Modifikationen von Cs₂PdCl₄ wurden unter Verwendung eines Argon-Lasers, Erregerwellenlänge 647,1 nm, aufgenommen. Die Spektren stimmen in Linienabfolge und -lage annähernd überein. Es werden je vier Linien im Bereich von 50 cm⁻¹ bis 350 cm⁻¹ beobachtet. Nach [41] kann folgende Zuordnung vorgenommen werden:

Cs ₂ PdCl ₄ orthorhombisch	Cs ₂ PdCl ₄ tetragonal	Zuordnung (tetragonal)
301 cm ⁻¹	298 cm ⁻¹	ν_1 (A _{1g})
269 cm ⁻¹	267 cm ⁻¹	ν_4 (B _{2g})
194 cm ⁻¹	193 cm ⁻¹	ν_2 (B _{1g})
85 cm ⁻¹	82 cm ⁻¹	E _g

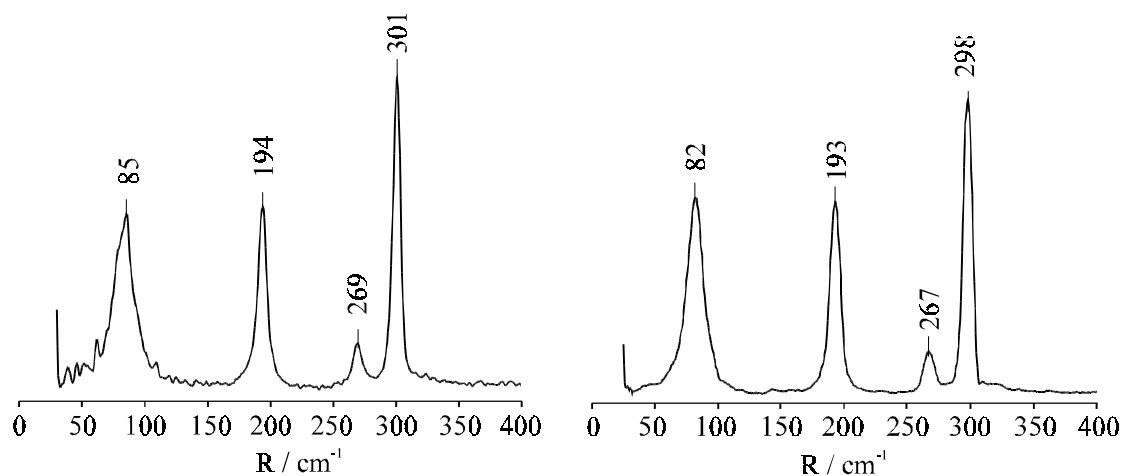


Abb. 21: Raman-Spektren von Cs₂PdCl₄; a) orthorhombische Modifikation, b) tetragonale Modifikation

Die Zuordnung der Schwingung für die tetragonale Modifikation bei 82 cm⁻¹ im Raman-Spektrum erfolgte durch Betrachtung der möglichen Normalschwingungen im Kristall. In Cs₂PdCl₄ (tetragonal) können im Raman-Spektrum vier Normalschwingungen (A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g) auftreten. Die Schwingung der Rasse E_g stellt dabei eine Libration dar und wird bei niedrigen Wellenzahlen auftreten. Für das Raman-Spektrum der orthorhombischen

Modifikation wird eine Erhöhung der maximalen Linienanzahl auf 18 ($5 A_g + 5 B_{1g} + 4 B_{2g} + 4 B_{3g}$) berechnet. Insbesondere die Anzahl der Librationen ($5 B_{1g} + 4 B_{2g} + 4 B_{3g}$) erhöht sich, was im Spektrum durch die Feinstruktur im Bereich $< 100 \text{ cm}^{-1}$ deutlich erkennbar ist.

Das **IR-Spektrum** von Cs₂PdCl₄ (orthorhombisch) zeigt vier intensive Banden. Hiervon können drei Banden zugeordnet werden.

327,1 cm^{-1}	ν_6
181,5 cm^{-1}	keine Zuordnung
163,0 cm^{-1}	ν_7
129,5 cm^{-1}	ν_3

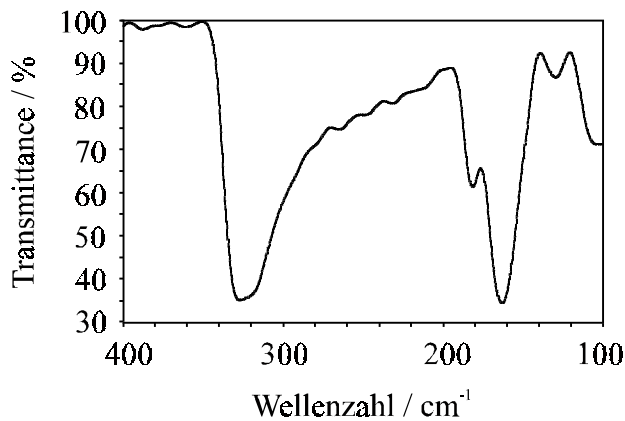


Abb. 22: IR-Spektrum von Cs₂PdCl₄ (orthorhombisch) im Bereich von 400 bis 100 cm^{-1}

Für das IR-Spektrum der beiden Modifikationen wurden die folgenden möglichen Schwingungen ermittelt: bei der tetragonalen Modifikation können maximal sechs IR-aktive Schwingungen ($2 A_{2u} + 4 E_u$) beobachtet werden. Für die orthorhombische Modifikation erhöht sich die maximale Anzahl an zu beobachtenden Schwingungen auf 17 ($6 B_{1u} + 7 B_{2u} + 4 B_{3u}$). Dies spiegelt sich in der Feinstruktur des beobachteten IR-Spektrums bzw. der sehr breiten Bande um 300 cm^{-1} wider. Neben den oben aufgeführten intensiven Banden können noch einige sehr schwache beobachtet werden. Außerdem wird die Überlagerung von Banden durch die Breite der intensivsten Banden deutlich.

2.2.5 Thermoanalytische Untersuchungen an Cs₂PdCl₄

Nach Untersuchungen von *Safonov* und *Mireev* [19] soll Cs₂PdCl₄ bei 486 °C kongruent schmelzen. Zur näheren Charakterisierung der dargestellten Modifikationen von Cs₂PdCl₄ wurden DTA/TG- sowie DSC-Untersuchungen durchgeführt.

Die DTA-Kurve von Cs₂PdCl₄ (orthorhombisch) (Heizrate 6 K/min) zeigt einen endothermen Effekt bei 470 °C, der reversibel ist (Kühlkurve 456 °C). Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurden für die tetragonale Modifikation mit diesen Werten übereinstimmende Ergebnisse erhalten (Schmelzpunkt 468 °C, Abkühlkurve 453,4 °C). In der Heizkurve der tetragonalen Modifikation (Heizrate 6 K/min) werden zusätzlich schwache Effekte bei 243,5 °C und 300 °C beobachtet. Eine entsprechende Zuordnung in der Abkühlkurve ist aufgrund der kleinen Intensität der Effekte nicht möglich. Anhand der integrierten TG-Messung sollte zudem überprüft werden, ob hier eventuell ein Dicäsiumtetrachloropalladat(II)-Monohydrat „Cs₂PdCl₄ · H₂O“ vorliegt. Der geringe Masseunterschied zwischen Cs₂PdCl₄ (M = 514,04 g·mol⁻¹) und „Cs₂PdCl₄ · H₂O“ (M = 532,06 g·mol⁻¹) erschwert hier eine Aussage. Bei einer Gesamteinwaage von 89,86 mg wurde ein Masseverlust von 1,66 mg erhalten. Läge ein Monohydrat vor, hätte theoretisch eine Massendifferenz von 3,05 mg beobachtet werden sollen. Es handelt sich daher wahrscheinlich nicht um ein Hydrat. Die Massendifferenz kommt möglicherweise durch anhaftendes Oberflächenwasser an Substanz und Tiegel zustande.

Ein Nachweis des Vorliegens von Wasser in der Kristallstruktur mit Hilfe der IR-Spektroskopie war aufgrund eines Defektes des zur Verfügung stehenden Gerätes nicht möglich.

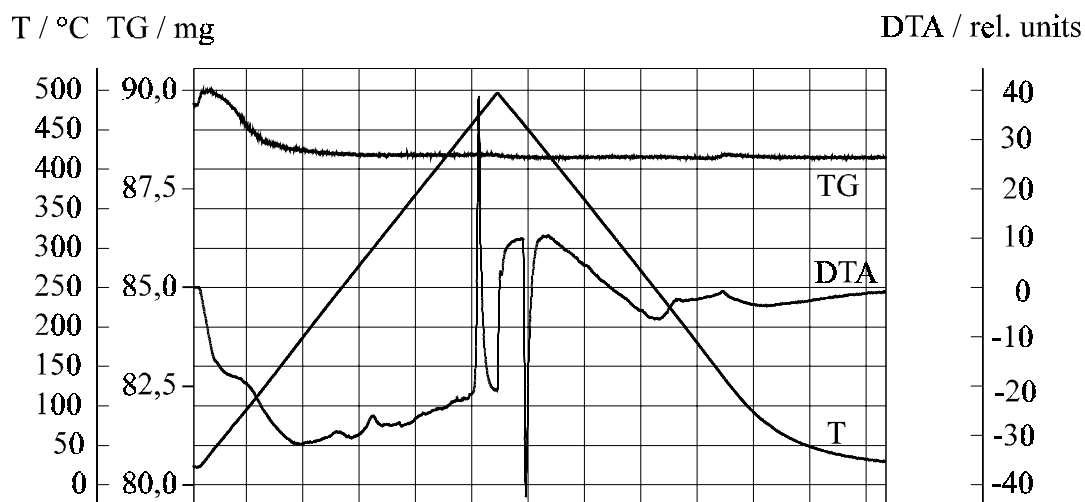
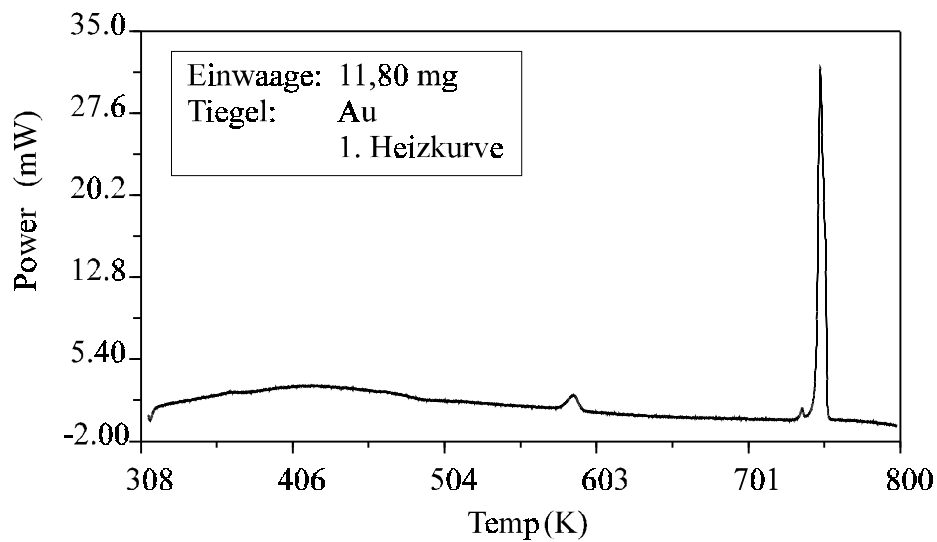


Abb. 23: DTA/TG-Untersuchung an Cs₂PdCl₄ (tetragonal)

Zur genaueren Bestimmung von möglichen Phasenumwandlungen, die mit geringen Enthalpieänderungen verbunden sind, wurden DSC-Untersuchungen durchgeführt. Die DSC-Kurve der orthorhombischen Modifikation von Cs₂PdCl₄ zeigt bei 315 °C einen endothermen Effekt. Bei 461 °C tritt ein kleiner endothermer Effekt auf, der Schmelzpunkt der entstandenen Verbindung liegt bei 475 °C. In der Abkühlkurve wird das Erstarrungssignal bei 456,7 °C beobachtet. Das Signal bei 315 °C tritt in der zweiten Heizkurve nicht mehr auf. Es handelt sich wahrscheinlich um eine irreversible Reaktion. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm der untersuchten Substanz nach der DSC-Messung zeigt neben Reflexen der orthorhombischen Modifikation noch weitere starke Reflexe, die nicht zugeordnet werden konnten.

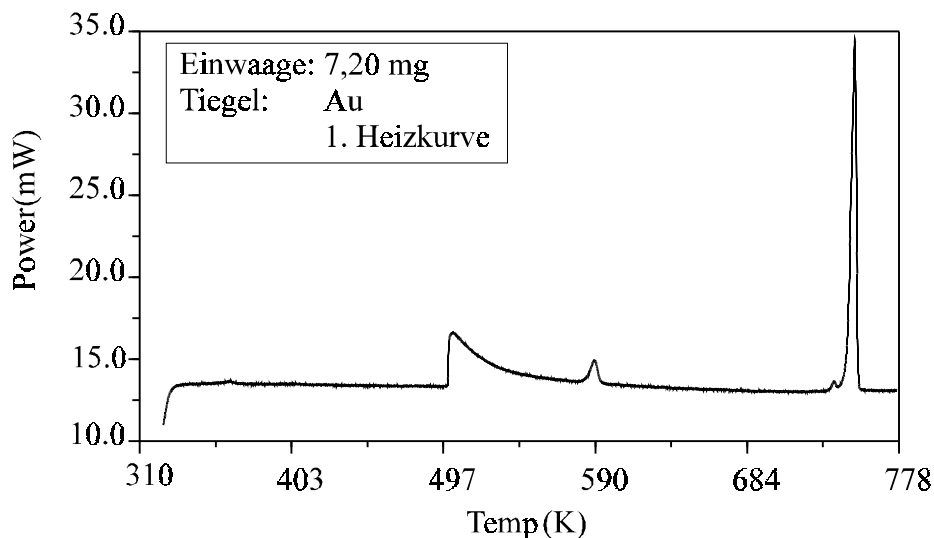


Region from (K)	572,420	725,972	723,984
Region to (K)	604,174	737,507	765,172
Onset temp. (K)	580,057	730,759	745,414
Max. rate (mW/min)	4,007	3,469	137,211
Peak pos. (K)	588,505	735,065	748,162
Enthalpy (J)	0,067	0,007	0,925
(J/g)	5,670	0,594	78,401
(Cal)	0,016	0,002	0,221
(Cal/g)	1,355	0,142	18,734

Abb. 24: DSC-Untersuchung an Cs₂PdCl₄ (orthorhombisch)

In der DSC-Kurve von tetragonal kristallisierendem Cs₂PdCl₄ werden zwei Phasenumwandlungen bei 230 °C und 316 °C beobachtet. Der kleine endotherme Effekt liegt bei 464,8 °C, der Schmelzpunkt wurde mit 477,7 °C bestimmt. Die erste Kühlkurve zeigt Effekte bei 458,1 °C und 418 °C. In der zweiten Heizkurve wird keine Phasenumwandlung mehr beob-

achtet. Lediglich ein endothermer Effekt bei 436,7 °C und der Schmelzpeak bei 474,6 °C treten auf. Ein Pulverdiffraktogramm zeigt neben sehr schwachen Reflexen der orthorhombischen Modifikation von Cs₂PdCl₄ dieselben starken Reflexe einer unbekannt Substanz wie das Pulverdiffraktogramm der orthorhombischen Modifikation nach DSC-Untersuchungen. Reflexe der tetragonalen Modifikation werden nicht mehr beobachtet.



Region from	(K)	489,200	579,127	733,453	740,229
Region to	(K)	578,698	598,204	740,061	754,488
Onset temp.	(K)	499,886	584,315	734,689	746,474
Max. rate	(mW/min)	40,003	5,708	3,632	64,465
Peak pos.	(K)	503,096	590,059	737,936	750,844
Enthalpy	(J)	0,487	0,046	0,006	0,504
	(J/g)	67,632	6,395	0,824	69,965
	(Cal)	0,116	0,011	0,001	0,120
	(Cal/g)	16,161	1,528	0,197	16,718

Abb. 25: DSC-Untersuchung von Cs₂PdCl₄ (tetragonal)

Um die Phasenumwandlungen genauer zu untersuchen, wurde eine neue Probe der tetragonalen Modifikation bis zu einer Temperatur von 630 K aufgeheizt. Die erste Umwandlung zeigt sich in Form eines sehr unsymmetrischen Signals, dessen Maximum bei einer Temperatur von 241,6 °C liegt. Das zweite Signal ist wesentlich schärfer bei 319,3 °C. In der Abkühlkurve sowie in der zweiten Heizkurve treten keinerlei Effekte mehr auf, so daß davon auszugehen ist, daß irreversible Umwandlungen ablaufen. Ein Pulverdiffraktogramm zeigt wiederum das Reflexmuster einer unbekannt Substanz.

Im ersten Schritt findet die Umwandlung von der tetragonalen in die orthorhombische Modifikation statt. Dies wurde durch ein weiteres DSC-Experiment bewiesen, welches nach

einer Maximaltemperatur von 550 K abgekühlt wurde, um nur die erste Phasenumwandlung zu betrachten. Das Pulverdiffraktogramm enthält hier ausschließlich Reflexe der orthorhombischen Modifikation von Cs₂PdCl₄. Die zweite Phasenumwandlung führt zu einer Verbindung, die noch nicht näher charakterisiert werden kann. Ein Indizierungsversuch der Reflexe des Pulverdiffraktogramms ergab eine monokline Metrik.

Tab. 14: Ergebnis der Indizierung eines Pulverdiffraktogramms einer unbekanntan Verbindung, die bei DSC-Untersuchungen an Cs₂PdCl₄ entstanden ist

Indizierungsprogramm	a / Å	b / Å	c / Å	β / °
TREOR [P8]	11,272(6)	11,016(7)	7,304(2)	101,99
ITO [P7]	11,266	5,494	7,277	102,061
	11,287	5,503	7,267	101,987

Da im Pulverdiffraktogramm neben schwachen Reflexen von orthorhombisch kristallisierendem Cs₂PdCl₄ nur Reflexe einer unbekanntan Substanz zu beobachten sind, kann davon ausgegangen werden, daß es sich um eine dritte, niedersymmetrische Modifikation von Cs₂PdCl₄ handelt.

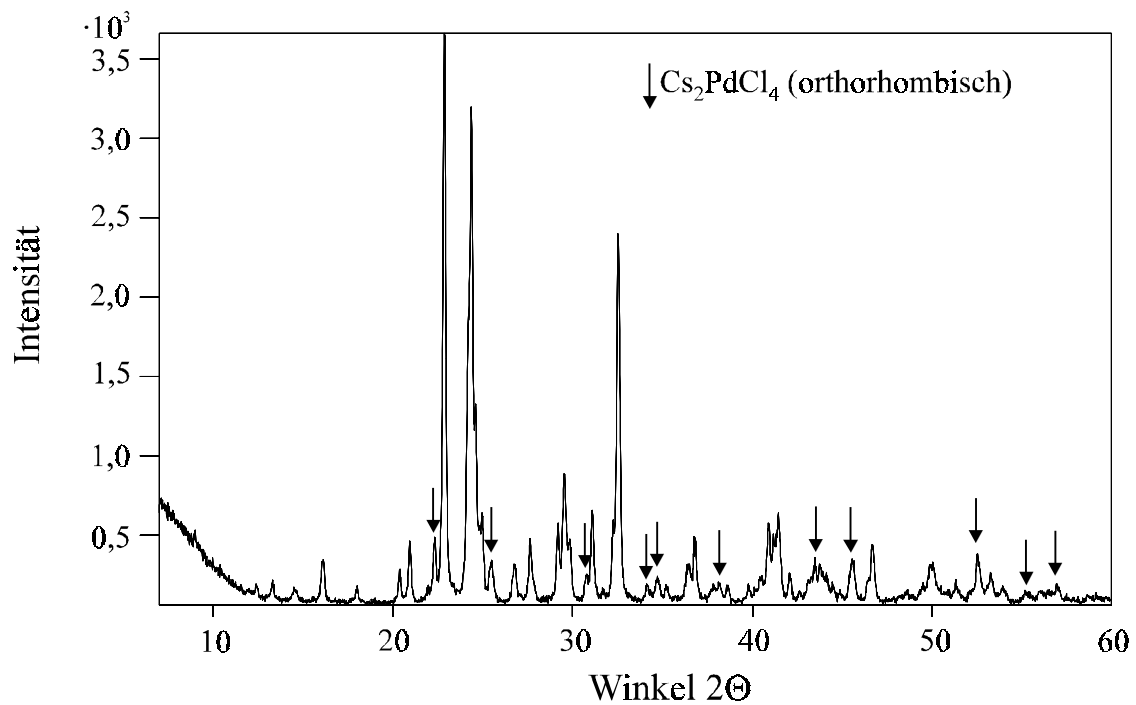


Abb. 26: Pulverdiffraktogramm der unbekanntan Substanz, möglicherweise unbekanntan Modifikation von Cs₂PdCl₄ (Verunreinigung durch Cs₂PdCl₄ (orthorhombisch) durch Pfeile gekennzeichnet)

2.2.6 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs₂PdCl₄

Die nach dem MAPLE-Konzept berechnete Gitterenergie stimmt für beide Modifikationen von Cs₂PdCl₄ gut mit dem Wert der Summe der Edukte überein. Für die tetragonale Modifikation ergibt sich eine Abweichung von 1,0 %, während für die orthorhombische Modifikation 2,0 % Abweichung beobachtet werden. Beide Modifikationen zeigen eine geringe Raumerfüllung von etwa 54 %. Die MAPLE-Werte für Cäsium und Palladium liegen im Bereich der Edukte, der Wert für Chlor liegt zwischen den Werten von CsCl und PdCl₂ (vgl. Kap. A 6.3.1).

Tab. 15: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs₂PdCl₄

	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
tetragonale Modifikation								
Cs	172,62	8,0	352,18	-0,50455	0,59217	83,7074	83,7074	196,4867
Pd	61,32	4,0	234,73	-1,07189	2,51604	355,6622	88,9156	208,7119
Cl	178,09	4,9611	234,73	0,61139	0,71756	101,4330	101,4330	238,0943
orthorhombische Modifikation								
Cs	173,48	7,9656	348,00	-0,49804	0,57421	82,6279	82,6279	190,5275
Pd	60,28	3,9999	230,59	-1,10208	2,54122	365,6796	91,4199	210,8006
Cl(1)	176,94	4,8815	230,59	0,61936	0,71407	102,7546	102,7546	236,9368
Cl(2)	178,53	4,8492	230,96	0,60849	0,70154	100,9510	100,9510	232,7779
Verbindung								
			Raum- erfüllung	Madelung- konstante	Coulombanteil der Gitterenergie / kcal·mol ⁻¹	Coulombanteil der Gitterenergie / kJ·mol ⁻¹		
Cs ₂ PdCl ₄ tetragonal			54,02 %	6,5706	928,81	3888,00		
Cs ₂ PdCl ₄ orthorhombisch			54,04 %	6,5209	938,35	3927,92		
Summe der Edukte (2·E _c (CsCl) + E _c (PdCl ₂))					919,74	3850,00		

2.3 CsPdCl₃ [75]

Durch Erhöhung des Palladiumanteils relativ zu Cs₂PdCl₄ sollte es möglich sein, Verbindungen darzustellen, die kondensierte [PdCl₄]²⁻-Baugruppen enthalten. Die erste palladiumreichere Verbindung, die im CsCl/PdCl₂-System synthetisiert werden konnte, ist CsPdCl₃.

2.3.1 Darstellung von CsPdCl₃

CsPdCl₃ wird durch Aufschmelzen eines fein pulverisierten Gemenges von CsCl und PdCl₂ im Verhältnis 1:1 in der Flamme eines Gasbrenners in einer ausgeheizten, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasampulle und anschließendem Abschrecken unter einem Wasserstrahl, gefolgt von vierwöchigem Tempern bei 350 °C, dargestellt. Einkristalle konnten mit Hilfe dieser Präparationsmethode nicht erhalten werden.

Mit Hilfe der Solvothermalsynthese aus einem Ansatz von CsCl und PdCl₂ mit D₂O als Lösungsmittel konnten Einkristalle von CsPdCl₃ isoliert und die zunächst über Pulvermethoden ermittelte Kristallstruktur bestätigt werden. Eine evakuierte, abgeschmolzene Quarzglasampulle mit 0,3 g eines Gemenges CsCl und PdCl₂ im Einwaageverhältnis 1:1 und 0,5 ml D₂O wurde direkt in einen Ofen der Temperatur 150 °C gebracht. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen. Auf diese Art war es nicht möglich, ein phasenreines Präparat von CsPdCl₃ zu erhalten. In D₂O als Lösungsmittel resultiert ein Gemenge aus CsPdCl₃ sowie Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 D₂O (vgl. Kapitel B 2.5.3) und Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 D₂O (vgl. Kapitel B 2.5.2) in Form von Einkristallen. Ziel des Experimentes unter hydrothermalen Bedingungen mit D₂O als Lösungsmittel sollte eigentlich die Darstellung der deuterierten Verbindung Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 D₂O sein. Die entsprechende hydratisierte Verbindung war in H₂O phasenrein dargestellt worden.

2.3.2 Röntgenographische Untersuchungen an CsPdCl₃

Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte mit Hilfe von Pulvermethoden. Die Indizierung des gemessenen Pulverdiffraktogramms (PW 1050/25, Philips) wurde unter Zuhilfenahme der Programme TREOR [P8] und ITO [P7] durchgeführt. Die Elementarzellenparameter zeigen eine gute Übereinstimmung.

Tab. 16: Elementarzellenparameter von CsPdCl₃, Bestimmung über Indizierung der Reflexe eines Pulverdiffraktogramms

Elementarzellenparameter	TREOR [P8]	ITO [P7]
a / Å	13,750(7)	13,751
b / Å	10,556(7)	10,540
c / Å	8,482(5)	8,485

Als mögliche Raumgruppentypen wurden aufgrund der Auslöschungsbedingungen Iba2 (Nr. 45) und Ibam (Nr. 72) ermittelt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe Direkter Methoden (SIRPOW.92 [P19]) in beiden Raumgruppentypen. Die Verfeinerung wurde mit dem Programm GSAS [P17] durchgeführt. Die Lösung im azentrischen Raumgruppentyp Iba2 ist identisch mit derjenigen in Ibam. Für alle Atome ergeben sich in Iba2 für die Lageparameter z Werte, die im Rahmen der Standardabweichung gleich Null sind. Deshalb wurde die zentrosymmetrische Aufstellung gewählt. Die Übereinstimmung des Pulverdiffraktogramms mit einer entsprechenden Simulation ist gut, Abweichungen in den Intensitäten sind durch Textureffekte verursacht.

Tab. 17: Berechnete und beobachtete Reflexlagen und Intensitäten für CsPdCl₃
(Berechnung mit LAZY PULVERIX [P2], Bestimmung der Reflexlagen mit AXES [P6])

hkl	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	I _{calc.}	I _{obs.}	hkl	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	I _{calc.}	I _{obs.}
110	10,563	10,566	4,42	15,69	530	41,694	41,676	5,15	21,19
200	12,888	12,847	4,01	12,96	611	41,744		19,09	
020	16,784	16,791	19,18	27,43	004	42,615	42,585	36,33	50,26
211	18,620	18,615	31,06	33,71	620	43,056	43,144	6,09	12,85
121	20,837		7,85		602	44,987	44,936	10,99	12,00
002	20,937	20,918	20,67	37,79	251	46,205	46,166	6,46	15,03
310	21,145	21,137	58,20	76,20	532	47,097	47,061	9,92	14,78
220	21,218		23,25		314		48,043	13,85	21,05
112	23,505	23,478	100,00	88,51	224	48,078		5,51	
202	24,662	24,640	87,73	100,00	622	48,342	48,297	15,76	18,54
130	26,122	26,119	29,48	36,61	523	49,353	49,336	11,38	12,39
022	26,953	26,933	69,78	78,26	134	50,673	50,680	9,75	16,78
321	27,845	27,806	12,73	16,90	721	50,779		10,35	
411	29,298	29,278	5,72	12,25	060	51,931	51,898	6,41	19,17
312	29,928	29,925	53,85	69,24	451	51,938		11,36	
222	29,982		19,70		613	52,116		9,49	
420	31,058	31,014	13,18	19,85	352	52,334	52,256	15,23	21,42
330	32,062	32,035	17,30	25,67	640	52,921	52,865	5,39	10,26
402	33,569		8,95		334	54,311	54,299	7,22	10,01
510	33,705	33,647	25,17	29,85	514	55,402	55,373	511,24	9,13
213	35,353	35,329	6,09	12,29	361	57,081		5,59	
141	36,215		8,22		244	57,295	57,213	20,22	15,78
240	36,445	36,409	40,39	39,99	642	57,530		5,90	
521	38,423	38,373	24,39	29,53	732	57,993	58,205	7,69	13,29
332	38,606	38,567	32,39	30,10	732	58,025	58,205	7,00	13,29
042	40,219	40,187	37,58	28,12	262	58,303		14,70	
341	40,851	40,813	5,47	10,03	552	59,315	59,263	8,29	9,56
323	41,221	41,180	4,56	9,74					

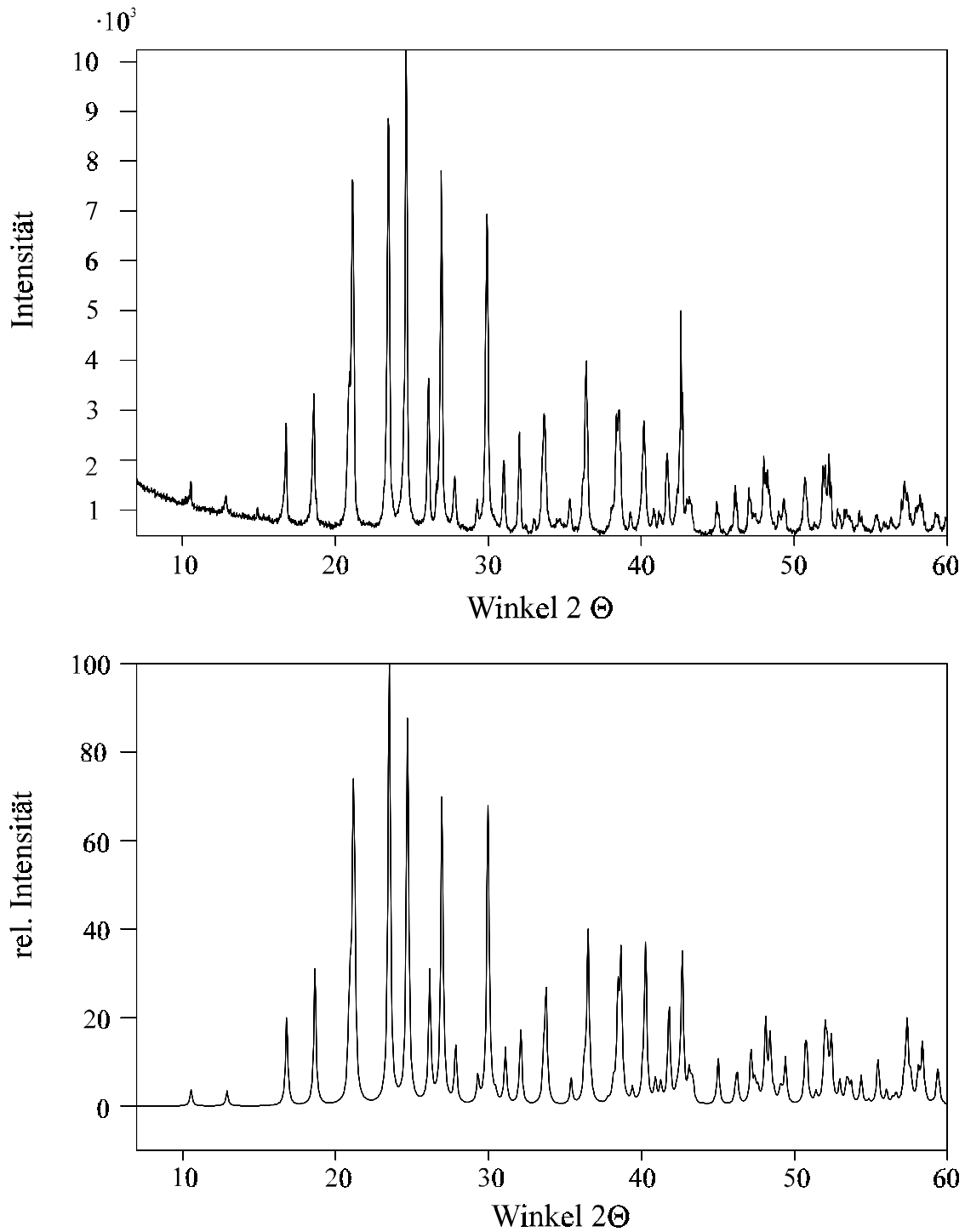


Abb. 27: Gemessenes und simuliertes (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramm von CsPdCl₃ (wenige schwache Reflexe deuten auf geringe Verunreinigung)

Abbildung 28 zeigt das Ergebnis der Verfeinerung mit dem Programm GSAS [P17]. Die unten dargestellte Differenzkurve zwischen beobachtetem und berechnetem Diffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung.

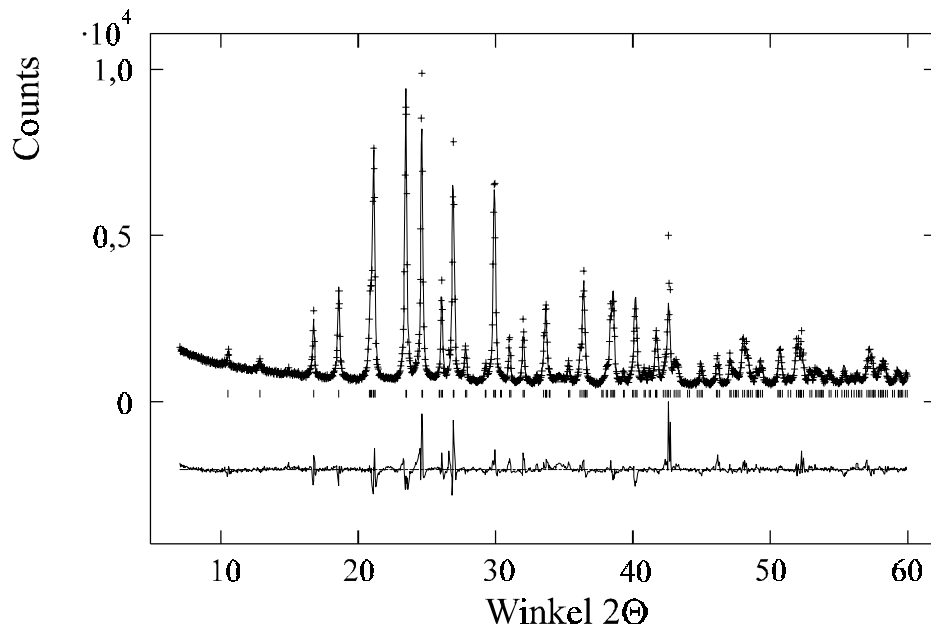


Abb. 28: Röntgenpulverdiffraktogramm von CsPdCl₃; gemessenes (+) und verfeinertes Diffraktogramm (Linie), darunter Lagen möglicher Bragg-Reflexe und Differenzkurve

Die Bestätigung der Kristallstruktur erfolgte durch Einkristallstrukturuntersuchung. Ein rotbrauner plättchenförmiger Kristall wurde mit Hilfe eines Kristallklebers aus Paraffin-Toluol in einem Markröhrchen (\varnothing 0,2 mm) fixiert. Die Messung erfolgte mit einem κ -CCD-Diffraktometer (Nonius). Das Ergebnis der Röntgenpulverstrukturbestimmung wurde als Startmodell eingesetzt und mit Hilfe des Programmes SHELXL-93 [P16] verfeinert. Eine unabhängige Strukturlösung (Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]) und anschließende Verfeinerung (Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL-93 [P16]) führte zu einer übereinstimmenden Lösung.

Bei der Einkristallstrukturrechnung wurde eine translatorische Fehlordnung mit dem Vektor $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ beobachtet. Die für die Einkristallstrukturlösung angegebenen Daten berücksichtigen das Vorliegen dieses Fehlordnungsmodells.

Tabelle 18 zeigt eine Gegenüberstellung der kristallographischen Daten und Meßbedingungen der Pulver- und der Einkristalluntersuchung. In Tabelle 19 (Tab. 19a: Einkristall-Lösung, Tab. 19b: Pulverlösung) sind die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter aufgeführt. Tabelle 20 enthält die Parameter anisotroper thermischer Auslenkung.

Tab. 18: Kristallographische Daten und Meßbedingungen

	Pulverdaten	Einkristalldaten
Formel	CsPdCl ₃	CsPdCl ₃
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Ibam (Nr. 72)	Ibam (Nr. 72)
Elementarzellenparameter	a = 13,727 (1) Å b = 10,556 (1) Å c = 8,479 (1) Å	a = 13,724 (1) Å b = 10,579 (1) Å c = 8,499 (1) Å
Formeleinheiten pro EZ	8	8
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	1228,6 (4) Å ³ / 1195,8 Å ³	1233,94 Å ³ / 1195,8 Å ³
Dichte (röntgenogr. / exp.)	3,738 g·cm ⁻³ /3,654 (6) g·cm ⁻³	3,721 g·cm ⁻³ /3,654 (6) g·cm ⁻³
Diffraktometer	PW 1050/25 (Philips)	κ-CCD (Nonius)
Generatorleistung	40 kV, 20 mA	50 kV, 30 mA
Strahlung	Cu-Kα	Mo-Kα
Monochromator	Graphit (gebogen)	Graphit
Detektor	Proportional-Zählrohr	CCD-Flächendetektor
Meßbereich	7° ≤ 2θ ≤ 60°	8,1° ≤ 2θ ≤ 63°
Reflexbereich		-20 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 11
Schrittweite	0,02°	
Anzahl der Frames		360
Sekunden / Scan	30	30
Abtastung	Θ/2Θ	φ-Scan
Detektorabstand		25 mm
Completeness		84,2 %
Drehwinkel zwischen Frames		1°
Datenreduktion und Zellverfeinerung		Denzo, Scalepack [P12]
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SIRPOW.92 [P19]	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]
Zahl der Reflexe Verfeinerung	49 LSQ-Verfahren, GSAS (Version 1995) [P17]	Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL-93 [P16]
μ		9,97 mm ⁻¹
F(000)	1216	1216
Zahl der Reflexe	210	6838
Zahl der unabhängigen Reflexe		1044
Zahl der verfeinerten Parameter	38	54 (Rechnung mit Fehlordnung)
Strukturparameter	15	
R _p	0,0718	
wR _p	0,0976	
R _B	0,0529	
R(F ²)	0,1075	
R _{int.} (SHELXL-93)		0,0885

R1 ($F_o > 4 \sigma(F_o)$)	0,0353 (656 Reflexe)
R1 (alle F_o)	0,0708 (1044 Reflexe)
wR2	0,0688
Restelektronendichte ($N(e) / \text{\AA}^3$), max./min	0,66 ($d_{\text{Pd}(1)} = 0,85 \text{\AA}$) / -1,25
GooF	0,907

Tab. 19a: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in \AA^2 der Einkristall-Lösung ($U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$)

Atom	x	y	z	Besetzung	U_{eq}	
Cs(1)	8f	0,82462 (3)	0	1/4	1,0	0,0485 (2)
Pd(1)	8j	0,55130 (4)	0,14512 (5)	0	0,880 (1)	0,0377 (2)
Pd(1A)	8j	0,4471 (3)	0,1442 (4)	0	0,120 (1)	0,037 (1)
Cl(1)	8j	0,7072 (1)	0,2179 (2)	0	0,886 (2)	0,0468 (6)
Cl(1A)	8j	0,7879 (9)	0,288 (1)	0	0,114 (2)	0,034 (4)
Cl(2)	8j	0,4953 (1)	0,3459 (1)	0	1,0	0,0461 (4)
Cl(3)	8j	0,3946 (1)	0,0622 (2)	0	0,880 (3)	0,0679 (9)
Cl(3A)	8j	0,606 (1)	0,061 (1)	0	0,120 (3)	0,067 (6)

Tab. 19b: Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} in \AA^2 der Pulverlösung

Atom	x	y	z	U_{iso}	
Cs	8f	0,8230 (3)	0	1/4	0,021 (2)
Pd	8j	0,5511 (3)	0,1458 (4)	0	0,023 (2)
Cl(1)	8j	0,7079 (9)	0,220 (1)	0	0,025 *
Cl(2)	8j	0,4940 (8)	0,346 (1)	0	0,025 *
Cl(3)	8j	0,3934 (9)	0,066 (1)	0	0,022 (6)

* U_{iso} -Werte wurden bei der Verfeinerung festgehalten.

Tab. 20: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 von CsPdCl₃ entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hk a^* b^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,0462 (3)	0,0539 (3)	0,0455 (3)	0,0015 (2)	0	0
Pd(1)	0,0286 (3)	0,0221 (3)	0,0624 (4)	0	0	0,0009 (3)
Pd(1A)	0,029 (2)	0,022 (2)	0,059 (3)	0	0	0,002 (2)
Cl(1)	0,033 (1)	0,033 (1)	0,074 (1)	0	0	-0,0036 (8)
Cl(1A)	0,036 (7)	0,020 (6)	0,047 (7)	0	0	-0,003 (5)
Cl(2)	0,0445 (8)	0,0255 (7)	0,068 (1)	0	0	0,0031 (7)
Cl(3)	0,0299 (9)	0,026 (1)	0,147 (2)	0	0	0,0032 (8)
Cl(3A)	0,050 (9)	0,03 (1)	0,12 (1)	0	0	-0,006 (7)

2.3.3 Beschreibung der Kristallstruktur

CsPdCl₃ ist das erste Cäsiumchloropalladat(II), in dem die für Pd(II) charakteristischen [PdCl₄]²⁻-Baugruppen nicht mehr isoliert auftreten. Es hat eine Kondensation dieser Gruppen durch Kantenverknüpfung zu dimeren Baugruppen [Pd₂Cl₆]²⁻ stattgefunden. CsPdCl₃ ist die erste rein anorganische Verbindung, die diese Baueinheit enthält. Palladium ist rechteckig-planar von vier Cl-Atomen im Abstand zwischen 2,259(1) Å und 2,323(2) Å umgeben. Die Chloratome an der verbrückenden Kante weisen erwartungsgemäß einen größeren Pd-Cl-Abstand auf als die terminalen Chloratome. Der mittlere Pd-Cl-Abstand liegt mit $\bar{d} = 2,293$ Å im Bereich dessen, was für isolierte, quadratisch-planare PdCl₄-Baugruppen gefunden wird. Der Cl(3)-Pd-Cl(3)-Winkel an der verbrückenden Kante beträgt 86,51(6)°. Er ist damit etwas kleiner als der entsprechende Winkel in Palladiumchlorid mit 86,86(9)°. Der Pd-Pd-Abstand innerhalb der dimeren Einheit liegt mit 3,3780(9) Å in einer vergleichbaren Größenordnung mit dem Wert in PdCl₂ (3,343(1) Å) (Kap. B 1.1.1).

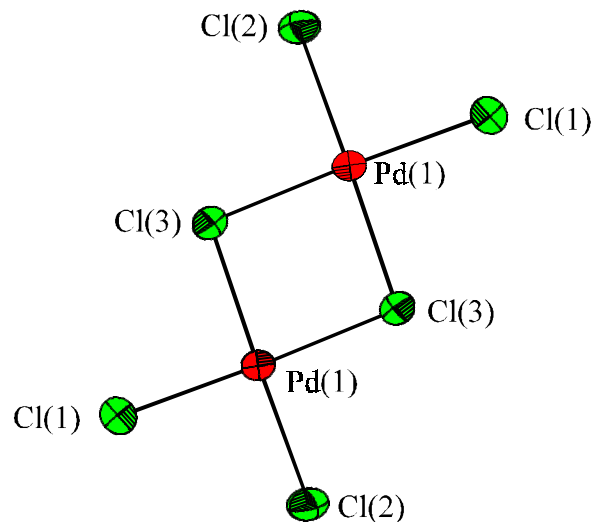


Abb. 29: Dimere Baugruppe $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ in CsPdCl_3

Aufgrund des beschriebenen Verknüpfungsmotivs sollte die systematische Formel der Baueinheit $[(\text{PdCl}_{2/2}\text{Cl}_2)_2]^{2-}$ lauten. Hierin kommt zum Ausdruck, daß die dinukleare Baugruppe pro Palladiumatom je zwei terminale sowie zwei verbrückende Chloratome enthält. Da die Einheit in bisherigen Literaturstellen jedoch als $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bezeichnet wurde, sollen im folgenden beide Schreibweisen synonym verwendet werden.

Die Koordination von Cäsium mit Chlor ist recht unregelmäßig. Sie kann näherungsweise als verzerrtes pentagonales Prisma beschrieben werden. Die umgebenden Chloratome stammen dabei aus sechs unterschiedlichen $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ -Einheiten. Zugehörige Abstände sind Tabelle 21 zu entnehmen. Es ergibt sich ein mittlerer Cs–Cl-Abstand von $\bar{d} = 3,633 \text{ \AA}$. Dieser Wert liegt im Rahmen dessen, was von Cäsiumchlorometallaten mit zehnfach von Chlor koordiniertem Cäsium entsprechend einer statistischen Auswertung von Daten der ICSD [P4] bekannt ist. Neben 12-fach und 8-fach koordiniertem Cäsium tritt die Koordinationszahl CN = 10 am dritthäufigsten auf.

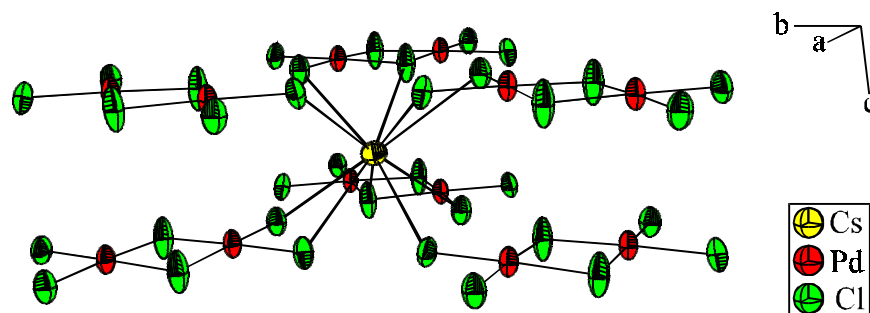


Abb. 30: Koordinationspolyeder um Cäsium in CsPdCl_3 ; $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Baugruppen, denen die Chloratome angehören, sind mit eingezeichnet

Die terminalen Chloratome Cl(1) und Cl(2) werden übereinstimmend tetragonal-pyramidal von vier Cäsiumatomen als Grundfläche und einem Palladiumatom als Pyramidenspitze koordiniert. Im Gegensatz dazu weisen verbrückende Chloratome der Lage Cl(3) nur die Koordinationszahl CN = 4 (zwei Cäsiumatome sowie 2 Palladiumatome) auf.

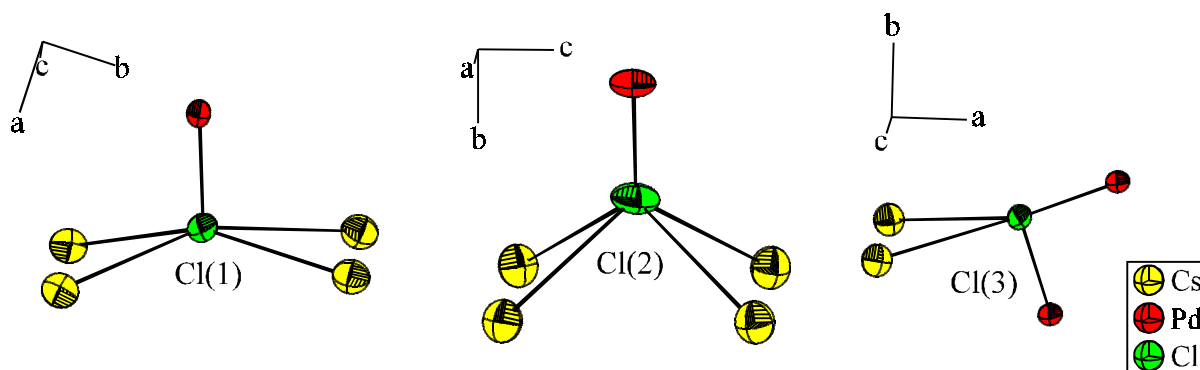


Abb. 31: Koordinationspolyeder um Chloratome der Lagen Cl(1), Cl(2) und Cl(3) in CsPdCl₃

Tab. 21: Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von CsPdCl₃ (Standardabweichungen in Klammern) (ORFFE [P23])

Cs	-	Cl(1)	3,525 (2)	2 ×		
	-	Cl(2)	3,558 (1)	2 ×		
	-	Cl(2)	3,644 (1)	2 ×		
	-	Cl(1)	3,689 (2)	2 ×		
	-	Cl(3)	3,742 (1)	2 ×		
Pd	-	Cl(2)	2,259 (1)		Cl(2) - Pd - Cl(1)	90,10 (6)
	-	Cl(1)	2,274 (2)		Cl(2) - Pd - Cl(3)	92,30 (6)
	-	Cl(3)	2,316 (2)		Cl(1) - Pd - Cl(3)	91,09 (7)
	-	Cl(3)	2,323 (2)		Cl(3) - Pd - Cl(3)	86,51 (6)
Pd	-	Pd	3,378 (1)			
Cl(1)	-	Pd	2,274 (2)			
	-	Cs	3,525 (2)	2 ×		
	-	Cs	3,689 (2)	2 ×		
Cl(2)	-	Pd	2,259 (1)			
	-	Cs	3,558 (1)	2 ×		
	-	Cs	3,644 (1)	2 ×		
Cl(3)	-	Pd	2,316 (2)			
	-	Pd	2,323 (2)			
	-	Cs	3,742 (1)	2 ×		

Die Kristallstruktur von CsPdCl₃ zeigt einen schichtförmigen Aufbau. Dabei wechseln sich Schichten aus $[(\text{PdCl}_{2/2}\text{Cl}_2)_2]^{2-}$ -Baugruppen mit Cäsium-Schichten ab, wie mit Blick parallel [010] (Abb. 32) zu erkennen ist. Bei Betrachtung parallel [001] (Abb. 33) wird deutlich, daß die $[(\text{PdCl}_{2/2}\text{Cl}_2)_2]^{2-}$ -Baugruppen aus verschiedenen Schichten gestaffelt übereinander angeordnet sind.

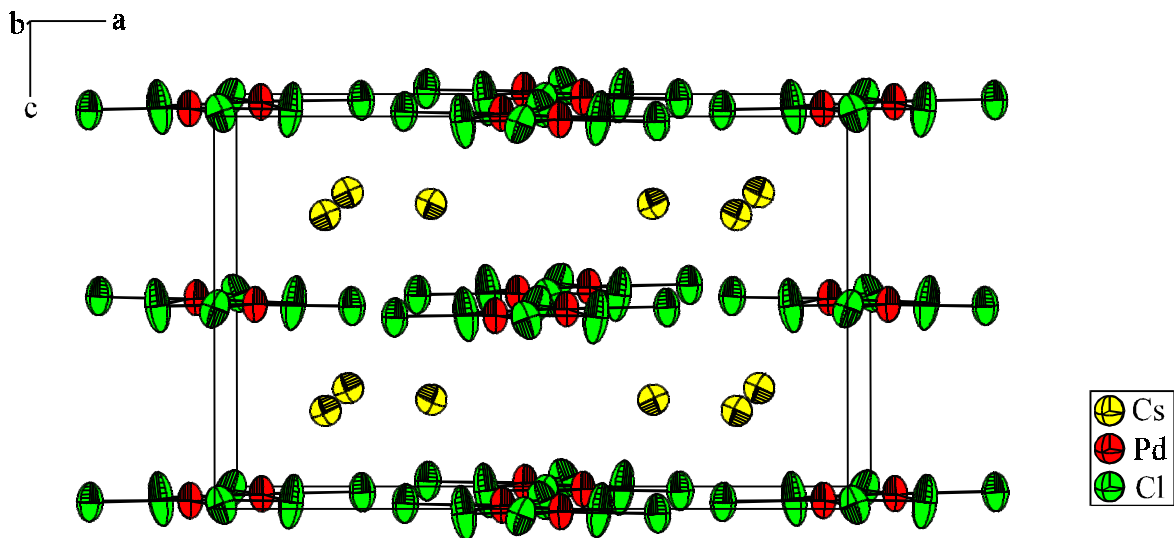


Abb. 32: Darstellung des schichtförmigen Aufbaus von CsPdCl₃, Blick in Richtung [010]

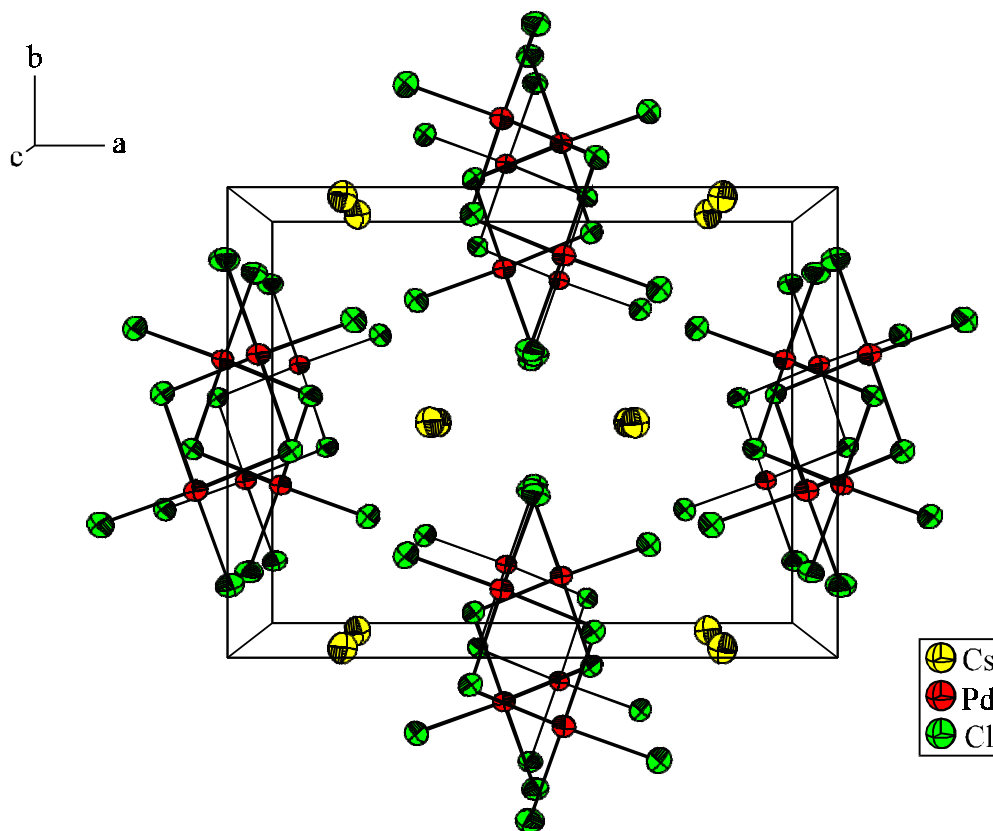


Abb. 33: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CsPdCl₃, Darstellung in Richtung [001]

Diese Schichtstruktur führt auch zu den beobachteten Problemen bei der Einkristallstrukturlösung, da bei den vermessenen Kristallen eine translatorische Fehlordnung mit einem Verschiebungsvektor $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ beobachtet wurde. Dies äußert sich im Auftreten von drei starken Restelektronenpeaks bei Verwendung der Strukturlösung aus Pulverdaten. Aufgrund der Lage dieser Restelektronenpeaks muß teilweise anstelle der gestaffelt gestapelten Anordnung eine deckend gestapelte Anordnung der Pd–Cl-Schichten angenommen werden. Unter Einbeziehung der entsprechenden Atompositionen und Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ergibt sich für die Einkristalldaten ein Fehlordnungsanteil von durchschnittlich 12 %.

Die beobachteten Effekte können auf eine translatorische Fehlordnung zurückgeführt werden. Möglich wäre auch das Vorliegen eines Flächenzwillings. Der resultierende Effekt ist derselbe, weshalb auf eine Diskussion verzichtet werden kann.

2.3.4 Vergleich mit Verbindungen des Formeltyps ABX₃

Mit Kationen, die infolge ihrer Elektronenkonfiguration in quadratisch-planarer Umgebung auftreten können, sind nur wenige Verbindungen des Typs ABX₃ bekannt. So zeigen Ni(II)-Verbindungen mit A = Na, K, Rb, Cs und X = F, Cl, Br [76–88] ausschließlich oktaedrische Koordination von Ni²⁺. Für Ag(II) wird in KAgF₃ [89] ebenfalls eine oktaedrische Koordination beobachtet. Diese Verbindungen kristallisieren im Perowskittyp.

In CsAgF₃ [89] kann von einer quadratisch-planaren Koordination um Ag²⁺ gesprochen werden. Die [AgF₄]-Gruppen sind über trans-ständige Ecken zu ∞^1 [AgF₂F_{2/2}⁻]-Ketten verknüpft. Benachbarte AgF₄-Einheiten sind innerhalb des Strukturmotivs senkrecht zueinander angeordnet (Abstände: Ag–F_{terminal}: 2,111 Å; Ag–F_{verbrückend}: 2,130 Å). Die Koordinationserweiterung erfolgt durch zwei weitere Fluoratome im Abstand von 2,478 Å aus benachbarten Ketten. Wie CsAgF₃ können auch die Verbindungen MCuF₃ (M = Na, K, Rb) [90–96] beschrieben werden. In RbAgF₃ [89] wird eine geringere Jahn-Teller-Verzerrung der Oktaeder um Silber als in CsAgF₃ und den Fluorocupraten MCuF₃ (M = Na, K, Rb) beobachtet.

Interessanter im Vergleich zu CsPdCl₃ erscheinen die Chlorocuprate(II). Während in RbCuCl₃ und CsCuCl₃ [97–99] noch eine (4+2)-Koordination beobachtet wird, bei der sich

über Flächen verknüpfte Oktaederstränge $\infty^1[\text{Cl}_{3/2}\text{CuCl}_{3/2}]^-$ bilden, zeichnet sich KCuCl₃ [100] durch Ausbildung dimerer [(CuCl_{2/2}Cl₂)₂]-Baugruppen (mittlerer Abstand Cu–Cl 2,288 Å) aus. Im Gegensatz zu den [(PdCl_{2/2}Cl₂)₂]-Baugruppen in CsPdCl₃ erfolgt in KCuCl₃ noch eine Koordinationserweiterung entsprechend einer starken Jahn-Teller-Verzerrung durch je ein Chloratom einer darunter und darüber liegenden Einheit im Abstand von 2,941(4) Å und 3,113(4) Å.

In den dimeren Baugruppen [(PdCl_{2/2}Cl₂)₂] und [(CuCl_{2/2}Cl₂)₂] stimmen die Abstände im Rahmen der Standardabweichung überein, wie Tabelle 22 zeigt. Dies entspricht den Erwartungen, da aufgrund der ähnlichen Ionenradien nach *Shannon* [101] von Pd²⁺ (64 pm) und Cu²⁺ (57 pm) mit CN = 4 ähnliche Abstandswerte angenommen werden müssen. Da für Cu²⁺ zusätzlich eine stark elongierte oktaedrische Koordination entsprechend der Jahn-Teller-Verzerrung vorliegt, kann ein Ionenradius nach *Shannon* zwischen 57 pm (CN = 4) und 73 pm (CN = 6) angenommen werden, was die Übereinstimmung der Metall-Chlor-Abstände im Rahmen der dreifachen Standardabweichung noch plausibler erscheinen läßt.

Tab. 22: Vergleich der M–Cl-Abstände in Å (M = Cu²⁺, Pd²⁺) in den dimeren Einheiten [M₂Cl₆]²⁻

Art des Chloratoms	CsPdCl ₃ Abstand Pd–Cl	KCuCl ₃ Abstand Cu–Cl
terminal	2,259 (1)	2,248 (3)
terminal	2,274 (2)	2,267 (3)
verbrückend	2,316 (2)	2,314 (3)
verbrückend	2,323 (2)	2,322 (3)

In beiden Verbindungen kann die Ausbildung von Schichten beobachtet werden. Diese Schichten sind in CsPdCl₃ planar, während in KCuCl₃ - trotz ebener Cu₂Cl₆-Einheiten - eine starke Wellung der Schichten beobachtet wird. In CsPdCl₃ erfolgt im Gegensatz zu KCuCl₃ die Stapelung der dimeren Baugruppen entlang [001] gestaffelt (vgl. Abb. 33). KCuCl₃ zeigt in Richtung [100] eine deckend gestapelte Anordnung (Abb. 34), wobei sich jedoch durch die leichte Verkippung der Baugruppen eine Koordinationserweiterung zu 4+2 entsprechend einer Jahn-Teller-Verzerrung für Cu(II) ergibt.

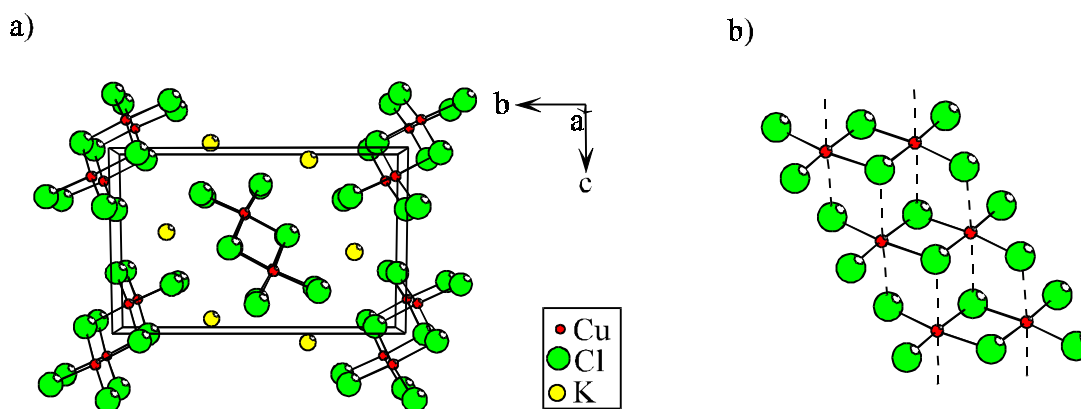


Abb. 34: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von KCuCl₃; a) Anordnung der [Cu₂Cl₆]²⁻-Baugruppen in der Elementarzelle von KCuCl₃; b) Koordinationserweiterung entsprechend einer Jahn-Teller-Verzerrung für Cu(II) zu CN = 4+2

Die beobachtete Kantenverknüpfung unter Ausbildung von Dimeren ist die einfachste denkbare Verknüpfung, um der Formel [PdX₃]⁻ zu entsprechen. Für diese Kondensation von PdCl₄-Baugruppen spricht die Kristallstruktur von PdCl₂, die Verknüpfungen über transständige Kanten zu eindimensional unendlichen Ketten aufweist, so daß [(PdCl₂Cl₂)₂]²⁻-Baugruppen als Teileinheiten dieser Struktur verstanden werden können. Als weitere Verbrückungsmöglichkeit wäre eine Verknüpfung über je zwei Ecken zu einer unendlichen Kette zu berücksichtigen. Eine solche Kondensation, die der Ag-F-Teilstruktur in CsAgF₃ [89] entspricht, konnte in Halogenopalladaten(II) bisher nicht beobachtet werden. Die in Tl₄Pd₃Cl₁₀ [102] (vgl. Kap. B 4.3) beschriebene tetramere Baueinheit [(PdCl₂Cl₂)₄]⁴⁻ entspricht ebenfalls dem Formeltyp [PdCl₃]⁻.

Oftmals bietet es sich an, in der Formelschreibweise zur Erleichterung des Vergleichs und der Diskussion von Kristallstrukturen strukturelle Eigenschaften auszudrücken. Für die beschriebene Verbindung CsPdCl₃ ist die Summenformel Cs₂[(PdCl₂Cl₂)₂] bzw. Cs₂[Pd₂Cl₆] zu verwenden. Eine falsche Zuordnung zum Strukturtyp der Perowskite ist damit ausgeschlossen.

2.3.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von CsPdCl₃

Das **Raman-Spektrum** von CsPdCl₃ wurde unter Verwendung eines Argon-Lasers mit Erregerwellenlänge $\lambda = 514,50$ nm aufgenommen. Im Bereich zwischen 250 cm^{-1} und 400 cm^{-1} treten vier für dimere [Pd₂Cl₆]-Baugruppen charakteristische Schwingungen auf.

357 cm^{-1}	ν_1, ν (MX _{str.} , MX _t)	A _g
338 cm^{-1}	ν_6, ν (MX _{str.} , MX _t)	B _{1g}
307 cm^{-1}	ν_2, ν (MX _{str.} , MX _b)	A _g
277 cm^{-1}	ν_7, ν (MX _{str.} , MX _b)	B _{1g}

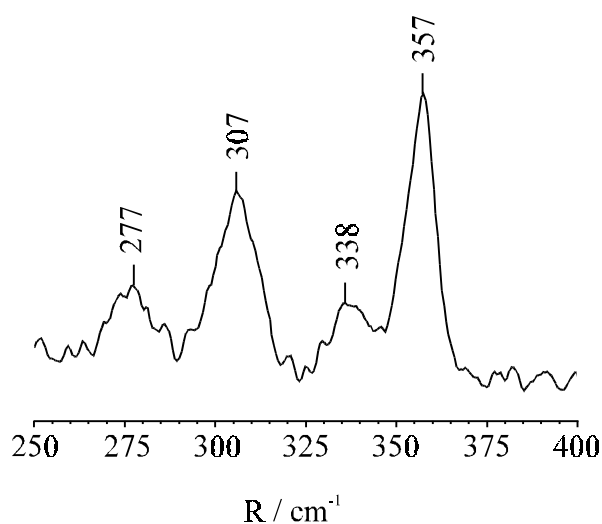


Abb. 35: Raman-Spektrum von CsPdCl₃

Die Linien sind im Vergleich mit Werten, die durch Messungen an (Ph₄ⁿN)₂[Pd₂Cl₆] [103] erhalten wurden, leicht zu größeren Wellenzahlen verschoben. Eine entsprechende Verschiebung ist auch im Vergleich zu berechneten Werten (Kap. A 3.4) zu beobachten.

Tab. 23: Vergleich der Linienlagen des Raman-Spektrums von CsPdCl₃ mit (Ph₄ⁿN)₂[Pd₂Cl₆] [103] sowie mit berechneten Werten (Kap. A 3.4)

CsPdCl ₃	(Ph ₄ ⁿ N) ₂ [Pd ₂ Cl ₆]	Rechnung HF	Rechnung SV
357 cm^{-1}	346 cm^{-1}	$330,1\text{ cm}^{-1}$	$356,2\text{ cm}^{-1}$
338 cm^{-1}	328 cm^{-1}	$310,7\text{ cm}^{-1}$	-
307 cm^{-1}	302 cm^{-1}	$266,9\text{ cm}^{-1}$	$294,6\text{ cm}^{-1}$
277 cm^{-1}	265 cm^{-1}	$212,4\text{ cm}^{-1}$	$256,7\text{ cm}^{-1}$

Zur Aufnahme des **IR-Spektrums** wurde die Substanz zwischen zwei Polyethylenscheiben verrieben. Zwei beobachtete Banden können zugeordnet werden. Außerdem treten zwei weitere Banden auf, die nicht zugeordnet werden konnten.

335 cm ⁻¹	ν_{12}, ν (MX _{tr.} , MX)	B _{2u}
176,8 cm ⁻¹	keine Zuordnung	
150,4 cm ⁻¹	ν_9 (out of plane def.)	B _{1u}
119 cm ⁻¹	keine Zuordnung	

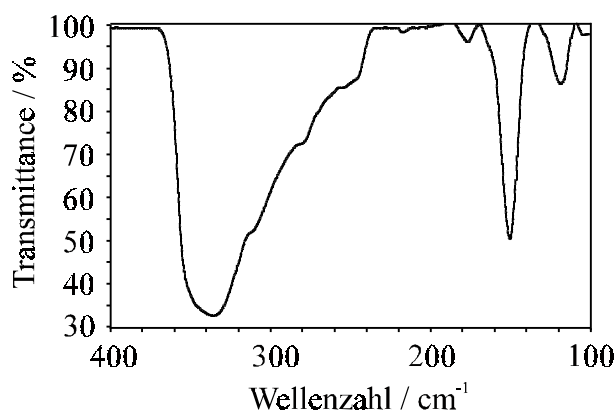


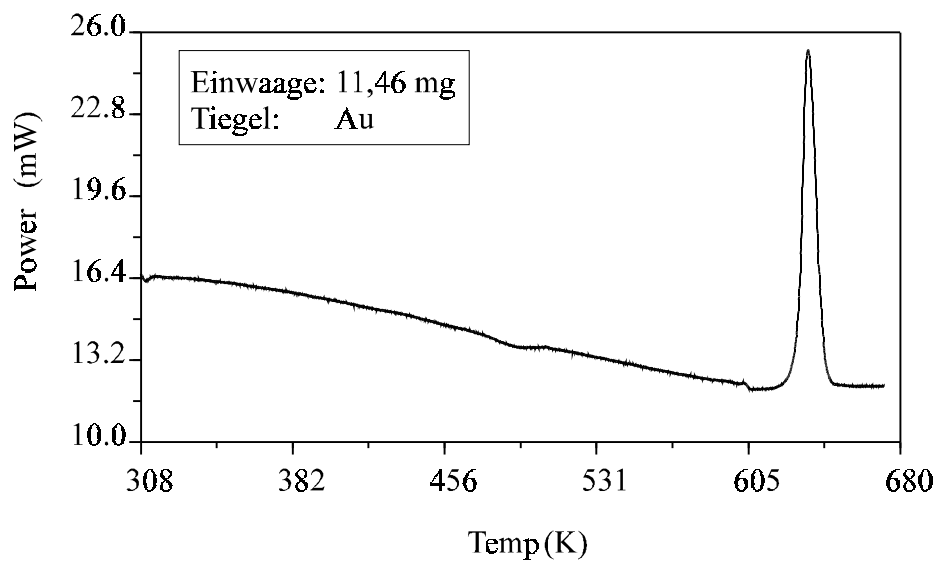
Abb. 36: IR-Spektrum von CsPdCl₃ im Bereich von 400 cm⁻¹ bis 100 cm⁻¹

Die Bande mit Maximum bei 335 cm⁻¹ ist sehr breit (Bereich von ca. 360 cm⁻¹ bis 250 cm⁻¹). Die von *Goggin* [103] berechneten Schwingungen ν_{12} (B_{2u}) 332 cm⁻¹, ν_{13} (B_{2u}) 263,1 cm⁻¹, ν_{16} (B_{3u}) 344,7 cm⁻¹ und ν_{17} (B_{3u}) 299,4 cm⁻¹ fallen alle in diesen Bereich, so daß hier von einer Überlagerung der einzelnen Banden ausgegangen werden muß.

Eine Ermittlung der maximalen Zahl der Normalschwingungen führt für das Raman-Spektrum zu 30 Schwingungen (9 A_g + 10 B_{1g} + 6 B_{2g} + 5 B_{3g}), wobei es sich bei den Schwingungen der Rasse B_{ng} (n = 1, 2, 3) um Librationen handelt. Dies kommt bei Betrachtung des Raman-Spektrums durch die Feinstruktur zum Ausdruck. Für das IR-Spektrum können Schwingungen der Rasse B_{1u} (5×), B_{2u} (9×) sowie B_{3u} (8×) erhalten werden. Die Schwingungen der Rasse A_u (5×) sind sowohl Raman- als auch IR-inaktiv.

2.3.6 Thermoanalytische Untersuchungen von CsPdCl₃

Die DSC-Kurve von CsPdCl₃ zeigt bei einer Temperatur von 222,7 °C ein sehr schwaches, breites, exothermes Signal. Bei diesem Signal handelt es sich jedoch nicht um einen mit der Probe verbundenen Effekt, er ist vielmehr mit dem verwendeten Goldtiegel in Zusammenhang zu bringen. Dasselbe Signal wurde auch mit leeren Goldtiegeln beobachtet. Der Schmelzpeak wird bei 361,6 °C bestimmt.



Region from (K)	476,887	609,320
Region to (K)	507,162	655,926
Onset temp. (K)	476,655	630,030
Max. rate (mW/min)	-2,551	36,620
Peak pos. (K)	495,893	634,767
Enthalpy (J)	0,022	0,640
(J/g)	-1,919	55,812
(Cal)	-0,005	0,153
(Cal/g)	-0,459	13,336

Abb. 37: DSC-Untersuchung an CsPdCl₃ (1. Heizkurve)

Der erhaltene Schmelzpunkt stimmt mit dem in [19] angegebenen Wert für „CsPd₃Cl₇“ (361 °C [19]) überein. Ob es sich bei der in [19] beschriebenen Verbindung um CsPdCl₃ oder CsPd₃Cl₇ handelt, kann nicht geklärt werden.

2.3.7 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPdCl₃

Der Coulomb-Anteil der Gitterenergie für CsPdCl₃ beträgt 3227,2 kJ·mol⁻¹ (Rechnung mit Daten der Pulverlösung) bzw. 3137,9 kJ·mol⁻¹ (Rechnung mit Einkristalldaten unter Berücksichtigung der Fehlordnung). Er weicht damit um 2,0 % bzw. 0,8 % vom Wert der Summe der Edukte ab. Die verbrückenden Chloratome tragen mit einem Madelunganteil der Gitterenergie von 132,4 kcal·mol⁻¹ um etwa 41–45 % stärker zum Gesamtwert der Gitterenergie bei als die terminalen Chloratome mit Werten von 93,8 kcal·mol⁻¹ und 91,1 kcal·mol⁻¹. Verdeutlicht werden kann dies zusätzlich durch einen Vergleich mit den entsprechenden Energieanteilen von Chloratomen in PdCl₂ als Beispiel für Kantenverknüpfungen und isolierten [PdCl₄]-Baugruppen für terminale Chloratome. Der Madelunganteil der Gitterenergie der an Kantenverknüpfungen beteiligten Chloratome in PdCl₂ liegt mit 114,7 kcal·mol⁻¹ unterhalb des entsprechenden Wertes in CsPdCl₃. Hier kann von einem Energiegewinn durch verbrückende Chloratome ausgegangen werden. Im Gegensatz dazu wird für terminale Chloratome in CsPdCl₃ ein kleinerer Energiewert als in isolierten [PdCl₄]-Baugruppen in Cs₂PdCl₄ (Werte zwischen 100,9 kcal·mol⁻¹ und 102,8 kcal·mol⁻¹; Kap. B 2.2.6) beobachtet.

Tab. 24: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPdCl₃

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs	177,09	9,8347	351,89	-0,57340	0,64622	95,1300	95,1300	214,4215
Pd	60,15	3,9546	225,40	-1,08057	2,43559	358,5446	89,6362	202,0385
Cl(1)	175,27	4,6839	229,05	0,56509	0,63685	93,7509	93,7509	211,3131
Cl(2)	177,45	4,5006	225,40	0,54891	0,61861	91,0665	91,0665	205,2625
Cl(3)	178,23	3,6381	232,29	0,79829	0,89966	132,4399	132,4399	298,5174

Raumerfüllung: 61,88 %

Madelungkonstante: 5,2369

Coulombanteil der Gitterenergie: 770,9319(1) kcal·mol⁻¹
3227,1216(4) kJ·mol⁻¹

Coulombanteil der Gitterenergie
als Summe der Edukte
(E_c(CsCl) + E_c(PdCl₂)): 755,62 kcal·mol⁻¹
3163,01 kJ·mol⁻¹

2.4 CsPd₂Cl₅

Eine weitere Erhöhung des Palladium-Anteils verglichen mit CsPdCl₃ sollte zu einer weitergehenden Verknüpfung der [PdX₄]-Baupruppen führen. Hier sind eine Kantenverknüpfung zu trimeren [Pd₃X₈]²⁻– oder höher kondensierten Gruppen entsprechend dem Formeltyp [Pd_nX_{2n+2}]²⁻ mit $n \geq 4$ denkbar. Als Alternative ist die Eckenverknüpfung der dimeren Einheiten anzusehen.

2.4.1 Darstellung und Charakterisierung

Durch Aufschmelzen eines Gemenges von CsCl und PdCl₂ im Einwaageverhältnis 1:3 in der Flamme eines Gasbrenners und Abschrecken unter einem Wasserstrahl sowie anschließendes sechswöchiges Tempern bei 280 °C wurde vom entstandenen Produkt ein Röntgenpulverdiffraktogramm erhalten, das nicht zuzuordnende Reflexe einer unbekannt Substanz zeigte. Die Variation von Temperzeit und -temperatur führte nicht zu einem phasenreinen Präparat. Lediglich der Hinweis auf eine Verbindung mit erhöhtem Palladium-Anteil konnte durch diese Experimente erhalten werden. Mit dem Reflexmuster der von *Safonov* und *Mireev* [19] angegebenen Verbindung CsPd₃Cl₇ besteht keine Übereinstimmung.

Durch Experimente unter hydrothermalen Bedingungen konnte CsPd₂Cl₅ als phasenreines Präparat dargestellt werden. Dazu wurde ein Gemenge mit einer Gesamteinwaage von 0,5 g im molaren Verhältnis CsCl-PdCl₂ 1:2 mit 0,5 ml destilliertem Wasser als Lösungsmittel bei 150 °C in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampulle umgesetzt.

Aus dem nach Absaugen des Lösungsmittels und Waschen des Präparates mit Ethanol und Diethylether isolierten kristallinen Produkt wurde ein dunkelrot-brauner Einkristall isoliert, in einem Markröhrchen (Ø 0,2 mm) befestigt und auf einem CAD4-Diffraktometer (Nonius) nach Bestimmung der Elementarzellenparameter vermessen.

Das Präparat ist, wie ein Vergleich des Diffraktogramms mit einem berechneten Reflexmuster aus Einkristalldaten zeigt, annähernd phasenrein. Eine Bestimmung der Reflexlagen wurde zur Durchführung einer Indizierung ausgeführt; die entsprechenden experimentell bestimmten und mit LAZY PULVERIX [P2] berechneten Reflexlagen und Intensitäten sind in Tabelle 25 enthalten.

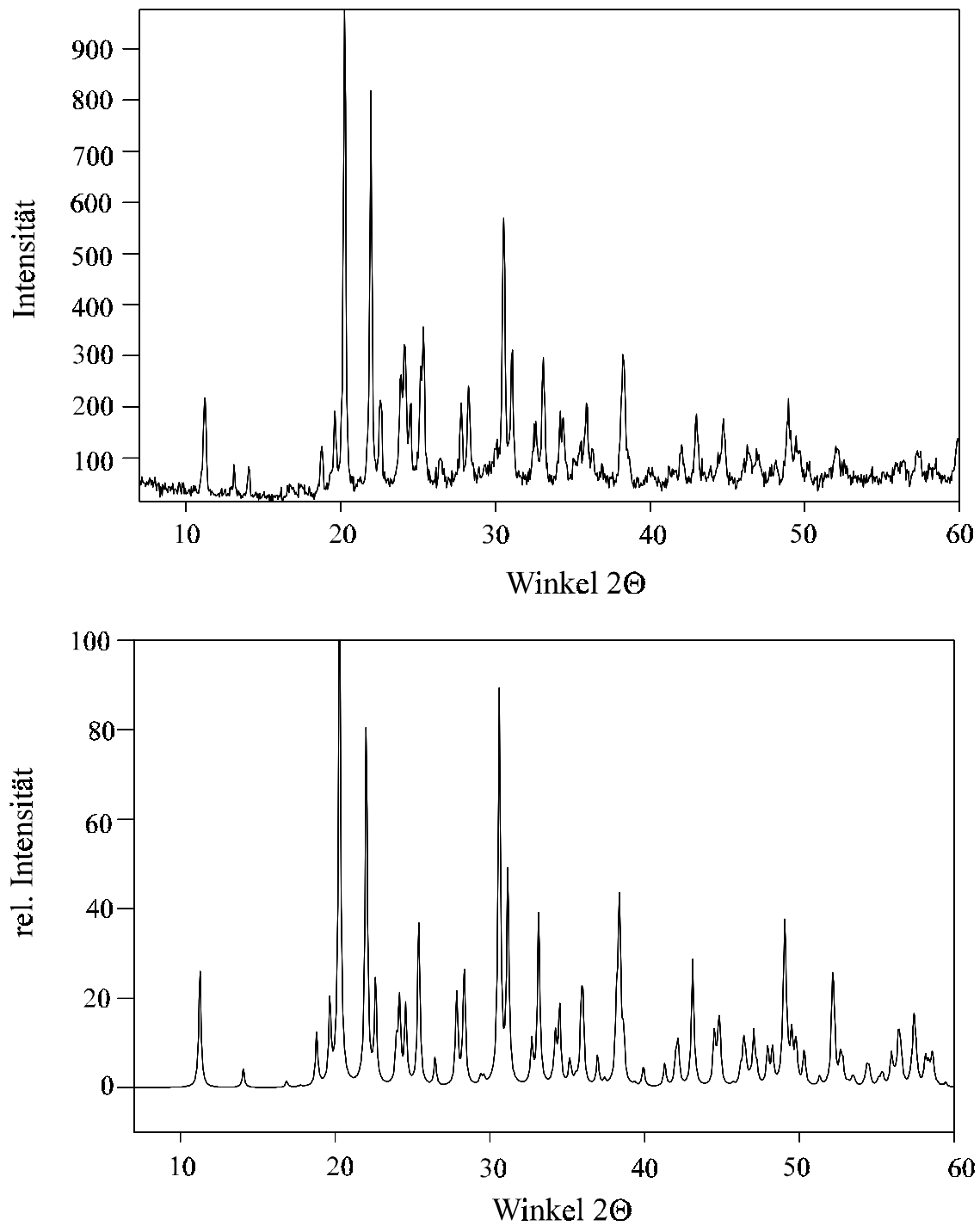


Abb. 38: Gemessenes und simuliertes (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramm von CsPd₂Cl₅ (wenige schwache Reflexe deuten auf geringe Verunreinigung)

Tab. 25: Experimentell bestimmte (AXES [P6]) und berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) Reflexlagen und Intensität von CsPd₂Cl₅

hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}
200	11,227	11,244	22,55	30,28	141	-	38,630	-	5,70
210	14,051	14,048	8,63	4,78	222	39,857	39,881	8,67	3,60
011	18,774	18,801	12,84	13,65	440	41,207	41,250	8,79	5,64
111	19,628	19,636	20,12	18,79	322 /	42,089	41,980 /	12,85	6,19 /
201 /	20,245	20,255 /	100,00	62,09 /	412		42,105		7,09
220		20,288		61,30	630	43,006	43,043	19,26	33,16
211	21,953	21,960	83,91	87,54	232	44,390	44,454	11,55	13,26
400	22,559	22,599	21,85	24,56	422	44,754	44,783	18,35	9,13
301	23,900	23,913	26,91	9,69	441	-	44,829	-	8,53
410	24,111	24,146	30,02	20,06	800	46,105	46,143	10,33	4,17
121	24,534	24,534	21,12	20,13	332	46,331	46,383	12,87	10,31
311	25,351	25,384	36,44	40,44	810	46,908	46,988	12,09	14,00
221	26,434	26,451	10,45	7,20	251	-	47,901	-	9,29
230	27,795	27,821	21,45	22,79	522	48,139	48,195	9,94	8,00
401 /	28,249	28,288 /	24,93	12,58 /	042	-	48,848	-	5,36
420		28,312		19,07	432	48,942	48,985	22,14	40,67
031	30,541	30,576	58,41	100,0	820	49,419	49,456	14,72	10,95
131	31,100	31,111	31,92	53,20	351 /	49,670	49,730 /	11,79	6,23 /
231	32,596	32,673	17,80	10,91	612		49,765		5,50
421 /	33,101	33,099 /	30,41	14,62 /	811	50,173	50,246	9,46	7,61
501		33,136		29,47	060	52,006	52,091	12,77	23,24
600 /	34,203	34,184 /	19,60	4,89 /	532	-	52,190	-	7,96
511		34,242		8,02	821	-	52,600	-	7,16
102	34,385	34,450	18,39	19,65	013	-	52,737	-	5,05
331	-	35,138	-	5,78	632	-	55,927	-	8,23
112	35,537	35,521	13,67	1,62	831 /	56,425	56,372 /	9,85	9,00 /
202 /	35,900	35,882 /	21,32	14,96 /	261		56,455		6,92
240		35,959		17,34	403	57,279	57,357	11,79	16,80
212	36,899	36,916	9,32	7,63	542 /	57,505	57,447 /	11,79	4,10 /
022	-	38,133	-	8,85	460		57,475		3,75
302 /	38,265	38,167 /	31,05	8,07 /	413	-	58,081	-	5,94
601		38,317		35,48	840	-	58,567	-	5,36
431	-	38,354	-	11,88	233	59,915	59,960	14,33	22,09
122	-	38,577	-	5,66					

Die Charakterisierung des Präparates erfolgte zusätzlich mittels EDX-Analyse. Die Kristalle sind relativ unregelmäßig, schuppenförmig und klein. Die Analyse ergab das alleinige Vorliegen von Cäsium, Palladium und Chlor. Die dunkelrot-braune Farbe der Kristalle weist auf den erhöhten Palladium-Anteil hin. Die Farbe der Präparate geht mit steigendem Palladium-Gehalt von orange-rot (Cs₂PdCl₄) über rot (CsPdCl₃) zu dunkelrot-braun (CsPd₂Cl₅) über.

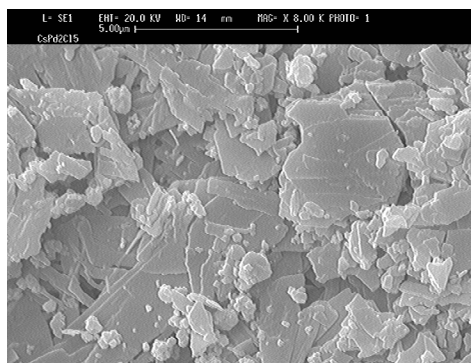


Abb. 39: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Präparates von CsPd₂Cl₅

2.4.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von CsPd₂Cl₅

Die Kristallstrukturbestimmung wurde an einem dunkelrot-braunen Einkristall vorgenommen. Die Messung erfolgte auf einem CAD4-Diffraktometer (Nonius). Die bei Einkristallmessungen bestimmten Elementarzellenparameter stimmen mit der Metrik, die am Pulver bestimmt wurde, überein.

Tab. 26: Metrikbestimmung an CsPd₂Cl₅

Metrikbestimmung	a / Å	b / Å	c / Å	Kristallsystem
Einkristall	15,725(3)	10,526(2)	5,275(1)	orthorhombisch
Pulver (ITO [P7])	15,759	10,559	5,272	orthorhombisch
Pulver (TREOR [P8])	15,742(9)	10,534(6)	5,284(3)	orthorhombisch

Die Absorptionskorrektur wurde unter Verwendung von Psi-Scan-Daten empirisch durchgeführt. Als mögliche Raumgruppentypen wurden aufgrund der Auslöschungsbedingungen Pn₂₁a (Nr. 33) und Pnma (Nr. 62) erhalten. Die Kristallstruktur wurde im zentrosymmetrischen Raumgruppentyp Pnma gelöst. Die weiteren kristallographischen Daten, Meßbedingungen, Atomlagen und thermischen Auslenkungsparameter sind den folgenden Tabellen 27 bis 29 zu entnehmen.

Tab. 27: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von CsPd₂Cl₅

Formel	CsPd ₂ Cl ₅
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Pnma (Nr. 62)
Elementarzellenparameter	a = 15,725 (3) Å b = 10,526 (2) Å c = 5,275 (1) Å
Formeleinheiten pro EZ	4
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	873,13 Å ³ / 890,2 Å ³
Diffraktometer	CAD4 (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Meßbereich	4 ° ≤ 2 Θ ≤ 70 °
Abtastung	Ω/2Θ
Absorptionskorrektur	(Psi-Scan) empirisch
Reflexbereich	h,k,l -h,-k,-l 25, 17, 8
Lösungsverfahren	Direkte Methoden SHELXS-86 [P15]
μ	9,66 mm ⁻¹
F(000)	928
Zahl der gemessenen Reflexe	4470
Zahl der unabhängigen Reflexe	2002
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,0376
Zahl der verfeinerten Parameter	40
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0361 (1208 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,0850 (2002 Reflexe)
wR2	0,0758
GooF	1,004
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) (max./min.)	1,51 (d _{Cs} = 0,70 Å) / - 1,26

Tab. 28: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} in Å² von CsPd₂Cl₅
(U_{eq} = 1/3 Σ_i Σ_j U_{ij} a_i* a_j* a_i a_j)

Atom	Punktlage	x	y	z	U _{eq}
Cs	4c	0,22858 (3)	¼	0,09477 (9)	0,0411 (1)
Pd	8d	0,45086 (2)	0,08393 (3)	0,76896 (6)	0,02635 (8)
Cl(1)	4c	0,9882 (1)	¼	0,9924 (3)	0,0335 (3)
Cl(2)	8d	0,31915 (8)	0,0743 (1)	0,5986 (2)	0,0372 (2)
Cl(3)	8d	0,58392 (7)	0,0802 (1)	0,9613 (2)	0,0362 (2)

Tab. 29: Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{ij} in \AA^2 von CsPd₂Cl₅ entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 (a^*)^2 + U_{22} k^2 (b^*)^2 + \dots + U_{12} h k a^* b^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0,0530 (3)	0,0319 (2)	0,0384 (2)	0	0,0044 (2)	0
Pd	0,0264 (1)	0,0240 (1)	0,0287 (2)	-0,0015 (1)	0,0001 (1)	0,0008 (1)
Cl(1)	0,0383 (8)	0,0299 (8)	0,0321 (7)	0	-0,0061 (7)	0
Cl(2)	0,0327 (5)	0,0332 (5)	0,0456 (6)	0,0004 (5)	-0,0089 (5)	-0,0010 (5)
Cl(3)	0,0298 (5)	0,0372 (6)	0,0417 (6)	0,0079 (5)	-0,0031 (5)	-0,0051 (5)

2.4.3 Beschreibung der Kristallstruktur

CsPd₂Cl₅ enthält im Gegensatz zu Cäsiumpentafluoropalladat CsPd₂F₅ [5] ausschließlich rechteckig-planar von vier Chloratomen umgebenes Pd(II). Die Pd–Cl-Abstände liegen zwischen 2,260 \AA und 2,326 \AA . Es ergibt sich ein mittlerer Pd–Cl-Abstand von 2,298 \AA , der mit den in isolierten [PdCl₄]-Baugruppen beobachteten Werten übereinstimmt. Um eine Summenformel des Typs AB₂X₅ zu erhalten, müssen die rechteckig-planaren Einheiten zusätzlich verknüpft werden. Die Kristallstrukturen von CsPdCl₃ (Kap. B 2.3) und PdCl₂ (Kap. B 1.1.1) lassen eine weitergehende Kantenverknüpfung erwarten. Aufgrund der Summenformel CsPd₂Cl₅ könnte die Ausbildung einer tetrameren linearen oder gewinkelten Kette [Pd₄Cl₁₀]²⁻ angenommen werden. Diese Annahme kann für CsPd₂Cl₅ nicht bestätigt werden. Die [Pd₂Cl₅]⁻-Teilstruktur wird vielmehr über dimere Baueinheiten, die ihrerseits über gegenüberliegende Ecken miteinander unter Ausbildung einer unendlichen Kette verknüpft sind, gebildet. Die dimere [Pd₂Cl₆]-Baugruppe bildet wie in CsPdCl₃ wieder die Grundeinheit. Der Winkel an der verbrückenden Kante zeigt mit 86,07(4)° die für Kantenverknüpfungen typische Stauchung und ist geringfügig kleiner als der entsprechende Winkel in PdCl₂ (86,8°). Insgesamt werden mit der Kristallstrukturanalyse drei unterschiedliche Chlorlagen erhalten. An der beschriebenen Kantenverknüpfung zweier PdCl₄-Einheiten sind zwei Chloratome der Lage Cl(3) beteiligt. Die beiden Chloratome der Lage Cl(2) stellen die terminalen Atome der dimeren Einheiten dar, während über Cl(1) eine Eckenverknüpfung mit weiteren Pd₂Cl₆-Baugruppen zu gewellten, eindimensional unendlichen Ketten des Typs $\infty^1 [(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2]^-$ stattfindet. Die Eckenverknüpfung erfolgt entsprechend der Symmetrie

über trans-ständige Ecken. Die terminalen Chloratome weisen erwartungsgemäß den kleinsten Pd–Cl-Abstand auf.

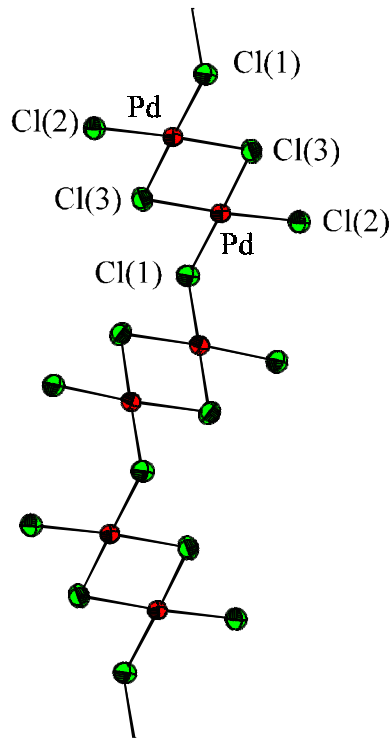


Abb. 40: $\infty^1[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2]^-$ -Ketten in CsPd₂Cl₅

Die Anordnung der $\infty^1[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2]^-$ -Kette erfolgt so, daß in Blickrichtung [100] eine Zick-Zack-Kette zu beobachten ist, die beim Blick in [010] vollständig zur Deckung gebracht wird, wie Abbildung 41 zeigt.

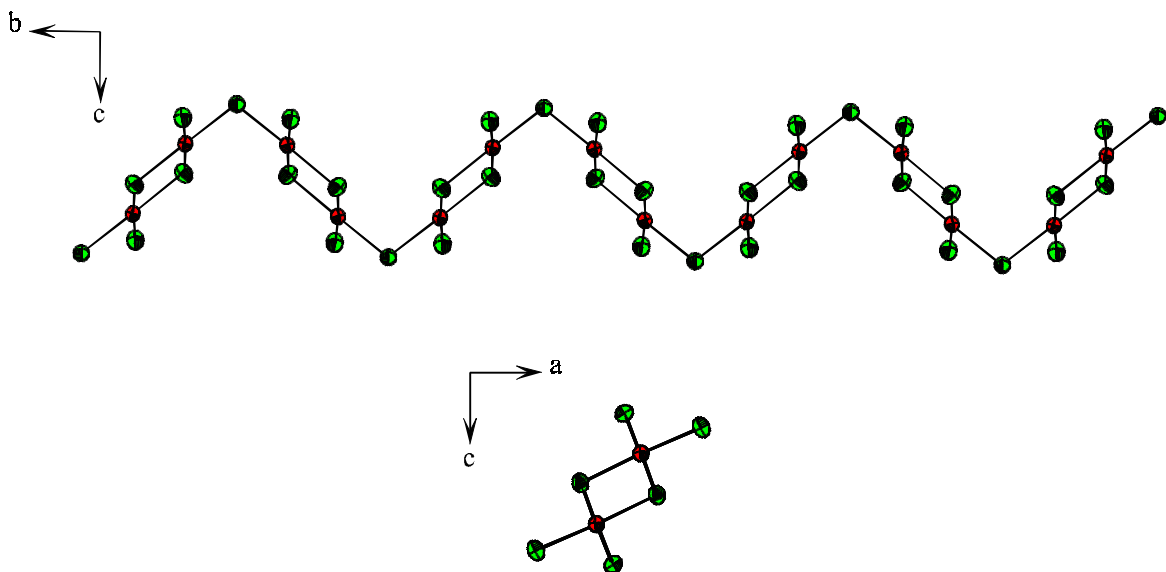


Abb. 41: $\infty^1[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2]^-$ -Kette in Richtung [100] (oben) und [010] (unten)

Die Abfolge der Pd–Cl-Teilstruktur erinnert an das Verknüpfungsprinzip der Baugruppen in β -PdI₂ [25], worin dimere Einheiten über alle vier Eckatome unter Ausbildung gewellter Schichten verbrückt sind. Abbildung 42 zeigt zum Vergleich einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -PdI₂, in dem der Teil unterlegt ist, welcher der Teilstruktur in CsPd₂Cl₅ ähnelt. Ein Vergleich der entsprechenden Teilstrukturen ergibt jedoch, daß die [Pd₂X₆]-Baugruppen in CsPd₂Cl₅ und β -PdI₂ bei annähernd vergleichbarem Pd–X–Pd-Winkel unterschiedlich gegeneinander verdreht sind (Abb. 43).

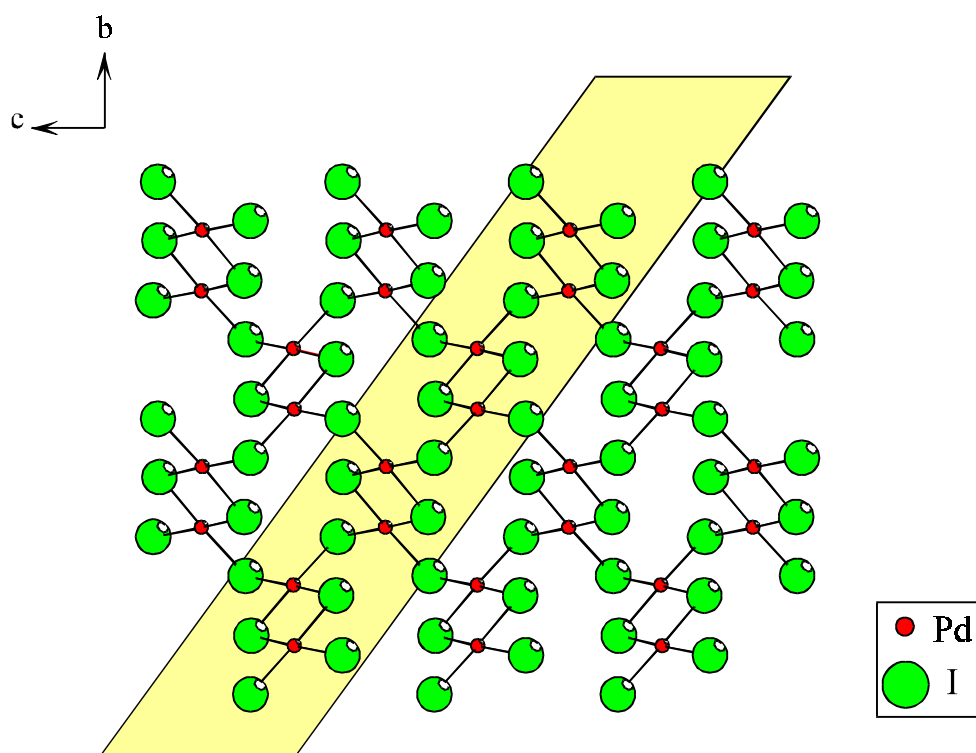


Abb. 42: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -PdI₂; unterlegter Teil ähnelt der Kette $\infty^1[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2]^-$ in der Kristallstruktur von CsPd₂Cl₅

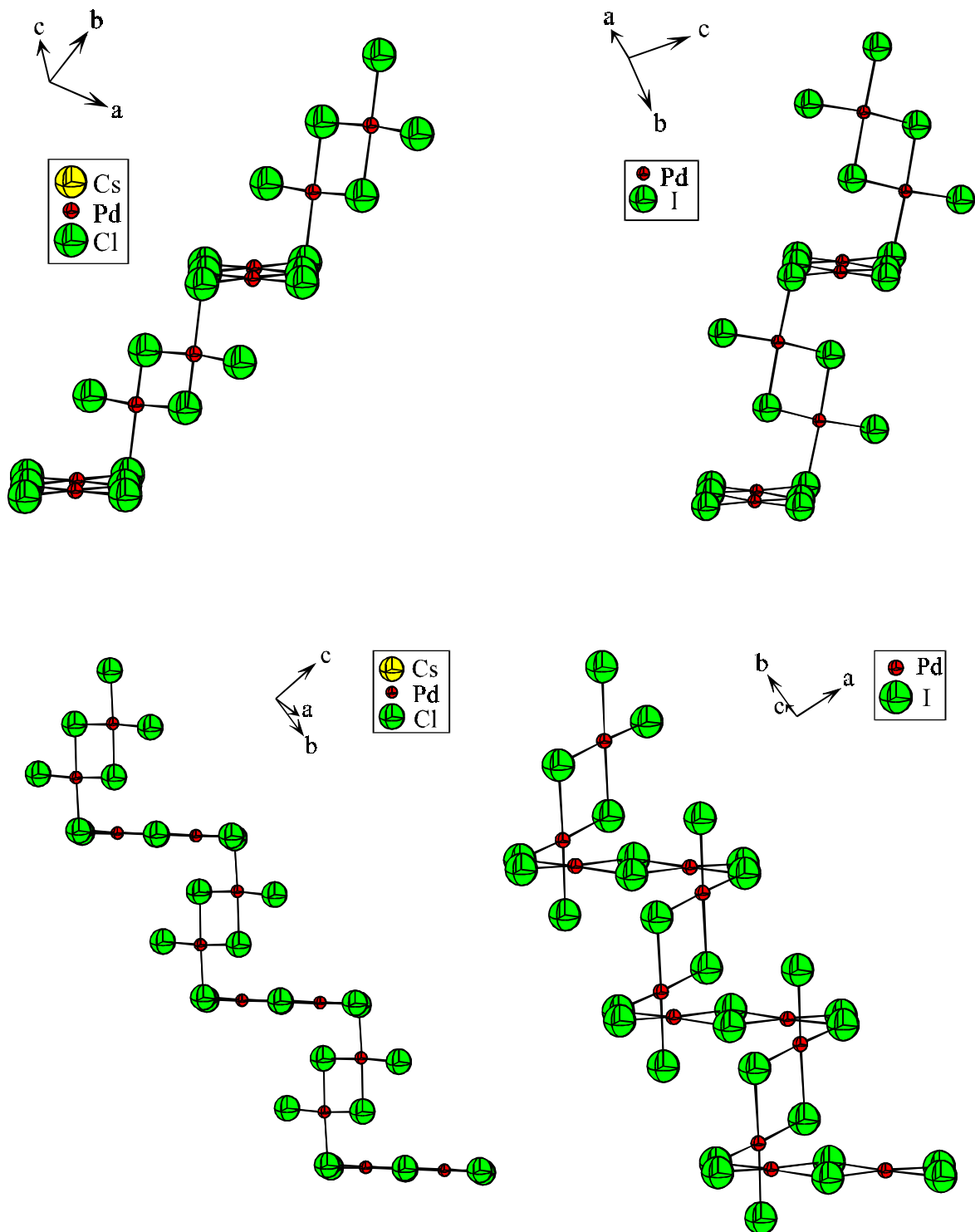


Abb. 43: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von CsPd₂Cl₅ (links) und β-PdI₂ (rechts), Darstellung der unterschiedlichen Verdrehung der Ketten

Die Pd–Cl–Teilstruktur erinnert weiterhin an den Aufbau von α -PdCl₂. Durch Öffnen der Kette nach jedem zweiten Palladiumatom und Einfügen eines Chloratoms ist aus den $^1_{\infty}[(\text{PdCl}_{4/2})]$ -Ketten in PdCl₂ die $^1_{\infty}[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2^-]$ -Struktureinheit ableitbar. Durch die Pfeile in Abbildung 44 wird angedeutet, wie es zu einem „Kettenschluß“ kommen muß, damit entsprechend der Gleichung $(\text{Pd}_2\text{Cl}_5)_n^{n-} - n \text{Cl}^- \rightarrow (\text{Pd}_2\text{Cl}_4)_n$ Ketten der Palladiumchloridstruktur entstehen.

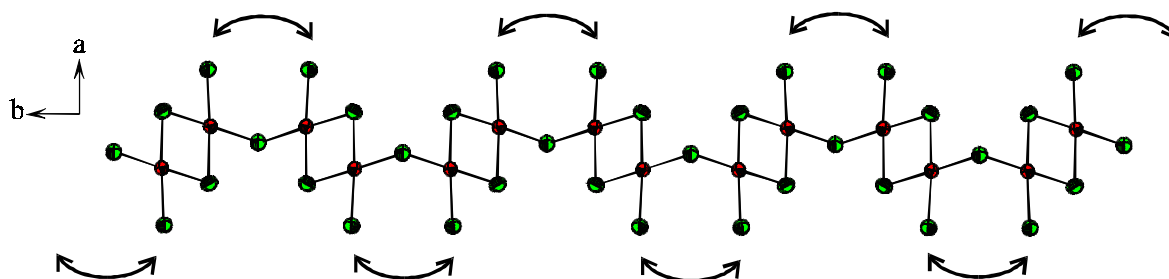


Abb. 44: Verwandtschaft zwischen der $^1_{\infty}[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2^-]$ -Teilstruktur in CsPd₂Cl₅ und PdCl₂; die Pfeile deuten einen „Kettenschluß“ zur Bildung der PdCl₂-Struktur an

Die Anordnung in CsPd₂Cl₅ kann durch die Koordination der Cäsiumkationen begründet werden. Cäsiumatome werden von neun Chloratomen aus vier unterschiedlichen $^1_{\infty}[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2^-]$ -Strängen umgeben. In die erste Koordinationssphäre wurden zur Betrachtung der Umgebung von Cäsium Chloratome bis zu einem Abstand von 3,85 Å einbezogen. Dazu zählen aus der ersten Ketten vier, aus zwei weiteren jeweils zwei und aus der vierten Kette lediglich ein Chloratom. Die zugehörigen Abstände sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Tab. 30: Koordination von Cäsiumatomen in CsPd₂Cl₅ durch Chloratome mehrerer $^1_{\infty}[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2^-]$ -Ketten

Kette	Chloratom	Anzahl	Abstand
1	Cl(2)	2 ×	3,495(1) Å
	Cl(3)	2 ×	3,722(1) Å
2	Cl(2)	2 ×	3,507(1) Å
3	Cl(2)	2 ×	3,537(1) Å
4	Cl(1)	1 ×	3,818(2) Å

Der mittlere Cs–Cl-Abstand von $\bar{d} = 3,593 \text{ \AA}$ liegt im Bereich dessen, was für Cs–Cl-Abstände bei einer Koordinationszahl CN = 9 erwartet wird (Durchschnittswerte: Bereich 3,519-3,738 \AA , statistische Auswertung der Daten aus ICSD [P4]). Die Koordinationspolyeder um Cäsiumatome werden hauptsächlich von terminalen Chloratomen der unendlichen Ketten gebildet. Das Koordinationspolyeder kann als dreifach bekapptes trigonales Prisma beschrieben werden.

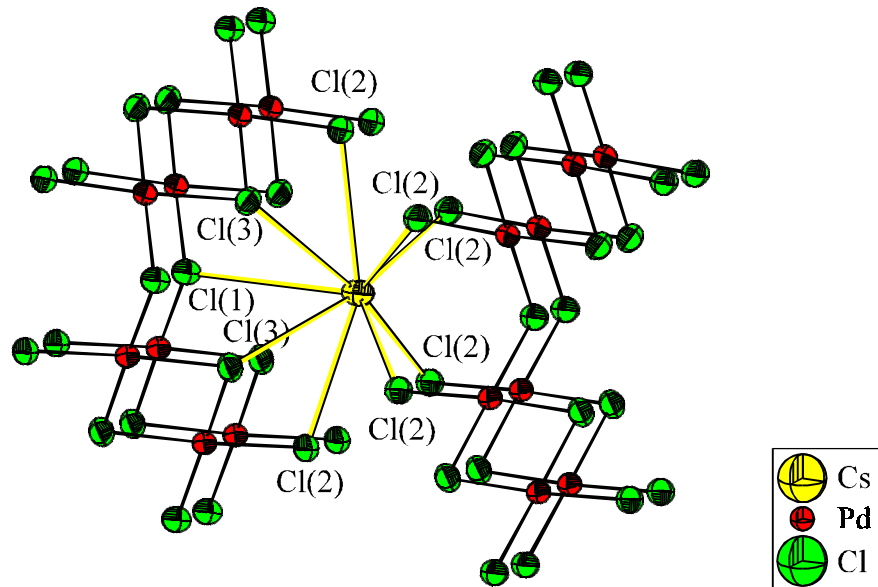


Abb. 45: Koordinationspolyeder um Cäsium (zur besseren Zuordnung der Chloratome sind zugehörige Pd–Cl-Ketten mit eingezeichnet)

Die Chloratome zeigen für Anionen sehr kleine Koordinationszahlen. Für die verbrückenden Chlorlagen Cl(1) und Cl(3) ergibt sich die Koordinationszahl CN = 3, wobei beide Anionlagen von zwei Palladiumatomen und einem Cäsiumatom in Form einer sehr stark verzerrten trigonalen Pyramide mit dem Anion als Pyramidenspitze koordiniert werden. Chloratome der Lage Cl(2) weisen demgegenüber eine für Anionen typische Vierfach-Koordination (3 Cs-Atome und 1 Pd-Atom) auf.

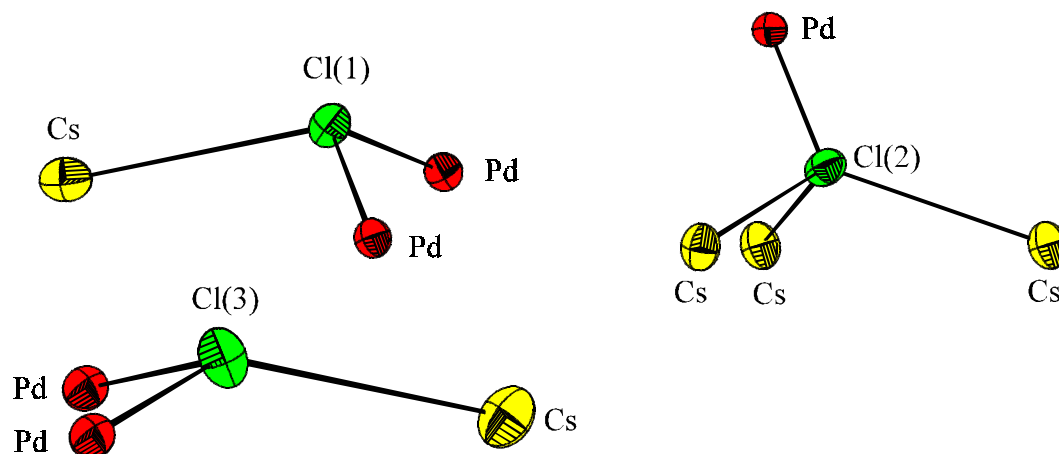


Abb. 46: Koordinationspolyeder um Chloratome

Tab. 31: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von CsPd₂Cl₅ (berechnet mit ORFFE [P23])

Cs	-	Cl(2)	3,495 (1)	2 ×						
	-	Cl(2)	3,507 (1)	2 ×						
	-	Cl(2)	3,537 (1)	2 ×						
	-	Cl(3)	3,722 (1)	2 ×						
	-	Cl(1)	3,818 (2)							
Pd	-	Cl(2)	2,260 (1)		Cl(2) - Pd	-	Cl(1)	91,70 (5)		
	-	Cl(1)	2,302 (1)		Cl(1) - Pd	-	Cl(3)	92,56 (5)		
	-	Cl(3)	2,304 (1)		Cl(3) - Pd	-	Cl(3)	86,07 (4)		
	-	Cl(3)	2,326 (1)		Cl(3) - Pd	-	Cl(2)	89,68 (4)		
Pd	-	Pd	3,3840 (7)							
					Pd	-	Cl(3)	-	Pd	93,93 (4)
					Pd	-	Cl(1)	-	Pd	98,79 (6)
					Cl(2)	-	Cl(3)	-	Cl(1)	177,83 (5)
					Cl(2)	-	Pd	-	Cl(3)	175,72 (4)
					Cl(1)	-	Pd	-	Cl(3)	178,73 (5)
					Diederwinkel					180
Cl(1)	-	Pd	2,302 (1)	2 ×	Cl(3)	-	Pd	2,304 (1)		
	-	Cs	3,818 (2)			-	Pd	2,326 (1)		
						-	Cs	3,722 (1)		
Cl(2)	-	Pd	2,260 (1)							
	-	Cs	3,495 (1)							
	-	Cs	3,507 (1)							
	-	Cs	3,537 (1)							

Eine Betrachtung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von CsPd₂Cl₅ zeigt (Abb. 47), daß die $\infty^1[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2]^-$ -Ketten entlang der kristallographischen b-Achse angeordnet sind und ihrerseits wieder entlang der c-Achse gestapelt vorliegen. Die Anordnung der Stränge kann als hexagonale Stabpackung entsprechend [104] beschrieben werden. Die Stäbe werden nur durch Cäsiumatome voneinander getrennt.

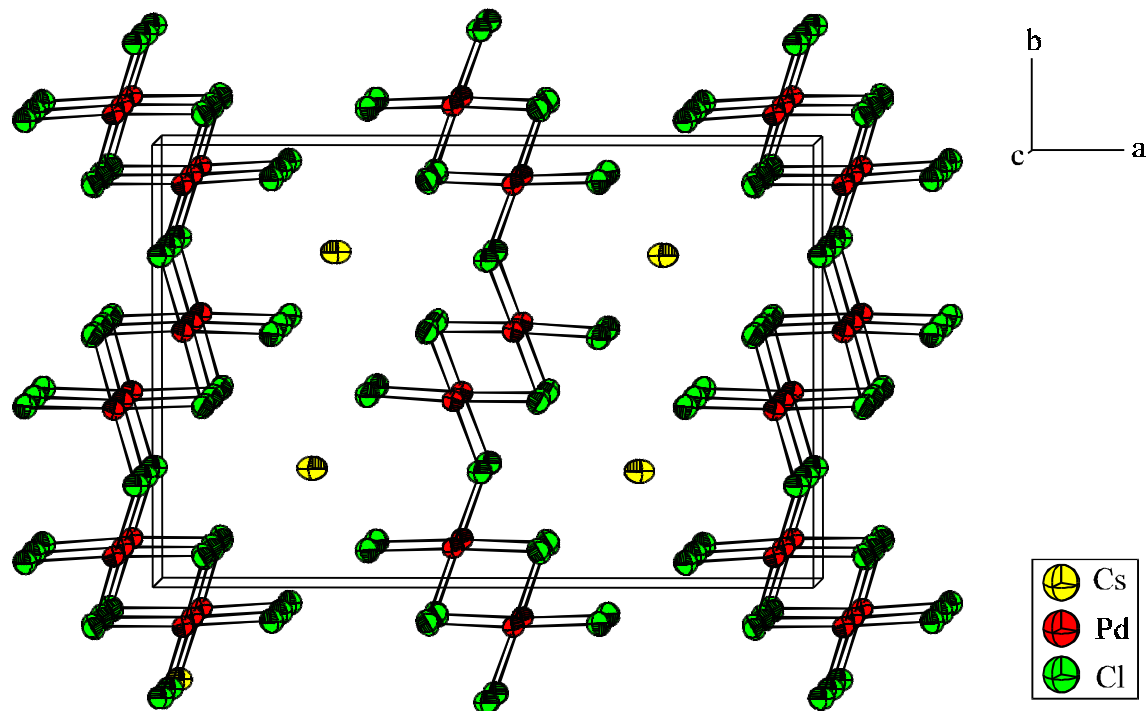


Abb. 47: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CsPd₂Cl₅, Blick Richtung [001]

2.4.4 Vergleich mit anderen Verbindungen des Formeltyps AB₂X₅

Verbindungen der Verbindungsklasse AB₂X₅, die Kationen B²⁺ in planarer Umgebung enthalten können, sind in der Literatur selten beschrieben worden. Bekannt sind CsCu₂F₅ [105] sowie die Fluoropalladate(II) MPd₂F₅ mit M = K, Rb und Cs [5,7]. Zu keiner dieser Verbindungen weist CsPd₂Cl₅ Isotypie auf. Die Fluoropalladate zeigen für Pd(II) nicht nur quadratisch-planare Koordination. Eine Palladiumlage ist in den Fluoropalladaten oktaedrisch umgeben, die andere quadratisch-planar. Die Oktaeder bilden über Spitzenverknüpfung eindimensional unendliche Oktaederstränge. Über die restlichen vier Fluoratome der Oktaeder erfolgt je eine Eckenverknüpfung mit quadratisch-planaren [PdF₄]-Einheiten,

die durch Palladiumatome der zweiten Lage gebildet werden. So kommt es zur Ausbildung von Schichten der Pd–F-Teilstruktur.

Im Gegensatz dazu zeigt CsCu₂F₅ [105] ein kompliziertes Verknüpfungsschema mit Kupferatomen, die Koordinationszahlen von 4, 5 und 6 aufweisen.

CsPd₂Cl₅ ist daher der erste Vertreter eines neuen Strukturtyps. Das Verknüpfungsprinzip der Palladiumbaugruppen erinnert an den oben beschriebenen Aufbau von β-PdI₂.

2.4.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von CsPd₂Cl₅

Vom röntgenographisch phasenreinen Präparat von CsPd₂Cl₅ wurden **Raman-** und **IR-Spektren** aufgenommen. Eine Zuordnung der Linien und Banden erweist sich als schwierig, da CsPd₂Cl₅ die erste Verbindung eines neuen Strukturtyps ist und die Verknüpfungsmotive der Pd–Cl-Teilstruktur bisher nicht beobachtet werden konnten. Eine quantenmechanische Berechnung der erwarteten Linien- und Bandenlagen war nicht möglich, weil diese für ein Teilstück der Kette durchgeführt werden müßte, was jedoch aufgrund der Größe der beteiligten Atome Palladium und Chlor und der steigenden Gesamtladung eines Ausschnitts der Kette nicht möglich ist. Es wird daher auf eine Zuordnung der Linien und Banden verzichtet.

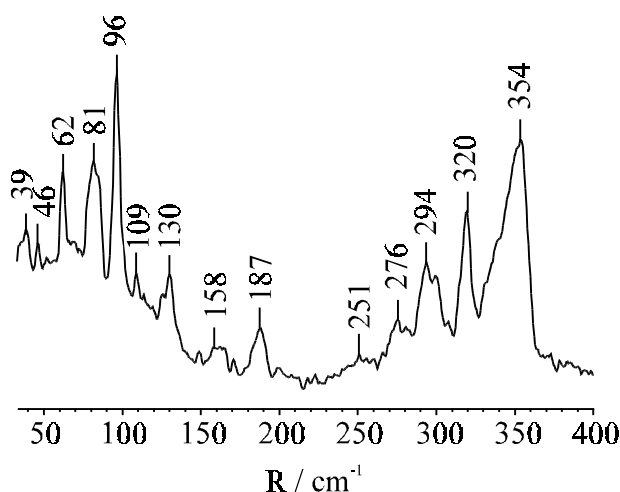


Abb. 48: Raman-Spektrum von CsPd₂Cl₅

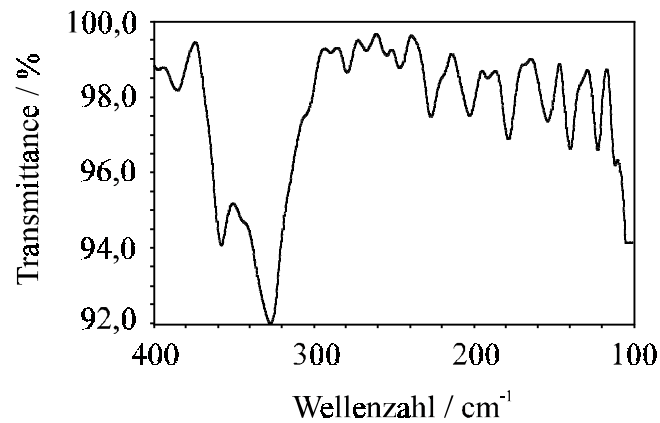


Abb. 49: IR-Spektrum von CsPd₂Cl₅

Tab. 32: Linien- und Bandenlagen im Raman- bzw. IR-Spektrum von CsPd₂Cl₅

Raman-Spektrum	IR-Spektrum	Raman-Spektrum	IR-Spektrum
	385,3 cm ⁻¹	158 cm ⁻¹	154,1 cm ⁻¹
354 cm ⁻¹	357,2 cm ⁻¹		140,7 cm ⁻¹
320 cm ⁻¹	326,8 cm ⁻¹	130 cm ⁻¹	
294 cm ⁻¹			122,4 cm ⁻¹
276 cm ⁻¹	279,1 cm ⁻¹	109 cm ⁻¹	
251 cm ⁻¹	246,1 cm ⁻¹	96 cm ⁻¹	
	227,1 cm ⁻¹	81 cm ⁻¹	
	203,0 cm ⁻¹	62 cm ⁻¹	
187 cm ⁻¹		46 cm ⁻¹	
	178,0 cm ⁻¹	39 cm ⁻¹	

Die Ermittlung der Anzahl möglicher Normalschwingungen weist auf ein kompliziertes IR- und Raman-Spektrum hin. So können im IR-Spektrum maximal 34 Schwingungen (12 B_{1u} + 10 B_{2u} + 12 B_{3u}) beobachtet werden, während im Raman-Spektrum 48 Linien (13 A_g + 11 B_{1g} + 13 B_{2g} + 11 B_{3g}) möglich sind, von denen die Schwingungen der Rassen B_{1g}, B_{2g} und B_{3g} Librationen darstellen.

2.4.6 Thermoanalytische Untersuchungen von CsPd₂Cl₅

In der DTA-Kurve können in der Aufheizkurve zwei endotherme Effekte bei 336 °C und 363 °C beobachtet werden. Der erste Effekt ist dabei deutlich kleiner als der folgende. In der Abkühlkurve sind diese Effekte zu niedrigeren Temperaturen (330 °C und 314 °C) verschoben. Ob eine Zersetzung des Präparates stattgefunden hat oder die Temperaturverschiebung auf Hysterese zurückzuführen ist, kann aufgrund des aus Zeitgründen fehlenden Pulverdiffraktogramms der thermoanalytisch behandelten Substanz nicht bestimmt werden.

2.4.7 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPd₂Cl₅

Der Coulombanteil der Gitterenergie wurde mit dem Programm MAPLE [P22] berechnet. Ein Vergleich mit der Summe der Edukte zeigt eine gute Übereinstimmung, was als Hinweis auf die Richtigkeit der ermittelten Struktur auszulegen ist. Für CsPd₂Cl₅ wurde mit MAPLE ein Wert des Coulombanteils der Gitterenergie von 1358,55 kcal·mol⁻¹ erhalten, der zur Summe der Edukte mit 1347,11 kcal·mol⁻¹ nur eine Abweichung von 0,85 % aufweist.

Interessant erscheint die Betrachtung der Madelunganteile der Gitterenergie der unterschiedlichen Chlorlagen. Der größte MAPLE-Wert wird bei den eckenverknüpfenden Chloratomen beobachtet, die terminalen Chloratome weisen den kleinsten MAPLE-Wert auf, der gegenüber demjenigen der Chloratome in isolierten [PdCl₄]-Baugruppen beispielsweise in Cs₂PdCl₄ (MAPLE-Wert ~ 100-102 kcal·mol⁻¹; Kap. B 2.2.6) noch abgesenkt ist. Die Chloratome, die an der Kantenverknüpfung beteiligt sind, tragen um etwa 40 % stärker zum Gesamtwert der Gitterenergie bei als die terminalen. Der Wert des Madelung-Anteils der Gitterenergie von Cl(3) ist im Vergleich zu PdCl₂ (Kap. A 6.3.1), bei dem jedes Chloratom an Kantenverknüpfungen beteiligt ist, noch leicht erhöht. Die Differenz der Potentiale von eckenverbrückenden und terminalen Chloratomen ist mit 57 % noch größer. Vergleichswerte für eckenverbrückende Chloratome können nur für die tetramere Baueinheit [(PdCl₂/₂Cl₂)₄]⁴⁻ in Tl₄Pd₃Cl₁₀ (Kapitel B 4.3.7) angegeben werden. Der Madelunganteil der Gitterenergie liegt dort für eckenverknüpfende Chloratome mit 146 kcal·mol⁻¹ um 10 kcal·mol⁻¹ über dem hier berechneten Wert. Vergleiche zwischen eckenverknüpfenden Chloratomen, die in Baueinheiten neben kantenverbrückenden vorlie-

gen, können nicht gezogen werden, da Chloropalladate mit diesem Strukturmerkmal bisher nicht isoliert werden konnten. Die Bedeutung der verbrückenden Chloratome für den Zusammenhalt der Struktur wird durch die größeren Werte der Potentiale im Vergleich zu CsCl, PdCl₂ und Chloropalladaten(II) mit isolierten [PdCl₄]-Baugruppen eindrucksvoll deutlich.

Tab. 33: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPd₂Cl₅

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs	178,48	9,8170	349,56	-0,61497	0,69492	102,0271	102,0271	230,5826
Pd	59,99	3,9841	226,00	-1,05817	2,39148	351,1120	87,7780	198,3795
Cl(1)	173,38	2,6534	230,25	0,82335	0,93039	136,5977	136,5977	308,7127
Cl(2)	173,67	3,8808	226,00	0,52460	0,59280	87,0330	87,0330	196,6957
Cl(3)	175,62	3,1237	230,42	0,73426	0,82972	121,8177	121,8177	275,3098

Raumerfüllung:	62,63 %
Madelungkonstante:	9,2533
Coulombanteil der Gitterenergie:	1358,5502(2) kcal·mol ⁻¹ 5686,8924(7) kJ·mol ⁻¹
Coulombanteil der Gitterenergie als Summe der Edukte (E _c (CsCl) + 2 · E _c (PdCl ₂)):	1347,11 kcal·mol ⁻¹ 5639,01 kJ·mol ⁻¹

2.5 Cäsiumchloropalladat-hydrate

2.5.1 Einleitung

In den bisher bekannten Chloropalladaten liegt ausnahmslos je eine einzelne Art von „Palladiumbaugruppen“ vor. Die überwiegende Anzahl bekannter und strukturell geklärter Verbindungen zeigt isolierte PdX₄-Baugruppen. Mit CsPdCl₃ und CsPd₂Cl₅ wurden die ersten Chloropalladate isoliert, die andere Teileinheiten enthalten. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage, ob ähnlich dem von *Duchâteau* [26] geklärten Tl₈Pd₇Br₂₂ weitere Halogenopalladate darstellbar sind, in denen Kombinationen unterschiedlicher Baugruppen vorliegen. In der Kristallstruktur von Tl₈Pd₇Br₂₂ sind isolierte [PdBr₄]²⁻-Gruppen und pentamere [Pd₅Br₁₄]⁴⁻-Einheiten vorhanden. Aufgrund seiner Tendenz zur Bildung kondensierter Baugruppen bot sich das System CsCl/PdCl₂ zur Durchführung weiterer Experimente an. Im folgenden sollen zwei hydrathaltige Verbindungen vorgestellt werden, die sich durch Kombination unterschiedlicher Baugruppen hervorragend in die Systematik der Cäsiumchloropalladate einfügen.

2.5.2 Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O

2.5.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Bei einem Versuch zur Darstellung von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 D₂O (Kap. B 2.5.3) durch Umsetzung von CsCl und PdCl₂ im molaren Verhältnis von 1:1 bei einer Gesamteinwaage von etwa 0,3 g in 0,5 ml D₂O als Reaktionsmedium bei 150 °C wurde kein phasenreines Präparat, sondern ein Produktgemenge aus Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 D₂O, CsPdCl₃ (Kap. B 2.3) und Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 D₂O erhalten. Die Darstellungsmethode von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 2.5.3.1) ist nicht von H₂O auf D₂O als Reaktionsmedium übertragbar. Ein phasenreines Präparat von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O kann durch Reaktion von CsCl und PdCl₂ (molares Verhältnis 1:1, Gesamteinwaage 0,5 g) in 0,5 ml H₂O bei 150 °C in einer geschlossenen, evakuierten Quarzglasampulle und anschließendem schnellen Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung fällt dabei in Form orangebrauner Kristalle an.

Eine Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie.

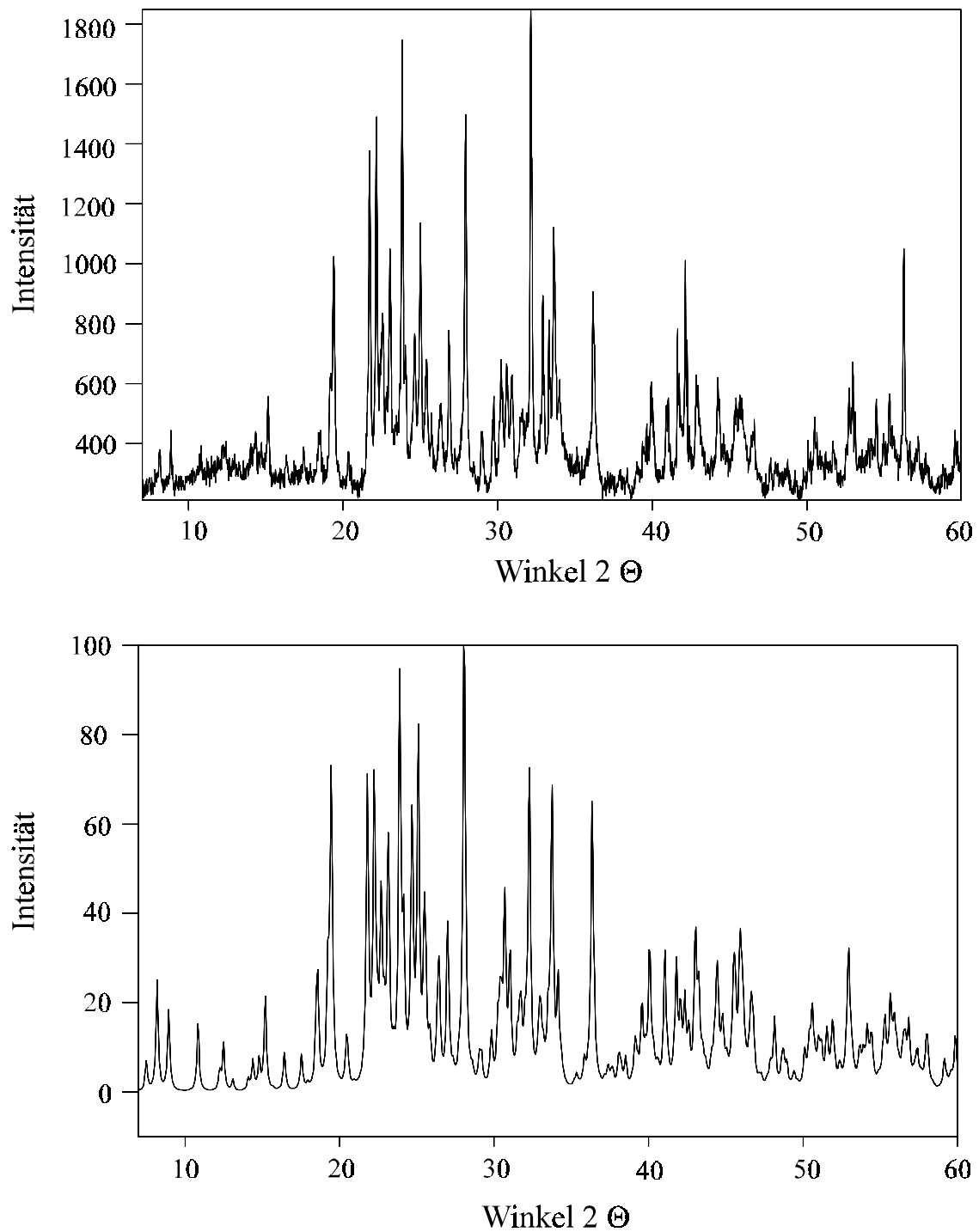


Abb. 50: Gemessenes und simuliertes (CERIUS [P3]) Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Tab. 34: Berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) und gemessene (AXES [P6]) Netzebenenabstände und Intensitäten der Reflexe von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O

hkl	d _{calc.}	d _{obs.}	I _{calc.}	I _{obs.}	hkl	d _{calc.}	d _{obs.}	I _{calc.}	I _{obs.}
0 0 1	11,7628		8,02		4 4 -2	2,9130	2,9212	45,90	36,10
1 1 0	10,7994	10,908	29,68	20,44	4 4 -1	2,8833	2,8920	11,00	33,98
2 0 -1	9,8792	9,9805	21,29	24,05	4 0 -5	2,8822		17,78	
2 0 0	8,1428	8,1769	17,87	21,31	1 5 0	2,8413		9,33	
0 2 0	7,2140		5,17		1 5 -1	2,8277	2,8268	9,57	27,85
2 0 -2	7,0951	7,1364	12,40	22,06	6 2 -1	2,8173		12,44	
0 2 1	6,1496	6,1665	9,59	23,80	7 1 -3	2,7957	2,8054	10,74	27,15
3 1 -1	5,9900		8,05		5 1 -5	2,7847		6,32	
2 2 -1	5,8260	5,8413	24,49	30,15	4 4 -3	2,7750		10,95	
2 0 1	5,3938	5,4302	9,30	19,57	1 3 3	2,7720	2,7828	70,10	100,0
2 2 -2	5,0585	5,0808	8,75	20,81	0 2 4	2,7231	2,7318	5,67	26,91
4 0 -1	4,7986	4,7934	14,05	23,55	6 0 0	2,7143	2,7185	5,81	48,38
2 0 -3	4,7707		24,01		7 1 -4	2,7085	2,7119	6,69	34,15
1 3 0	4,6124		25,10		4 2 -5	2,6765	2,6867	12,84	43,92
0 2 2	4,5584	4,5753	58,35	55,51	0 4 3	2,6546	2,6636	69,15	60,69
1 3 -1	4,5548		25,22		3 3 2	2,6512		5,61	
4 0 -3	4,3439	4,3598	11,42	19,94	2 4 2	2,6263	2,6340	25,35	33,31
4 2 -2	4,0757	4,0901	61,91	74,45	2 4 -4	2,5053		5,62	
1 3 1	4,0473		12,57		8 0 -4	2,4698	2,4812	70,55	48,99
4 2 -1	3,9954	4,0117	71,47	80,69	1 5 2	2,4630		8,53	
2 2 -3	3,9792		6,97		5 5 -2	2,3379	2,3438	5,44	17,33
0 0 3	3,9209	3,9402	42,59	45,26	5 5 -3	2,3006	2,3080	7,49	35,68
3 3 -1	3,8836		11,21		8 2 -2	2,2767	2,2870	8,80	22,06
5 1 -2	3,8445	3,8606	51,23	56,88	4 2 -6	2,2647	2,2718	5,94	25,24
2 0 2	3,8315		12,84		3 5 -4	2,2514	2,2562	19,81	32,82
4 2 -3	3,7214	3,7318	100,0	94,58	6 2 -6	2,2473	2,2510	7,16	29,79
5 1 -3	3,6851	3,7019	35,79	39,49	1 5 3	2,1979	2,2050	33,81	28,58
0 4 0	3,6070	3,6127	63,45	41,43	5 5 0	2,1599	2,1621	27,67	34,49
4 2 0	3,5457	3,5616	85,78	61,50	4 6 -1	2,1498	2,1422	9,04	54,88
3 1 -4	3,4922	3,5062	38,60	36,94	4 2 3	2,1469		8,72	
2 0 -4	3,4823	3,4636	12,85	27,33	1 1 5	2,1348	2,1370	11,77	40,24
0 2 3	3,4450		7,78		8 2 -1	2,1344		6,36	
2 2 2	3,3839	3,3870	11,37	28,79	2 2 -6	2,1219	2,1302	11,58	24,94
3 3 -3	3,3723		5,87		4 6 -3	2,1038	2,1092	13,28	34,03
1 3 2	3,3714		20,20		5 3 2	2,1002	2,1031	24,08	32,21
4 0 1	3,3026	3,3189	20,28	41,92	3 3 -6	2,0907		20,98	
1 1 3	3,3020		18,69		8 2 -6	2,0798		6,37	
4 2 -4	3,1834	3,1923	73,95	81,05	1 7 0	2,0448	2,0463	5,90	33,58
5 1 0	3,1772		49,52		8 4 -4	2,0379	2,0416	19,04	29,64
0 4 2	3,0748	3,0800	7,27	23,97	8 0 0	2,0357		5,61	
6 0 -1	3,0603		6,71		3 5 -5	2,0234	2,0291	6,92	23,42
6 2 -2	2,9950	3,0021	9,92	30,13	5 5 -5	2,0234		5,82	
5 3 -1	2,9544	2,9549	13,77	36,94	7 5 -4	1,9936	1,9942	5,60	29,79
0 0 4	2,9407	2,9471	15,58	31,86	5 5 1	1,9931		7,95	
2 0 3	2,9321		10,29		4 4 -6	1,9896	1,9839	16,21	30,55

hkl	d _{calc.}	d _{obs.}	I _{calc.}	I _{obs.}	hkl	d _{calc.}	d _{obs.}	I _{calc.}	I _{obs.}
6 4 1	1,9764		7,81		8 4 -7	1,7289	1,7267	22,37	20,15
10 0 -5	1,9758		11,69		1 5 5	1,7285	1,7229	5,41	27,46
6 2 2	1,9755		6,14		9 5 -2	1,7004	1,6960	6,33	22,43
8 0 -7	1,9700		9,10		10 4 -2	1,6616	1,6656	13,63	22,04
9 3 -5	1,9691		6,08		2 2 6	1,6510	1,6583	17,48	30,77
1 5 4	1,9476	1,9477	13,60	26,05	5 5 3	1,6443		9,38	
4 2 -7	1,9433		6,00		9 1 1	1,6402		5,28	
6 6 -2	1,9418		5,47		9 3 -8	1,6288		6,05	
1 7 2	1,8894	1,8943	12,64	18,45	9 5 -1	1,6255	1,6235	6,46	22,15
9 3 -1	1,8209	1,8194	8,63	22,41	3 5 -7	1,6190	1,6133	10,17	20,84
1 1 6	1,8109		8,59		12 2 -4	1,6048	1,6088	6,60	22,87
0 8 0	1,8035	1,8049	14,69	26,46	7 1 -9	1,5912	1,5958	5,27	20,00
7 5 -6	1,7911	1,7933	8,46	20,27	6 0 4	1,5888		7,72	
8 4 0	1,7728		11,53		12 2 -7	1,5624		5,24	
1 7 3	1,7615	1,7674	10,30	22,00	5 7 2	1,5451	1,5499	10,77	24,01
					3 7 -6	1,5413		9,44	

2.5.2.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O

Die Messung der Intensitätsdaten eines orangebraunen Kristalls von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O erfolgte mit einem κ-CCD-Diffraktometer. Die Elementarzellenparameter wurden triklin verfeinert. Nach Durchführung der im folgenden angegebenen Transformation der Elementarzellenparameter wurde eine monokline Metrik erhalten.

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{l}
 \mathbf{a} = 12,357 \text{ \AA} \\
 \mathbf{b} = 12,357 \text{ \AA} \\
 \mathbf{c} = 13,953 \text{ \AA} \\
 \alpha = 101,609^\circ \\
 \beta = 113,771^\circ \\
 \gamma = 108,517^\circ
 \end{array}
 &
 \begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{ccc}
 \bar{1} & 1 & 0 \\
 \bar{1} & \bar{1} & 0 \\
 1 & 0 & 1
 \end{array} \right) \\
 \longrightarrow
 \end{array}
 &
 \begin{array}{l}
 \mathbf{a} = 20,059 \text{ \AA} \\
 \mathbf{b} = 14,436 \text{ \AA} \\
 \mathbf{c} = 14,436 \text{ \AA} \\
 \alpha = 90^\circ \\
 \beta = 125,07^\circ \\
 \gamma = 90^\circ
 \end{array}
 \end{array}$$

Aufgrund der Auslöschungsbedingungen kommen als mögliche Raumgruppentypen C2 (Nr. 5), Cm (Nr.8) sowie C2/m (Nr. 12) in Frage. Die Kristallstruktur konnte im zentrosymmetrischen Raumgruppentyp C2/m (Nr. 12) durch Direkte Methoden gelöst und mittels Full-Matrix-Least-Squares-Rechnung auf einen Gütefaktor R1 von 4,91 % verfeinert werden. Dabei ergab sich die Zusammensetzung Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O. Die thermischen Aus-

lenkungsparameter für die Sauerstofflage waren so groß, daß mit einer Splitlage gerechnet werden mußte. Zur Überprüfung des Vorliegens von Kristallwasser in der Kristallstruktur und der Lage des Sauerstoffatoms wurde eine weitere Messung eines Kristalls bei einer Temperatur von 250 K durchgeführt. Die entsprechenden Auslenkungsparameter für Sauerstoff verringerten sich.

Die Ergebnisse der Strukturlösung sind für die Messung bei erniedrigter Temperatur von 250 K in den Tabellen 35 bis 37 angegeben.

Tab. 35: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O

Formel	Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ · 2 H ₂ O
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	C 2/m (Nr. 12)
Elementarzellenparameter	a = 19,952 (1) Å b = 14,428 (1) Å c = 14,411 (1) Å β = 125,29 (1)°
Formeleinheiten pro EZ	2
Volumen EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	3386,16 Å ³ / 3247,3 Å ³
Diffraktometer	κ–CCD (Nonius)
Strahlung	Mo–Kα
Monochromator	Graphit
Detektorabstand	25 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	60 sec
Drehwinkel pro Frame	1 °
Meßmethode	φ–Scan
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo, Scalepack [P12]
Meßtemperatur	250 K
Meßbereich	8,1° < 2 Θ < 54,2°
Reflexbereich	-25 ≤ h ≤ 25, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Completeness	91,9 %
Lösungsverfahren	Direkte Methoden SHELXS–86 [P15]
μ	9,89 mm ⁻¹
F(000)	3208
Zahl der gemessenen Reflexe	13594
Zahl der unabhängigen Reflexe	3834
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares SHELXL–93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL–93)	0,0994
Zahl der verfeinerten Parameter	136
EXTI	0,000449
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0455 (3106 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,0569 (3834 Reflexe)

wR2	0,1240
Goof	1,114
Restelektronendichte (N(e) / Å ³) (max. / min.)	2,54 (d(Pd(5))) = 2,04 Å / -2,09

Tab. 36: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in Å² von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	4i	0,11990 (4)	0	0,98493 (6)	0,0409 (2)
Cs(2)	4i	0,33771 (5)	0	0,94115 (7)	0,0487 (2)
Cs(3)	8j	0,28805 (3)	0,20567 (4)	0,32619 (5)	0,0466 (2)
Cs(4)	8j	0,49672 (3)	0,22170 (5)	0,73088 (5)	0,0521 (2)
Pd(1)	2d	0	½	½	0,0314 (3)
Pd(2)	4e	¼	¼	0	0,0350 (2)
Pd(3)	4i	0,07303 (5)	0	0,64089 (7)	0,0366 (2)
Pd(4)	4i	0,12615 (5)	0	0,31056 (7)	0,0379 (2)
Pd(5)	4i	0,25963 (6)	0	0,59134 (7)	0,0386 (2)
Cl(1)	4h	0	0,1105 (2)	½	0,064 (1)
Cl(2)	4h	0	0,3410 (2)	½	0,0436 (6)
Cl(3)	4i	0,3853 (2)	0	0,5025 (3)	0,0560 (8)
Cl(4)	8j	0,0805 (1)	0,1119 (1)	0,1760 (2)	0,0452 (5)
Cl(5)	8j	0,1411 (1)	0,1127 (1)	0,7747 (2)	0,0464 (5)
Cl(6)	8j	0,3085 (1)	0,1250 (2)	0,1224 (2)	0,0425 (4)
Cl(7)	8j	0,3366 (1)	0,1123 (2)	0,7210 (2)	0,0500 (5)
Cl(8)	8j	0,1449 (1)	0,2498 (2)	0,0238 (2)	0,0451 (5)
Cl(9)	8j	0,1785 (2)	0,1115 (2)	0,4535 (2)	0,0565 (6)
O(1)	4i	0,487 (1)	0	0,209 (2)	0,130 (6)

Tab. 37: Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{ij} in Å² von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 (a^*)^2 + U_{22} k^2 (b^*)^2 + \dots + U_{12} h k a^* b^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,0402 (4)	0,0415 (4)	0,0445 (4)	0	0,0265 (3)	0
Cs(2)	0,0630 (5)	0,0426 (4)	0,0530 (5)	0	0,0407 (4)	0
Cs(3)	0,0441 (3)	0,0532 (3)	0,0452 (3)	0,0004 (2)	0,0273 (3)	0,0062 (2)
Cs(4)	0,0421 (3)	0,0590 (4)	0,0573 (4)	-0,0022 (3)	0,0300 (3)	0,0018 (3)
Pd(1)	0,0354 (6)	0,0279 (5)	0,0367 (6)	0	0,0241 (5)	0
Pd(2)	0,0407 (4)	0,0330 (4)	0,0367 (4)	-0,0063 (3)	0,0254 (4)	-0,0071 (3)
Pd(3)	0,0469 (5)	0,0259 (4)	0,0342 (4)	0	0,0218 (4)	0
Pd(4)	0,0423 (5)	0,0370 (4)	0,0383 (5)	0	0,0255 (4)	0
Pd(5)	0,0502 (5)	0,0337 (4)	0,0403 (5)	0	0,0310 (4)	0
Cl(1)	0,093 (3)	0,023 (1)	0,038 (2)	0	0,017 (2)	0

Cl(2)	0,047 (1)	0,027 (1)	0,055 (1)	0	0,028 (1)	0
Cl(3)	0,053 (2)	0,052 (2)	0,085 (2)	0	0,053 (2)	0
Cl(4)	0,051 (1)	0,043 (1)	0,044 (1)	0,0051 (9)	0,029 (1)	0,0029 (9)
Cl(5)	0,052 (1)	0,036 (1)	0,044 (1)	-0,0075 (8)	0,024 (1)	-0,0036 (9)
Cl(6)	0,048 (1)	0,039 (1)	0,045 (1)	-0,0018 (8)	0,029 (1)	-0,0029 (8)
Cl(7)	0,056 (1)	0,043 (1)	0,054 (1)	-0,0075 (9)	0,033 (1)	-0,0066 (9)
Cl(8)	0,046 (1)	0,049 (1)	0,049 (1)	-0,0020 (9)	0,033 (1)	-0,0041 (9)
Cl(9)	0,079 (2)	0,039 (1)	0,042 (1)	-0,0010 (9)	0,029 (1)	0,006 (1)
O(1)	0,11 (1)	0,062 (8)	0,17 (2)	0	0,05 (1)	0

2.5.2.3 Beschreibung der Kristallstruktur

In der Kristallstruktur von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O sind fünf kristallographisch unterschiedliche Palladiumlagen vorhanden, wobei zwei verschiedene Baugruppenarten gebildet werden. Palladiumatome der Lagen Pd(1) und Pd(2) bilden isolierte [PdCl₄]²⁻-Baugruppen, während Atome der Lagen Pd(3), Pd(4) und Pd(5) an dimeren [(PdCl_{2,2}Cl₂)₂]²⁻-Einheiten beteiligt sind.

Die [PdCl₄]²⁻-Baugruppen sind nicht quadratisch-planar. Die Abweichung entsteht für Palladium der Lage Pd(1) durch zwei unterschiedliche Pd–Cl-Abstände (2,294(3) Å und 2,310(5) Å), während für Pd(2) die Pd–Cl-Abstände im Rahmen der Standardabweichung übereinstimmen (2,312(2) Å und 2,313(2) Å) und die Verzerrung durch Abweichungen von 90°-Winkeln (89,27(9)° / 90,73(9)°) bewirkt wird. Eine Unterscheidung zwischen diesen monomeren Baugruppen kann dadurch getroffen werden, daß Palladiumatome der Lage Pd(2) in zweiter Koordinationssphäre im Abstand von 3,322(2) Å zwei weitere Chloratome aufweisen, während für Pd(1) der nächste Abstand zu zwei Sauerstoffatomen mit 4,05(3) Å entscheidend größer ist.

Palladiumatome der Lage Pd(3) sind von zwei terminalen Atomen Cl(5) und zwei verbrückenden Chloratomen Cl(1) umgeben. Dabei entsteht über Kantenverknüpfung eine planare [(PdCl_{2,2}Cl₂)₂]²⁻-Gruppe, die einen Pd(3)–Pd(3)-Abstand von 3,363(2) Å aufweist. Im Gegensatz dazu ist die zweite dimere Baugruppe mit einem Diederwinkel von 157,4(1)° stark gewinkelt, was eine Reduzierung des Abstandes Pd(4)–Pd(5) auf 3,319(1) Å zur Folge hat. Die Abstände von Palladiumatomen zu verbrückenden Chloratomen sind in dieser Baugruppe um 0,06 Å größer als zu terminalen Chloratomen.

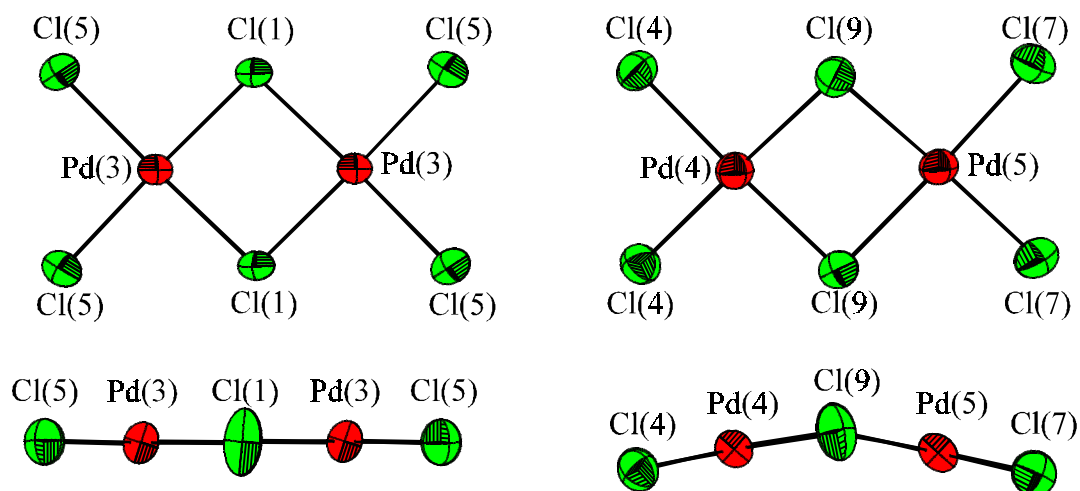


Abb. 51: Planare bzw. gewinkelte $[(\text{PdCl}_{2/2}\text{Cl}_2)_2]^{2-}$ -Baugruppen in $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die vier unterschiedlichen Cäsiumlagen weisen deutlich unterschiedliche Koordinationspolyeder auf, wie Abbildung 52 zeigt. Während die Atome Cs(1) und Cs(3) ausschließlich von Chloratomen umgeben werden, bilden Chloratome und je ein Sauerstoffatom die Umgebungspolyeder um Cs(2) und Cs(4). Cäsiumatome der Lage Cs(1) werden in Form eines verzerrten Quaders von acht Chloratomen umgeben. Zwei weitere Chloratome der Lage Cl(8) überkappen die beiden größten, einander gegenüberliegenden Flächen des Quaders.

Je zwei Atome Cl(5), Cl(6) und Cl(7) bilden ein verzerrtes trigonales Prisma um Cäsiumatome der Lage Cs(2), welches aus der Prismenmitte in die Fläche, die von Atomen Cl(6) und Cl(7) aufgespannt wird, verschoben ist. Überkapt wird das resultierende Polyeder über dieser Fläche durch ein Sauerstoffatom und über den Kanten Cl(6)–Cl(7) durch je ein Chloratom Cl(8). Es ergibt sich eine Koordinationszahl von $\text{CN} = 9$.

Die Umgebung von Atomen Cs(3) kann als stark verzerrtes, dreifach bekapptes, trigonales Prisma beschrieben werden, während sich die Umgebung um Cäsiumatome der Lage Cs(4) nicht mehr mit Hilfe der herkömmlichen Polyeder beschreiben läßt. Es erfolgt die Bildung einer sehr einseitigen Koordination durch sieben Chloratome und ein Sauerstoffatom.

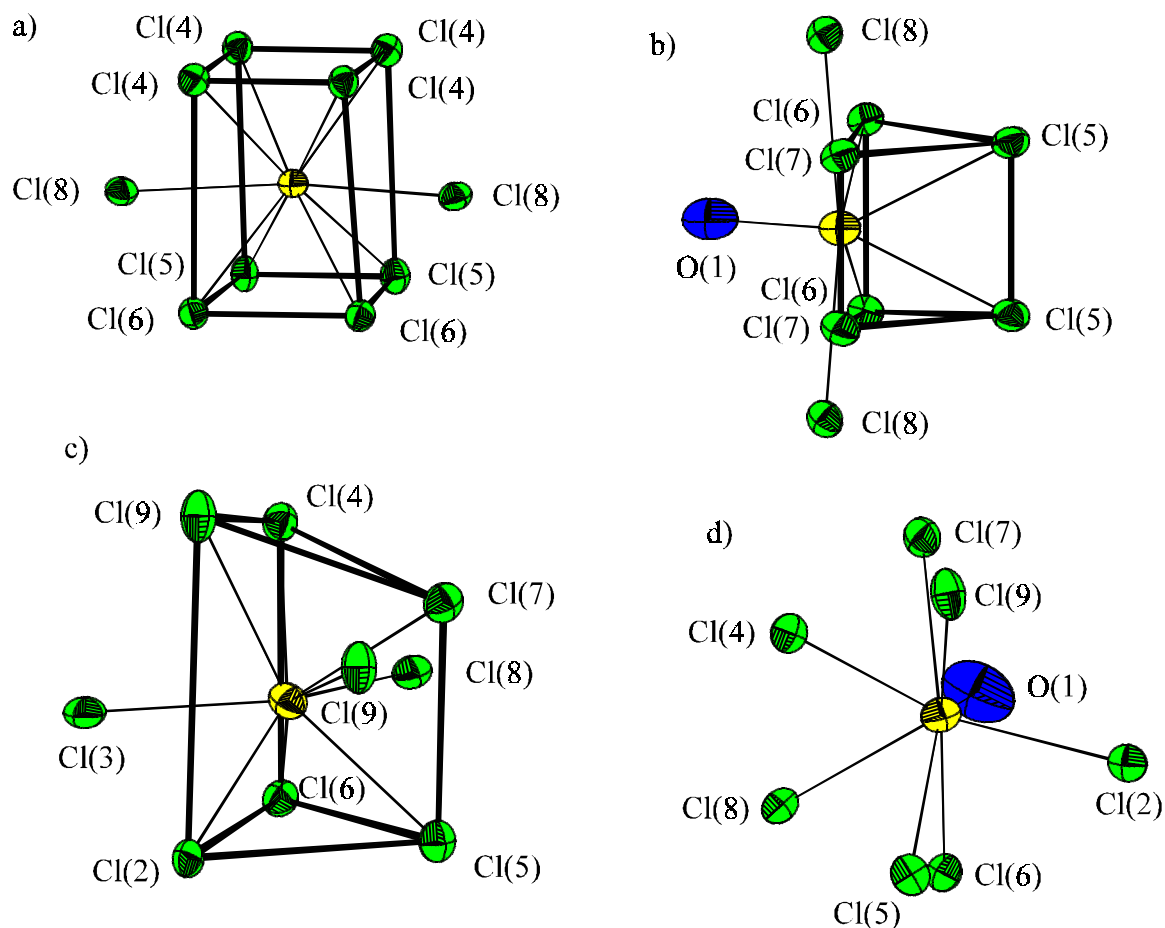


Abb. 52: Koordinationspolyeder um Cäsiumatome; a) Cs(1), b) Cs(2), c) Cs(3), d) Cs(4)

Chloratome der Lagen Cl(2), Cl(4), Cl(5), Cl(6) und Cl(8) werden rechteckig-pyramidal mit Cäsiumatomen als Grundfläche und einem Palladiumatom als Pyramidenspitze umgeben. Eine Besonderheit tritt bei Chloratomen Cl(4) auf, in deren Umgebung gegenüberliegende Atome Cs(1) und Cs(3) aus der Ebene nach oben unter Bildung eines Winkels Cs(1)–Cl(4)–Cs(3) von $174,2^\circ$, die beiden anderen Atome nach unten (Winkel Cs(1)–Cl(4)–Cs(4) $157,6^\circ$) verschoben sind.

Ebenfalls rechteckig-pyramidal werden Chloratome der Lage Cl(9) koordiniert. Im Unterschied zu dem oben beschriebenen Polyeder bilden nun zwei Palladium- und zwei Cäsiumatome die Basis und ein weiteres Cäsiumatom den Apex.

Eher ungewöhnlich sind die Umgebungen der Atome Cl(1) und Cl(3). Unter Berücksichtigung von Chlor-Kation-Abständen bis $4,0 \text{ \AA}$ ergibt sich für Cl(1) die Koordination durch zwei Palladiumatome Pd(3). Cl(1) stellt hier ein verbrückendes Chloratom dar. Chloratome der Lage Cl(3) sind von zwei Cäsiumatomen Cs(3) und einem Palladiumatom Pd(1) umgeben. Eine Koordinationserweiterung erfolgt durch ein zweites Palladiumatom im Abstand von

3,411 Å. Für Chloratome der Lage Cl(7) kann als Koordinationszahl CN = 4 bestimmt werden. Das Koordinationspolyeder bildet dabei eine stark verzerrt trigonale Pyramide (Grundfläche aus drei Cäsiumatomen, Spitze Pd(5)).

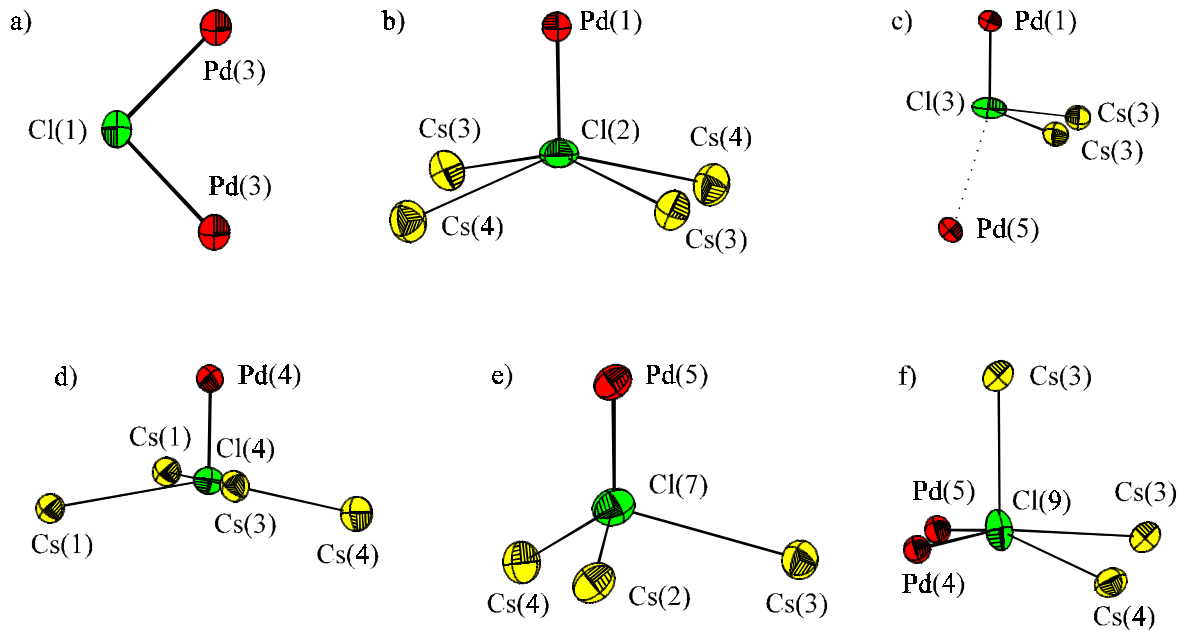


Abb. 53: Koordinationspolyeder um Chloratome; a) Cl(1), b) Cl(2) (als Beispiel für Umgebungen der Atome Cl(2), Cl(5), Cl(6) und Cl(8)), c) Cl(3) (Koordinationserweiterung durch Pd(5) mit durchbrochener Linie dargestellt), d) Cl(4), e) Cl(7), f) Cl(9)

Sauerstoffatome zeigen als Umgebung ein zweifach von Cs(4) überkapptes Antiprisma, das von je zwei Atomen Cl(6) und Cl(7) sowie je einem Atom Cl(3) und Cs(2) aufgespannt wird. Aussagen über mögliche Wasserstoffbrückenbindungen, bspw. in Form einer linearen O–H \cdots Cl-Brücke, können mit dem zur Verfügung stehenden Datenmaterial nicht gemacht werden. Zur Bestimmung der Wasserstofflagen sind Neutronenbeugungsexperimente notwendig.

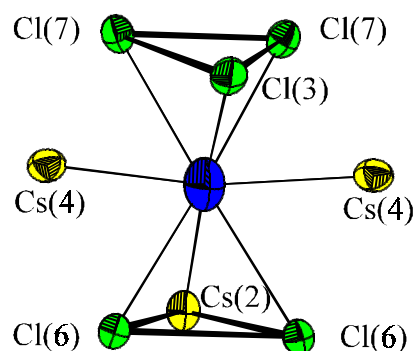


Abb. 54: Koordinationspolyeder um Sauerstoffatome O(1)

Tab. 38: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O

Cs(1)	-	Cl(6)	3,567 (2)	2 ×	Cs(4)	-	O(1)	3,281 (6)	
	-	Cl(8)	3,637 (3)	2 ×		-	Cl(6)	3,468 (2)	
	-	Cl(4)	3,641 (2)	2 ×		-	Cl(2)	3,485 (1)	
	-	Cl(4)	3,649 (3)	2 ×		-	Cl(7)	3,492 (3)	
	-	Cl(5)	3,671 (3)	2 ×		-	Cl(5)	3,508 (2)	
Cs(2)	-	O(1)	3,24 (2)			-	Cl(8)	3,508 (2)	
	-	Cl(6)	3,489 (3)	2 ×		-	Cl(4)	3,511 (3)	
	-	Cl(7)	3,551 (3)	2 ×		-	Cl(9)	3,787 (3)	
	-	Cl(5)	3,594 (2)	2 ×		-	Cl(1)	4,146 (2)	
	-	Cl(8)	3,634 (3)	2 ×		-	Cl(3)	4,190 (2)	
Cs(3)	-	Cl(6)	3,396 (3)						
	-	Cl(7)	3,405 (3)						
	-	Cl(2)	3,5173 (9)						
	-	Cl(8)	3,629 (2)						
	-	Cl(4)	3,648 (2)						
	-	Cl(3)	3,651 (2)						
	-	Cl(5)	3,654 (3)						
	-	Cl(9)	3,824 (4)						
	-	Cl(9)	3,878 (3)						
Pd(1)	-	Cl(2)	2,294 (3)	2 ×	Cl(2) - Pd(1) - Cl(3)	90			
	-	Cl(3)	2,310 (5)	2 ×	Cl(2) - Pd(1) - Cl(2)	180			
	-	O(1)	4,05 (3)	2 ×	Cl(3) - Pd(1) - Cl(3)	180			
Pd(2)	-	Cl(8)	2,312 (3)	2 ×	Cl(6) - Pd(2) - Cl(8)	89,27 (9)	2 ×		
	-	Cl(6)	2,313 (2)	2 ×	Cl(6) - Pd(2) - Cl(8)	90,73 (9)	2 ×		
	-	Cl(5)	3,322 (2)	2 ×	Cl(6) - Pd(2) - Cl(6)	180			
					Cl(8) - Pd(2) - Cl(8)	180			
Pd(3)	-	Cl(5)	2,276 (2)	2 ×	Cl(1) - Pd(3) - Cl(1)	87,0 (1)			
	-	Cl(1)	2,317 (2)	2 ×	Cl(1) - Pd(3) - Cl(5)	90,93 (7)	2 ×		
	-	Pd(3)	3,363 (2)		Cl(5) - Pd(3) - Cl(5)	91,2 (1)			
					Cl(5) - Cl(1) - Cl(5)	178,9 (1)			
					Diederwinkel	180			
Pd(4)	-	Cl(4)	2,271 (3)	2 ×	Cl(4) - Pd(4) - Cl(4)	90,6 (1)			
	-	Cl(9)	2,332 (3)	2 ×	Cl(4) - Pd(4) - Cl(9)	91,0 (1)	2 ×		
	-	Pd(5)	3,319 (1)		Cl(9) - Pd(4) - Cl(9)	87,3 (1)			
					Cl(4) - Cl(9) - Cl(7)	157,4 (2)			
					Diederwinkel	157,4 (1)			

Pd(5)	-	Cl(7)	2,272 (3)	2 ×	Cl(7) - Pd(5) - Cl(7)	91,0 (1)		
	-	Cl(9)	2,332 (3)	2 ×	Cl(7) - Pd(5) - Cl(9)	90,88 (9)	2 ×	
	-	Pd(4)	3,319 (1)		Cl(9) - Pd(5) - Cl(9)	87,2 (1)		
Cl(1)	-	Pd(3)	2,317 (2)	2 ×	Cl(6)	-	Pd(2)	2,313 (2)
	-	Cs(4)	4,146 (2)	2 ×		-	Cs(3)	3,396 (3)
	-	Cs(3)	4,354 (2)	2 ×		-	Cs(4)	3,468 (2)
						-	Cs(2)	3,489 (3)
						-	Cs(1)	3,567 (2)
Cl(2)	-	Pd(1)	2,294 (3)		Cl(7)	-	Pd(5)	2,272 (3)
	-	Cs(4)	3,485 (1)	2 ×		-	Cs(3)	3,405 (3)
	-	Cs(3)	3,5173 (9)	2 ×		-	Cs(4)	3,492 (3)
						-	Cs(2)	3,551 (3)
Cl(3)	-	Pd(1)	2,310 (5)		Cl(8)	-	Pd(2)	2,312 (3)
	-	Pd(5)	3,411 (5)			-	Cs(4)	3,508 (2)
	-	Cs(3)	3,651 (2)	2 ×		-	Cs(3)	3,629 (2)
	-	Cs(4)	4,190 (2)	2 ×		-	Cs(2)	3,634 (3)
						-	Cs(1)	3,637 (3)
Cl(4)	-	Pd(4)	2,271 (3)		Cl(9)	-	Pd(4)	2,332 (3)
	-	Cs(4)	3,511 (3)			-	Pd(5)	2,332 (3)
	-	Cs(1)	3,641 (2)			-	Cs(4)	3,787 (3)
	-	Cs(3)	3,648 (2)			-	Cs(3)	3,824 (4)
	-	Cs(1)	3,649 (3)			-	Cs(3)	3,878 (3)
Cl(5)	-	Pd(3)	2,276 (2)					
	-	Pd(2)	3,322 (2)					
	-	Cs(4)	3,508 (2)					
	-	Cs(2)	3,594 (2)					
	-	Cs(3)	3,654 (3)					
	-	Cs(1)	3,671 (3)					
O(1)	-	Cs(2)	3,24 (2)					
	-	Cs(4)	3,281 (6)	2 ×				
	-	Cl(3)	3,40 (2)					
	-	Cl(7)	3,45 (2)	2 ×				
	-	Cl(6)	3,52 (2)	2 ×				

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ läßt sich durch zwei unterschiedliche Schichtarten beschreiben, die durch Projektion in Richtung [010] sichtbar werden (Abb. 55). Die Schichten A werden aus gewinkelten $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ -Baugruppen gebildet, während am Aufbau der Schichten B planare $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ -Baueinheiten sowie isolierte $[\text{PdCl}_4]$ -Gruppen beteiligt sind.

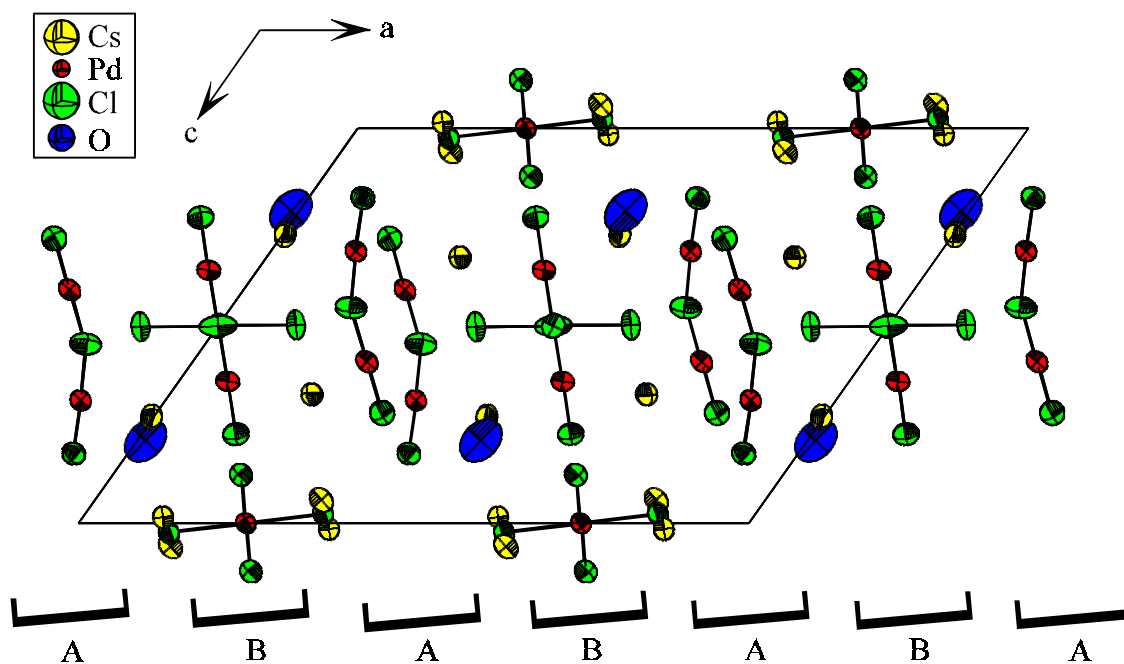


Abb. 55: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Blick Richtung [010]

In Schicht A (Abb. 56) zeigen die gewinkelten Baueinheiten mit der Winkelöffnung zueinander und sind zudem noch gegeneinander verschoben.

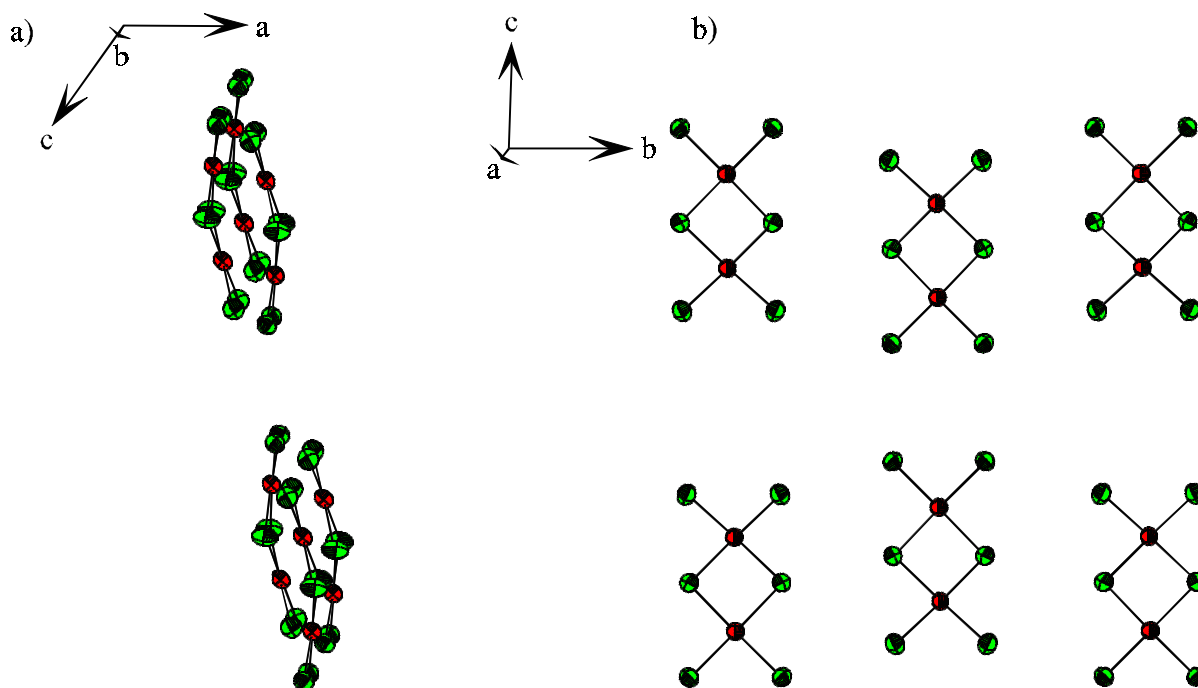


Abb. 56: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Schicht A

In Schicht B (Abb. 57) wird eine planare dimere Baugruppe von sechs isolierten $[\text{PdCl}_4]$ -Einheiten umgeben. Zwei $[\text{PdCl}_4]$ -Einheiten der Palladiumlage Pd(1) stehen dabei senkrecht zur dimeren Einheit. Der kleinste Abstand zwischen diesen Baugruppen und der dimeren Einheit liegt mit $3,326 \text{ \AA}$ zwischen den verbrückenden Atomen Cl(1) sowie einem Chloratom Cl(2) der $[\text{PdCl}_4]$ -Gruppe. Die anderen vier isolierten Baugruppen um Pd(2) sind senkrecht zu den Bindungen von Pd(3) zu den terminalen Chloratomen Cl(5) der dimeren Baugruppen angeordnet. Der kürzeste Abstand beträgt hier Cl(5)-Pd(2) $3,325 \text{ \AA}$, so daß das Polyeder um Pd(2) auch als sehr stark elongiertes Oktaeder beschrieben werden könnte.

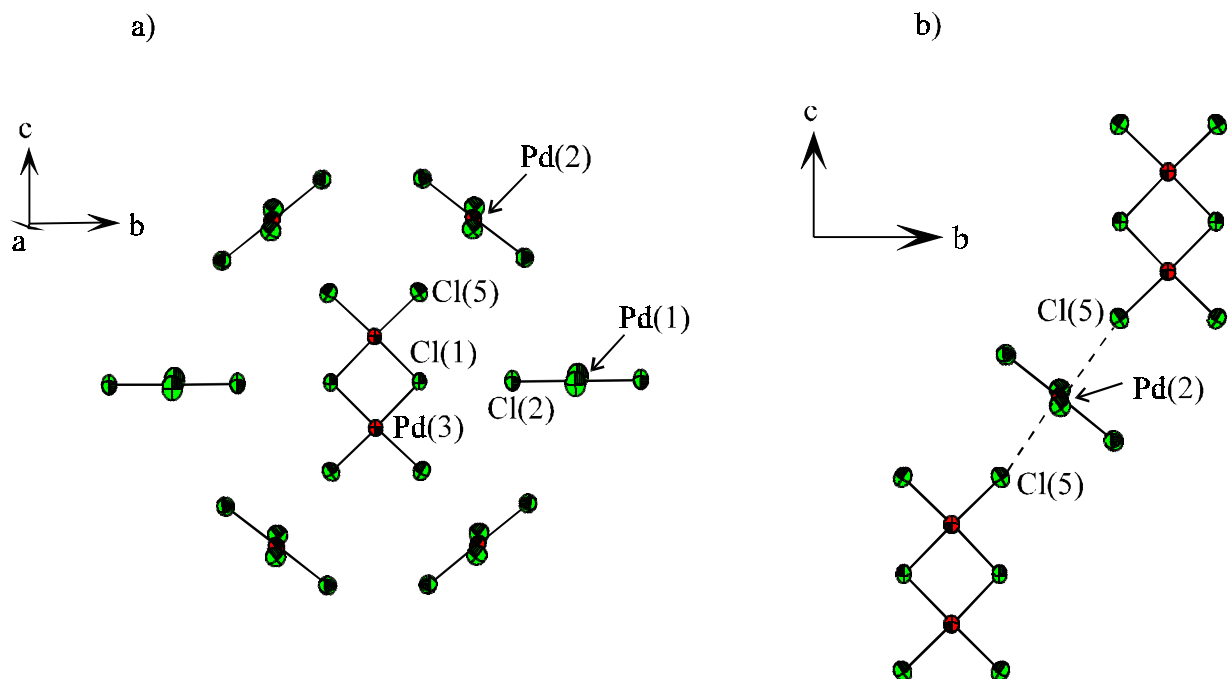


Abb. 57: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,
a) Schicht B, b) Koordinationserweiterung um Pd(2)

2.5.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O

Das **Raman-Spektrum** von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O (Abb. 58) wurde mit einer Erregerwellenlänge von 647,1 nm aufgenommen. Im Spektrum wird eine Vielzahl von Linien beobachtet, die zum Teil den Schwingungen der rechteckig-planaren monomeren Baugruppen [PdCl₄]²⁻, zum anderen den dimeren Baueinheiten [(PdCl_{2/2}Cl₂)₂]²⁻ zugeordnet werden können. Zum Vergleich und zur Erleichterung der Zuordnung werden die entsprechenden Linien von [PdCl₄]²⁻-Gruppen in Cs₂PdCl₄ (Kap. B 2.2.4) und von [(PdCl_{2/2}Cl₂)₂]²⁻-Gruppen in CsPdCl₃ (Kap. B 2.3.5) in Tabelle 39 mit angeführt.

Tab. 39: Zuordnung der Linien des Raman-Spektrums von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O

Linienlage / cm ⁻¹	Zuordnung	Vergleichswert	
		Cs ₂ PdCl ₄	CsPdCl ₃
353	v ₁ (Pd ₂ Cl ₆)		357
342	v ₆ (Pd ₂ Cl ₆)		338
306	v ₂ (Pd ₂ Cl ₆)		307
295	v ₁ (PdCl ₄)	298	
272	v ₇ (Pd ₂ Cl ₆), v ₄ (PdCl ₄)	267	277
185	v ₂ (PdCl ₄)	193	
150	keine Zuordnung		
118	keine Zuordnung		
62	keine Zuordnung		
45	keine Zuordnung		

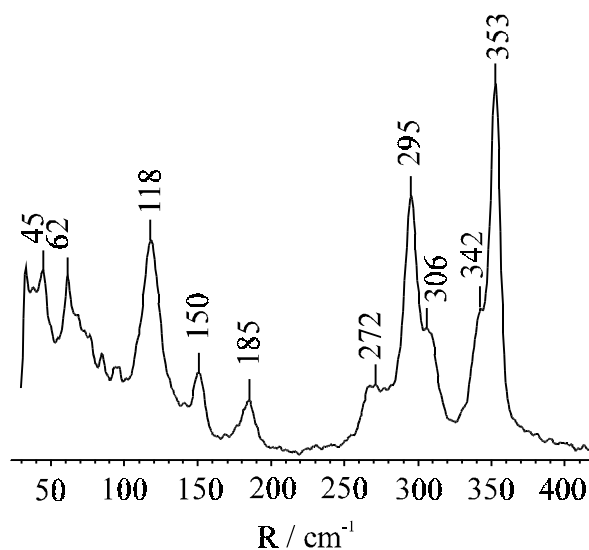


Abb. 58: Raman-Spektrum von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O

Die beiden stärksten Banden des **IR-Spektrums** (Abb. 59) lassen sich den Schwingungen ν_6 und ν_7 der monomeren Baugruppen sowie ν_{12} und ν_9 der dimeren Teileinheiten zuordnen. Vergleichswerte der Verbindungen Cs_2PdCl_4 und CsPdCl_3 sind in Tabelle 40 ebenfalls mit aufgeführt. Die Aufnahme eines IR-Spektrums zu höheren Wellenzahlen zur Bestimmung der Lage der Wasserbanden unterblieb aus Zeitgründen.

Tab. 40: Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Bandenlage / cm^{-1}	Zuordnung	Vergleichswert	
		Cs_2PdCl_4	CsPdCl_3
447	keine Zuordnung		
336,8	ν_{12} (Pd_2Cl_6), ν_6 (PdCl_4)	327	335
270	keine Zuordnung		
238	keine Zuordnung		
155,4	ν_9 (Pd_2Cl_6), ν_7 (PdCl_4)	163	150,4
129,2	ν_3 (PdCl_4)	129,5	

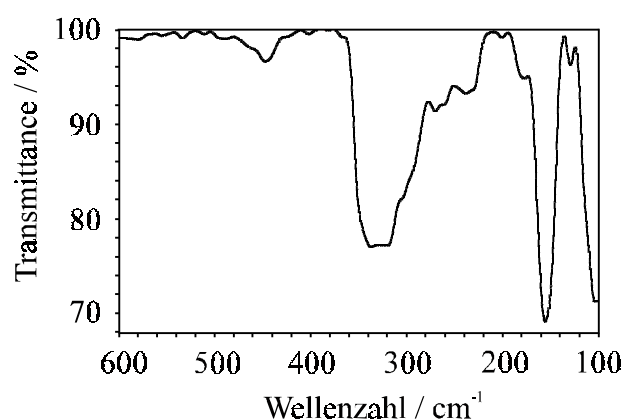


Abb. 59: IR-Spektrum von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die nicht zugeordneten Linien und Banden sind durch die Verzerrungen der Baugruppen zu erklären. Zuordnungen können hierbei nicht getroffen werden, da entsprechende theoretische Rechnungen nicht möglich waren.

Unter Berücksichtigung aller aufgefundenen Atomlagen ergibt sich nach der Methode von *Rousseau, Bauman* und *Porto* [44] eine maximal mögliche Anzahl von 81 IR-Banden ($36 A_u + 45 B_u$) sowie 75 Raman-aktiven Schwingungen ($40 A_g + 35 B_g$).

2.5.2.5 Thermoanalytische Untersuchungen von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O

Einen weiteren Nachweis für das Vorliegen einer kristallwasserhaltigen Verbindung liefert die Masseabnahme, die im Rahmen einer kombinierten DTA/TG-Untersuchung zu beobachten sein sollte. Die geringe Massendifferenz zwischen Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O und einer formal zu formulierenden Verbindung „Cs₁₂Pd₉Cl₃₀“ ist mit 0,98 % der Molmasse von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O sehr gering. Dies macht die Einwaage einer möglichst großen Substanzmenge im durchzuführenden Experiment notwendig.

Als zusätzlich zu den in Kapitel A 4 beschriebenen Parametern wurden folgende experimentelle Bedingungen gewählt:

Einwaage Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ · 2 H ₂ O:	100,22 mg
Heizgeschwindigkeit:	8 K/min
Maximaltemperatur:	500 °C
Thermoelement:	Pt / Pt Rh

Zwischen 61 °C und 117 °C wurde ein Masseverlust von 0,9 mg beobachtet. Dies entspricht 91 % des theoretischen Wertes nach Gleichung 25.



Bei 391 °C wird ein starker endothermer Effekt beobachtet, der noch eine Schulter bei niedrigerer Temperatur aufweist. In der Abkühlkurve können drei Signale bei 386 °C, 354 °C und 326 °C beobachtet werden. Das mittlere Signal ist dabei am schärfsten und intensivsten. In einer zweiten Heizkurve treten drei Signale bei 351 °C, 379 °C und 384 °C sowie in der Abkühlkurve drei thermischen Effekte bei 384 °C, 349 °C und 331 °C auf. Ein Pulverdiffraktogramm des Produktgemenges nach der DTA-Untersuchung wies ein kompliziertes Reflexmuster auf. Einige Reflexe konnten den Verbindungen Cs₃PdCl₅ [74] und CsPdCl₃ (Kap. B 2.3) zugeordnet werden. Die stärksten Reflexe gehören zu einer bisher unbekanntem Verbindung. Der erste Effekt (351 °C) kann CsPdCl₃ (Schmelzpunkt 361 °C, Bestimmung durch DSC-Untersuchungen, Kap. B 2.3.6) zugeordnet werden. Für Cs₃PdCl₅ gibt *Duchâteau* [74] einen Schmelzpunkt von 482 ± 5 °C an.

2.5.2.6 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für



Bei der Berechnung des Coulombanteils der Gitterenergie wurde das Kristallwasser nicht berücksichtigt. Da die Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden konnten, hätte sich unter Berücksichtigung der Sauerstofflagen als O^{2-} eine negative Ladung von -8 für den Elementarzelleninhalt ergeben. Dies würde dazu führen, daß die Werte der Cäsium-, Palladium- und Chloratome nicht mehr mit entsprechenden Werten anderer Verbindungen vergleichbar sind. Unter Berücksichtigung des eingelagerten Wassers sollte sich die Raumerfüllung von 57,8 % geringfügig erhöhen. Ebenso liegt der erhaltene Coulombanteil der Gitterenergie unterhalb des für $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu berechnenden Wertes. Für „ $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30}$ “ ergab sich ein Wert der Gitterenergie E_c von $7502,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert weicht um 2,9 % von der Summe der Edukte ($12 \cdot E_c(\text{CsCl}) + 9 \cdot E_c(\text{PdCl}_2)$) ab.

Deutlich kann zwischen Palladiumatomen der monomeren und dimeren Baugruppen unterschieden werden. Palladiumatome der Lagen Pd(1) und Pd(2) der monomeren Baugruppen $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ weisen höhere MAPLE-Werte auf.

Tab. 41: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für „ $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30}$ “

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs(1)	181,54	9,9647	356,70	-0,55017	0,62461	91,2753	91,2753	207,2518
Cs(1)	178,07	7,9312	348,91	-0,53515	0,60757	88,7845	88,7845	201,5962
Cs(3)	178,54	8,4044	339,57	-0,51164	0,58087	84,8834	84,8834	192,7382
Cs(4)	177,25	7,5125	346,78	-0,52528	0,59635	87,1462	87,1462	197,8763
Pd(1)	60,12	3,9985	229,41	-1,18305	2,68627	392,5492	98,1373	222,8329
Pd(2)	60,41	4,0030	231,21	-1,26665	2,87609	420,2882	105,0720	238,5791
Pd(3)	59,96	3,9889	227,62	-0,97853	2,22187	324,6850	81,1712	184,3093
Pd(4)	60,04	3,9749	227,06	-1,05146	2,38748	348,8865	87,2216	198,0475
Pd(5)	60,06	3,9753	227,15	-1,08072	2,45390	358,5928	89,6482	203,5573
Cl(1)	176,41	2,9090	231,71	0,85986	0,97621	142,6559	142,6559	323,9178
Cl(2)	173,72	4,9637	229,41	0,61103	0,69371	101,3732	101,3732	230,1803
Cl(3)	179,56	3,5420	230,95	0,64933	0,73719	107,7265	107,7265	244,6063
Cl(4)	176,39	4,7386	227,06	0,54182	0,61513	89,8900	89,8900	204,1063
Cl(5)	176,38	4,7593	227,62	0,71062	0,80677	117,8948	117,8948	267,6948
Cl(6)	173,03	4,9467	231,25	0,55498	0,63007	92,0735	92,0735	209,0644
Cl(7)	171,96	3,9257	227,15	0,57370	0,65133	95,1801	95,1801	216,1182
Cl(8)	177,38	4,8630	231,21	0,47590	0,54029	78,9534	78,9534	179,2735
Cl(9)	179,55	4,3679	233,16	0,83969	0,95331	139,3086	139,3086	316,3175

Raumerfüllung:	57,83 %
Madelungkonstante:	51,3400
Coulombanteil der Gitterenergie:	7502,405(1) kcal·mol ⁻¹ 31405,076(4) kJ·mol ⁻¹
Coulombanteil der Gitterenergie als Summe der Edukte (12·E _c (CsCl) + 9·E _c (PdCl ₂)):	7292,90 kcal·mol ⁻¹ 30528,09 kcal·mol ⁻¹

2.5.3 $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

2.5.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Kristalle von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ konnten in unterschiedlichen Experimenten unter hydrothermalen Bedingungen erhalten werden. Häufig fallen dabei Produktgemenge an, in denen neben Kristallen von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ noch weitere Cäsiumchloropalladate wie CsPdCl_3 , Cs_2PdCl_4 , CsPd_2Cl_5 oder andere, bisher unbekannte Verbindungen isoliert werden können. Ein phasenreines Präparat von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Reaktion von CsCl und PdCl_2 im molaren Einwaageverhältnis von 1:1 bei einer Gesamteinwaage von 0,5 g dargestellt. Nach Zusatz von 1 ml H_2O wurde die evakuierte Ampulle abgeschmolzen und in einen Ofen der Temperatur 150 °C gebracht. Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen. Das Produkt wurde nach dem Absaugen des Lösungsmittels mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Es sind bei der Reaktion Kristalle in Form von Nadeln und Säulen entstanden.

Eine Charakterisierung des Präparates erfolgte mittels EDX-Analyse. Hier konnten die Elemente Cäsium, Palladium und Chlor nachgewiesen werden. Die halbquantitative Analyse weist auf eine Verbindung hin, die etwa zu gleichen Teilen aus CsCl und PdCl_2 entstanden sein sollte. Die erhaltenen Werte in Atom-% stimmen im Rahmen der Standardabweichung gut mit den theoretischen Werten überein, wie Tabelle 42 zu entnehmen ist.

Tab. 42: EDX-Analyse von Kristallen von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

	1. Analyse	2. Analyse	3. Analyse	theoretische Wert
Atom-% Cs	19,9(8)	19,4(8)	18,9(8)	22,2
Atom-% Pd	19(1)	19(1)	19(1)	18,5
Atom-% Cl	60,6(4)	61,6(4)	61,8(4)	59,3

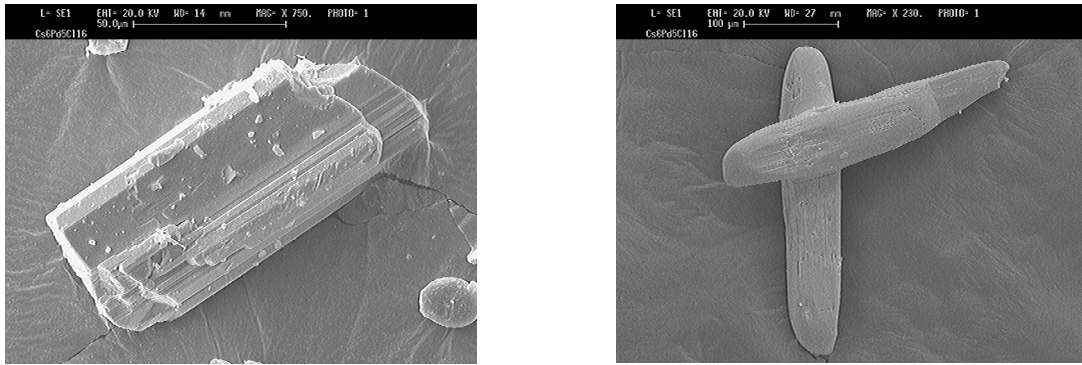
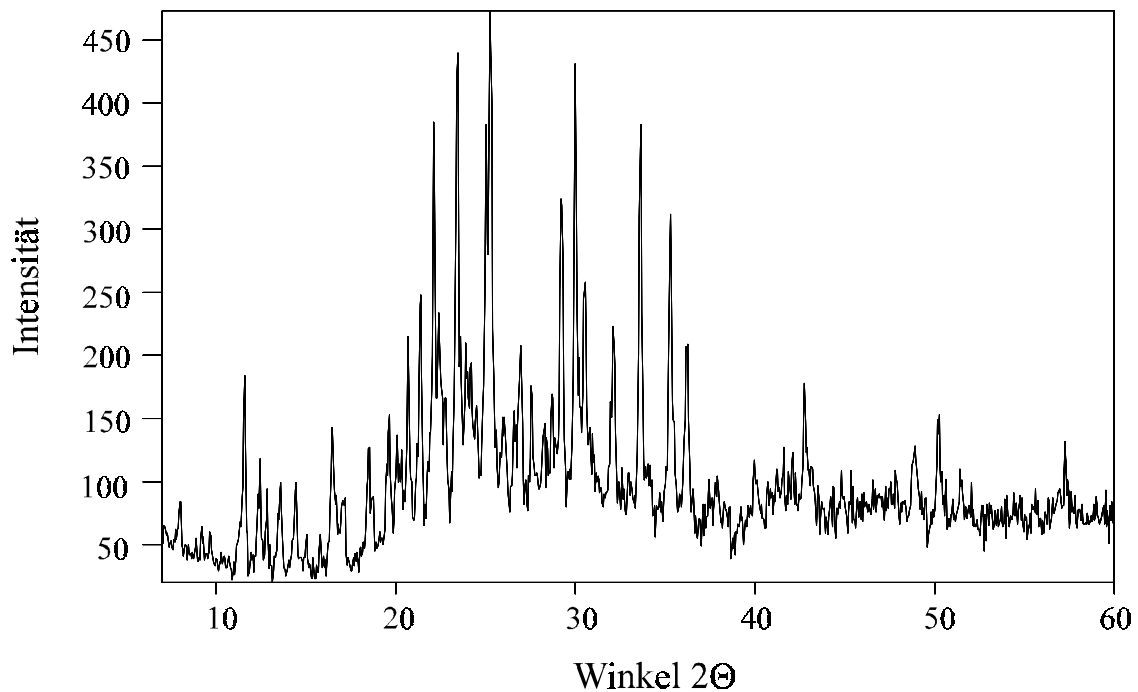


Abb. 60: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen (Säulen und Nadeln) von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O

Eine weitere Charakterisierung des Präparates erfolgte mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie. Die anhand von Einkristalldaten berechneten Reflexe von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O treten im aufgenommenen Pulverdiffraktogramm auf. Intensitätsunterschiede zwischen berechnetem und experimentellem Pulverdiffraktogramm lassen sich durch Textureffekte begründen. Dies ist mit der nadel- bzw. säulenförmigen Gestalt der Kristalle zu erklären.



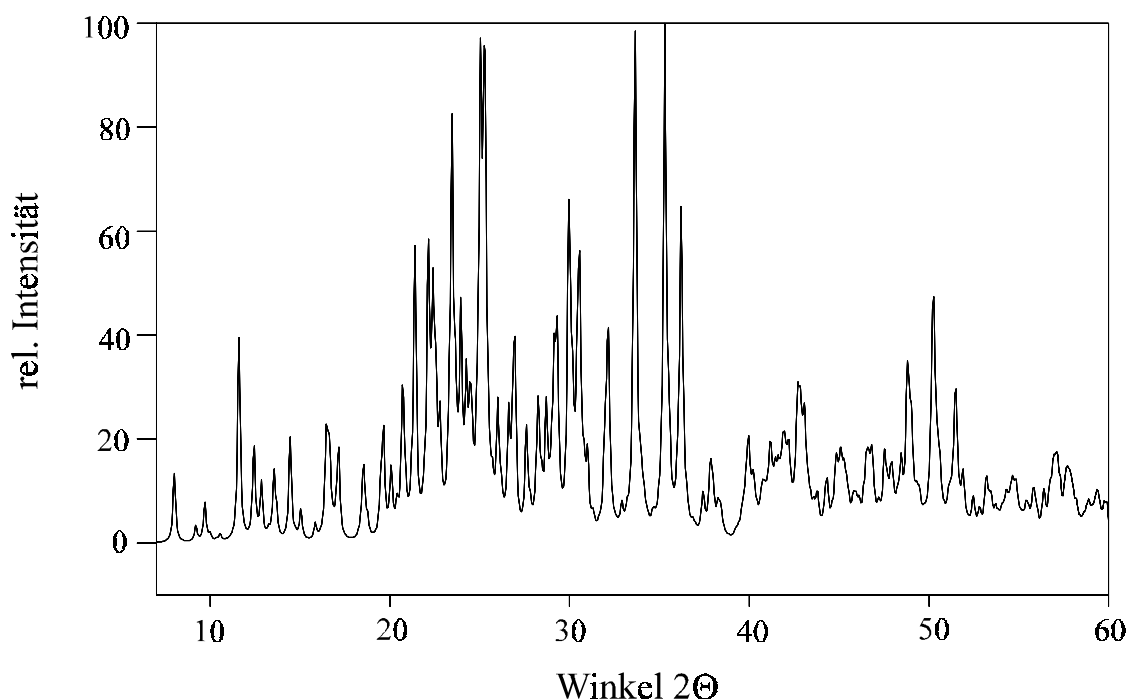


Abb. 61: Gemessenes und simuliertes (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Zur Verdeutlichung der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Reflexen und Intensitäten von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erfolgt zusätzlich die Gegenüberstellung der entsprechenden Werte in Tabellenform (Tab. 43).

Tab. 43: Berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) und beobachtete (AXES [P6]) Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($I \geq 5\%$)

h k l	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$2\Theta_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h k l	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$2\Theta_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0 1 0	8,017	8,025	13,77	17,89	4 0 -4	20,087	20,096	5,17	28,92
1 1 -1	9,710		7,53		1 0 1	20,365	20,360	4,88	26,51
1 -1 0	11,592	11,597	39,84	38,85	3 -2 -2	20,676		21,25	
2 -1 -2	12,441	12,445	14,68	24,82	2 -1 0	20,728	20,715	6,31	45,58
2 0 -1	12,842	12,851	11,09	19,89	4 -1 -3	20,842		6,05	
2 -1 -1	13,543	13,601	12,67	20,94	3 -2 -3	21,379	21,382	51,31	52,48
0 1 1	14,432	14,444	20,14	20,94	3 -1 -4	22,067		10,20	
3 0 -3	15,032	15,053	5,95	12,23	4 1 -4	22,120	22,116	41,77	81,38
3 0 -2	16,419	16,467	17,01	30,35	1 1 -3	22,339		5,77	
1 -2 -1	16,543		7,09		1 0 -3	22,405	22,391	34,33	49,38
3 -1 -3	16,612		13,36		3 -1 -1	22,556		21,21	
0 2 -1	17,143	17,113	14,88	18,37	2 2 -1	22,791	22,779	7,73	34,95
2 -1 -3	18,514	18,509	11,95	26,70	1 -2 1	22,805		9,40	
2 2 -2	19,490		9,82		2 -1 0	23,305		11,20	
3 1 -2	19,658	19,644	18,15	32,44	0 2 -2	23,416	23,439	65,77	92,49
1 -1 1	20,043		8,44		4 1 -3	23,423		6,73	

h k l	2 Θ _{calc.}	2 Θ _{obs.}	I _{calc.}	I _{obs.}	h k l	2 Θ _{calc.}	2 Θ _{obs.}	I _{calc.}	I _{obs.}
1 1 1	23,651		20,10		4 2 -2	33,600	33,627	94,61	80,11
0 1 2	23,926	23,899	22,64	44,15	2 1 1	33,916		5,35	
1 -3 0	23,952		15,67		3 -4 -1	35,260	35,297	100,00	65,96
0 3 0	24,211	24,195	23,69	40,98	0 3 2	35,516		7,77	
1 -3 -1	24,427		13,28		5 0 -7	36,166	36,214	59,12	43,81
4 0 -5	24,509	24,512	12,80	33,45	4 -4 -4	37,363		5,25	
3 2 -4	24,890		5,98		2 4 -4	37,991		5,71	
2 0 -4	24,958		6,88		8 -1 -7	39,820	39,958	6,26	24,80
2 1 -4	25,000		13,89		4 2 -1	41,111		6,07	
1 3 -1	25,043	25,059	61,10	81,06	8 -1 -8	41,156		6,23	
5 0 -5	25,182		10,59		4 4 -3	41,795		9,21	
1 -1 -3	25,241		25,15		6 1 -3	41,914		6,85	
4 -1 -2	25,294	25,269	54,78	100,00	5 3 -7	42,183		9,23	
4 1 -5	25,498		8,02		4 -3 -6	42,594		7,86	
2 -3 -2	25,666		5,88		7 0 -4	42,678		12,68	
5 -1 -5	25,982	25,974	22,62	32,08	1 4 1	42,755	42,746	7,51	37,69
3 -3 -2	26,561		11,96		1 1 -5	42,791		8,46	
3 -2 -4	26,595		7,90		1 5 -3	43,009		9,47	
2 3 -2	26,832		15,41		4 0 0	43,086		10,18	
5 1 -5	26,946	26,966	29,65	43,49	3 -3 1	43,238		5,29	
2 2 -4	27,569	27,579	19,03	37,35	2 3 1	44,293		7,33	
2 -3 0	28,114		6,62		4 -5 -4	44,778		5,60	
3 0 -5	28,223		21,78		8 -3 -6	45,060		7,18	
0 3 1	28,443		5,28		8 2 -7	45,228		6,10	
5 -1 -3	28,699	28,699	22,79	35,50	6 4 -6	46,468		6,82	
1 2 1	28,958		6,19		9 0 -7	46,742		6,73	
5 -2 -5	29,148		23,56		4 -5 -1	46,816		7,43	
5 0 -6	29,258	29,208	27,73	68,42	3 5 -2	47,452		6,36	
3 -3 -1	29,338		8,39		0 4 -4	47,890		6,92	
1 -1 2	29,926		23,49		1 2 3	48,400		10,12	
6 -1 -5	29,944		27,82		7 -2 -3	48,770		19,25	
2 3 -1	29,994		6,73		6 0 -9	48,851	48,884	6,87	26,94
4 -2 -5	30,022	30,003	6,71	91,48	3 2 1	48,968		6,76	
1 -2 -3	30,118		11,31		8 -4 -7	49,010		7,39	
5 1 6	30,187		6,76		7 2 -4	49,256		5,03	
2 -3 -3	30,448		23,42		9 2 -8	50,104		12,97	
3 3 -4	30,517	30,532	31,48	53,95	1 -2 -5	50,133		11,24	
5 -1 -6	30,579		13,61		1 6 -1	50,219	50,219	18,40	32,19
1 0 2	30,768		7,96		9 2 -9	50,249		13,96	
3 -1 0	30,993		12,93		3 3 -7	50,421		5,94	
6 1 -6	31,911		7,38		6 -1 -9	50,484		5,03	
3 3 -2	31,998		6,28		8 -4 -8	51,367		8,41	
5 2 -4	32,078		8,15		2 4 -6	51,435		18,11	
6 -2 -5	32,094		5,88		8 -5 -7	54,588		6,49	
2 3 -4	32,108	32,100	17,94	46,57	5 5 -3	56,338		5,49	
4 1 -6	32,198		6,91		7 -2 -2	56,904		5,21	
3 -4 -2	33,511		9,09		2 -7 0	57,252		6,18	

2.5.3.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Ein nadelförmiger rotbrauner Kristall wurde aus dem phasenreinen Präparat von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ isoliert. Von diesem Kristall wurden auf einem κ -CCD-Diffraktometer die Intensitätsdaten gesammelt. Die experimentell erhaltene Aufstellung der Elementarzelle

$$\begin{aligned} a &= 8,972(1) \text{ \AA} \\ b &= 11,359(1) \text{ \AA} \\ c &= 18,168(1) \text{ \AA} \\ \alpha &= 83,61(1)^\circ \\ \beta &= 76,98(1)^\circ \\ \gamma &= 76,39(1)^\circ \end{aligned}$$

wurde mittels der *Delaunay*-Reduktion [106–108] transformiert, um Winkel $> 90^\circ$ zu erhalten:

$$\begin{aligned} a &= 18,168(1) \text{ \AA} \\ b &= 11,359(1) \text{ \AA} \\ c &= 18,361(1) \text{ \AA} \\ \alpha &= 90,28(1)^\circ \\ \beta &= 151,57(1)^\circ \\ \gamma &= 96,39(1)^\circ \end{aligned}$$

Die zugehörige Transformationsmatrix lautet:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Die Kristallstruktur wurde im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ (Nr. 2) gelöst.

Die Wasserstofflagen des Kristallwassers konnten nicht lokalisiert werden. Auch ein weiterer Datensatz, aufgenommen an einem Einkristall der deuterierten Verbindung, ermöglichte die Bestimmung der Atomlagen der Deuteriumatome nicht, so daß keine Aussagen über die Bedeutung des Kristallwassers für die Struktur - bspw. durch Bildung eines Wasserstoffbrückensystems - gemacht werden können. Um hierzu Angaben machen zu können, ist die Durchführung von Neutronenbeugungsexperimenten notwendig. Die im folgenden aufgeführten Daten (Tab. 44–46) beziehen sich auf die Messung an $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 44: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O

Formel	Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ · 2 H ₂ O
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Elementarzellenparameter	a = 18,168 (1) Å b = 11,359 (1) Å c = 18,361 (1) Å α = 90,28 (1)° β = 151,57 (1)° γ = 96,39 (1)°
Formeleinheiten pro EZ	2
Volumen der EZ (röntgenogr. / Biltz [70])	1749,96 Å ³ / 1745,89 Å ³
Dichte (röntgenogr. / exp.)	3,668 g·cm ⁻³ / 3,7 (1) g·cm ⁻³
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Detektorabstand	30 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	30 sec
Drehwinkel pro Frame	1°
Meßmethode	φ-Scan
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo, Scalepack [P12]
Completeness	90,0 %
Meßbereich	5,1° ≤ 2 Θ ≤ 50,7°
Reflexbereich	-21 ≤ h ≤ +21, -13 ≤ k ≤ +13, -22 ≤ l ≤ +22
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]
μ	9,90 mm ⁻¹
F(000)	1704
Zahl der gemessenen Reflexe	11259
Zahl der unabhängigen Reflexe	5671
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,0353
Zahl der verfeinerten Parameter	262
R1(F _o > 4 σ (F _o))	0,0462 (3546 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,0892 (5671 Reflexe)
wR2	0,1346
Goof	1,062
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) (max./min.)	1,17 d(Cl(7)) = 1,07 Å / -1,25

Tab. 45: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in \AA^2
 $(U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^* \cdot \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$ von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	2i	0,4884 (1)	0,8566 (1)	0,6384 (1)	0,0490 (3)
Cs(2)	2i	0,2565 (1)	0,5153 (1)	0,1928 (1)	0,0510 (3)
Cs(3)	2i	0,2594 (1)	0,0982 (1)	0,9283 (1)	0,0519 (3)
Cs(4)	2i	0,3010 (1)	0,22489 (9)	0,5207 (1)	0,0466 (3)
Cs(5)	2i	0,0120 (1)	0,5523 (1)	0,2983 (1)	0,0672 (4)
Cs(6)	2i	0,4592 (1)	0,7179 (1)	0,0174 (1)	0,0587 (3)
Pd(1)	2i	0,4903 (1)	0,4417 (1)	0,1951 (1)	0,0355 (3)
Pd(2)	2i	0,2112 (1)	0,9296 (1)	0,5904 (1)	0,0367 (3)
Pd(3)	2i	0,0298 (1)	0,7994 (1)	0,5862 (1)	0,0387 (3)
Pd(4)	2i	0,0357 (1)	0,8598 (1)	0,1405 (1)	0,0390 (3)
Pd(5)	2i	0,1475 (1)	0,1651 (1)	0,2126 (1)	0,0403 (3)
Cl(1)	2i	0,3999 (5)	0,5346 (4)	0,5937 (4)	0,044 (1)
Cl(2)	2i	0,3591 (4)	0,5938 (4)	0,1031 (4)	0,0424 (9)
Cl(3)	2i	0,3714 (5)	0,4090 (4)	0,9783 (5)	0,050 (1)
Cl(4)	2i	0,3722 (5)	0,7042 (4)	0,7091 (5)	0,057 (1)
Cl(5)	2i	0,1397 (5)	0,9102 (4)	0,4080 (4)	0,046 (1)
Cl(6)	2i	0,4555 (5)	0,0508 (4)	0,7752 (4)	0,046 (1)
Cl(7)	2i	0,1002 (5)	0,7899 (4)	0,7665 (4)	0,047 (1)
Cl(8)	2i	0,2025 (5)	0,3417 (4)	0,5963 (5)	0,055 (1)
Cl(9)	2i	0,0350 (5)	0,1940 (4)	0,5928 (4)	0,055 (1)
Cl(10)	2i	0,2687 (5)	0,9401 (4)	0,7655 (4)	0,047 (1)
Cl(11)	2i	0,1920 (5)	0,2674 (4)	0,0187 (5)	0,052 (1)
Cl(12)	2i	0,1576 (5)	0,7039 (4)	0,2426 (5)	0,057 (1)
Cl(13)	2i	0,0253 (5)	0,3188 (4)	0,1258 (5)	0,062 (1)
Cl(14)	2i	0,3869 (5)	0,2968 (4)	0,4010 (5)	0,055 (1)
Cl(15)	2i	0,0851 (5)	0,9778 (4)	0,9602 (5)	0,055 (1)
Cl(16)	2i	0,2663 (5)	0,0025 (4)	0,3070 (5)	0,052 (1)
O(1)	2i	0,377 (2)	0,824 (1)	0,264 (2)	0,081 (4)
O(2)	2i	0,158 (2)	0,544 (1)	0,677 (2)	0,121 (6)

Tab. 46: Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*))$ von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,0452 (6)	0,0513 (7)	0,0492 (6)	0,0128 (5)	0,0415 (6)	0,0138 (5)
Cs(2)	0,0595 (7)	0,0478 (7)	0,0667 (7)	0,0179 (5)	0,0580 (7)	0,0190 (5)
Cs(3)	0,0489 (6)	0,0497 (7)	0,0435 (6)	0,0092 (5)	0,0392 (6)	0,0135 (5)
Cs(4)	0,0502 (6)	0,0441 (6)	0,0474 (6)	0,0071 (5)	0,0436 (6)	0,0085 (5)
Cs(5)	0,0395 (6)	0,0684 (8)	0,0471 (7)	0,0081 (6)	0,0329 (6)	0,0102 (6)
Cs(6)	0,0699 (8)	0,0547 (7)	0,0730 (8)	0,0219 (6)	0,0654 (7)	0,0229 (6)
Pd(1)	0,0344 (6)	0,0315 (7)	0,0361 (6)	0,0080 (5)	0,0306 (6)	0,0092 (5)
Pd(2)	0,0348 (6)	0,0374 (7)	0,0321 (6)	0,0065 (5)	0,0290 (6)	0,0078 (5)
Pd(3)	0,0350 (7)	0,0404 (7)	0,0333 (6)	0,0051 (5)	0,0295 (6)	0,0065 (6)
Pd(4)	0,0368 (7)	0,0404 (7)	0,0392 (7)	0,0081 (5)	0,0336 (6)	0,0095 (6)
Pd(5)	0,0386 (7)	0,0421 (7)	0,0391 (7)	0,0091 (6)	0,0344 (6)	0,0076 (6)
Cl(1)	0,045 (2)	0,045 (2)	0,043 (2)	0,015 (2)	0,038 (2)	0,014 (2)
Cl(2)	0,040 (2)	0,044 (2)	0,039 (2)	0,011 (2)	0,034 (2)	0,014 (2)
Cl(3)	0,059 (3)	0,052 (3)	0,049 (2)	0,012 (2)	0,049 (2)	0,017 (2)
Cl(4)	0,053 (3)	0,043 (2)	0,055 (3)	0,012 (2)	0,045 (2)	0,019 (2)
Cl(5)	0,044 (2)	0,056 (3)	0,039 (2)	0,006 (2)	0,037 (2)	0,011 (2)
Cl(6)	0,042 (2)	0,043 (2)	0,040 (2)	0,007 (2)	0,035 (2)	0,004 (2)
Cl(7)	0,047 (2)	0,053 (2)	0,040 (2)	0,005 (2)	0,039 (2)	0,006 (2)
Cl(8)	0,045 (2)	0,063 (3)	0,049 (2)	-0,001 (2)	0,042 (2)	-0,001 (2)
Cl(9)	0,045 (2)	0,068 (3)	0,040 (2)	0,005 (2)	0,037 (2)	0,000 (2)
Cl(10)	0,042 (2)	0,049 (2)	0,041 (2)	0,003 (2)	0,036 (2)	0,003 (2)
Cl(11)	0,040 (2)	0,044 (2)	0,050 (2)	0,000 (2)	0,038 (2)	0,005 (2)
Cl(12)	0,061 (3)	0,052 (3)	0,056 (3)	0,017 (2)	0,051 (2)	0,027 (2)
Cl(13)	0,061 (3)	0,051 (3)	0,068 (3)	0,020 (2)	0,056 (3)	0,020 (2)
Cl(14)	0,048 (2)	0,057 (3)	0,053 (2)	0,011 (2)	0,045 (2)	0,007 (2)
Cl(15)	0,039 (2)	0,050 (3)	0,050 (2)	0,020 (2)	0,036 (2)	0,016 (2)
Cl(16)	0,043 (2)	0,050 (3)	0,054 (2)	0,015 (2)	0,042 (2)	0,011 (2)
O(1)	0,077 (9)	0,08 (1)	0,10 (1)	0,036 (8)	0,078 (9)	0,041 (8)
O(2)	0,15 (2)	0,09 (1)	0,11 (1)	0,03 (1)	0,11 (1)	0,06 (1)

2.5.3.3 Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ beinhaltet fünf unterschiedliche Palladiumlagen. Es werden wie in $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. B 2.5.2) monomere $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baugruppen und dimere Einheiten $[(\text{PdCl}_2\text{Cl}_2)_2]^{2-}$ kombiniert. Während das Verhältnis der Gruppen in $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ noch 1:1 betrug, liegen sie in $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis $[\text{PdCl}_4]-[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ 1:2 vor.

Palladiumatome der Lage Pd(1) sind rechteckig-planar unter Bildung der monomeren Baugruppen von vier Chloratomen umgeben. Der mittlere Pd–Cl-Abstand liegt mit 2,312 Å im oberen Bereich der für isolierte $[\text{PdCl}_4]$ -Baugruppen beschriebenen Werte. Eine leichte Abweichung von der quadratisch-planaren Umgebung kommt neben variierenden Pd–Cl-Abständen zusätzlich durch Abweichungen von 90° -Winkeln zustande.

Die weiteren vier Palladiumatome sind an der Bildung dimerer Baugruppen beteiligt. Zwischen den Atomen Pd(2) und Pd(3) kommt es über Chloratome der Lagen Cl(9) und Cl(10) zu einer Kantenverknüpfung, während diese bei der Verknüpfung von Pd(4)- und Pd(5)-Baugruppen über Cl(15) und Cl(16) gebildet wird. Als übereinstimmendes Strukturmerkmal weisen verbrückende Chloratome größere Pd–Cl-Abstände auf als terminale. Winkel Cl–Pd–Cl an der verbrückenden Kante weichen mit Werten zwischen 86° und $86,5^\circ$ deutlich von 90° -Winkeln ab. Die dimeren Baugruppen sind, wie die in Tabelle 47 aufgeführten Winkel zeigen und Abbildung 62 zu entnehmen ist, nicht mehr planar.

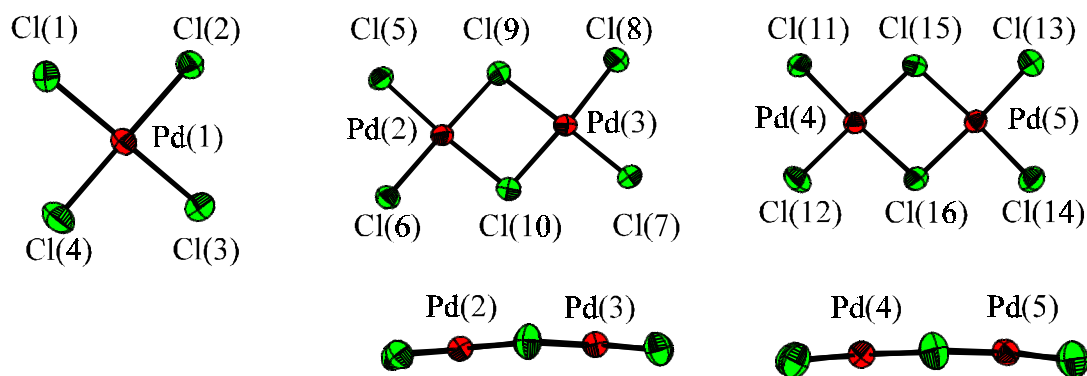


Abb. 62: Koordinationspolyeder um Palladiumatome

Die Koordinationspolyeder um Cäsiumatome stellen mehrfach überkappte, stark verzerrte Quader bzw. trigonale Prismen dar. Der stark verzerrte Quader um Cäsiumatome der Lage Cs(1), der von acht Chloratomen gebildet wird, wird von zwei weiteren Chloratomen sowie einem Sauerstoffatom überkappt, während das entsprechende Koordinationspolyeder um Cäsiumatome Cs(2) zweifach an benachbarten Flächen von einem Atom Cl(1) und einem Sauerstoffatom O(1) überkappt wird. Um hier den verzerrten Quader als Umgebungspolyeder definieren zu können, ist eine Erweiterung der ersten Koordinationssphäre bis zu Abständen von 4,1 Å notwendig.

Cäsiumatome der Lagen Cs(3) und Cs(6) werden verzerrt trigonal-prismatisch von sechs Chloratomen umgeben, wobei das Polyeder um Cs(3) durch drei Chloratome, dasjenige um Cs(6) von einem Sauerstoffatom und zwei Chloratomen ($d(\text{Cs}(6)\text{--Cl}(10)) = 4,042(5) \text{ \AA}$, $d(\text{Cs}(6)\text{--Cl}(2)) = 3,50(1) \text{ \AA}$) dreifach überkappt wird.

Die Cäsiumatome Cs(4) und Cs(5) zeigen wiederum eine verzerrt quaderförmige Umgebung, an deren Bildung jeweils ein Sauerstoffatom beteiligt ist. Überkappt werden diese Polyeder von zwei Chloratomen im Fall von Cs(4) bzw. drei Chloratomen für Cs(5) ($d(\text{Cs}(5)\text{--Cl}(11)) = 3,959(7) \text{ \AA}$, $d(\text{Cs}(5)\text{--Cl}(8)) = 4,038(7) \text{ \AA}$, $d(\text{Cs}(5)\text{--Cl}(9)) = 4,065(9) \text{ \AA}$). Für Atome der Lage Cs(4) ist der verzerrte Quader nur unter Erweiterung der Koordinationssphäre auf Abstandswerte bis $4,2 \text{ \AA}$ zu beschreiben. Bei Begrenzung der Abstände Cs–Cl der ersten Koordinationssphäre auf $\leq 4,0 \text{ \AA}$ ergibt sich ein zweifach überkapptes verzerrtes trigonales Prisma. Hierin ist das Zentralatom aus der Prismenmitte in die Fläche, die von den Atomen Cl(1), Cl(7), Cl(5) und O(1) aufgespannt wird, verschoben. Die starke Verzerrung aller beschriebenen Polyeder ist durch vorgegebene Cl–Cl-Abstände in monomeren bzw. dimeren Baugruppen der Pd–Cl-Teilstruktur zu begründen.

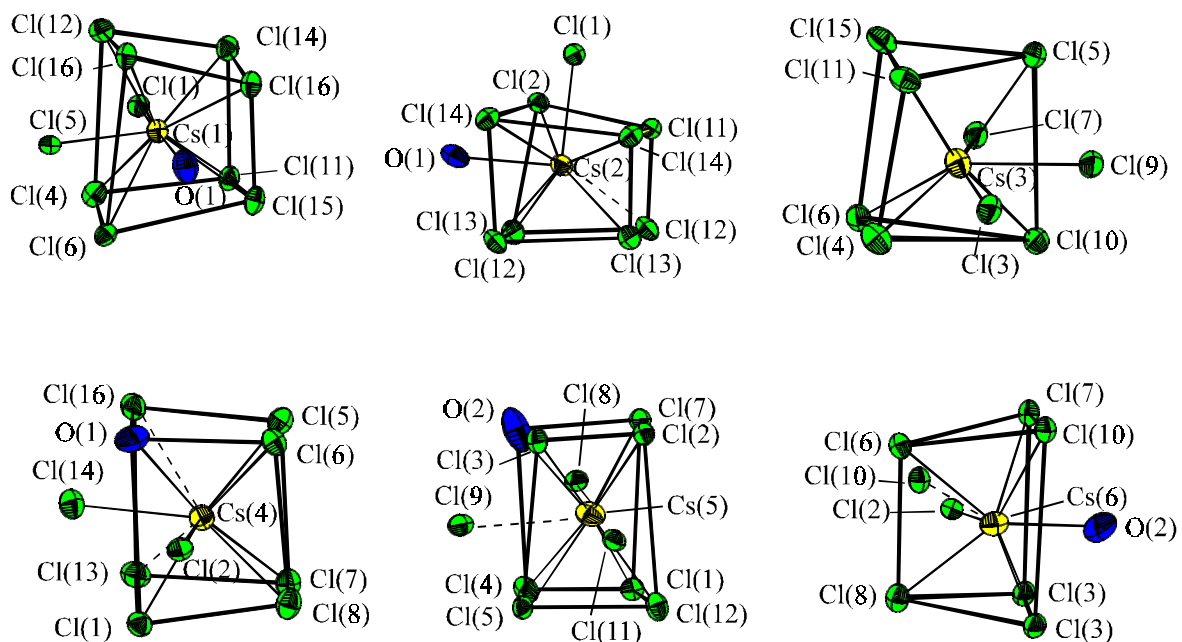


Abb. 63: Koordinationspolyeder um Cäsiumatome (Cs–Cl-Abstände $> 4,0 \text{ \AA}$ sind als unterbrochene Linien dargestellt)

Die Chloratome Cl(1), Cl(2), Cl(3), Cl(5), Cl(6), Cl(7) und Cl(11) werden verzerrt rechteckig-pyramidal von vier Cäsiumatomen als Grundfläche und einem Palladiumatom als Pyramidenspitze umgeben. Besonders auffällig ist die Verzerrung bei dem Koordinationspolyeder um Cl(3), worin Winkel Cs(6)–Cl(3)–Cs(3) von $175,6^\circ$ und Cs(5)–Cl(3)–Cs(6) von $139,5^\circ$ auftreten. Die Chloratome Cl(9), Cl(10), Cl(15) und Cl(16), die als verbrückende Atome an den dimeren $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ -Baugruppen beteiligt sind, zeigen ebenfalls eine übereinstimmende Koordinationssphäre von zwei Palladiumatomen der dimeren Gruppe und zwei Cäsiumatomen.

Chloratome der Lage Cl(4) werden von drei Cäsiumatomen und einem Sauerstoffatom als Grundfläche sowie einem Palladiumatom als Spitze koordiniert. Ein weiteres Palladiumatom im Abstand von $3,220(6) \text{ \AA}$ verursacht eine Koordinationserweiterung.

Chloratome Cl(8) und Cl(13) weisen eine Koordinationszahl von $\text{CN} = 3$ (zwei Cäsiumatome, 1 Palladiumatom) auf. Ihre Koordinationszahl ist damit noch kleiner als diejenige der verbrückenden Chloratome. Atome der Lage Cl(12) werden von drei Cäsium- und einem Palladiumatom umgeben, Chloratome Cl(14) weisen eine nicht mehr durch herkömmliche Polyeder beschreibbare Umgebung von vier Cäsiumatomen und einem Palladiumatom auf.

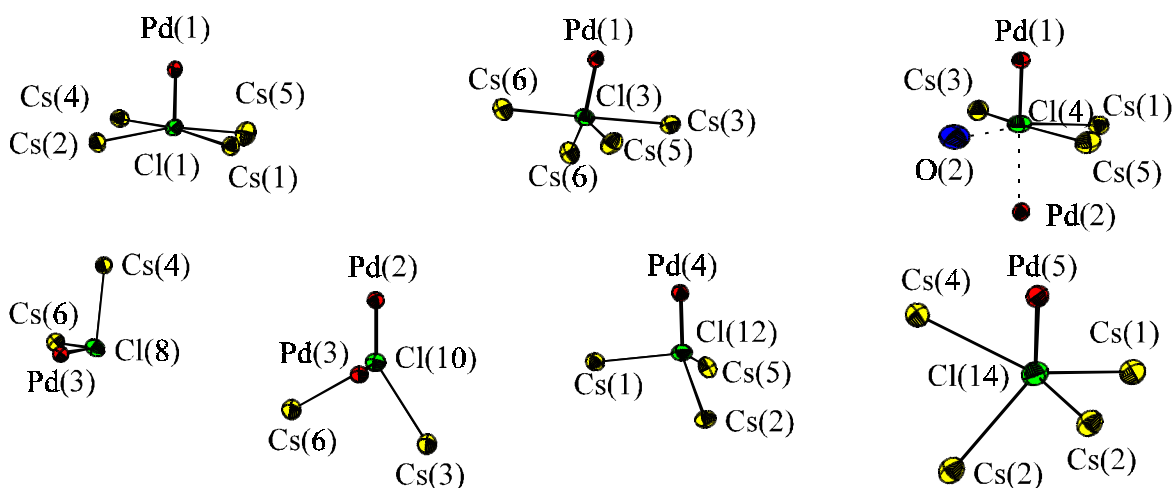


Abb. 64: Koordinationspolyeder um Chloratome Cl(1) (als Beispiel für Umgebungen von Cl(1), Cl(2), Cl(5), Cl(6), Cl(7), Cl(11)) / Cl(3) / Cl(4) / Cl(8) (als Beispiel für Umgebungen von Cl(8) und Cl(13)) / Cl(10) (als Beispiel für Umgebungen von Cl(9), Cl(10), Cl(15), Cl(16)) / Cl(12) und Cl(14)

Die Umgebung des Sauerstoffatoms der Lage O(1) kann als verzerrter Würfel aus acht Chloratomen beschrieben werden, der an drei Flächen von Cäsiumatomen überkappt wird. Mit herkömmlichen Polyedern läßt sich die komplizierte Koordination der Sauerstofflage

O(2) nicht mehr beschreiben. Atome der Lage O(2) werden von sechs Chloratomen, zwei Cäsiumatomen, einem Palladiumatom sowie einem weiteren O(2) umgeben.

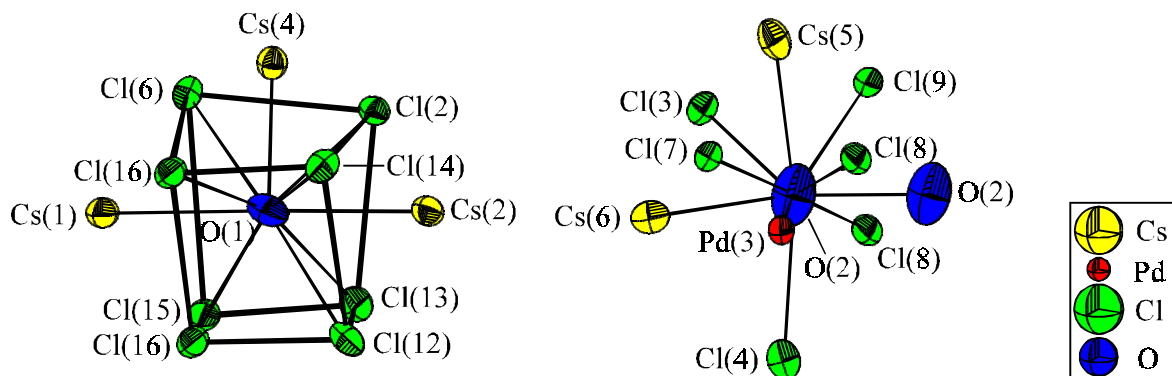


Abb. 65: Koordinationpolyeder um Sauerstoffatome der Lagen O(1) und O(2)

Tab. 47: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O

Pd(1) - Cl(4)	2,303 (6)	Cl(3) - Pd(1) - Cl(4)	90,2 (3)
- Cl(3)	2,31 (1)	Cl(1) - Pd(1) - Cl(4)	89,2 (3)
- Cl(1)	2,314 (9)	Cl(2) - Pd(1) - Cl(3)	89,7 (3)
- Cl(2)	2,320 (6)	Cl(1) - Pd(1) - Cl(2)	91,0 (3)
Pd(2) - Cl(6)	2,284 (6)	Cl(5) - Pd(2) - Cl(6)	91,7 (3)
- Cl(5)	2,29 (1)	Cl(6) - Pd(2) - Cl(9)	89,7 (3)
- Cl(9)	2,321 (6)	Cl(9) - Pd(2) - Cl(10)	86,5 (3)
- Cl(10)	2,35 (1)	Cl(5) - Pd(2) - Cl(10)	92,1 (3)
Pd(3) - Cl(8)	2,276 (5)	Cl(8) - Pd(3) - Cl(9)	90,1 (3)
- Cl(7)	2,28 (1)	Cl(7) - Pd(3) - Cl(8)	90,7 (3)
- Cl(9)	2,33 (1)	Cl(7) - Pd(3) - Cl(10)	92,8 (3)
- Cl(10)	2,346 (6)	Cl(9) - Pd(3) - Cl(10)	86,4 (3)
Pd(2) - Pd(3)	3,384 (3)	Cl(5) - Cl(9) - Cl(8)	170,4 (4)
		Cl(6) - Cl(10) - Cl(7)	170,8 (4)
Pd(4) - Cl(11)	2,260 (7)	Cl(11) - Pd(4) - Cl(12)	90,5 (2)
- Cl(12)	2,271 (5)	Cl(12) - Pd(4) - Cl(16)	93,1 (2)
- Cl(15)	2,332 (5)	Cl(15) - Pd(4) - Cl(16)	86,0 (2)
- Cl(16)	2,332 (6)	Cl(11) - Pd(4) - Cl(15)	90,4 (2)
Pd(5) - Cl(14)	2,272 (5)	Cl(15) - Pd(5) - Cl(16)	86,3 (2)
- Cl(13)	2,277 (6)	Cl(14) - Pd(5) - Cl(16)	90,2 (2)
- Cl(15)	2,324 (6)	Cl(13) - Pd(5) - Cl(14)	92,2 (2)
- Cl(16)	2,327 (5)	Cl(13) - Pd(5) - Cl(15)	90,8 (2)

Pd(4) - Pd(5)	3,400 (2)	Cl(12) - Cl(16) - Cl(14)	173,8 (7)
		Cl(11) - Cl(15) - Cl(13)	172,0 (8)
Diederwinkel	Cl(7) - Cl(10) - Cl(9) - Cl(5)		171,1 (2)
	Cl(8) - Cl(9) - Cl(10) - Cl(6)		171,1 (2)
	Cl(11) - Cl(15) - Cl(16) - Cl(14)		172,1 (2)
	Cl(12) - Cl(16) - Cl(15) - Cl(13)		173,8 (2)
Cs(1) - Cl(5)	3,486 (8)	Cs(4) - O(1)	3,20 (3)
- Cl(14)	3,53 (1)	- Cl(1)	3,422 (5)
- Cl(12)	3,561 (6)	- Cl(8)	3,43 (1)
- O(1)	3,55 (1)	- Cl(6)	3,447 (7)
- Cl(11)	3,598 (4)	- Pd(5)	3,469 (3)
- Cl(1)	3,602 (5)	- Cl(2)	3,478 (4)
- Cl(4)	3,63 (1)	- Cl(5)	3,547 (5)
- Cl(16)	3,74 (1)	- Cl(7)	3,617 (7)
- Cl(15)	3,752 (3)	- Cl(14)	3,70 (1)
- Cl(6)	3,80 (1)	- Cl(13)	4,024 (8)
- Cl(16)	3,802 (7)	- Cl(16)	4,17 (1)
Cs(2) - Cl(14)	3,444 (6)	Cs(5) - Cl(1)	3,496 (7)
- O(1)	3,47 (1)	- Cl(2)	3,539 (4)
- Cl(2)	3,47 (1)	- O(2)	3,56 (5)
- Cl(11)	3,480 (9)	- Cl(3)	3,604 (7)
- Cl(12)	3,52 (1)	- Cl(4)	3,639 (5)
- Cl(1)	3,525 (8)	- Cl(7)	3,822 (5)
- Cl(13)	3,60 (1)	- Cl(12)	3,84 (1)
- Cl(13)	3,683 (5)	- Cl(5)	3,946 (5)
- Cl(14)	3,733 (5)	- Cl(11)	3,959 (7)
- Cl(12)	4,070 (4)	- Cl(8)	4,038 (7)
		- Cl(9)	4,065 (9)
Cs(3) - Cl(6)	3,432 (4)	Cs(6) - O(2)	3,20 (2)
- Cl(5)	3,436 (5)	- Cl(3)	3,477 (5)
- Cl(7)	3,462 (4)	- Cl(3)	3,48 (1)
- Cl(11)	3,47 (1)	- Cl(2)	3,50 (1)
- Cl(4)	3,507 (4)	- Cl(6)	3,525 (8)
- Cl(3)	3,540 (5)	- Cl(7)	3,579 (7)
- Cl(9)	3,555 (7)	- Cl(8)	3,584 (5)
- Cl(10)	3,62 (1)	- Cl(10)	3,694 (5)
- Cl(15)	3,81 (1)	- Cl(10)	4,042 (5)

Cl(1) - Pd(1)	2,314 (9)	Cl(8) - Pd(3)	2,276 (5)
- Cs(4)	3,422 (5)	- O(2)	3,26 (4)
- Cs(5)	3,496 (7)	- Pd(1)	3,336 (7)
- Cs(2)	3,525 (8)	- Cs(4)	3,43 (1)
- Cs(1)	3,602 (5)	- Cs(6)	3,584 (5)
		- O(2)	3,73 (3)
Cl(2) - Pd(1)	2,320 (6)	- Cs(5)	4,038 (7)
- Cs(2)	3,47 (1)		
- Cs(4)	3,478 (1)	Cl(9) - Pd(2)	2,321 (6)
- Cs(6)	3,50 (1)	- Pd(3)	2,33 (1)
- Cs(5)	3,539 (4)	- Cs(3)	3,555 (7)
- O(1)	3,70 (4)	- O(2)	3,88 (1)
		- Cs(5)	4,065 (9)
Cl(3) - Pd(1)	2,31 (1)	- O(2)	4,20 (2)
- O(2)	3,42 (2)		
- Cs(6)	3,477 (5)	Cl(10) - Pd(2)	2,35 (1)
- Cs(6)	3,48 (1)	- Pd(3)	2,346 (6)
- Cs(3)	3,540 (5)	- Cs(3)	3,62 (1)
- Cs(5)	3,604 (7)	- Cs(6)	3,694 (5)
		- Cs(6)	4,042 (5)
Cl(4) - Pd(1)	2,302 (6)		
- Pd(2)	3,220 (6)	Cl(11) - Pd(4)	2,260 (7)
- Cs(3)	3,507 (4)	- Pd(1)	3,234 (8)
- Cs(1)	3,63 (1)	- Cs(3)	3,47 (1)
- O(2)	3,63 (4)	- Cs(2)	3,480 (9)
- Cs(5)	3,639 (5)	- Cs(1)	3,598 (4)
		- Cs(5)	3,959 (7)
Cl(5) - Pd(2)	2,29 (1)		
- Pd(4)	3,38 (1)	Cl(12) - Pd(4)	2,271 (5)
- Cs(3)	3,436 (5)	- Cs(2)	3,52 (1)
- Cs(1)	3,486 (8)	- Cs(1)	3,561 (6)
- Cs(4)	3,547 (5)	- O(1)	3,73 (5)
- Cs(5)	3,946 (5)	- Cs(5)	3,84 (1)
		- Cs(2)	4,070 (4)
Cl(6) - Pd(2)	2,284 (6)		
- Cs(3)	3,432 (4)	Cl(13) - Pd(5)	2,277 (6)
- Cs(4)	3,448 (7)	- O(1)	3,54 (1)
- Cs(6)	3,525 (8)	- Cs(2)	3,60 (1)
- Cs(1)	3,80 (1)	- Cs(2)	3,683 (5)
- O(1)	3,83 (5)	- Cs(4)	4,024 (8)
Cl(7) - Pd(3)	2,28 (1)	Cl(14) - Pd(5)	2,272 (5)
- Cs(3)	3,462 (5)	- Cs(2)	3,444 (6)
- Cs(6)	3,579 (7)	- Cs(1)	3,53 (1)
- Cs(4)	3,617 (7)	- O(1)	3,62 (3)
- Cs(5)	3,822 (5)	- Cs(4)	3,70 (1)
- O(2)	3,90 (4)	- Cs(2)	3,733 (5)

Cl(15) - Pd(5)	2,324 (6)	Cl(16) - Pd(5)	2,327 (5)
- Pd(4)	2,332 (5)	- Pd(4)	2,332 (6)
- O(1)	3,52 (1)	- O(1)	3,53 (4)
- Cs(1)	3,752 (4)	- Cs(1)	3,74 (1)
- Cs(3)	3,81 (1)	- Cs(1)	3,802 (7)
		- O(1)	3,89 (2)
O(1) - Cs(4)	3,20 (3)	O(2) - O(2)	3,04 (4)
- Cs(2)	3,47 (1)	- Cs(6)	3,20 (2)
- Cl(15)	3,52 (1)	- Cl(8)	3,26 (4)
- Cl(16)	3,53 (4)	- Pd(3)	3,37 (2)
- Cl(13)	3,54 (1)	- Cl(3)	3,42 (3)
- Cs(1)	3,55 (1)	- Cs(5)	3,56 (5)
- Cl(14)	3,62 (3)	- Cl(4)	3,63 (4)
- Cl(2)	3,70 (4)	- Cl(8)	3,73 (3)
- Cl(12)	3,73 (5)	- Cl(9)	3,88 (1)
- Cl(6)	3,83 (5)	- Cl(7)	3,90 (4)
- Cl(16)	3,89 (2)		

Die Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O erscheint sehr unübersichtlich. Einzig ein Blick in Richtung [101] erlaubt die Beschreibung in einer Schichtabfolge ABAB, ähnlich wie zuvor für Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O (Kap. B 2.5.2.3) beschrieben. Schicht A enthält dimere Baugruppen [Pd₂Cl₆]²⁻, die um Palladiumatome der Lagen Pd(4) und Pd(5) entstehen. Schicht B wird durch rechteckig-planare Baugruppen und dimere Einheiten von Pd(2) und Pd(3) gebildet.

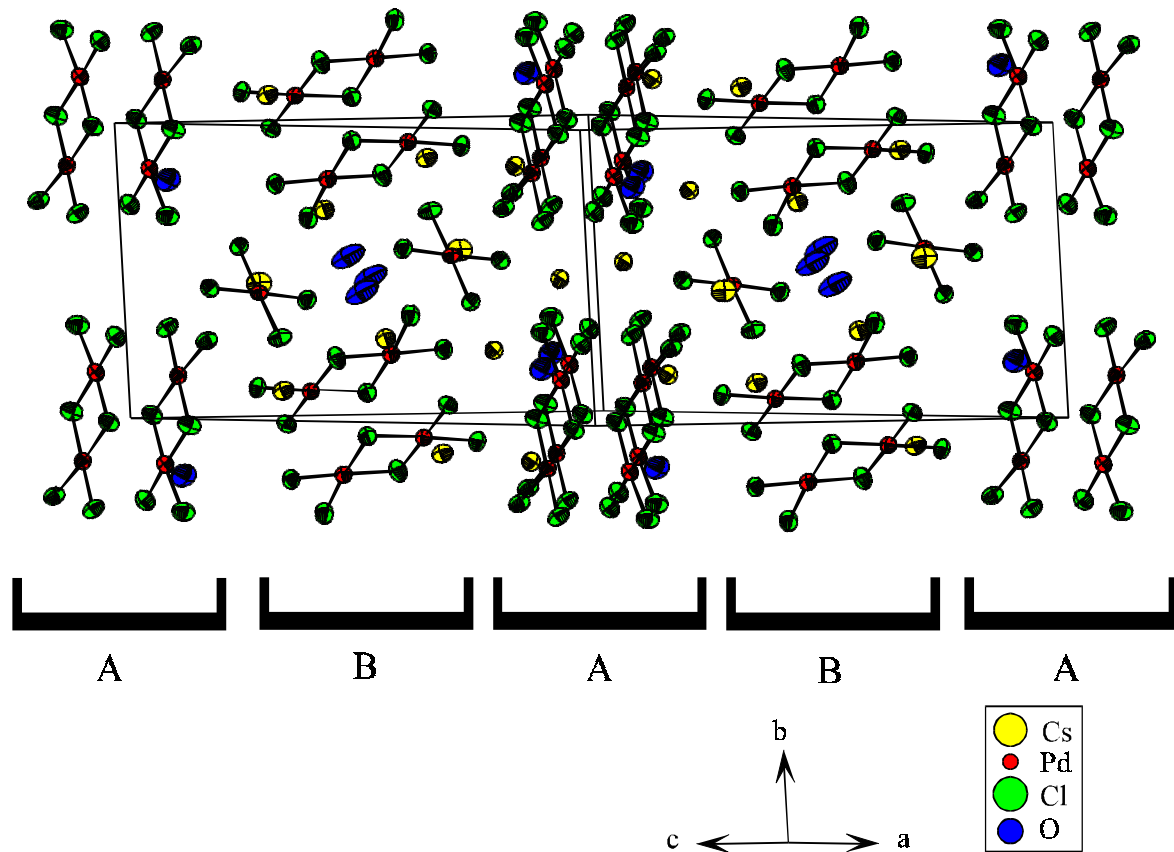


Abb. 66: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O, Elementarzelle mit Blick in Richtung [101]

2.5.3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Als Erregerwellenlänge zur Aufnahme des **Raman-Spektrums** von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 67) wurde $\lambda = 647,1 \text{ nm}$ gewählt. Das Spektrum zeigt in Übereinstimmung mit demjenigen von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eine Vielzahl von Linien. Die Linienmuster der Raman-Spektren der beiden hydrathaltigen Cäsiumchloropalladate ähneln sich stark, was durch Vorliegen monomerer und dimerer Baugruppen in beiden Verbindungen zu erklären ist. Im Gegensatz zum Spektrum von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. B 2.5.2.4) können im Spektrum von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ einige Linien unterschiedlicher Schwingungen nicht mehr aufgelöst werden. Tabelle 48 gibt die Linienlagen mit Zuordnung und Vergleich mit Cs_2PdCl_4 (Kap. B 2.2.4), als Vergleichssubstanz mit monomeren Baugruppen, CsPdCl_3 (Kap. B 2.3.5), als Vergleichssubstanz mit dimeren Baugruppen sowie $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ an.

Tab. 48: Zuordnung der Linien des Raman-Spektrums von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Linienlage / cm^{-1}	Zuordnung	Vergleichswert		
		Cs_2PdCl_4	CsPdCl_3	$\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
347	$\nu_1 (\text{Pd}_2\text{Cl}_6)$		357	353
334	$\nu_6 (\text{Pd}_2\text{Cl}_6)$		338	342
296	$\nu_2 (\text{Pd}_2\text{Cl}_6), \nu_1 (\text{PdCl}_4)$	298	307	306, 295
273	$\nu_7 (\text{Pd}_2\text{Cl}_6), \nu_4 (\text{PdCl}_4)$	267	277	272
181	$\nu_2 (\text{PdCl}_4)$	193		185
148	keine Zuordnung			150
117	keine Zuordnung			118
109	keine Zuordnung			
94	keine Zuordnung			
85	keine Zuordnung			
62	keine Zuordnung			62
51	keine Zuordnung			
46	keine Zuordnung			42
34	keine Zuordnung			

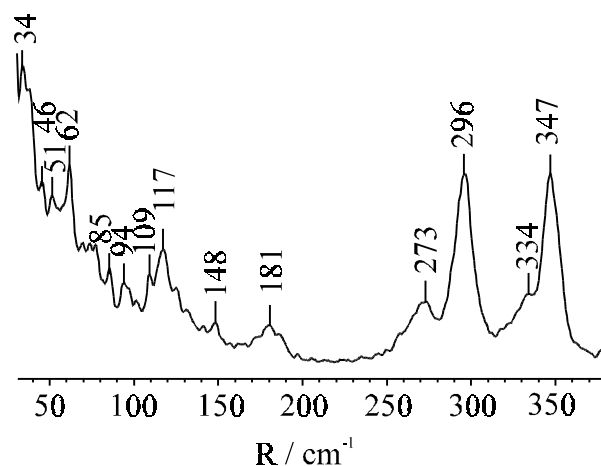


Abb. 67: Raman-Spektrum von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O

Die für monomere und dimere Baugruppen typischen Banden treten im **IR-Spektrum** auf. Im Gegensatz zum IR-Spektrum von Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O (Kap. B 2.5.2.4) kann zwischen den Schwingungen ν_{12} der dimeren Baugruppen und ν_6 der monomeren Einheit unterschieden werden, da die Bande mit Maximum bei 340 cm⁻¹ eine Schulter bei 326 cm⁻¹ aufweist. Außerdem werden wiederum schwächere Banden, die nicht zugeordnet werden können, beobachtet. Die Zuordnung und Vergleichswerte der Schwingungen sind Tabelle 49 zu entnehmen.

Tab. 49: Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O

Bandenlage / cm ⁻¹	Zuordnung	Vergleichswert		
		Cs ₂ PdCl ₄	CsPdCl ₃	Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ ·2 H ₂ O
386	keine Zuordnung			
340	ν_{12} (Pd ₂ Cl ₆)		335	336,8
326	ν_6 (PdCl ₄)	327,1		336,8
279	keine Zuordnung			270
245	keine Zuordnung			238
226	keine Zuordnung			
203,5	keine Zuordnung			
154,5	ν_9 (Pd ₂ Cl ₆), ν_7 (PdCl ₄)	163,0	150,4	155,4
140	keine Zuordnung			
122,5	evtl. ν_3 (PdCl ₄)	129,5		129,2

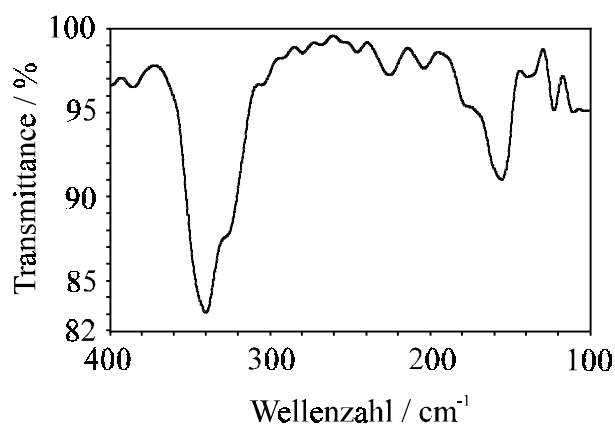
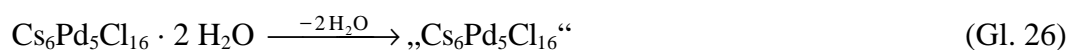


Abb. 68: IR-Spektrum von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Für die röntgenographisch bestimmte Teilstruktur „ $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{O}^{2-}$ “ können nach *Rousseau, Bauman und Porto* [44] im IR-Spektrum maximal 84 Schwingungen der Rasse A_u und im Raman-Spektrum maximal 87 Linien der Rasse A_g erwartet werden.

2.5.3.5 Thermoanalytische Untersuchungen von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die thermoanalytische Untersuchung von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mittels DTA/TG zeigt in der TG-Kurve von 77 °C bis 197 °C einen Masseverlust, der durch die Abspaltung des Kristallwassers zu erklären ist. Um diesen Masseverlust überhaupt mit dem zur Verfügung stehenden Gerät registrieren zu können, war eine für DTA-Experimente große Einwaage notwendig. Bei der Einwaage von 104,47 mg $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sollte in der TG-Kurve eine Masseabnahme von 1,947 mg (1,86 %) entsprechend der Reaktionsgleichung



nachzuweisen sein. Die beobachtete Masseabnahme ergibt mit 1,52 mg 78 % des theoretischen Wertes. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann dieser Wert noch als gute Übereinstimmung gedeutet werden.

Bei 366 °C und 386 °C werden zwei starke endotherme Effekte beobachtet. In der Abkühlkurve treten die entsprechenden Signale bei 358 °C und 319 °C auf. Ein Pulverdiffraktogramm der Substanz nach der thermoanalytischen Untersuchung zeigt Reflexe von CsPdCl_3 sowie Reflexe einer unbekanntem Substanz, die mit denen des Zersetzungsprodukts von

Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O übereinstimmen. Das Signal bei 366 °C kann als Schmelzpunkt von CsPdCl₃ (Kap. B 2.3.6) interpretiert werden, der andere endotherme Effekt bei 386 °C ist der unbekanntem Verbindung zuzurechnen.

Abbildung 69 zeigt ein Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe nach Durchführung der thermoanalytischen Untersuchungen. Die markierten Reflexe sind CsPdCl₃ zuzuordnen, die übrigen Reflexe gehören der unbekanntem Verbindung an.

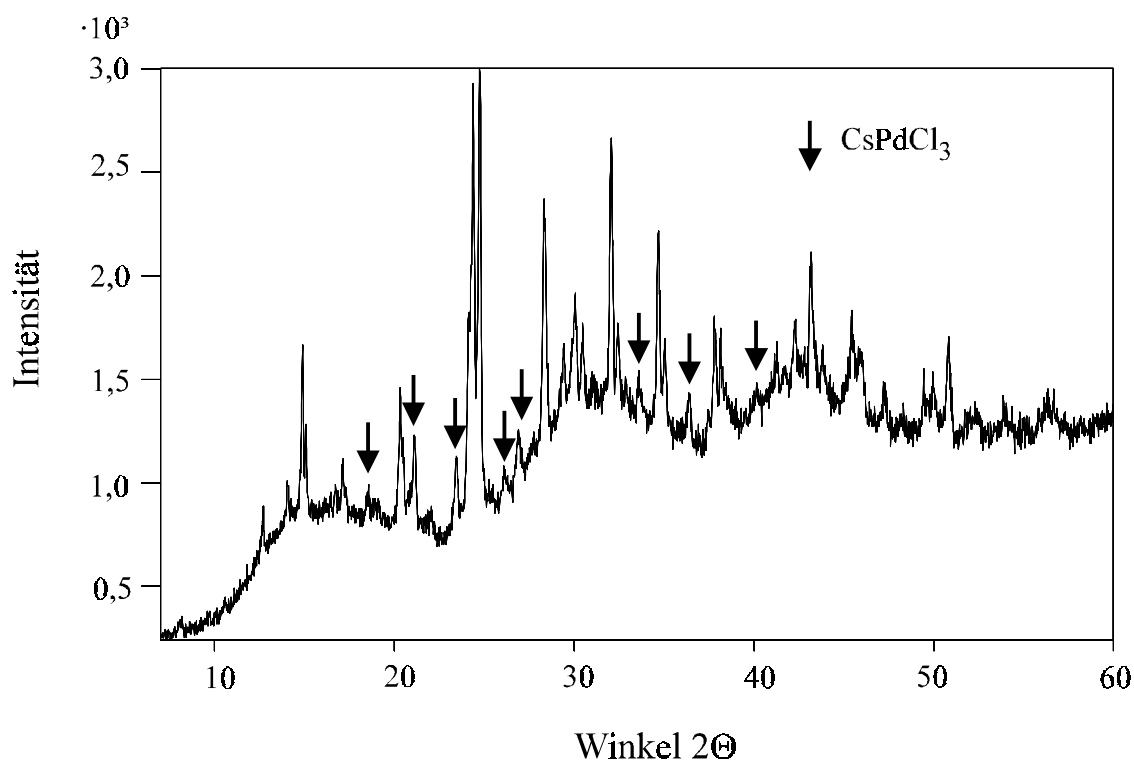


Abb. 69: Röntgenpulverdiffraktogramm nach thermoanalytischer Untersuchung von Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O (markierte Reflexe entsprechen CsPdCl₃)

Ein mit den Reflexen der unbekanntem Verbindung übereinstimmendes Reflexmuster wurde im Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes eines unabhängigen Experimentes erhalten: ein Gemenge von CsCl–PdCl₂ im Einwaageverhältnis 1:1 (Gesamteinwaage 0,3 g) wurde mit 0,5 ml D₂O versetzt und in einer evakuierten, abgeschmolzenen Ampulle über zwei Stunden auf eine Temperatur von 150 °C gebracht. Nach Tempern bei 150 °C erfolgte das Abkühlen mit 1 K/min auf 80 °C, und nach einer weiteren Reaktionsdauer von einem Tag bei 80 °C mit 1 K/min auf Raumtemperatur. Indizierungsversuche mit den Programmen ITO [P7] und TREOR [P8] führten zu unterschiedlichen Ergebnissen. Im System CsCl/PdCl₂/(H₂O/D₂O) existiert somit mindestens eine weitere unbekanntem Verbindung, deren Reflexmuster in Abbildung 70 dargestellt ist.

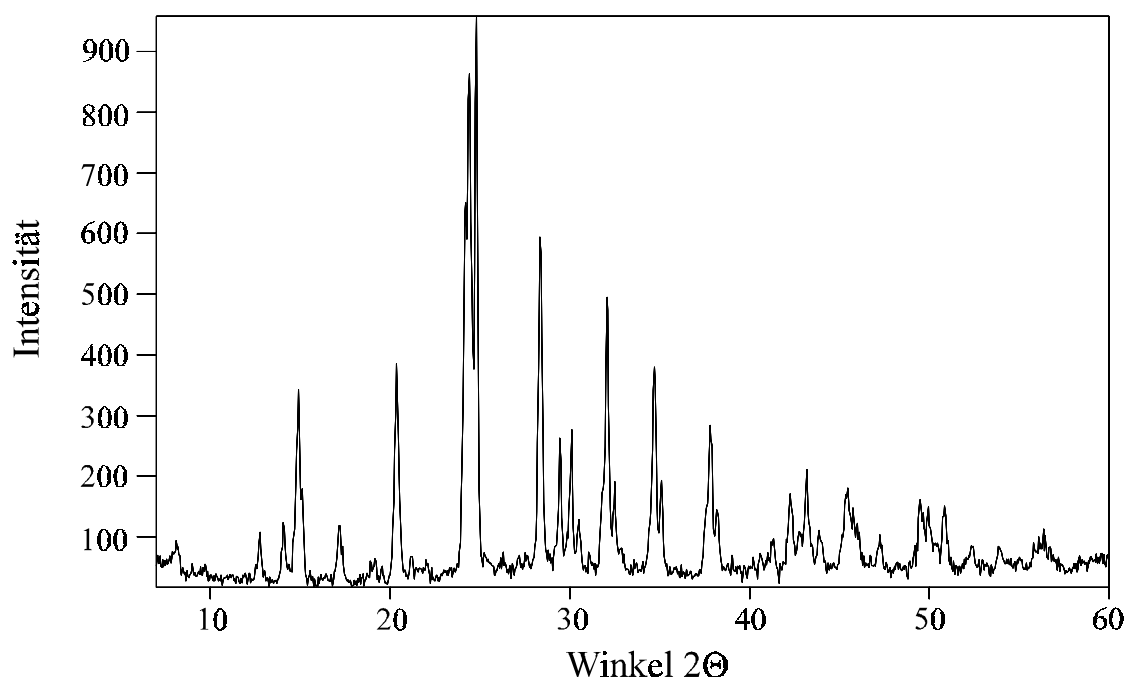


Abb. 70: Röntgenbeugungsdiffraktogramm des vermuteten Cäsiumchloropalladats unbekannter Zusammensetzung

2.5.3.6 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Bei der Berechnung der Gitterenergie wurde von der Summenformel $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16}$ ausgegangen. Das Kristallwasser wurde nicht berücksichtigt, da die Wasserstoffatome durch die Kristallstrukturanalyse nicht zu lokalisieren waren. Unter Berücksichtigung der Sauerstofflagen als O^{2-} hätte sich für den Elementarzelleninhalt eine Gesamtladung von -8 ergeben, was dazu geführt hätte, daß auch die Werte für Cäsium-, Palladium- und Chloratome nicht mit Werten aus anderen Berechnungen vergleichbar wären.

Der Coulombanteil der Gitterenergie für „ $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16}$ “, der mit MAPLE berechnet wurde, beträgt $4050,58 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und weicht um 2,7 % vom Wert der Summe der Edukte ab ($6 \cdot E_c(\text{CsCl}) + 5 \cdot E_c(\text{PdCl}_2) = 3942,20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Die MAPLE-Werte für Cäsiumatome sind gegenüber CsCl zum Teil leicht erniedrigt, zum anderen Teil leicht erhöht. Auffällig ist der hohe Coulombanteil der Gitterenergie für Cäsiumatome der Lage $\text{Cs}(2)$.

Die MAPLE-Werte für Palladiumatome lassen sich in drei Gruppen einteilen. Palladiumatome der Lage $\text{Pd}(1)$, die isolierte $[\text{PdCl}_4]$ -Gruppen bilden, weisen den höchsten Wert auf,

während für Palladiumatome der dimeren Baugruppen niedrigere Werte erhalten werden. Diejenigen Palladiumatome, die über Kantenverknüpfung miteinander verbunden sind, haben ähnliche Werte. Die beiden kondensierten Baugruppen unterscheiden sich jedoch deutlich in den MAPLE-Werten der Palladiumatome.

Terminale Chloratome zeigen kleinere Coulombanteile der Gitterenergie als verbrückende Chloratome, die wiederum größere Werte aufweisen als die Chloratome in Palladiumchlorid (vgl. Kap. A 6.3.1).

Für Cl(4) wurde ein MAPLE-Wert von 107,76 kcal·mol⁻¹ berechnet. Hier kommt die geringere effektive Koordinationszahl im Vergleich zu den anderen Chloratomen der planaren [PdCl₄]-Baugruppe zum Ausdruck.

Tab. 50: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs(1)	181,21	9,6226	348,55	-0,53860	0,60851	89,3557	89,3557	201,9090
Cs(2)	177,55	8,2383	344,37	-0,67275	0,76008	111,6134	111,6134	252,2026
Cs(3)	175,68	8,7100	343,18	-0,45180	0,51044	74,9556	74,9556	169,3703
Cs(4)	176,63	7,7054	342,23	-0,44812	0,50629	74,3456	74,3456	167,9921
Cs(5)	185,33	8,9716	349,60	-0,54202	0,61238	89,9244	89,9244	203,1941
Cs(6)	178,60	7,8383	347,66	-0,46862	0,52645	77,7465	77,7465	175,6767
Pd(1)	60,39	4,0046	230,28	-1,26397	2,85607	419,3970	104,8492	236,9183
Pd(2)	60,28	3,9869	228,36	-1,01795	2,30018	337,7676	84,4419	190,8057
Pd(3)	60,19	3,9754	227,55	-0,98960	2,23611	328,3593	82,0898	185,4910
Pd(4)	59,96	3,9691	225,96	-1,12639	2,54519	373,7458	93,4365	211,1299
Pd(5)	60,03	3,9824	227,17	-1,10813	2,50393	367,6870	91,9217	207,7072
Cl(1)	174,20	4,9289	231,39	0,47939	0,54162	79,5332	79,5332	179,7141
Cl(2)	174,01	4,9800	232,03	0,49525	0,55953	82,1642	82,1642	185,6591
Cl(3)	174,72	4,9344	230,94	0,58317	0,65887	96,7516	96,7516	218,6208
Cl(4)	176,72	4,0420	230,28	0,64953	0,73384	107,7596	107,7596	243,4945
Cl(5)	174,16	4,4805	228,68	0,72420	0,81820	120,1484	120,1484	271,4885
Cl(6)	173,59	4,6842	228,36	0,64414	0,72776	106,8668	106,8668	241,4773
Cl(7)	175,86	4,6061	227,90	0,63718	0,71989	105,7115	105,7115	238,8667
Cl(8)	173,61	3,3060	227,55	0,67917	0,76733	112,6771	112,6771	254,6063
Cl(9)	175,71	3,5346	232,09	0,87125	0,98434	144,5447	144,5447	326,6146
Cl(10)	178,79	4,4691	234,59	0,89035	1,00592	147,7132	147,7132	333,7742
Cl(11)	173,95	4,3768	225,96	0,63146	0,71342	104,7617	104,7617	236,7206
Cl(12)	176,28	4,0072	227,12	0,47989	0,54218	79,6159	79,6159	179,9009
Cl(13)	177,54	3,4648	227,68	0,47412	0,53566	78,6589	78,6589	177,7384
Cl(14)	175,21	4,6285	227,17	0,50023	0,56516	82,9900	82,9900	187,5250
Cl(15)	177,72	3,7242	232,39	0,78779	0,89005	130,6979	130,6979	295,3261
Cl(16)	178,53	4,0158	232,66	0,75397	0,85184	125,0868	125,0868	282,6474

Raumerfüllung:	58,59 %
Madelungkonstante:	27,5842
Coulombanteil der Gitterenergie:	4050,5797(5) kcal·mol ⁻¹ 16955,731(2) kJ·mol ⁻¹
Coulombanteil der Gitterenergie als Summe der Edukte (6·E _c (CsCl) + 5·E _c (PdCl ₂)):	3942,20 kcal·mol ⁻¹ 16502,04 kJ·mol ⁻¹

2.6 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System CsCl/PdCl₂/(H₂O/D₂O)

Im System CsCl/PdCl₂ konnten vier Cäsiumchloropalladate (Cs₂PdCl₄ (tetragonal), Cs₂PdCl₄ (orthorhombisch), CsPdCl₃, CsPd₂Cl₅) und zwei Hydrate (Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O, Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O) durch Hydrothermalsynthese einkristallin dargestellt werden.

Mit steigendem Palladiumgehalt wird eine zunehmende Verknüpfung der quadratisch-planaren [PdCl₄]-Baupropen beobachtet. In Cs₃PdCl₅ [74] und den beiden Modifikationen von Cs₂PdCl₄ liegen isolierte [PdCl₄]²⁻-Einheiten vor. Die hydrathaltigen Verbindungen beinhalten Cäsium und Palladium im Verhältnis zwischen 2:1 und 1:1. Die zugehörigen Summenformeln werden erhalten, indem in den Kristallstrukturen isolierte [PdCl₄]²⁻-Baupropen neben kantenverknüpften dimeren [Pd₂Cl₆]²⁻-Einheiten vorliegen.

CsPdCl₃ ist das erste Halogenopalladat(II), das ausschließlich kantenverbrückte dimere Baupropen enthält. Ein höherer Kondensationsgrad wird - entgegen den Erwartungen aufgrund der Kristallstruktur von PdCl₂ (unendliche Ketten durch Kantenverknüpfung) - durch Eckenverknüpfung der dimeren Einheiten unter Ausbildung von gewellten Ketten in CsPd₂Cl₅ erhalten.

Die Existenz von CsPd₃Cl₇ [19] konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Zur Erleichterung des Vergleichs und der Diskussion der Kristallstrukturen können strukturelle Eigenschaften in der Formelschreibweise ausgedrückt werden. Dies schließt auch eine falsche Zuordnung der Verbindungen zu anderen Strukturtypen, die sich durch die gleiche Summenformel beschreiben lassen, aus. Tabelle 51 enthält die entsprechende Formelschreibweise für die vorgestellten Cäsiumchloropalladate.

Tab. 51: Darstellung struktureller Eigenschaften in der Formelschreibweise für Cäsiumchloropalladate

Verhältnis Cs : Pd	Summenformel	systematische Formel
3 : 1	Cs ₃ PdCl ₅	(Cs ⁺) ₃ [PdCl ₄] ²⁻ Cl ⁻
2 : 1	Cs ₂ PdCl ₄	(Cs ⁺) ₂ [PdCl ₄] ²⁻
	zwei Modifikationen	
4 : 3	Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ · 2 H ₂ O	(Cs ⁺) ₁₂ ([(PdCl _{2/2} Cl ₂) ₂] ²⁻) ₃ ([PdCl ₄] ²⁻) ₃ · 2 H ₂ O
6 : 5	Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ · 2 H ₂ O	(Cs ⁺) ₆ ([(PdCl _{2/2} Cl ₂) ₂] ²⁻) ₂ [PdCl ₄] ²⁻ · 2 H ₂ O
1 : 1	CsPdCl ₃	(Cs ⁺) ₂ [(PdCl _{2/2} Cl ₂) ₂] ²⁻
1 : 2	CsPd ₂ Cl ₅	Cs ⁺ _∞ ¹ [(PdCl _{3/2} Cl) ₂] ⁻

Die beschriebenen Verbindungen können durch Experimente unter hydrothermalen Bedingungen teils phasenrein teils als Gemenge unterschiedlicher Verbindungen erhalten werden. Die Ergebnisse einer entsprechenden Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle 52 aufgelistet. Die Versuche wurden in H₂O bzw. D₂O als Lösungsmittel durchgeführt. Deutlich zu erkennen ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Verbindungsbildung. Weiterhin wurde eine unterschiedliche thermische Behandlung der evakuierten, abgeschmolzenen Ampullen vorgenommen. Temperaturprogramm A entspricht dabei einem Tempern der Ampullen bei 150 °C. Die Ampullen werden nach der Reaktionszeit aus dem Ofen genommen. Bei Temperaturprogramm B wurde mit 1 K/min auf 150 °C aufgeheizt, nach ein- bis zweiwöchigem Tempern bei dieser Temperatur mit 1 K/min auf 80 °C abgekühlt und nach einer weiteren Reaktionsdauer von etwa einem Tag bei 80 °C über zwei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

Tab. 52: Ergebnisse der Experimente unter solvothermalen Bedingungen im System CsCl/PdCl₂ mit H₂O und D₂O als Lösungsmittel

molares Einwaage- verhältnis CsCl - PdCl ₂	Lösungsmittel: H ₂ O, Temperatur- programm: A	Lösungsmittel: H ₂ O, Temperatur- programm: B	Lösungsmittel: D ₂ O, Temperatur- programm: A	Lösungsmittel: D ₂ O, Temperatur- programm: B
2 : 1	–	Cs ₂ PdCl ₄ - tetragonal	Cs ₂ PdCl ₄ orthorhombisch + tetragonal	Cs ₂ PdCl ₄ - orthorhombisch
1 : 1	Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ ·2 H ₂ O (1 ml) / Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ ·2 H ₂ O (0,5 ml)	Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ ·2 H ₂ O	Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ ·2 D ₂ O, Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ ·2 D ₂ O, CsPdCl ₃	?
1 : 2	CsPd ₂ Cl ₅	CsPd ₂ Cl ₅ , CsPdCl ₃ , Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ ·2 H ₂ O, PdCl ₂ , ?	CsPd ₂ Cl ₅ , PdCl ₂	CsPd ₂ Cl ₅ + schwache Fremdreflexe
1 : 3	CsPd ₂ Cl ₅ + ? (evtl. CsPd ₃ Cl ₇)	Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ ·2 H ₂ O, CsPd ₂ Cl ₅ , ?	CsPd ₂ Cl ₅ , PdCl ₂ , ?	CsPd ₂ Cl ₅ , PdCl ₂ , Fremdreflexe
10 : 1	CsCl, Cs ₂ PdCl ₄ - orthorhombisch	–	–	–
1 : 10	PdCl ₂ , CsPd ₂ Cl ₅ , CsPdCl ₃ , Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ ·2 H ₂ O	–	–	–

? Reflexe konnten keinem bekannten Chloropalladat zugeordnet werden

– unter diesen Bedingungen wurden keine Experimente durchgeführt

3 Untersuchungen zum System RbCl/PdCl₂

3.1 Einleitung

Nachdem im System CsCl/PdCl₂ zahlreiche Verbindungen mit Hilfe der Hydrothermal-synthese dargestellt werden konnten, stellte sich die Frage, ob die Präparationsmethode und die aufgefundenen Kristallstrukturtypen auf andere Systeme übertragbar sind. Im System RbCl/PdCl₂ wurden daher einige Experimente durchgeführt. Eine systematische Untersuchung dieses Systems erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Ergebnisse früherer Arbeiten zeigen für das betrachtete System folgendes Bild auf: *Safonov* und *Mireev* [19] führten Untersuchungen zur Aufstellung des quasibinären Phasendiagramms durch. Sie beobachteten zwei Verbindungen. Neben Rb₂PdCl₄, welches im K₂PtCl₄-Strukturtyp [15] mit $a = 7,27 \text{ \AA}$ und $c = 4,78 \text{ \AA}$ kristallisieren soll und bei 526 °C kongruent schmilzt, liegt eine Verbindung mit erhöhtem Palladiumanteil RbPd₃Cl₇ vor, die sich bei einer Temperatur von etwa 340 °C in PdCl₂ und Rb₂PdCl₄ zersetzt.

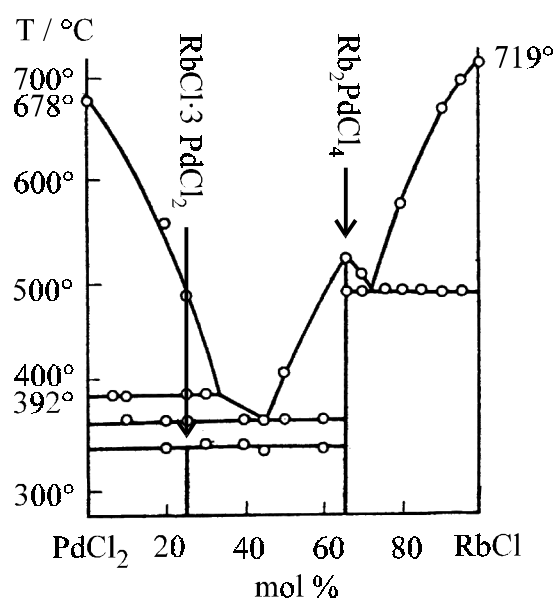


Abb. 71: Phasendiagramm des Systems RbCl/PdCl₂ nach [19]

Marchée und *van Rosmalen* [72] geben für Rb₂PdCl₄ mit $a = 7,228 \text{ \AA}$ und $c = 4,340 \text{ \AA}$ abweichende Elementarzellenparameter an. Diese konnten durch Einkristallstrukturuntersuchungen von *Schröder* [109] ($a = 7,242 \text{ \AA}$, $c = 4,356 \text{ \AA}$) bestätigt werden; weiterhin wurden von *Schröder* [73,109] und *Duchâteau* [26,74] Hinweise auf die Verbindung RbPd₃Cl₇

erhalten. Versuche zur Darstellung eines zu Cs₃PdCl₅ [74] isotypen Rubidiumchloropalladates mißlingen.

3.2 Rb₂PdCl₄

3.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Im System RbCl/PdCl₂ wurden Experimente unter hydrothermalen Bedingungen (0,5 ml H₂O als Reaktionsmedium, T = 150 °C) mit Einwaagen der Edukte RbCl und PdCl₂ im molaren Verhältnis 3:1, 1:1, 1:2 und 1:3 und einer Gesamteinwaage von 0,3 g durchgeführt. Die evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasampullen wurden nach zweitägigem Tempern bei 150 °C aus dem Ofen genommen. Die erhaltenen Produkte wurden mit Hilfe von Pulverdiffraktogrammen auf ihre Kristallinität überprüft. Das Pulverdiffraktogramm des Produkts des Experimentes mit der RbCl–PdCl₂-Einwaage im Verhältnis 3:1 zeigt Reflexe der tetragonalen Modifikation von Rb₂PdCl₄ [109]. Die Pulverdiffraktogramme der Produkte der Experimente mit Einwaage 1:2 und 1:3 zeigen breite Reflexe mit hohem Untergrund, was auf eine geringe Größe der Kristallite schließen läßt. Aus dem Pulverdiffraktogramm des Präparates mit Einwaageverhältnis RbCl–PdCl₂ wie 1:3 ergeben sich Hinweise auf eine Verbindung mit im Vergleich zu Rb₂PdCl₄ erhöhtem Palladiumanteil. Im Präparat mit RbCl–PdCl₂-Einwaage im Verhältnis 1:1 befanden sich nadelförmige gelb-orange Kristalle, die sich beim Waschen des Präparates mit Wasser leicht lösen. Einige Kristalle wurden mittels EDX analysiert, wobei die Elemente Rubidium, Palladium und Chlor nachgewiesen werden konnten. Die nadelförmige Gestalt der Kristalle ist in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 72) dargestellt.

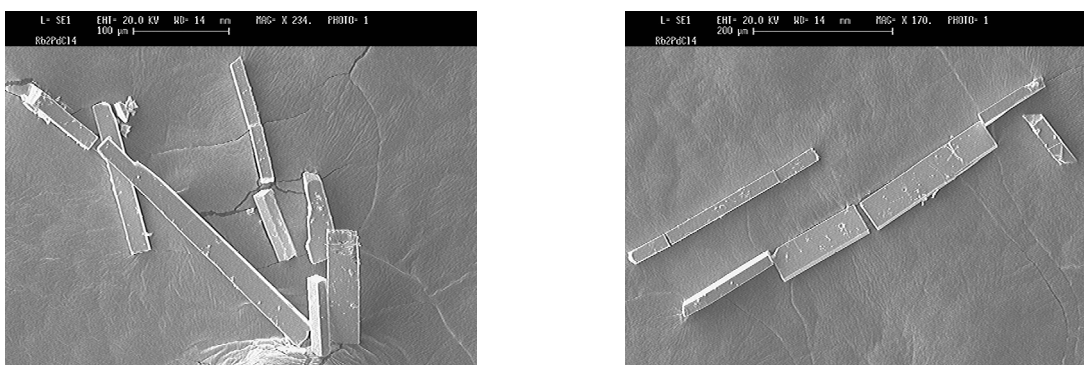


Abb. 72: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Rb₂PdCl₄ - Nadeln

Versuche zur gezielten Darstellung von Rb₂PdCl₄ in der orthorhombischen Modifikation wurden unter hydrothermalen Bedingungen mit RbCl und PdCl₂ im molaren Einwaageverhältnis von 2:1 durchgeführt. Dabei entstand jedoch bei einer Gesamteinwaage von 0,5 g Eduktgemenge und 0,5 bzw. 1,0 ml H₂O als Reaktionsmedium die tetragonale Modifikation von Rb₂PdCl₄. Die Ampullen waren dabei von der Reaktionstemperatur 150 °C nach vier Tagen aus dem Ofen genommen worden.

3.2.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Rb₂PdCl₄

Ein nadelförmiger gelb-oranger Kristall aus dem Präparat mit RbCl–PdCl₂-Einwaageverhältnis wie 1:1 (vgl. Kap. 3.2.1) wurde in ein Markröhrchen (Ø 0,2 mm) gefüllt. Die Kristallqualität wurde zunächst durch Anfertigung einer Drehkristallaufnahme überprüft. Hierbei traten neben intensiven Reflexen auch sehr schwache auf, die eine Verdopplung der entsprechenden Achse auf etwa 8,8 Å erfordern. Der nadelförmige Kristall wurde auf einem κ-CCD-Diffraktometer vermessen. Die Indizierung ergab das Vorliegen des bereits beim entsprechenden Cäsiumchloropalladat beobachteten Übergangs von der tetragonalen zur orthorhombischen Modifikation. Auf einem Mach3-Diffraktometer wurden ebenfalls Reflexe beobachtet, die auf das Vorliegen dieser zweiten Modifikation hindeuten.

Die Kristallstruktur kann entsprechend der orthorhombischen Modifikation von Cs₂PdCl₄ (Kap. B 2.2.2) gelöst werden. Auf eine Beschreibung wird daher verzichtet. Die Verwandtschaft der beiden Modifikationen von Dirubidiumtetrachloropalladat(II) entspricht somit ebenfalls derjenigen der Dicäsiumtetrachloropalladate(II) Cs₂PdCl₄. Die Beschreibung von Kristallstruktur und Verwandtschaft ist Kapitel B 2.2.3 zu entnehmen.

Tab. 53: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von Rb₂PdCl₄ (orthorhombisch)

Formel	Rb ₂ PdCl ₄
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Cmcm (Nr. 63)
Elementarzellenparameter	a = 10,211 (1) Å b = 10,177 (1) Å c = 8,818 (1) Å
Formeleinheiten pro EZ	4
Volumen EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	916,34 Å ³ / 823,8 Å ³
Dichte (röntgenogr. / exp.)	3,038 g · cm ⁻³ / 3,13 (7) g · cm ⁻³
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Detektorabstand	25 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	10 sec
Drehwinkel pro Frame	1 °
Meßmethode	φ-Scan
Completeness	90,8 %
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo, Scalepack [P12]
Meßbereich	8,49° ≤ 2θ ≤ 54,20°
Reflexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -10 ≤ l ≤ 10
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]
μ	13,65 mm ⁻¹
F(000)	752
Zahl der gemessenen Reflexe	3596
Zahl der unabhängigen Reflexe	557
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,1262
Zahl der verfeinerten Parameter	23
EXTI	0,001955
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0717 (408 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,0921 (557 Reflexe)
wR2	0,2223
GooF	1,183
Restelektronendichte (N(e) / Å ³) (max. / min.)	4,52 (d(Rb) = 3,43 Å) / -1,66

Tab. 54: Atomlagen und Parameter thermischer Auslenkung von Rb₂PdCl₄ (orthorhombisch)

Atom	Punktlage	x	y	z	U _{eq}
Rb	8g	0,2615 (2)	0,2449 (2)	¼	0,0530(8)
Pd	4a	0	0	0	0,0307 (7)
Cl(1)	8e	0,2252 (5)	0	0	0,044 (1)
Cl(2)	8f	0	0,2264 (4)	0,0118 (5)	0,042 (1)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb	0,062 (1)	0,063 (1)	0,034 (1)	0	0	-0,022 (1)
Pd	0,031 (1)	0,030 (1)	0,031 (1)	0,0003 (8)	0	0
Cl(1)	0,033 (2)	0,041 (2)	0,059 (3)	0,001 (2)	0	0
Cl(2)	0,041 (2)	0,030 (2)	0,056 (3)	0,001 (2)	0	0

Tab. 55: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von Rb₂PdCl₄ (orthorhombisch)

Rb	-	Cl(1)	3,348 (2)	2 ×
	-	Cl(2)	3,368 (3)	2 ×
	-	Cl(2)	3,403 (3)	2 ×
	-	Cl(1)	3,409 (2)	2 ×

Pd	-	Cl(1)	2,299 (5)	2 ×
	-	Cl(2)	2,306 (4)	2 ×

Cl(1) - Pd - Cl(2)	90°
Cl(1) - Pd - Cl(1)	180°
Cl(2) - Pd - Cl(2)	180°

Cl(1) - Pd	2,299 (5)	
- Rb	3,348 (2)	2 ×
- Rb	3,409 (2)	2 ×

Cl(2) - Pd	2,306 (4)	
- Rb	3,368 (3)	2 ×
- Rb	3,403 (3)	2 ×

3.2.3 Vergleich der Verbindungen M₂PdCl₄ mit M = Rb, Cs

Ein Vergleich der orthorhombischen Modifikationen von Rb₂PdCl₄ und Cs₂PdCl₄ (Kap. B 2.2) zeigt für den Übergang von der Cäsium- zur Rubidiumverbindung für die Elementarzellenparameter *a* eine Abnahme um 3,0 %, für *b* um 1,3 % und für die kristallographische *c*-Achse von 6,8 %. Diese Unterschiede sind in der Kristallstruktur begründet. Die Pd–Cl-Teilstruktur stellt ein relativ starres Gerüst dar, so daß für die kristallographischen Achsen *a* und *b* nur geringfügige Änderungen möglich sind. In Richtung [001] wechseln sich Schichten dieser Pd–Cl-Teilstruktur mit Alkalimetallschichten ab. In dieser Richtung ist daher eine größere Stauchung möglich, die mit 0,64 Å geringfügig größer ist (um 0,122 Å) als aufgrund der sinkenden Ionenradien der Alkalimetallkationen erwartet. Dies ist notwendig, damit für Rubidiumatome eine Umgebung durch Chloratome mit mittleren Abständen Rb–Cl von etwa 3,38 Å (Mittelwert entsprechend einer statistischen Auswertung von Daten der ICSD [P4]) erhalten werden kann.

Die tetragonalen Modifikationen von Cs₂PdCl₄ und Rb₂PdCl₄ [109] weisen das gleiche Bild auf. Während für die kristallographische *a*-Achse eine Stauchung um 2,3 % beobachtet wird, beträgt sie für die *c*-Achse 6,8 %. Die Erklärung ist übertragbar.

Ein Vergleich der beiden Modifikationen einer Verbindung zeigt, daß der Wert der *a*-Achse der tetragonalen Modifikation nach Transformation in die orthorhombische Aufstellung um etwa 0,5 % größer ist als der Mittelwert der *a*- und *b*-Achsen der orthorhombischen Modifikation, wohingegen die orthorhombische Modifikation eine *c*-Achse aufweist, die um 1,2 % länger ist, als die entsprechend transformierte Achse der tetragonalen Modifikation. Durch Verkipfung der planaren [PdCl₄]-Baugruppen ist die Aufweitung der *c*-Achse sowie die Verkürzung der *b*-Achse zu begründen (s. Abb. 19 und 20).

Die exakten Werte sind Tabelle 56 zu entnehmen.

Tab. 56: Vergleich der Elementarzellenparameter der Verbindungen M₂PdCl₄ (M = Rb, Cs) in der tetragonalen und orthorhombischen Modifikation

Verbindung	orthorhombische Modifikation			tetragonale Modifikation	
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	c / Å
Cs ₂ PdCl ₄	10,529	10,310	9,460	7,4098	4,6757
Rb ₂ PdCl ₄	10,211	10,177	8,818	7,242	4,356
Δ (Cs ₂ PdCl ₄ - Rb ₂ PdCl ₄)	+0,318	+0,133	+0,642	+0,1678	+0,3197
Veränderung in %	+3,02	+1,29	+6,79	+2,26	+6,84

Modifikation	Cs ₂ PdCl ₄				Rb ₂ PdCl ₄			
	a / Å	b / Å	c / Å	(a+b)/2	a / Å	b / Å	c / Å	(a+b)/2
orthorhombisch	10,529	10,310	9,460	10,420	10,211	10,177	8,818	10,194
tetragonal *	10,479	10,479	9,351	10,479	10,242	10,242	8,712	10,242
Δ (orthorh.-tetrag.)	+0,050	-0,169	+0,109	-0,059	-0,031	-0,065	+0,106	-0,048
Veränderung in %	+0,47	-1,64	+1,15	-0,57	-0,30	-0,64	+1,20	-0,47

* Elementarzellenparameter nach Transformation in die orthorhombische Aufstellung

3.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Rb₂PdCl₄

Zur Aufnahme eines **Raman-Spektrums** von Rb₂PdCl₄ wurde eine Erregerwellenlänge von 647,1 nm verwendet. Das erhaltene Spektrum stimmt in Linienabfolge und -lage erwartungsgemäß weitgehend mit demjenigen des entsprechenden Cäsiumchloropalladats überein. Die für quadratisch-planare [PdCl₄]-Baugruppen erwarteten Schwingungen werden beobachtet.

Linienlage	Zuordnung entsprechend [41]
303 cm ⁻¹	v ₁
270 cm ⁻¹	v ₄
199 cm ⁻¹	v ₂
79 cm ⁻¹	

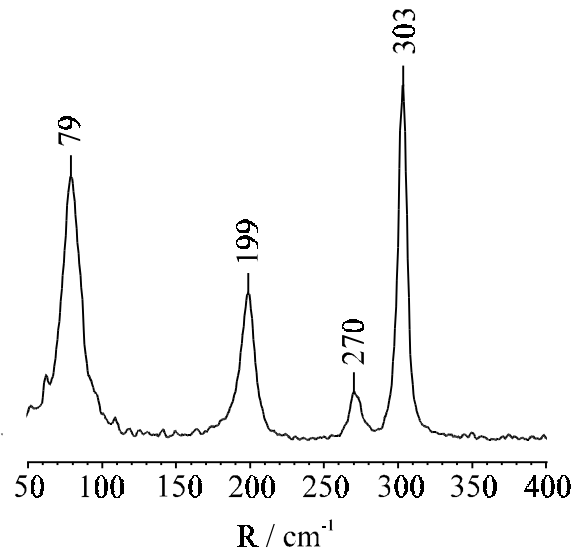


Abb. 73: Raman-Spektrum von Rb₂PdCl₄ (orthorhombisch)

Die Banden im **IR-Spektrum** sind im Vergleich zu Cs₂PdCl₄ geringfügig zu größeren Wellenzahlen verschoben. Es treten vier intensive Banden bei 330,3 cm⁻¹ (ν₆), 188,5 cm⁻¹ (keine Zuordnung), 164,6 cm⁻¹ (ν₇) und 137,1 cm⁻¹ (ν₃) auf.

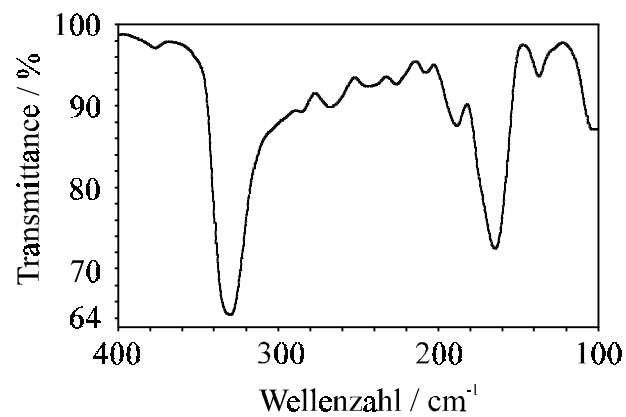


Abb. 74: IR-Spektrum von Rb₂PdCl₄

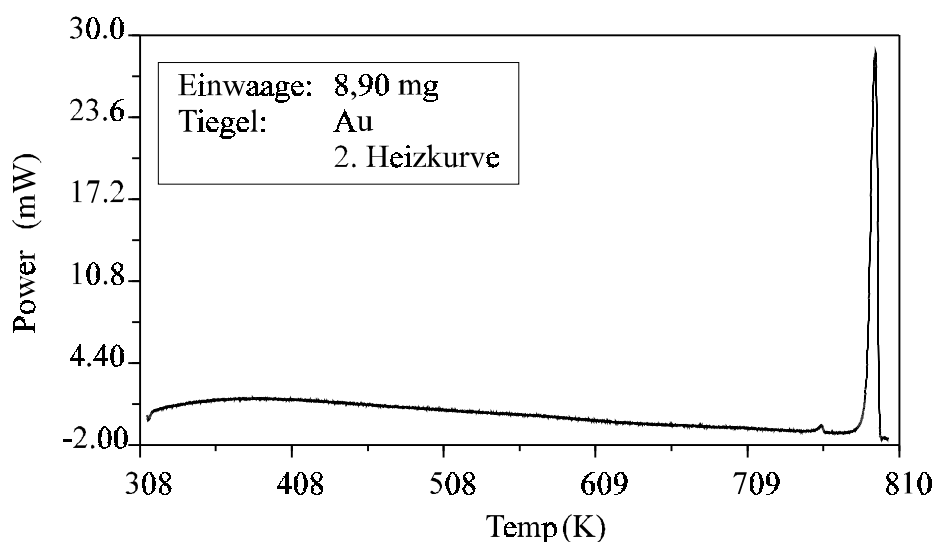
3.2.5 Thermoanalytische Untersuchungen von Rb₂PdCl₄

Der Schmelzpunkt von Rb₂PdCl₄ (orthorhombisch) wurde durch DTA-Untersuchungen bei 502 °C beobachtet.

DSC-Untersuchungen zeigen, wie auch bei Cs₂PdCl₄ beobachtet, einen schwachen endothermen Effekt vor dem Schmelzpunkt, dessen Ursache nicht geklärt ist. Dieser Effekt tritt auch in der zweiten Heizkurve wieder auf.

	„Vorschmelzeffekt“	Schmelzpunkt
1. Heizkurve	487,1 °C	520,8 °C
2. Heizkurve	485,5 °C	521,2 °C

Die hier bestimmte Schmelzpunkttemperatur stimmt mit dem von *Safonov* und *Mireev* [19] angegebenen Wert von 526 °C weitgehend überein.



Region from	(K)	751,769	773,663
Region to	(K)	762,712	801,440
Onset temp.	(K)	753,745	788,380
Max. rate	(mW/min)	3,197	68,807
Peak pos.	(K)	758,660	794,373
Enthalpy	(J)	0,011	1,006
	(J/g)	1,237	113,024
	(Cal)	0,003	0,240
	(Cal/g)	0,296	27,007

Abb. 75: DSC-Untersuchung an Rb₂PdCl₄ (orthorhombische Modifikation), 2. Heizkurve

Rb₂PdCl₄ (tetragonal) zeigt, wie bei der tetragonalen Modifikation von Cs₂PdCl₄ (Kap. B 2.2.5) beobachtet, ein sehr unsymmetrisches endothermes Signal mit Maximum bei 226 °C. Zusätzlich werden wie bei der orthorhombischen Modifikation von Rb₂PdCl₄ ein schwacher endothermer Effekt sowie der Schmelzpunkt bei 520,6 °C beobachtet. Bei der tetragonalen Modifikation von Rb₂PdCl₄ handelt es sich vermutlich um die Tieftemperaturmodifikation, worauf das unsymmetrische endotherme Signal mit Maximum bei 226 °C, das den Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Modifikation anzuzeigen scheint, deutet.

3.2.6 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Rb₂PdCl₄

Die berechnete Gitterenergie stimmt für beide Modifikationen sehr gut mit dem Wert der Summe der Edukte überein. Für die tetragonale Modifikation beträgt der Coulombanteil der Gitterenergie 951,7280 kcal·mol⁻¹, während für die orthorhombische Modifikation ein Wert von 951,5161 kcal·mol⁻¹ erhalten wird. Die Abweichung vom Wert des Coulombanteils der Gitterenergie der Summe der Edukte beträgt 0,8 %. Ebenso wie bei den Cäsiumchloropalladaten liegt eine geringe Raumerfüllung von 55,4 % vor.

Tab. 57: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Rb₂PdCl₄ (orthorhombisch)

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Rb	159,15	7,9848	334,81	-0,52661	0,60520	87,3666	87,3666	200,8117
Pd	60,14	3,9996	229,85	-1,08082	2,48426	358,6263	89,6566	206,0753
Cl(1)	176,34	4,8938	229,85	0,63250	0,72690	104,9355	104,9355	241,1937
Cl(2)	176,84	4,9080	230,64	0,62773	0,72141	104,1429	104,1429	239,3720

Raumerfüllung: 55,41 %

Madelungkonstante: 6,5913

Coulombanteil der Gitterenergie: 951,5161(1) kcal·mol⁻¹
3983,0474(6) kJ·mol⁻¹

Coulombanteil der Gitterenergie
als Summe der Edukte
(2 · E_c(RbCl) + E_c(PdCl₂)): 943,94 kcal·mol⁻¹
3951,33 kJ·mol⁻¹

3.3 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System RbCl/PdCl₂

Im System RbCl/PdCl₂ konnte aufgrund der geringen Anzahl durchgeführter Experimente nur eine bisher nicht beschriebene Verbindung isoliert werden. Rb₂PdCl₄ kristallisiert in der orthorhombischen Modifikation isotyp zum entsprechenden Cäsiumchloropalladat. Somit sind nun zwei Modifikationen von Rb₂PdCl₄ - tetragonal und orthorhombisch - charakterisiert.

Weiterhin wurden Hinweise auf Verbindungen mit erhöhtem Palladiumanteil erhalten. Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen sollten hier gezielte Experimente unter hydrothermalen Bedingungen sein, bei denen insbesondere die Temperatur verlängert werden sollte. Außerdem ist der Einfluß des Reaktionsmediums auf die Verbindungsbildung zu untersuchen. Dazu bieten sich Experimente in H₂O, D₂O und HCl an. Es sollte dabei möglich sein, Verbindungen zu synthetisieren, die Verknüpfungen der [PdCl]₄-Baugruppen aufweisen, wie dies in den Systemen CsCl/PdCl₂ (vgl. Kap. B 2) und TlCl/PdCl₂ (vgl. Kap. B 4) beobachtet werden konnte. Dies ist insbesondere aufgrund des sehr ähnlichen Ionenradius des Kations Rb⁺ (161 pm) im Vergleich zu Tl⁺ (159 pm) anzunehmen.

4 Untersuchungen zum System TiCl/PdCl₂

4.1 Einleitung

Im System TiCl/PdCl₂ gibt es nach dem von *Mireev* und *Safonov* [20] aufgestellten quasi-binären Phasendiagramm zwei Verbindungen. Wie das Phasendiagramm zeigt, soll Ti₂PdCl₄ bei 321 °C eine polymorphe Umwandlung erfahren und bei 359 °C inkongruent schmelzen. TiPd₃Cl₇ schmilzt laut Phasendiagramm unter Zersetzung bei 352 °C. Eine Strukturuntersuchung an den angegebenen Verbindungen wurde nicht durchgeführt. Lediglich für Ti₂PdCl₄ sind Reflexlagen aus Pulveruntersuchungen aufgeführt sowie der Hinweis auf Isotypie zu K₂PtCl₄ [15]. Die im weiteren dargestellten Ergebnisse stehen nicht im Einklang mit den Angaben aus [20].

Das System TiCl/PdCl₂ ist noch nicht vollständig beschrieben. Dies zeigen weiterführende Untersuchungen von *Schröder* [109], in denen die Verbindung Ti₃PdCl₅ isoliert und deren Struktur röntgenographisch bestimmt werden konnte.

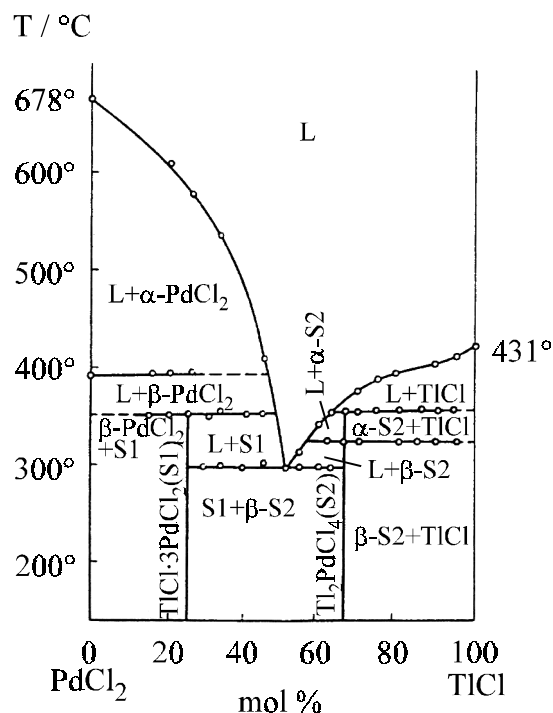


Abb. 76: Phasendiagramm des Systems TiCl/PdCl₂ nach [20]

4.2 Tl_2PdCl_4 [110]

4.2.1 Darstellung und Charakterisierung von Tl_2PdCl_4

Ein Gemenge von TlCl und PdCl_2 im molaren Verhältnis 2:1 wurde in eine Quarzglasampulle gefüllt. Nach Zugabe von 1 ml dest. H_2O wurde das Lösungsmittel eingefroren und die Ampulle nach dem Evakuieren abgeschmolzen. Nach Aufheizen mit 1 K/min auf 150 °C wurde die Ampulle zwei Tage bei dieser Temperatur gehalten, bevor sie langsam wieder abgekühlt wurde. In der Ampulle befand sich ein phasenreines Präparat in Form langer orange-roter Nadeln.

Das erhaltene Pulverdiffraktogramm läßt sich mit den Programmen ITO [P7] und TREOR [P8] indizieren. Die Elementarzellenparameter stimmen gut mit den an einem Einkristall bestimmten Werten überein.

Tab. 58: Bestimmung der Elementarzellenparameter von Tl_2PdCl_4

	a / Å	c / Å	Kristallsystem
Einkristall	7,163 (1)	4,282 (1)	tetragonal
Pulver (ITO [P7])	7,141	4,260	tetragonal
Pulver (TREOR [P8])	7,136 (1)	4,255 (1)	tetragonal

Eine Tabelle der berechneten und beobachteten Reflexe wird in der Diskussion angeführt, da hier ein Vergleich mit den Daten nach [20] erfolgen soll.

Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung.

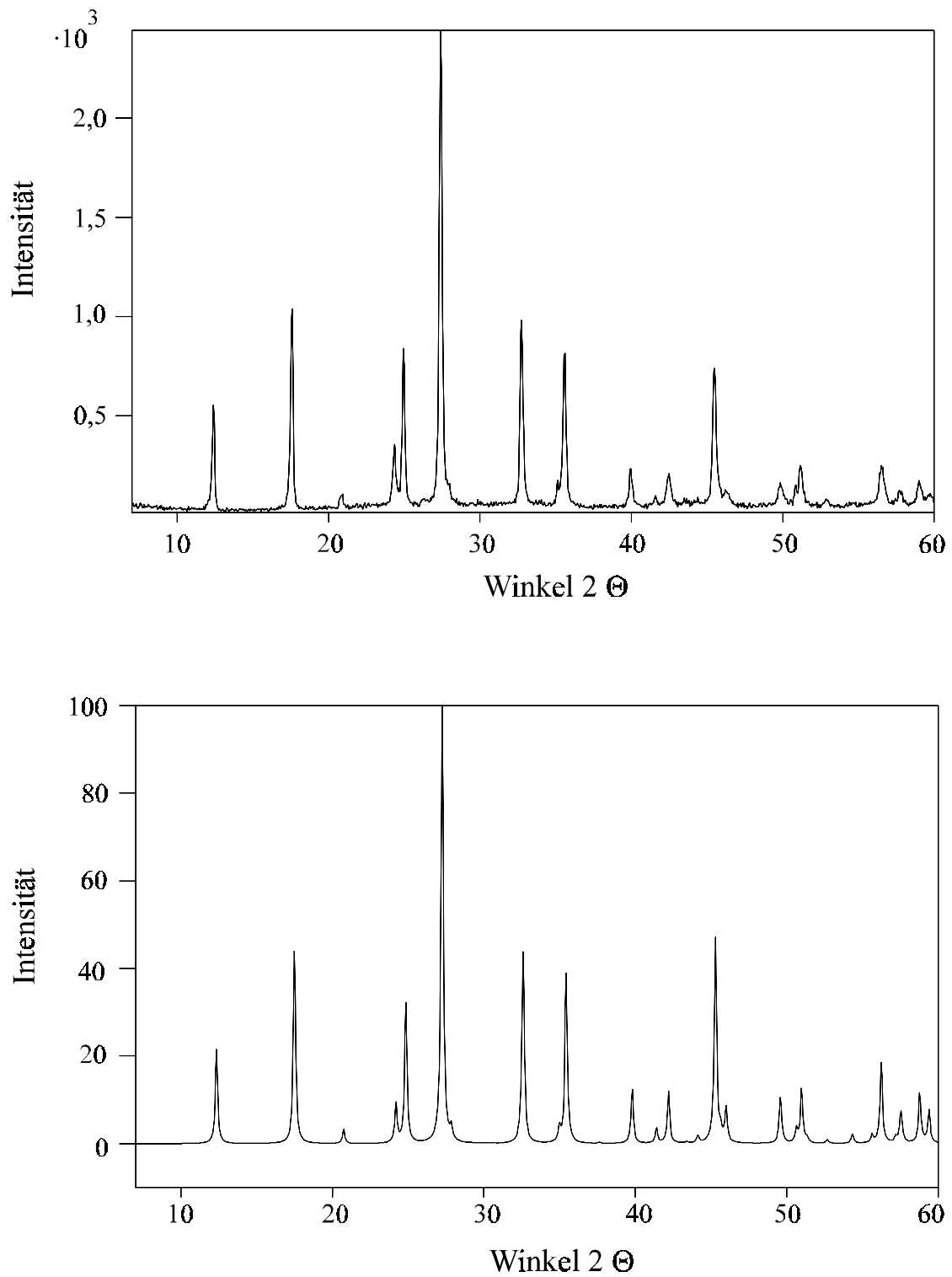


Abb. 77: Gemessenes und simuliertes (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramm von Tl_2PdCl_4

4.2.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Tl_2PdCl_4

Ein nadelförmiger Kristall von Tl_2PdCl_4 wurde isoliert und in einer Glaskapillare befestigt. Der Kristall wurde mit einem κ -CCD-Diffraktometer (Nonius) vermessen. Die Elementarzellenparameterbestimmung ergab eine tetragonale Metrik mit

$$a = 7,163(1) \text{ \AA} \text{ und } c = 4,282(1) \text{ \AA}.$$

Aus den Reflexionsbedingungen wurde $P4/mmm$ (Nr. 123) als ein möglicher Raumgruppentyp ermittelt. Dies weist auf Isotypie zu K_2PtCl_4 [15] hin. Da das erhaltene Pulverdiffraktogramm nicht mit dem in [20] für Tl_2PdCl_4 beschriebenen übereinstimmt, wurde nicht das Strukturmodell entsprechend K_2PtCl_4 eingesetzt, sondern eine Strukturlösung mit Hilfe Direkter Methoden (SHELXS-86 [P15]) durchgeführt. Hierbei wurden die Atomlagen aufgefunden und mittels Full-Matrix-Least-Squares-Rechnungen (SHELXL-93 [P16]) verfeinert. Die kristallographischen Daten und Meßparameter sind Tabelle 59 zu entnehmen. Die Lageparameter und Parameter thermischer Auslenkung sind in Tabelle 60 aufgeführt.

Tab. 59: Kristallographische Daten und Meßparameter von Tl_2PdCl_4

Formel	Tl_2PdCl_4
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	$P4/mmm$ (Nr. 123)
Elementarzellenparameter	$a = 7,163(1) \text{ \AA}$ $c = 4,282(1) \text{ \AA}$
Formeleinheiten pro EZ	1
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	$219,70 \text{ \AA}^3 / 200,96 \text{ \AA}^3$
Dichte (röntgenogr. / exp.)	$4,965 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} / 5,12(5) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Diffraktometer	κ -CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-K α
Monochromator	Graphit
Meßbereich	$8,15^\circ \leq 2\Theta \leq 53,46^\circ$
Detektorabstand	26 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	20 sec
Completeness	80,2 %
Drehwinkel	1°
Meßmethode	ϕ -Scan
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo, Scalepack [P12]
Reflexbereich	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -4 \leq l \leq 4$

Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]
μ	39,72 mm ⁻¹
F(000)	276
Zahl der gemessenen Reflexe	1503
Zahl der unabhängigen Reflexe	149
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,0522
Zahl der verfeinerten Parameter	11
EXTI	0,063096
R1 ($F_o > 4 \sigma(F_o)$)	0,0281
R1 (alle F_o)	0,0317
wR2	0,0845
Goof	1,218
Restelektronendichte (max./min.) (N(e)/Å ³)	3,79 (d(Cl(1) = 3,49 Å) / -1,15

Tab. 60: Lageparameter, isotrope Temperaturfaktoren U_{iso} in Å² ($U_{\text{iso}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$) und Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{ij} in Å² von Tl₂PdCl₄ mit U_{ij} entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2(a^*)^2 + U_{22} k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12} h k a^* b^*))$

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{iso}
Tl	2e	0	½	½	0,0622 (6)
Pd	1a	0	0	0	0,0329 (7)
Cl	4j	0,2278 (3)	x	0	0,045 (1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl	0,101 (1)	0,0439 (7)	0,0421 (8)	0	0	0
Pd	0,0314 (8)	U_{11}	0,036 (1)	0	0	0
Cl	0,038 (1)	U_{11}	0,061 (3)	0	0	-0,004 (1)

4.2.3 Beschreibung der Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4

Tl_2PdCl_4 kristallisiert im K_2PtCl_4 -Strukturtyp [15]. Palladiumatome sind quadratisch-planar von vier Chloratomen im Abstand von $2,307(3) \text{ \AA}$ umgeben. Thallium wird von acht Chloratomen in Form eines Quaders im Abstand von $3,324(1) \text{ \AA}$ koordiniert.

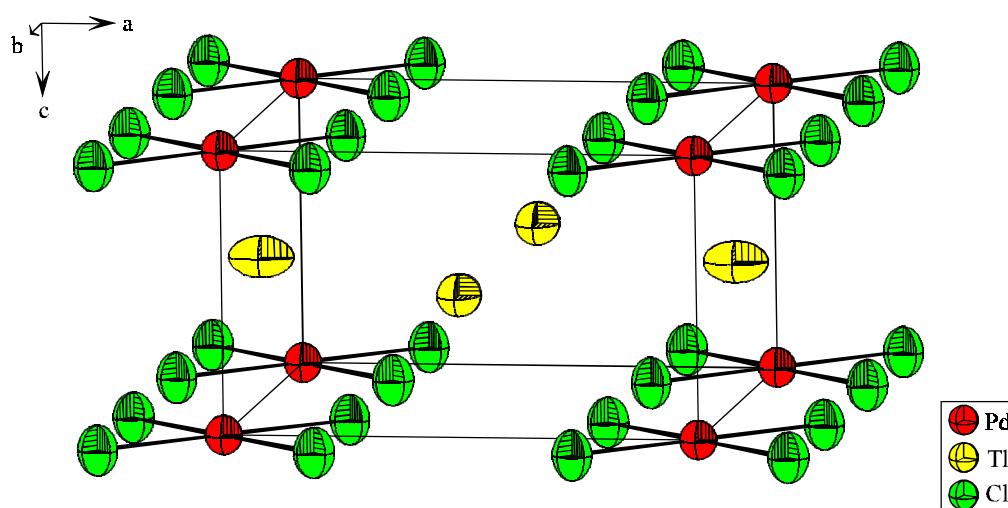


Abb. 78: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4

Tab. 61: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Kristallstruktur von Tl_2PdCl_4

Tl - Cl	3,324 (1)	8 ×			
Pd - Cl	2,307 (3)	4 ×	Cl - Pd - Cl	90	4 ×
Cl - Pd	2,397 (3)				
- Tl	3,324 (1)	4 ×			

4.2.4 Diskussion

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Elementarzellenparameter weichen von den von *Mireev* und *Safonov* [20] angegebenen Werten ab. Das mit Einkristallstrukturdaten simulierte Pulverdiffraktogramm stimmt sehr gut mit dem experimentell erhaltenen überein. Indizierungsversuche des Pulverdiffraktogramms ergeben Elementarzellenparameter, die mit den Einkristalldaten in Einklang stehen. Diese Daten sowie die entsprechenden Werte für Rb_2PdCl_4 sind in Tabelle 62 aufgelistet.

Tab. 62: Elementarzellenparameter für Tl₂PdCl₄ und Rb₂PdCl₄

Verbindung		a / Å	c / Å	c/a-Verhältnis
Tl ₂ PdCl ₄	Einkristall	7,163(1)	4,282(1)	0,598
	Pulver (ITO [P7])	7,141	4,260	0,597
	Pulver (TREOR [P8])	7,136(1)	4,255(1)	0,596
„Tl ₂ PdCl ₄ “ [20]	Pulver	7,56	4,75	0,628
Rb ₂ PdCl ₄ [109]	Einkristall	7,242(1)	4,356(1)	0,601
„Rb ₂ PdCl ₄ “ [19]	Pulver	7,27	4,78	0,657

Die Diskrepanz zu den von *Mireev* und *Safonov* angegebenen Werten offenbart sich deutlich im c/a-Verhältnis, das mit $c/a = 0,628$ für Tl₂PdCl₄ und $c/a = 0,657$ für Rb₂PdCl₄ für Verbindungen des K₂PtCl₄-Typs sehr große Werte aufweist. Für die Thallium- und Rubidium-Verbindungen sollten aufgrund ähnlicher Ionenradien für eine Koordinationszahl CN = 8 mit $r(\text{Rb}^+) = 1,61 \text{ \AA}$ und $r(\text{Tl}^+) = 1,59 \text{ \AA}$ ähnliche Elementarzellenparameter sowie ein nahezu gleiches c/a-Verhältnis beobachtet werden, was durch Einkristallstrukturuntersuchungen zu belegen war.

Tab. 63: Elementarzellenparameter von im K₂PtCl₄-Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen

Verbindung	a / Å	c / Å	c/a-Verhältnis	Literatur	r(M ⁺) / Å [101]
K ₂ PtCl ₄	6,998	4,124	0,589	[111]	1,51
	6,99	4,13	0,591	[15]	1,51
Rb ₂ PtCl ₄	7,163	4,411	0,616	[112]	1,61
Cs ₂ PtCl ₄	7,353	4,725	0,643	[112]	1,74
(NH ₄) ₂ PtCl ₄	7,153	4,298	0,601	[113]	1,55
K ₂ PdCl ₄	7,075	4,112	0,581	[72]	1,51
Rb ₂ PdCl ₄	7,228	4,340	0,600	[72]	1,61
	7,242	4,356	0,601	[109]	1,61
	7,27	4,75	0,657	[19]	1,61
Cs ₂ PdCl ₄	7,53	4,65	0,618	[19]	1,74
	7,438	4,656	0,626	[72]	1,74
	7,4098	4,6757	0,631	Kap. B 2.2	1,74
Tl ₂ PdCl ₄	7,163	4,282	0,598	Kap. B 4.2	1,59
	7,56	4,75	0,628	[20]	1,59

$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	7,205	4,26	0,591	[114]	1,55
	7,212	4,245	0,589	[115]	1,55
K_2PdBr_4	7,403	4,293	0,580	[72]	1,51
Rb_2PdBr_4	7,534	4,565	0,606	[74]	1,61
$(\text{NH}_4)_2\text{PdBr}_4$	7,526	4,446	0,591	[116]	1,55

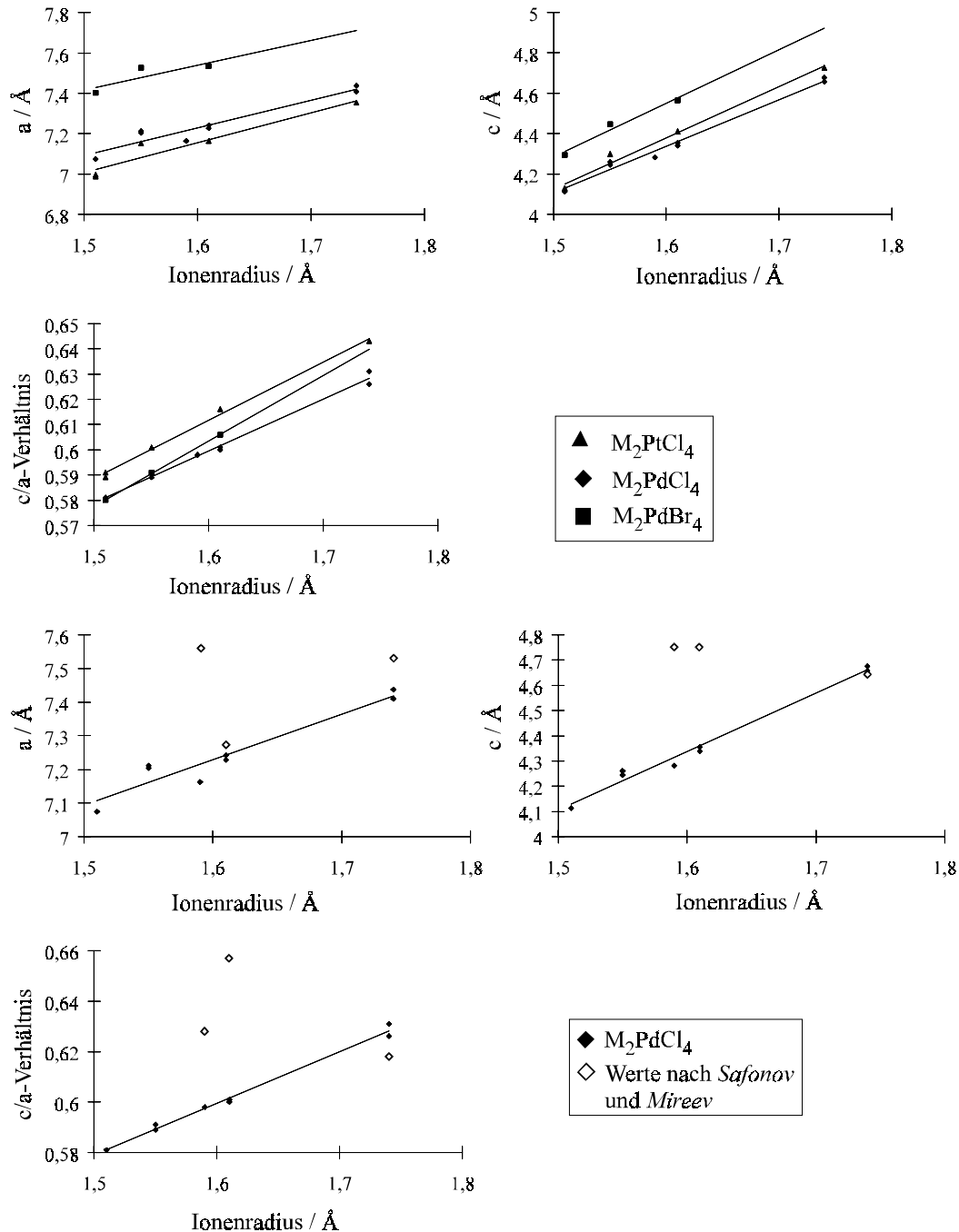


Abb. 79: Auftragung der Elementarzellenparameter a und c sowie der c/a -Verhältnisse von M_2PtCl_4 , M_2PdCl_4 und M_2PdBr_4 gegen die Ionenradien der Kationen M^+ ($\text{M}^+ = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , $(\text{NH}_4)^+$, Tl^+) nach Shannon [101]

Eine Darstellung der Elementarzellenparameter bzw. des c/a -Verhältnisses in Abhängigkeit von den Ionenradien der Kationen M^+ ($M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$) nach *Shannon* [101] zeigt für Tetrachloroplatinate M_2PtCl_4 , Tetrachloropalladate M_2PdCl_4 sowie Tetrabromopalladate M_2PdBr_4 jeweils lineare Abhängigkeiten. Lediglich die von *Safonov* und *Mireev* [19,20] angegebenen Werte für Tetrachloropalladate weichen ganz erheblich von den Ausgleichsgeraden ab. Ebenso zeigt ein direkter Vergleich der Daten aus [19,20] für Tetrachloropalladate M_2PdCl_4 , die sich durch das Kation M^+ unterscheiden, Unstimmigkeiten.

Tab. 64: Elementarzellenparameter der Tetrachloropalladate M_2PdCl_4 nach [19,20]

Verbindung	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	c/a -Verhältnis	Ionenradius M^+
Tl_2PdCl_4	7,56	4,75	0,628	1,59
Rb_2PdCl_4	7,27	4,78	0,657	1,61
Cs_2PdCl_4	7,53	4,65	0,618	1,74

Es ist nicht einsichtig, daß Tl_2PdCl_4 trotz des kleinsten Radius des Metallkations den größten Wert für die kristallographische a -Achse sowie die Verbindung Cs_2PdCl_4 mit dem größten Kation die kleinste kristallographische c -Achse aufweisen soll. Diese Betrachtungen zeigen, daß die Angaben nach [19,20] fragwürdig sind.

Es ist weiterhin nicht gelungen, mit Hilfe des Programms TREOR [P8] eine Indizierung der in [20] angegebenen Reflexe durchzuführen. Lediglich mit Hilfe des Programms XPOWDER [P9] konnte - unter Angabe eines für dieses Programm hohen Fehlerbereichs von 2 % - eine entsprechende Indizierung erhalten werden.

Bisher konnte noch keine Probe im System TlCl/PdCl₂ dargestellt werden, deren Reflexlagen mit dem in [20] angegebenen Reflexmuster übereinstimmen. Die von *Mireev* und *Safonov* angegebenen experimentellen und die im Rahmen dieser Untersuchungen beobachteten und mit LAZY PULVERIX [P2] berechneten Reflexlagen sind in Tabelle 65 angegeben.

Tab. 65: Berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) und beobachtete (AXES [P6]) d-Werte und Intensitäten von Tl_2PdCl_4 im Vergleich mit Werten nach [20]

h k l	$d_{\text{obs.}}$ [20]	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
1 0 0	7,56	7,131	7,163	22,8	23,4
1 1 0	-	5,038	5,065	42,7	40,1
0 0 1	4,74	4,250	4,282	4,5	2,3
1 0 1	4,06	3,653	3,675	14,6	9,9
2 0 0	-	3,565	3,582	34,5	30,0
1 1 1	3,53	3,251	3,270	100,0	100,0
2 0 1	2,95	2,733	2,747	40,6	44,0
2 1 1	2,78	2,552	2,565	7,1	3,6
2 2 0	-	2,522	2,533	33,8	40,7
3 0 0	2,50	-	2,388	-	0,2
3 1 0	2,38	2,256	2,265	9,6	11,8
2 2 1	-	2,169	2,180	4,1	2,7
0 0 2	-	2,126	2,141	8,6	12,8
3 1 1	-	1,992	2,002	30,3	48,7
1 1 2	2,18	1,963	1,972	5,4	7,3
2 0 2	-	1,828	1,838	6,6	10,3
3 2 1	-	1,793	1,802	6,1	3,9
4 0 0	-	1,783	1,791	10,3	13,5
2 1 2	1,95	-	1,780	-	1,2
4 1 0	-	1,731	1,737	3,4	1,0
2 2 2	1,78	1,627	1,635	10,3	20,7
4 2 0	1,69	1,596	1,602	5,2	7,5
3 0 2	1,72	-	1,594	-	0,1
3 3 1	-	1,564	1,571	7,1	12,6

Ein Vergleich der in [20] angegebenen Reflexlagen mit den hier beobachteten zeigt deutlich große Diskrepanzen. Ein Vergleich der beobachteten Reflexe mit dem berechneten Reflexmuster weist jedoch gute Übereinstimmung auf, wie in Abbildung 77 gezeigt werden konnte.

4.2.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Tl_2PdCl_4

Im **IR-Spektrum** wurden Banden bei $325,5 \text{ cm}^{-1}$, 175 cm^{-1} und 154 cm^{-1} beobachtet. Die Bande bei $325,5 \text{ cm}^{-1}$ entspricht der asymmetrischen Streckschwingung ν_6 (ν_{as} , E_u). Sie liegt zwischen den mit HF ($291,8 \text{ cm}^{-1}$) bzw. SV ($340,6 \text{ cm}^{-1}$) berechneten Werten. Die Bande bei 175 cm^{-1} kann der asymmetrischen Deformationsschwingung ν_7 (δ_{as} , E_u) zugeordnet werden. Die Schwingung ν_2 (π , A_{2u}) zeigt eine Bande bei 154 cm^{-1} . Die berechneten Werte liegen für diese beiden Schwingungen unterhalb der gemessenen Werte.

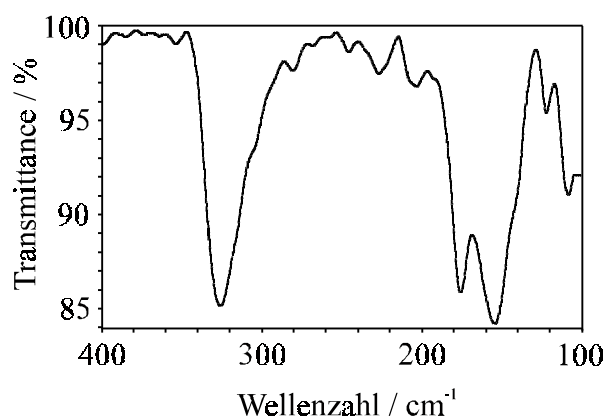


Abb. 80: IR-Spektrum von Tl_2PdCl_4

Das **Raman-Spektrum** zeigt zwei Linien, die wie folgt zugeordnet werden können:

$$\begin{array}{ll} 302 \text{ cm}^{-1} & \nu_1 (\nu_{\text{sym}}, \text{ in phase}, A_{1g}) \\ 204 \text{ cm}^{-1} & \nu_4 (\nu_{\text{sym}}, \text{ out of phase}, B_{2g}). \end{array}$$

Die weiteren Linien bei 278 cm^{-1} , 171 cm^{-1} und 78 cm^{-1} können nicht zugeordnet werden.

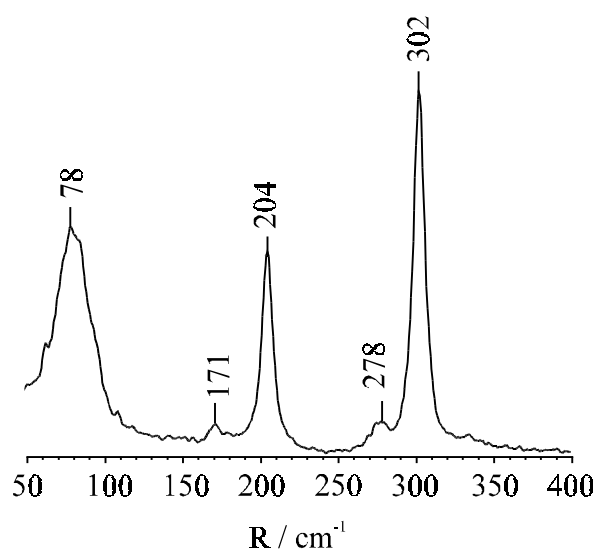


Abb. 81: Raman-Spektrum von Tl_2PdCl_4

Die berechneten Wellenzahlen (Kap. A 3.4) liegen auch hier in einer Größenordnung von etwa 50 cm^{-1} niedriger als die beobachteten Werte. Dies steht im Einklang mit den kürzeren Pd–Cl-Bindungsabständen im Kristall mit $2,307 \text{ \AA}$ (aus Einkristallmessung) im Vergleich zu berechneten Werten für $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baugruppen in der Gasphase bei 0 K von $2,39 \text{ \AA}$ bis $2,46 \text{ \AA}$.

Die maximale Anzahl von Banden im IR-Spektrum liegt wie bei der isotyp kristallisierenden Verbindung Cs_2PdCl_4 (tetragonale Modifikation) bei sechs Normalschwingungen ($2 A_{2u} + 4 E_u$). Im Raman-Spektrum sollten vier Linien zu beobachten sein ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$). Im Experiment wurden jedoch fünf Linien erhalten. Die Schwingung bei 78 cm^{-1} ist vermutlich der Libration der Rasse E_g zuzuordnen. Bei einer der beobachteten Linien (171 cm^{-1} oder 278 cm^{-1}) muß es sich daher um einen Oberton oder eine Kombinationsschwingung handeln.

4.2.6 Thermoanalytische Untersuchungen von Tl_2PdCl_4

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurden DTA/TG-Messungen durchgeführt. Die Probe wurde dabei mit einer Rate von 6 K/min auf 400 °C aufgeheizt. Dabei zeigt sich bei einer Temperatur von 305 °C ein starker endothermer Effekt. Tl_2PdCl_4 schmilzt hier inkongruent. In der Abkühlkurve werden drei exotherme Peaks bei 325 °C , 270 °C und 235 °C beobachtet. Dabei entsteht ein Gemenge aus mindestens drei unterschiedlichen

Phasen. Durch ein nach der DTA-Untersuchung aufgenommenes Pulverdiffraktogramm können zwei dieser Phasen als Tl_3PdCl_5 [12] (mittelstarke Reflexe) und $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$ [102] (sehr schwache Reflexe) identifiziert werden. Die stärksten Reflexe können keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Dies bedeutet, daß im System $\text{TlCl}/\text{PdCl}_2$ zumindest eine weitere Verbindung zu isolieren sein sollte.

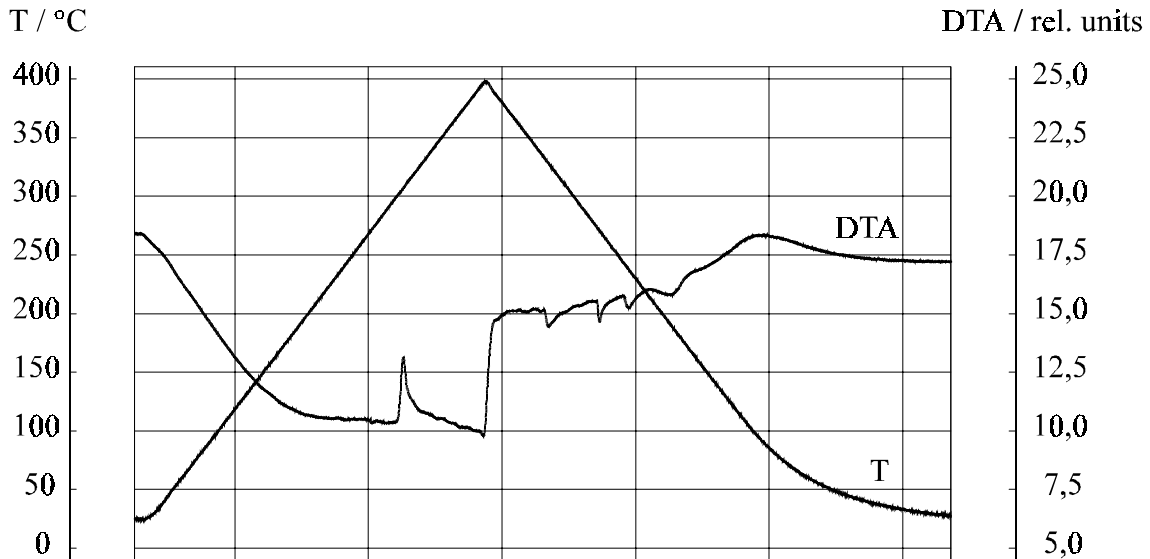


Abb. 82: DTA-Messung an Tl_2PdCl_4 bis 400 °C

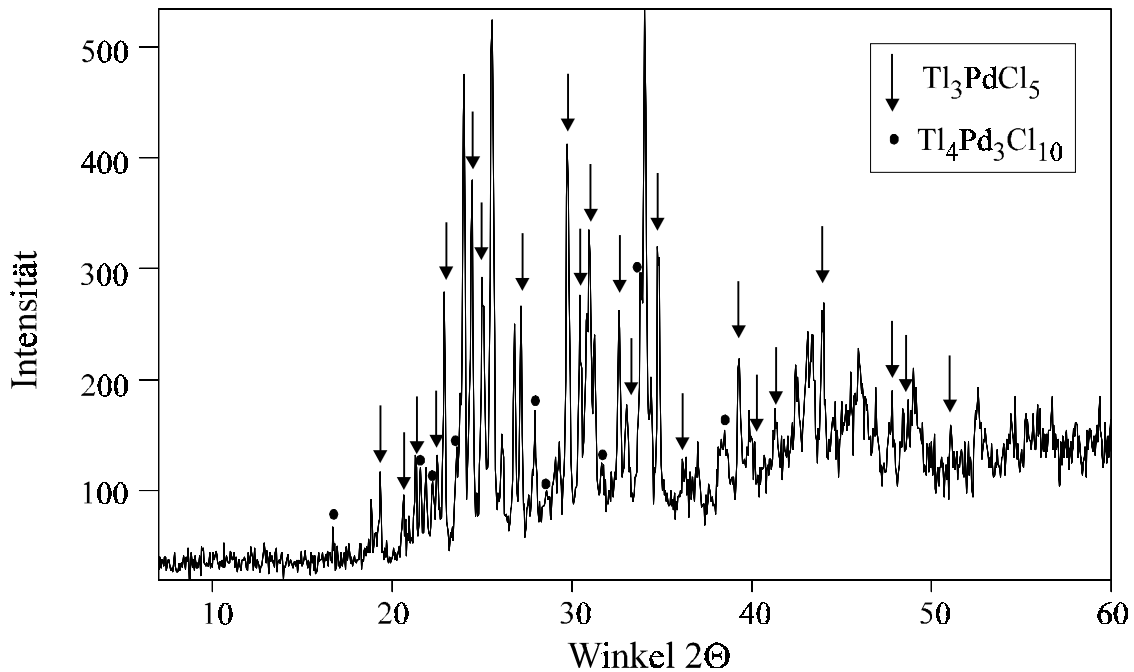


Abb. 83: Pulverdiffraktogramm der durch DTA untersuchten Probe nach dem Abkühlen

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den in [20] angeführten Untersuchungen. Eine polymorphe Umwandlung konnte nicht beobachtet werden, und der ermittelte Schmelzpunkt liegt mit 305 ± 5 °C erheblich unter dem von *Mireev* und *Safonov* angegebenen Wert von 359 °C. Dies stützt weiterhin die Annahme, daß es sich bei der in [20] beschriebenen Verbindung nicht um Tl_2PdCl_4 handelt.

4.2.7 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Tl_2PdCl_4

Der Coulombanteil der Gitterenergie weicht mit $953,7501 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ nur geringfügig um 1,1 % von dem aus der Summe der Edukte berechneten Wert ($942,97 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) ab. Die MAPLE-Werte sind für Palladium und Chlor im Vergleich zu PdCl_2 leicht erniedrigt, für Thallium und Chlor im Vergleich zu TlCl leicht erhöht. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den für Cs_2PdCl_4 (tetragonale Modifikation, Kap. B 2.2.6) erhaltenen Werten.

Tab. 66: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Tl_2PdCl_4

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Tl	155,44	8,0	332,39	-0,53747	0,62014	89,1687	89,1687	205,7673
Pd	60,28	4,0	230,76	-1,06686	2,46192	353,9964	88,4991	204,2230
Cl	175,38	4,9551	230,76	0,63503	0,73270	105,3542	105,3542	243,1171

Raumerfüllung: 55,87 %

Madelungkonstante: 6,6330

Coulombanteil der Gitterenergie: $953,7507(1) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $3992,4016(6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Coulombanteil der Gitterenergie
als Summe der Edukte
($2 \cdot E_c(\text{TlCl}) + E_c(\text{PdCl}_2)$): $942,97 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $3947,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

4.3 $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$ [102]

4.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$

Durch Aufschmelzen eines Gemenges von TlCl und PdCl_2 im Einwaageverhältnis 1:1 in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampulle in der Flamme eines Gasbrenners, Abschrecken unter einem Wasserstrahl und sechswöchiges Tempern bei $280\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Verbindung erhalten, die im Pulverdiffraktogramm ein Reflexmuster ergab, das keiner bekannten Substanz zuzuordnen war. Aus den Produkten dieser Experimente konnten jedoch - auch nach längerem Tempern - keine Einkristalle isoliert werden. Einkristalle wurden, wie auch bei der Darstellung von Tl_2PdCl_4 (Kap. B 4.2.1), durch Hydrothermalsynthese erhalten.

Die bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrockneten Edukte TlCl und PdCl_2 wurden im Verhältnis von 1:1 eingewogen. Ziel sollte die Darstellung einer zu CsPdCl_3 (Kap. B 2.3) analogen Thalliumverbindung sein. $0,5\text{ g}$ des Gemenges wurden mit $0,5\text{ ml}$ dest. H_2O in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampulle auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend wieder abgekühlt. Die Abkühlrate beeinflusst dabei die Verbindungsbildung nicht. Es wurde ein Produkt in Form großer dunkelbrauner Kristalle erhalten. Ein aufgenommenes Pulverdiffraktogramm zeigt Übereinstimmung mit dem durch Aufschmelzen und Abschrecken erhaltenen Reflexmuster. Ein Vergleich beobachteter und mit Hilfe von Einkristalldaten berechneter Pulverdiffraktogramme belegt, daß das erhaltene Präparat röntgenographisch phasenrein ist (vgl. Abbildung 85).

Weiterhin wurde die erhaltene Verbindung mittels EDX qualitativ analysiert. Hier konnten Thallium, Palladium und Chlor nachgewiesen werden. Abbildung 84 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von ausgewählten Kristallen.

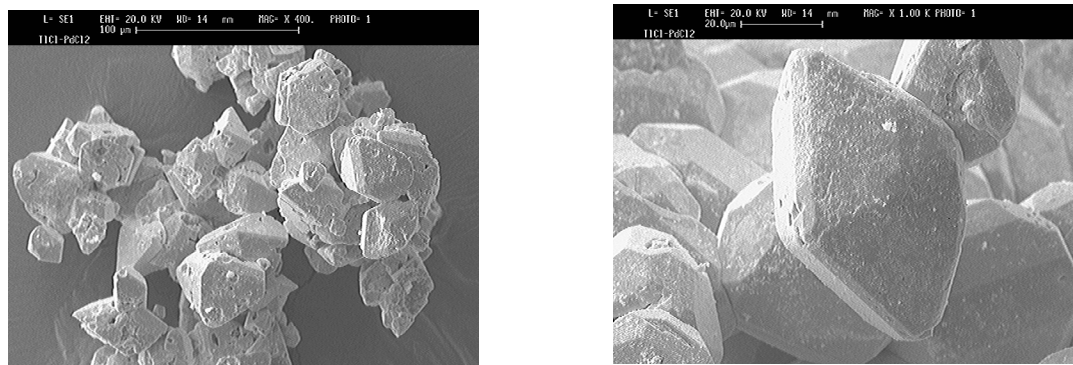


Abb. 84: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Kristalle von $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$

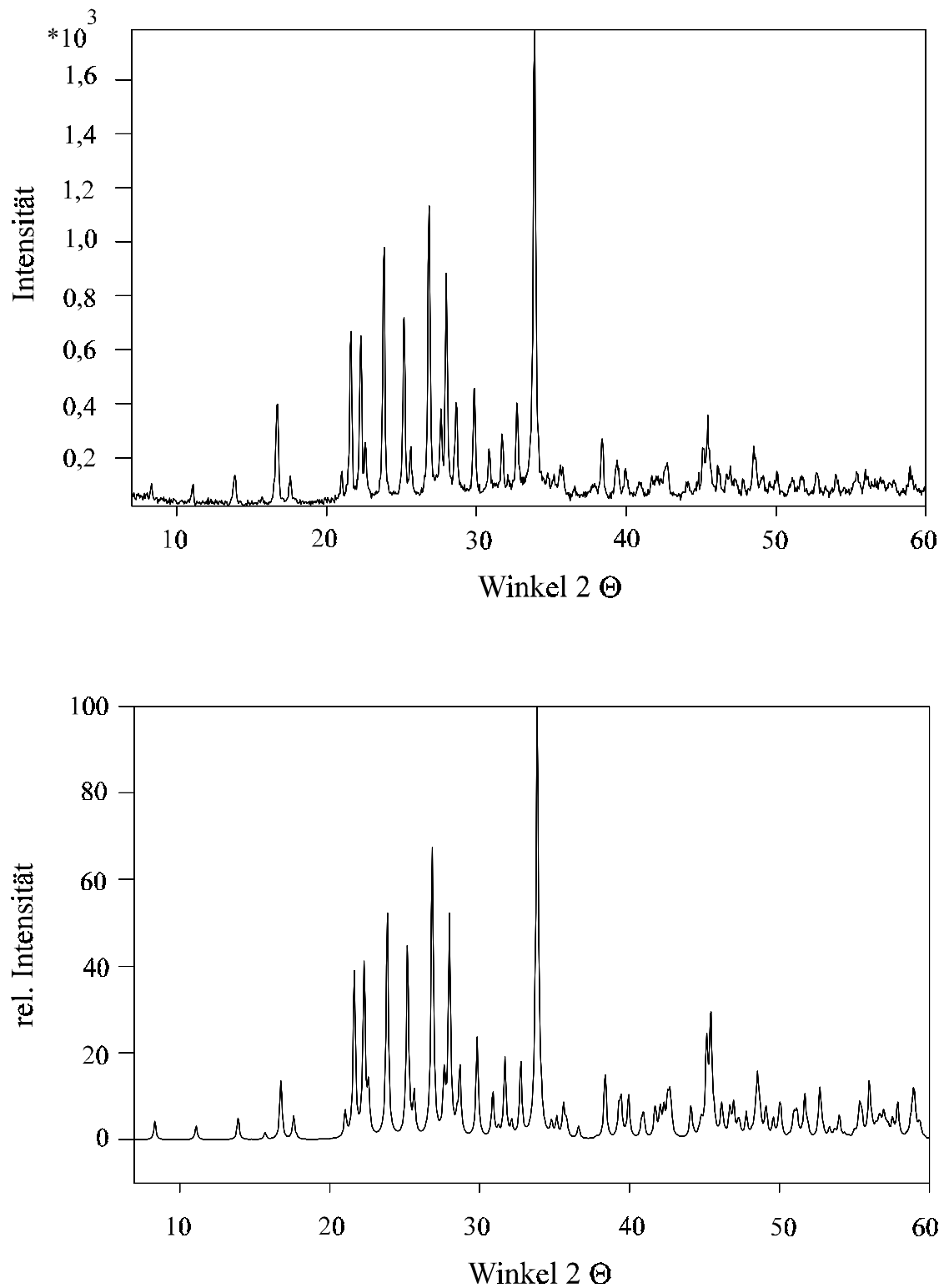


Abb. 85: Gemessenes und simuliertes (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramm von $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$

4.3.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Tl₄Pd₃Cl₁₀

Zur Kristallstrukturbestimmung wurde ein rautenförmiger Kristall isoliert und mit Hilfe einer Paraffin-Toluol-Mischung in einer Glaskapillare mit 0,2 mm Durchmesser befestigt. Der Kristall wurde mit einem κ -CCD-Diffraktometer vermessen. Die erhaltenen Elementarzellenparameter stimmen mit den durch Pulverindizierung bestimmten Werten tetragonaler Metrik überein, wie Tabelle 67 zu entnehmen ist.

Tab. 67: Bestimmung der Elementarzellenparameter von Tl₄Pd₃Cl₁₀

	a / Å	c / Å	Kristallsystem
Einkristall	15,956 (1)	14,146 (1)	tetragonal
Pulver (ITO [P7])	15,945	14,110	tetragonal
Pulver (TREOR [P8])	15,941 (4)	14,155 (6)	tetragonal

Die Reflexzuordnung der Pulverindizierung stimmt gut mit aus Einkristalldaten berechneten Reflexlagen überein.

Tab. 68: Beobachtete (AXES [P6]) und berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) Netzebenenabstände und Reflexintensitäten des Pulverdiffraktogramms von Tl₄Pd₃Cl₁₀

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	I _{obs.}	I _{calc.}
1 0 1	10,5895	10,5851	5,85	3,21	4 3 1	3,1137	3,1130	22,57	16,64
2 0 0	7,9704	7,9780	5,85	3,65	2 2 4		2,9964		2,00
2 1 1	6,3646	6,3711	7,63	6,44	4 1 3	2,9890	2,9914	25,54	23,69
2 0 0	5,6413	5,6413	3,05	1,50	5 2 1		2,9000		2,57
2 0 2	5,2978	5,2925	22,24	11,00	3 1 4	2,8957	2,8960	13,13	8,56
3 1 0	5,0361	5,0457	7,35	4,39	4 4 0	2,8204	2,8206	16,26	18,79
3 2 1	4,2170	4,2235	8,42	5,62	1 0 5	2,7860	2,7857	7,71	3,30
3 1 2	4,1027	4,1076	37,29	36,22	5 3 0	2,7359	2,7364	22,55	17,56
4 0 0	3,9829	3,9890	36,49	36,69	6 0 0		2,6593		10,75
2 1 3	3,9317	3,9340	14,33	10,21	4 0 4	2,6423	2,6463	100,00	100,00
4 1 1	3,7286	3,7327	54,80	56,13	4 3 3		2,6428		3,51
0 0 4	3,5325	3,5365	40,24	44,05	2 1 5		2,6300		6,08
4 0 2	3,4721	3,4745	13,57	10,10	6 1 1	2,5793	2,5792	8,04	3,41
3 3 2	3,3176	3,3206	63,44	67,61	5 3 2	2,5481	2,5521	7,83	4,38
3 2 3	3,2232	3,2269	21,42	12,75	6 2 0	2,5198	2,5229	9,65	7,64
4 2 2	3,1838	3,1855	49,60	52,75	5 2 3	2,5100	2,5088	9,22	3,25
5 1 0		3,1292		3,60	5 4 1	2,4534	2,4541	5,46	2,88

hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
6 3 1		2,3457		6,41	6 5 3		1,8746		4,14
5 1 4	2,3422	2,3435	15,30	11,38	5 4 5		1,8700		5,63
6 1 3		2,2923		6,31	7 5 0	1,8524	1,8548	7,48	6,70
4 1 5	2,2854	2,2839	10,81	8,60	3 2 7	1,8369	1,8383	6,30	4,26
7 1 0	2,2544	2,2565	9,14	10,17	7 4 3		1,8249		4,96
6 4 0		2,2127		2,79	6 3 5	1,8211	1,8206	8,40	5,35
4 4 4 /	2,2065	2,2052 /	6,14	1,02 /	4 1 7		1,7913		4,80
5 4 3		2,2032		4,18	5 3 6 /	1,7855	1,7861 /	6,96	3,98 /
7 2 1 /	2,1642	2,1659 /	7,49	4,94 /	8 4 0		1,7839		2,03
5 3 4		2,1642		2,32	0 0 8	1,7668	1,7682	7,56	11,03
7 1 2 /	2,1495	2,1498 /	7,38	3,15 /	9 1 0		1,7620		2,48
5 5 2		2,1498		2,80	8 0 4	1,7350	1,7373	8,14	11,65
3 1 6	2,1347	2,1360	6,95	5,95	7 6 1	1,7172	1,7179	5,39	2,28
6 0 4		2,1255		3,30	8 2 4	1,6972	1,6975	7,71	5,63
6 3 3		2,1237		4,77	6 6 4 /	1,6581	1,6603 /	8,23	6,76 /
4 3 5 /	2,1140	2,1170 /	10,18	8,51 /	6 5 5		1,6563		5,48
6 4 2		2,1118		2,98	7 5 4	1,6423	1,6426	8,85	14,30
6 2 4	2,0562	2,0538	6,19	7,28	9 3 2		1,6363		2,36
6 5 1	2,0190	2,0220	8,18	3,37	7 6 3		1,6247		3,58
7 3 2	2,0086	2,0088	13,34	20,79	8 1 5		1,6217		2,21
3 3 6		1,9976		13,01	4 0 8 /	1,6154	1,6165 /	7,18	5,11 /
8 0 0	1,9941	1,9945	20,12	19,01	6 4 6		1,6134		2,12
7 2 3		1,9875		2,84	9 4 1		1,6096		2,67
4 2 6	1,9672	1,9670	9,60	7,75	6 1 7		1,6009		4,31
2 1 7	1,9434	1,9444	7,94	6,57	8 4 4	1,5925	1,5928	6,68	8,68
8 2 0	1,9341	1,9349	9,59	8,17	5 4 7		1,5696		2,30
6 1 5	1,9223	1,9236	7,02	2,70	7 3 6 /	1,5655	1,5661 /	9,42	8,61 /
8 0 2		1,9196		2,35	10 2 0		1,5646		4,73
7 1 4	1,9032	1,9023	6,83	5,97	8 3 5		1,5586		2,16
6 6 0		1,8804		3,48	8 6 2		1,5565		2,18
6 4 4	1,8755	1,8758	13,52	10,89	6 3 7		1,5401		4,44

$\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$ kristallisiert im Raumgruppentyp $\bar{I}4_2d$ (Nr. 122). Die Atomlagen konnten mit Hilfe Direkter Methoden aufgefunden und mittels Full-Matrix-Least-Squares-Rechnungen verfeinert werden.

Tab. 69: Kristallographische Daten und Meßparameter von Tl₄Pd₃Cl₁₀

Formel	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4̄2d (Nr. 122)
Elementarzellenparameter	a = 15,956 (1) Å c = 14,146 (1) Å
Formeleinheiten pro EZ	8
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	3601,49 Å ³ / 3800,03 Å ³
Dichte (röntgenogr. / exp.)	5,500 g·cm ⁻³ / 5,64 (8) g·cm ⁻³
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Detektorabstand	25 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	30 sec
Drehwinkel pro Frame	1°
Meßmethode	φ-Scan
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo, Scalepack [P12]
Completeness	87,3 %
Meßbereich	8,15 ° ≤ 2 Θ ≤ 55,75 °
Reflexbereich	-19 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 18
Lösungsverfahren	Direkte Methoden SHELXS-86 [P15]
μ	40,04 mm ⁻¹
F(000)	5056
Zahl der gemessenen Reflexe	14850
Zahl der unabhängigen Reflexe	2149
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,1765
Zahl der verfeinerten Parameter	81
EXTI	0,000088
R1(F _o > 4 σ (F _o))	0,0350 (1151 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,1089 (2149 Reflexe)
wR2	0,0620
GooF	0,813
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) (max., min.)	1,25 (d - Tl(1) = 1,11 Å) / -1,62

Tab. 70: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in \AA^2 von Tl₄Pd₃Cl₁₀ ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$)

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Tl(1)	16e	0,74588 (4)	0,45500 (3)	0,14433 (5)	0,0465 (2)
Tl(2)	8c	0	0	0,86461 (8)	0,0598 (3)
Tl(3)	8d	0,24171 (6)	1/4	1/8	0,0784 (4)
Pd(1)	8d	0,89999 (7)	1/4	1/8	0,0292 (4)
Pd(2)	16e	0,51283 (6)	0,60977 (6)	0,11206 (9)	0,0320 (3)
Cl(1)	16e	0,6177 (2)	0,5953 (2)	0,9993 (4)	0,040 (1)
Cl(2)	16e	0,4185 (2)	0,6356 (3)	0,2309 (4)	0,047 (1)
Cl(3)	16e	0,8507 (2)	0,6005 (2)	0,2574 (4)	0,040 (1)
Cl(4)	16e	0,6158 (2)	0,6138 (3)	0,2219 (3)	0,045 (1)
Cl(5)	8d	0,7557 (3)	1/4	1/8	0,043 (1)
Cl(6)	8d	0,0436 (3)	1/4	1/8	0,047 (1)

Tab. 71: Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von Tl₄Pd₃Cl₁₀

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl(1)	0,0389 (3)	0,0424 (3)	0,0583 (5)	-0,0015 (3)	-0,0015 (4)	0,0003 (3)
Tl(2)	0,0788 (7)	0,0478 (5)	0,0529 (8)	0	0	-0,0129 (5)
Tl(3)	0,0411 (5)	0,0797 (6)	0,114 (1)	-0,0361 (7)	0	0
Pd(1)	0,0238 (7)	0,0260 (7)	0,038 (1)	0,0012 (9)	0	0
Pd(2)	0,0299 (5)	0,0312 (5)	0,0350 (7)	-0,0040 (6)	-0,0021 (6)	-0,0001 (4)
Cl(1)	0,041 (2)	0,040 (2)	0,038 (3)	-0,006 (2)	0,004 (2)	0,000 (2)
Cl(2)	0,031 (2)	0,053 (3)	0,057 (4)	-0,008 (2)	0,001 (2)	0,003 (2)
Cl(3)	0,031 (2)	0,041 (2)	0,049 (3)	-0,002 (2)	0,008 (2)	-0,004 (2)
Cl(4)	0,026 (2)	0,056 (3)	0,052 (3)	-0,004 (2)	-0,005 (2)	0,001 (2)
Cl(5)	0,024 (2)	0,038 (2)	0,066 (5)	0,004 (3)	0	0
Cl(6)	0,033 (2)	0,055 (3)	0,052 (4)	-0,017 (3)	0	0

4.3.3 Beschreibung der Kristallstruktur von Tl₄Pd₃Cl₁₀

Die Kristallstruktur von Tl₄Pd₃Cl₁₀ zeigt zwei unterschiedliche kristallographische Palladiumlagen. Palladium der Lage Pd(1) bildet isolierte [PdCl₄]-Gruppen mit für Palladium(II) charakteristischer, annähernd quadratisch-planarer Umgebung von vier Chloratomen. Die Pd–Cl-Abstände bewegen sich im Bereich von 2,291(5) Å bis 2,313(5) Å. Es wird nur eine geringfügige Abweichung von 90°-Winkeln beobachtet. Die Anordnung dieser isolierten [PdCl₄]-Baueinheiten in der Kristallstruktur ist Abbildung 86 zu entnehmen. Die Gruppen sind in Richtung [001] gestapelt.

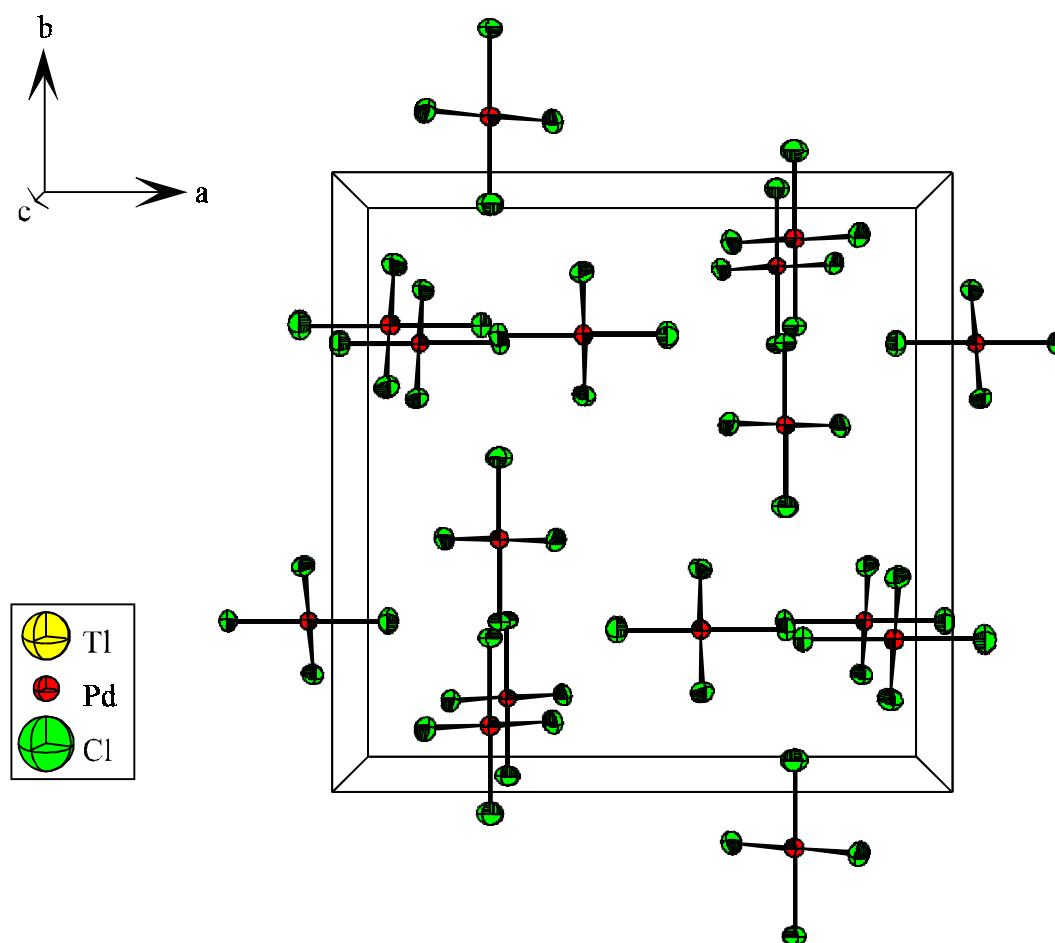


Abb. 86: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Tl₄Pd₃Cl₁₀; Teilstruktur der [PdCl₄]²⁻-Baugruppen um Palladiumatome der Lage Pd(1)

Palladium der Lage Pd(2) ist verzerrt quadratisch-planar umgeben. Diese Baugruppe liegt nicht isoliert vor; es erfolgt eine Eckenverknüpfung mit jeweils zwei weiteren [PdCl₄]-Einheiten über cis-ständige Ecken unter Ausbildung der tetrameren Baueinheit [(PdCl₂Cl₂)₄]⁴⁻, die systematisch als Tetrakis((cis(di(μ₂)-chloro))dichloropalladat(II))-ion zu bezeichnen ist.

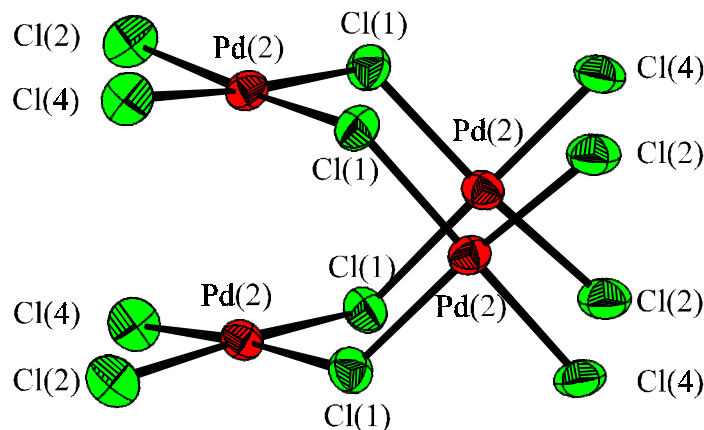


Abb. 87: Tetramere Baueinheit $[(\text{PdCl}_2\text{Cl}_{2/2})_4]^{4-}$

Der Abstand der terminalen Chloratome zu Palladium der Lage Pd(2) ist in $[(\text{PdCl}_2\text{Cl}_{2/2})_4]^{4-}$ mit $d(\text{Pd}(2)\text{--Cl}(2)) = 2,294(5) \text{ \AA}$ sowie $d(\text{Pd}(2)\text{--Cl}(4)) = 2,262(4) \text{ \AA}$ erwartungsgemäß kleiner als der Abstand der verbrückenden Chloratome mit $d(\text{Pd}(2)\text{--Cl}(1)) = 2,323(5) \text{ \AA}$ bzw. $2,340(5) \text{ \AA}$. Die Palladiumatome liegen auf den Ecken eines verzerrten Tetraeders entsprechend dem einbeschriebenen Symmetrieelement $\bar{4}$. Der Winkel $\text{Cl}(1)\text{--Pd}(2)\text{--Cl}(1)$ der eckenverknüpfenden Chloratome ist mit $94,3(1)^\circ$ gegenüber demjenigen in einer quadratisch-planaren Umgebung aufgeweitet. Die Ebenen der $[\text{PdCl}_4]$ -Einheiten liegen nicht parallel zueinander, was zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen zwei gestapelten Palladiumatomen ($3,527(2) \text{ \AA}$) im Vergleich zu den Brückenatomen ($d(\text{Cl}(1)\text{--Cl}(1)) = 3,417(5) \text{ \AA}$) führt. Vergleichbare Pd–Pd-Abstände von gestapelten $[\text{PdCl}_4]$ -Einheiten können mit $3,42(2) \text{ \AA}$, $3,49(2) \text{ \AA}$ bzw. $3,45(9) \text{ \AA}$ in NaPbPdCl_5 [17] beobachtet werden.

Die tetramere Baugruppe stellt ein relativ kompliziertes Verknüpfungsmuster dar. Aufgrund der bei Cäsiumhalogenopalladaten(II) beobachteten Kantenverknüpfungen hätte man einfachere Verknüpfungsmotive für die vorliegende Zusammensetzung erwartet. Beispielsweise wäre eine Kantenverknüpfung unter Ausbildung von $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten denkbar, die in Kombination mit isolierten $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Gruppen eine Chloropalladat-Teilstruktur $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}[\text{PdCl}_4]^{2-}$ entsprechend der Summenformel $[\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ ergeben würde. Die gleiche Formel kann auch durch Verknüpfung einer $[\text{PdCl}_4]$ -Baueinheit über zwei Ecken mit zwei weiteren quadratisch-planaren Baugruppen unter Ausbildung einer Teilstruktur $[(\text{PdCl}_3\text{Cl}_{1/2})(\text{Cl}_{1/2}\text{ClPdCl}_{1/2})(\text{PdCl}_3\text{Cl}_{1/2})]^{4-}$ entsprechend $[\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ erhalten werden.

Die dargestellte tetramere Baugruppe konnte in $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$ erstmals als isolierte Einheit erhalten werden. Teilstrukturen, die diese Gruppe in höher kondensierter Form enthalten,

sind bei den Halogenopalladaten bisher nicht bekannt. Höher kondensierte Teilstrukturen konnten jedoch in Oxiden beobachtet werden. In den folgenden Abbildungen 88 bis 90 ist die $[(\text{PdX}_2\text{X}_{2/2})_4]$ -Grundeinheit durch stärker gezeichnete Bindungen hervorgehoben.

In $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$, das 1988 von *Attfield* [117] beschrieben wurde, erfolgt die Ausbildung einer ${}^1_{\infty}[(\text{PdO}_{4/2})_4]$ -Kette. Die quadratisch-planaren PdO_4 -Einheiten sind dabei über alle vier Ecken mit vier verschiedenen, senkrecht dazu stehenden Einheiten verknüpft. Es bildet sich dabei die von *Attfield* als „Doppelkette“ bezeichnete Anordnung, die entlang [001] lange Stränge bilden.

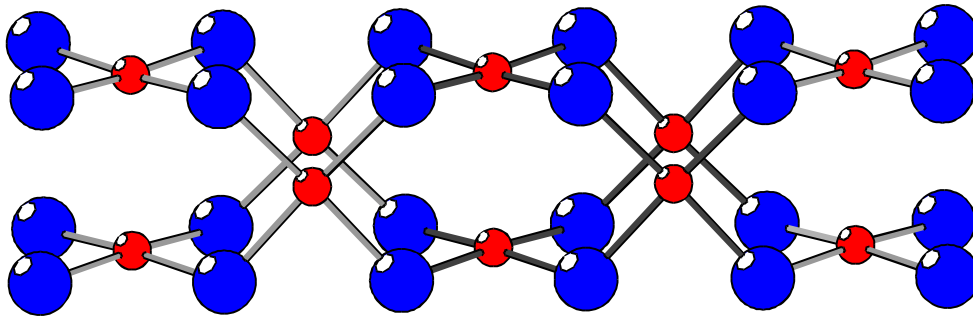


Abb. 88: ${}^1_{\infty}[(\text{PdO}_{4/2})_4]$ -Kette in $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$ [117]

Eine weitergehende Kondensation unter Ecken- und Kantenverknüpfung zeigt $\text{Na}_2\text{Pd}_3\text{O}_4$. *Wilhelm* und *Hoppe* [118] konnten hier über das Vorliegen von ${}^2_{\infty}[(\text{PdO}_{4/3})_4]$ -Schichten berichten.

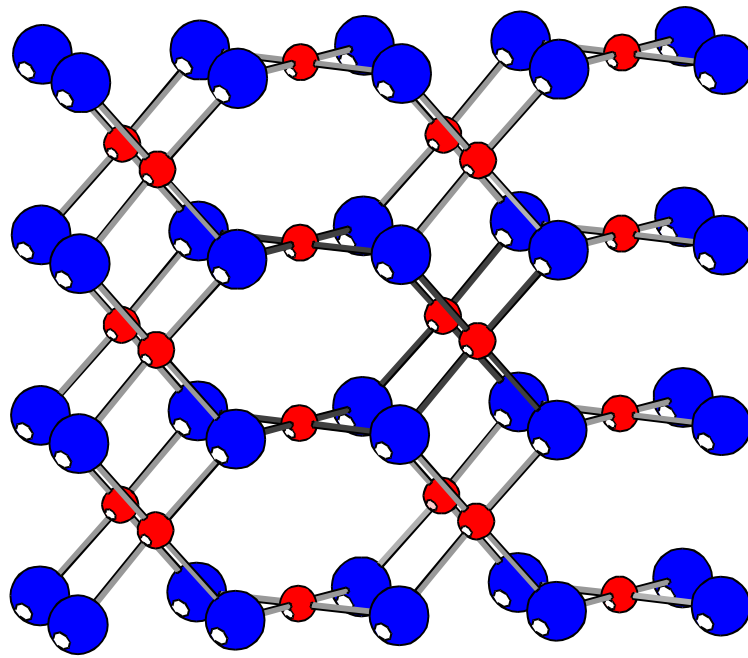


Abb. 89: ${}^2_{\infty}[(\text{PdO}_{4/3})_4]$ –Schichten in $\text{Na}_2\text{Pd}_3\text{O}_4$ [118]

Der höchste Kondensationsgrad wird schließlich in PdO [119] erhalten. Jedes Sauerstoffatom ist an vier PdO_4 –Einheiten beteiligt, wobei es zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes ${}^3_{\infty}[(\text{PdO}_{4/4})_4]$ kommt.

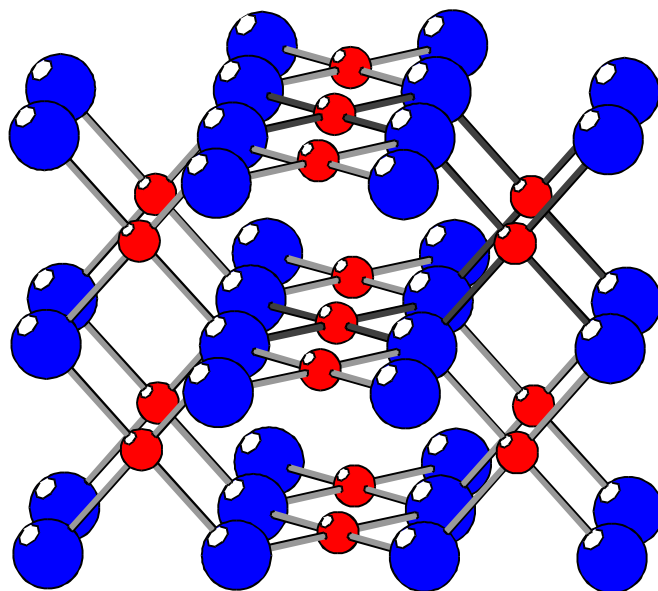


Abb. 90: ${}^3_{\infty}[(\text{PdO}_{4/4})_4]$ –Netzwerk in PdO [119]

Die kürzesten Abstände zwischen Palladiumatomen betragen in Tl₄Pd₃Cl₁₀ 3,527(2) Å. Sie sind damit erwartungsgemäß größer als in den Oxiden, in denen Werte von 2,783 Å und 3,043 Å in Na₂Pd₃O₄, 2,850 Å in La₂Pd₂O₅ sowie 3,03 Å in PdO beobachtet werden. Aufgrund des geringeren Pd–O-Abstandes im Vergleich zu Pd–Cl-Abständen sollten die Pd–Pd-Abstände in Palladiumoxiden kürzer sein. Der vergleichbare verbrückende Winkel ist in allen betrachteten Verbindungen aufgeweitet (Tl₄Pd₃Cl₁₀ : 94,3°; La₂Pd₂O₅ : 93,8°; Na₂Pd₃O₄ : 95,2° und 97,2°; PdO : 97,3°). Die strukturelle Verwandtschaft der Palladiumumgebungen sollte die Möglichkeit zur Darstellung von interessanten Verknüpfungen in Oxidhalogeniden eröffnen. In dieses Schema paßt auch das einzige bisher beschriebene Palladiumoxidhalogenid Pd₂OCl₂ [120]. In dieser Verbindung liegen planare transkonfigurierte [PdO₂Cl₂]-Baugruppen vor, die über transständige Kanten zu Ketten verknüpft sind. Über die Sauerstoffatome erfolgt die Verknüpfung der parallel zur a-Achse verlaufenden Ketten mit den parallel zur b-Achse verlaufenden.

Aufgrund der unterschiedlichen Palladiumumgebungen in Tl₄Pd₃Cl₁₀ sollte die Verbindung als $(\text{Tl}^+)_8([\text{PdCl}_4]^{2-})_2[(\text{PdCl}_2\text{Cl}_{2/2})_4]^{4-}$ formuliert werden. Die Anordnung der tetrameren Baugruppen in Richtung der kristallographischen c-Achse ist in Abbildung 91 dargestellt. Es werden dabei intramolekulare Pd–Pd-Abstände von 3,527(2) Å für die gestapelten Palladiumatome und 4,034(2) Å zu den beiden entfernteren Palladiumatomen der tetrameren Einheit beobachtet. Der kürzeste intermolekulare Pd–Pd-Abstand beträgt 4,490(2) Å entlang [100].

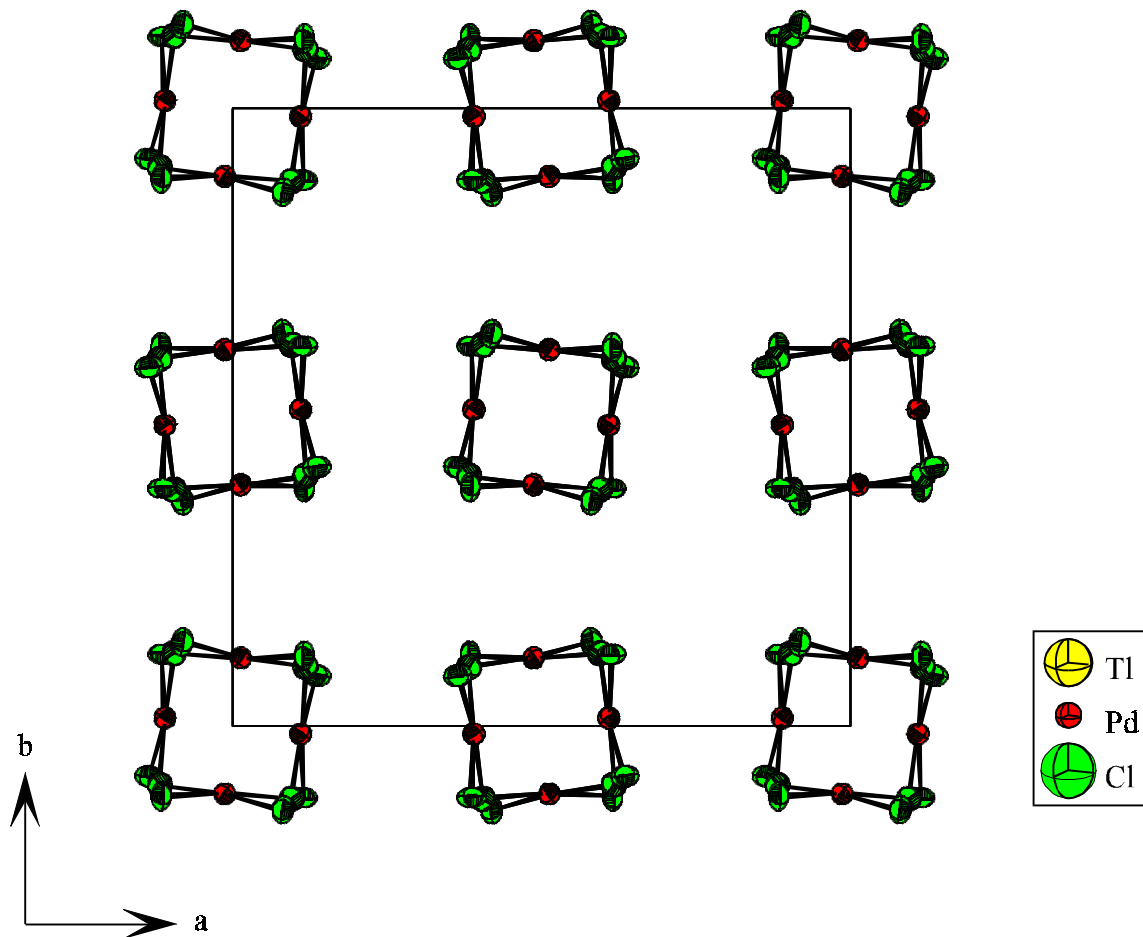


Abb. 91: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$, Teilstruktur der tetrameren $[(\text{PdCl}_2\text{Cl}_{2/2})_4]^{4-}$ -Baugruppen

Die Koordination der Thalliumatome ist, wie auch in Tl_3PdCl_5 [12], sehr unregelmäßig. Die Bezeichnung der Koordinationspolyeder und Festlegung der Koordinationszahlen bereiten daher Probleme. In die erste Koordinationssphäre werden im folgenden Chloratome bis zu einem Abstand von $4,0 \text{ \AA}$ einbezogen.

Thallium der Lage Tl(1) wird von acht Chloratomen in Form eines sehr stark verzerrten Würfels umgeben. Zwei aneinander grenzende Flächen ($\text{Cl}(1')\text{--Cl}(2')\text{--Cl}(3')\text{--Cl}(4')$ und $\text{Cl}(4)\text{--Cl}(3)\text{--Cl}(3')\text{--Cl}(2')$) sind durch Chloratome der Lage Cl(5) bzw. Cl(6) überkappt. Über zwei Kanten ($\text{Cl}(3)\text{--Cl}(6)$ und $\text{Cl}(3')\text{--Cl}(5)$) erfolgt die Verknüpfung mit zwei $[\text{PdCl}_4]$ -Gruppen. Die Kanten $\text{Cl}(1)\text{--Cl}(4)$, $\text{Cl}(1')\text{--Cl}(2')$ und $\text{Cl}(1)\text{--Cl}(1')$ dienen der Verbrückung zu einer tetrameren $[(\text{PdCl}_2\text{Cl}_{2/2})_4]^{4-}$ -Gruppe. Eine weitere tetramere Einheit ist über $\text{Cl}(2)\text{--Cl}(4')$ mit dem Koordinationspolyeder um Thallium der Lage Tl(1) verknüpft. Die Abstände zwischen den Chloratomen der Kanten, die gemeinsam mit Halogen-

polyedern von Palladium sind, liegen mit Werten zwischen $3,163(7) \text{ \AA}$ und $3,417(5) \text{ \AA}$ unterhalb der größeren Chlor–Chlor–Abstände des Polyeders um Thallium der Lage $\text{Tl}(1)$.

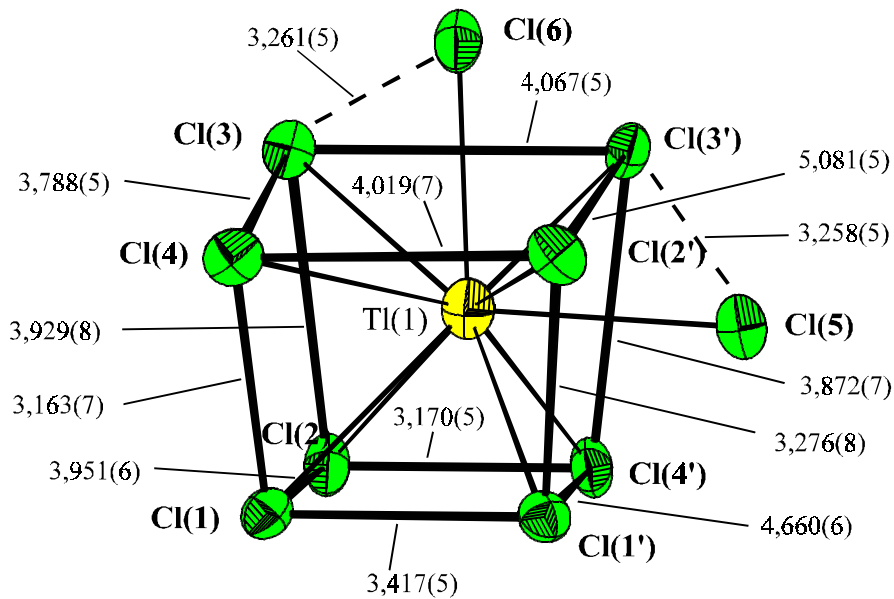


Abb. 92: Koordinationspolyeder um Thalliumatome $\text{Tl}(1)$

Thalliumatome $\text{Tl}(2)$ sind in Form eines verzerrten Würfels von je zwei Chloratomen der Lage $\text{Cl}(2)$ und $\text{Cl}(4)$ und vier Atomen $\text{Cl}(3)$ koordiniert. Die zweite Koordinationssphäre ($> 4,0 \text{ \AA}$) zeigt zwei Atome $\text{Cl}(6)$, die gegenüberliegende Würfelflächen im Abstand von $4,0519(9) \text{ \AA}$ überkappen. Auch das Polyeder um Thallium der Lage $\text{Tl}(2)$ ist mit unterschiedlichen Palladiumbaugruppen verknüpft. Über zwei Kanten ($\text{Cl}(2)$ – $\text{Cl}(4)$) erfolgt die Verknüpfung mit gestapelten $[\text{PdCl}_4]$ –Einheiten einer $[(\text{PdCl}_2\text{Cl}_{2/2})_4]^{4-}$ –Gruppe, während die vier Chloratome $\text{Cl}(3)$ durch Eckenverknüpfung an vier unterschiedlichen isolierten $[\text{PdCl}_4]$ –Baugruppen beteiligt sind. Weitere Kantenverknüpfungen mit Palladium-Koordinationspolyedern sind aufgrund der größeren Abstände zwischen zwei Chloratomen von $3,872(7) \text{ \AA}$ bis $4,067(5) \text{ \AA}$ nicht möglich. Über die Fläche, die durch die Chloratome der Lage $\text{Cl}(3)$ aufgespannt wird, erfolgt eine Verknüpfung mit einem weiteren Thalliumatom $\text{Tl}(2)$.

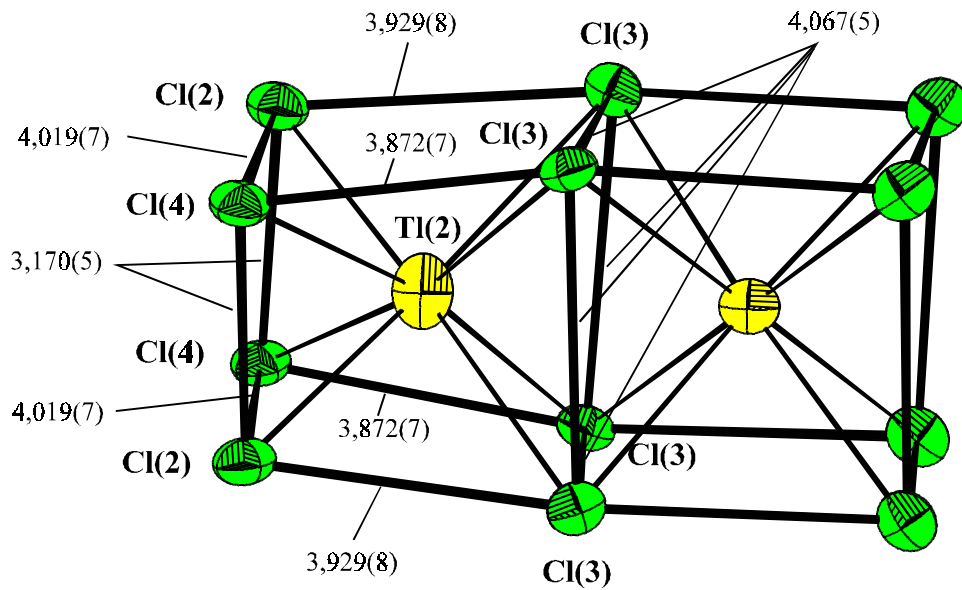


Abb. 93: Koordinationspolyeder um Thalliumatome Tl(2)

Die Atomlage Tl(3) wird von elf Chloratomen koordiniert. Hier liegt ein stark verzerrter dreifach überkappter Würfel vor. Die Kanten Cl(1)–Cl(4) der Länge 3,163(7) Å sind an je einer tetrameren Baugruppe beteiligt. Die beiden Atome der Lage Cl(2) zeigen eine Eckenverknüpfung mit zwei weiteren tetrameren Einheiten. Drei $[\text{PdCl}_4]$ -Gruppen sind über Kanten Cl(3)–Cl(5) und in Form einer Eckenverknüpfung über Cl(6) mit dem Koordinationspolyeder verbunden.

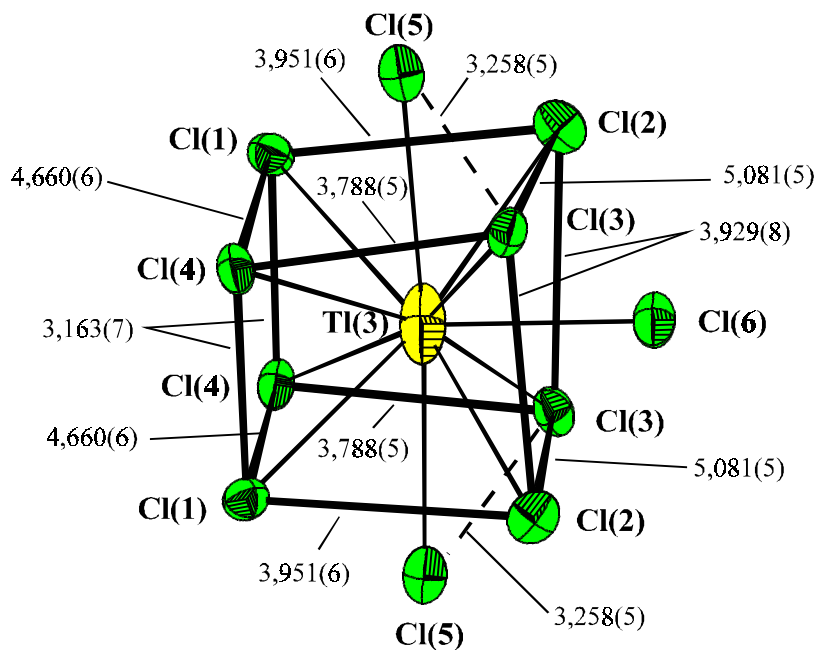


Abb. 94: Koordinationspolyeder um Thalliumatome Tl(3)

Es resultieren die folgenden Koordinationszahlen und mittleren Bindungslängen:

$$\text{Tl(1)} \quad \text{CN} = 10 \quad \bar{d} = 3,391 \text{ \AA}$$

$$\text{Tl(2)} \quad \text{CN} = 8 \quad \bar{d} = 3,336 \text{ \AA}$$

$$\text{Tl(3)} \quad \text{CN} = 11 \quad \bar{d} = 3,542 \text{ \AA}$$

Die großen Differenzen in den Tl–Cl-Bindungslängen sowie die daraus resultierende starke Verzerrung der Koordinationspolyeder spiegeln ein für ternäre Thalliumverbindungen typisches Bild wider. Verstärkend bezüglich der Verzerrung wirken sich die geringen interatomaren Chlorabstände innerhalb der Palladiumchlorgruppen aus. Die einzelnen Bindungslängen und ausgewählte Winkel sind Tabelle 73 zu entnehmen.

Der mittlere Tl–Cl-Abstand steigt mit wachsender Koordinationszahl an. Die beobachteten Werte der minimalen und maximalen Tl–Cl-Abstände sowie die Mittelwerte stehen mit entsprechenden Abständen in anderen ternären bzw. quaternären Thalliumchlorometallaten im Einklang, wie Tabelle 72 zu entnehmen ist.

Tab. 72: Vergleich von Tl–Cl-Abständen in Abhängigkeit von der Koordinationszahl CN

CN	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀ bzw. Vergleichsverbindung	Tl-Lage	d _{min} (Tl–Cl)	d _{max} (Tl–Cl)	\bar{d}
10	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	Tl(1)	3,236(4) Å	3,661(4) Å	3,391 Å
10	Tl₂Hg₂PdCl₈ [121]	Tl(1)	3,265 Å	3,612 Å	3,411 Å
8	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	Tl(2)	3,154(5) Å	3,511(4) Å	3,336 Å
8	Tl₃PdCl₅ [12]	Tl(1)	3,041 Å	3,614 Å	3,359 Å
		Tl(3)	3,044 Å	3,540 Å	3,304 Å
	Tl₂PdCl₄ (Kap. B 4.2.3)	Tl(1)	3,324 Å	3,324 Å	3,324 Å
11	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	Tl(3)	3,161(5) Å	3,780(4) Å	3,542 Å
11	TlMnCl₃ [122]	Tl(1)	2,911 Å	3,770 Å	3,508 Å

Das eckenverbrückende Chloratom Cl(1) ist in Tl₄Pd₃Cl₁₀ das einzige, welches in erster Koordinationssphäre zwei Palladiumatome enthält. Weiterhin wird es durch zwei Thalliumatome Tl(1) und ein Atom Tl(3) in Form einer stark verzerrten tetragonalen Pyramide umgeben. Ebenfalls verzerrte tetragonal-pyramidale Umgebungen weisen die Chloratome

Cl(2), Cl(4) und Cl(5) auf. Chloratome der Lage Cl(3) erfahren eine Koordinationserweiterung durch ein Thalliumatom Tl(2) im Abstand von 3,511 Å unter Bildung eines verzerrten Oktaeders. Die Verzerrung wird dabei allein durch die Position Tl(2) erzeugt, die restlichen umgebenden Atome sind in Form einer relativ regelmäßigen tetragonalen Pyramide angeordnet. Chloratome der Lage Cl(6) sind rechteckig-planar von drei Thalliumatomen sowie einem Palladiumatom umgeben. In zweiter Koordinationssphäre erfolgt die Erweiterung durch zwei Thalliumatome Tl(2) im Abstand von 4,052 Å zu einem stark elongierten, verzerrten Oktaeder.

Tab. 73: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in Tl₄Pd₃Cl₁₀ (Standardabweichungen in Klammern) (ORFFE [P23]), Tl–Cl-Abstände bis 4,0 Å)

Tl(1) - Cl(2)	3,236 (4)		Tl(2) - Cl(2)	3,154 (5)	2 ×
- Cl(6)	3,264 (1)		- Cl(4)	3,284 (4)	2 ×
- Cl(3)	3,273 (4)		- Cl(3)	3,395 (4)	2 ×
- Cl(3)	3,278 (4)		- Cl(3)	3,511 (4)	2 ×
- Cl(5)	3,286 (1)		Tl(2) - Tl(2)	3,831 (2)	
- Cl(1)	3,354 (4)				
- Cl(4)	3,454 (4)		Tl(3) - Cl(6)	3,161 (5)	
- Cl(4)	3,498 (4)		- Cl(3)	3,372 (4)	2 ×
- Cl(2)	3,605 (5)		- Cl(4)	3,431 (4)	2 ×
- Cl(1)	3,661 (4)		- Cl(5)	3,540 (1)	2 ×
			- Cl(2)	3,775 (4)	2 ×
			- Cl(1)	3,780 (8)	2 ×
Pd(1) - Cl(6)	2,291 (5)		Cl(6) - Pd(1) - Cl(3)	90,19 (8)	2 ×
- Cl(5)	2,302 (5)		Cl(5) - Pd(1) - Cl(3)	89,91(8)	2 ×
- Cl(3)	2,313 (5)	2 ×			
Pd(2) - Cl(4)	2,262(4)		Cl(4) - Pd(2) - Cl(2)	88,2 (2)	
- Cl(2)	2,294 (5)		Cl(4) - Pd(2) - Cl(1)	87,2 (2)	
- Cl(1)	2,323 (5)		Cl(2) - Pd(2) - Cl(1)	90,0 (2)	
- Cl(1)	2,340 (5)		Cl(1) - Pd(2) - Cl(1)	94,26 (9)	
Pd(2) - Pd(2)	3,527 (2)				

Cl(1)	- Pd(2)	2,323 (5)		Cl(4)	- Pd(2)	2,262 (4)	
	- Pd(2)	2,340 (5)			- Pd(1)	3,054 (4)	
	- Cl(4)	3,163 (7)			- Cl(1)	3,163 (7)	
	- Cl(2)	3,276 (8)			- Cl(2)	3,170 (5)	
	- Tl(1)	3,354 (4)			- Tl(2)	3,284 (4)	
	- Cl(1)	3,417 (5)	2 ×		- Tl(3)	3,431 (4)	
	- Tl(1)	3,661 (4)			- Tl(1)	3,454 (4)	
	- Cl(5)	3,755 (5)			- Tl(1)	3,498 (4)	
	- Tl(3)	3,780 (4)			- Cl(5)	3,689 (5)	
	- Cl(2)	3,951 (6)			- Cl(3)	3,788 (5)	
					- Cl(3)	3,872 (7)	
					- Cl(6)	3,948 (5)	
Cl(2)	- Pd(2)	2,294 (5)		Cl(5)	- Pd(1)	2,302 (5)	
	- Tl(2)	3,154 (5)			- Cl(3)	3,258 (5)	2 ×
	- Cl(4)	3,170 (5)			- Tl(1)	3,2861 (6)	2 ×
	- Tl(1)	3,236 (4)			- Tl(3)	3,5401 (3)	2 ×
	- Cl(1)	3,276 (8)			- Cl(2)	3,647 (6)	2 ×
	- Tl(1)	3,605 (5)			- Cl(4)	3,689 (5)	2 ×
	- Cl(5)	3,647 (6)			- Cl(1)	3,755 (5)	2 ×
	- Cl(6)	3,680 (5)					
	- Tl(3)	3,775 (4)		Cl(6)	- Pd(1)	2,291 (5)	
	- Cl(3)	3,929 (8)			- Tl(3)	3,161 (5)	
	- Cl(1)	3,951 (6)			- Cl(3)	3,261 (5)	2 ×
Cl(3)	- Pd(1)	2,313 (5)			- Tl(1)	3,2638 (7)	2 ×
	- Cl(5)	3,258 (5)			- Cl(3)	3,470 (5)	2 ×
	- Cl(6)	3,261 (5)			- Cl(2)	3,680 (5)	2 ×
	- Tl(1)	3,273 (4)			- Cl(4)	3,948 (5)	2 ×
	- Tl(1)	3,278 (4)					
	- Tl(3)	3,372 (4)					
	- Tl(2)	3,395 (4)					
	- Cl(6)	3,470 (5)					
	- Tl(2)	3,511 (4)					
	- Cl(4)	3,788 (5)					
	- Cl(4)	3,872 (7)					
	- Cl(2)	3,929 (8)					

Ein Blick in Richtung der kristallographischen c -Achse läßt die Ausbildung von viereckigen Strukturmotiven erkennen, die in Abbildung 95 mit A, B und C bezeichnet sind.

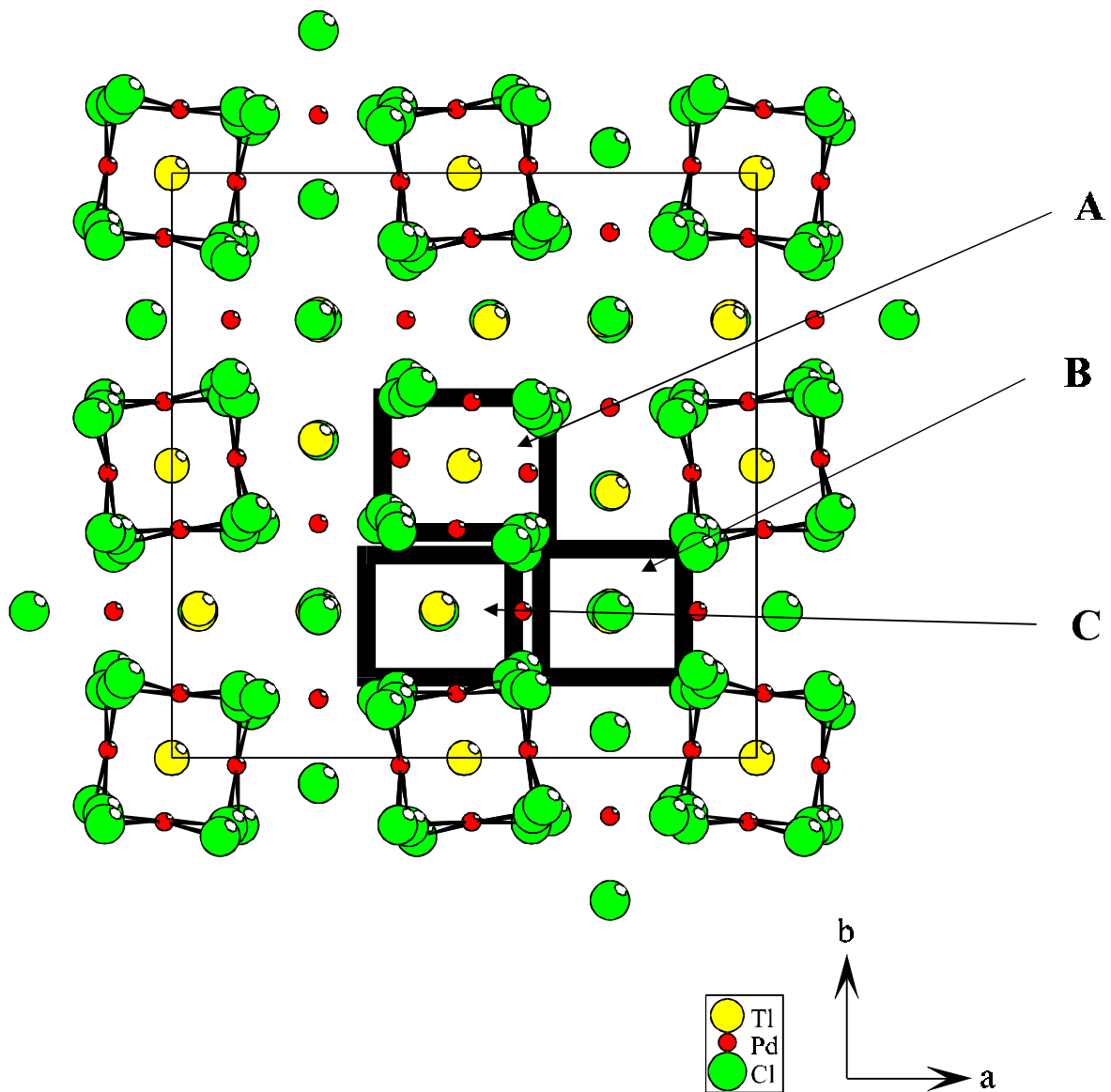


Abb. 95: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$; Darstellung der Elementarzelle in Richtung der kristallographischen c -Achse (Pd-Cl-Bindungen der isolierten $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baugruppen wurden der Übersicht halber nicht eingezeichnet)

Motiv A kennzeichnet die tetrameren Baugruppen $[(\text{PdCl}_2\text{Cl}_{2/2})_4]^{4-}$, die über zwei flächenverknüpfte $\text{Tl}(2)\text{-Cl}_8$ -Würfeln miteinander verbunden sind. Die Verknüpfung der Polyeder aus Chloratomen um Thallium erfolgt über Kanten $\text{Cl}(2)\text{-Cl}(4)$ (vgl. Abb. 96) mit den tetrameren Palladium-Einheiten.

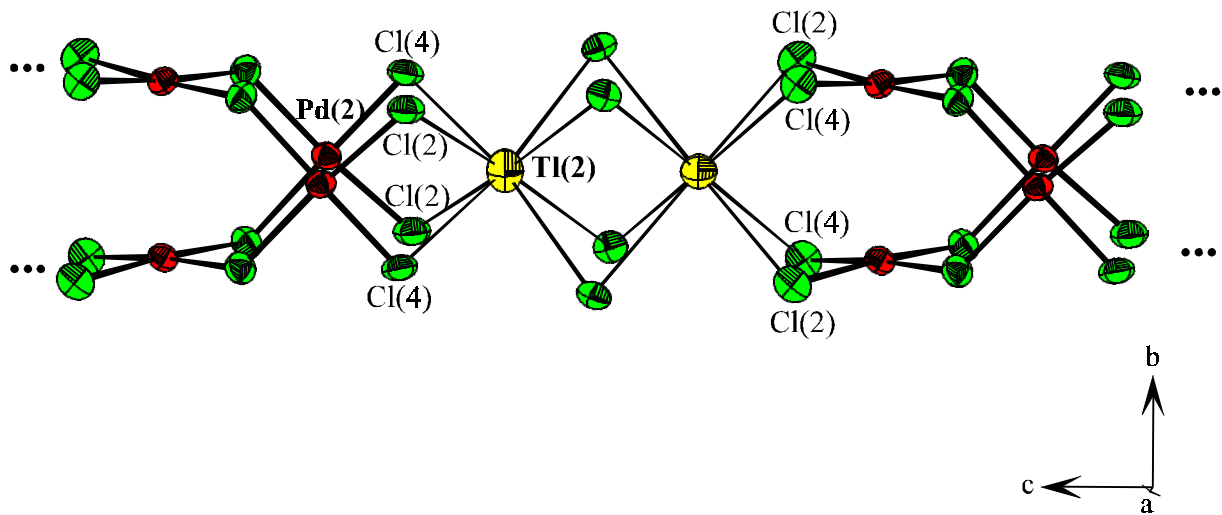


Abb. 96: Motiv A

Motiv B enthält die Polyeder aus Chloratomen um Thallium der Lage $\text{Tl}(3)$. Die Verknüpfung erfolgt über Atome der Lage $\text{Cl}(5)$ zu eindimensional unendlichen Strängen. Das Motiv kann auch als über gegenüberliegende Flächen verknüpfte Würfel, die abwechselnd von $\text{Tl}(3)$ und $\text{Cl}(5)$ zentriert sind, beschrieben werden.

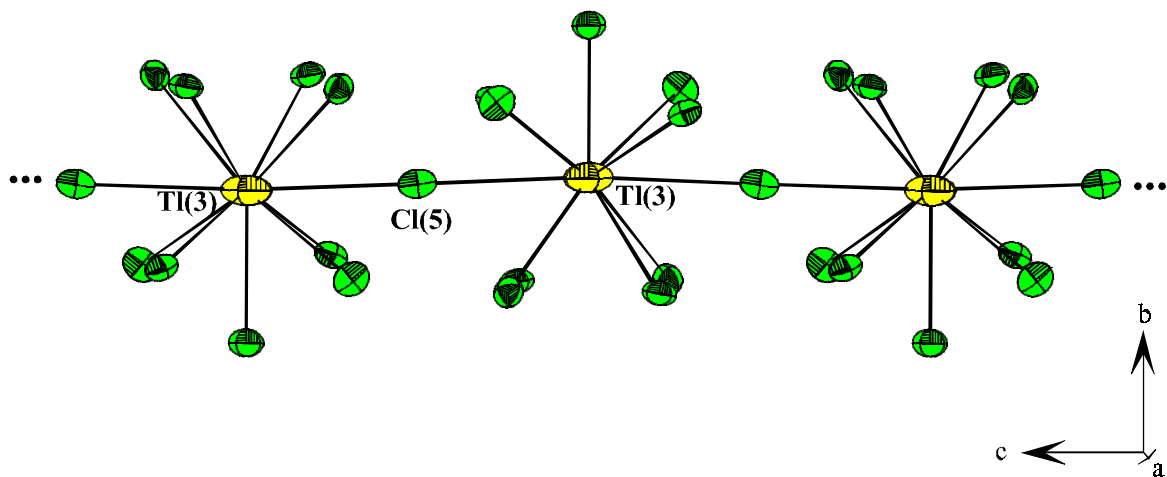


Abb. 97: Motiv B

Motiv C zeigt die Verknüpfung der Polyeder um Thallium $\text{Tl}(1)$. Auch hier kann von einer Abfolge flächenverknüpfter Würfel aus Chloratomen, deren Zentren die folgende Abfolge $\text{Tl}(1)$ – $\text{Cl}(6)$ – $\text{Tl}(1)$ –Lücke zeigen, gesprochen werden. Der nicht durch $\text{Tl}(1)$ oder $\text{Cl}(6)$ innen zentrierte Würfel zeigt jedoch eine Flächenzentrierung durch zwei Palladiumatome aus tetrameren Baugruppen.

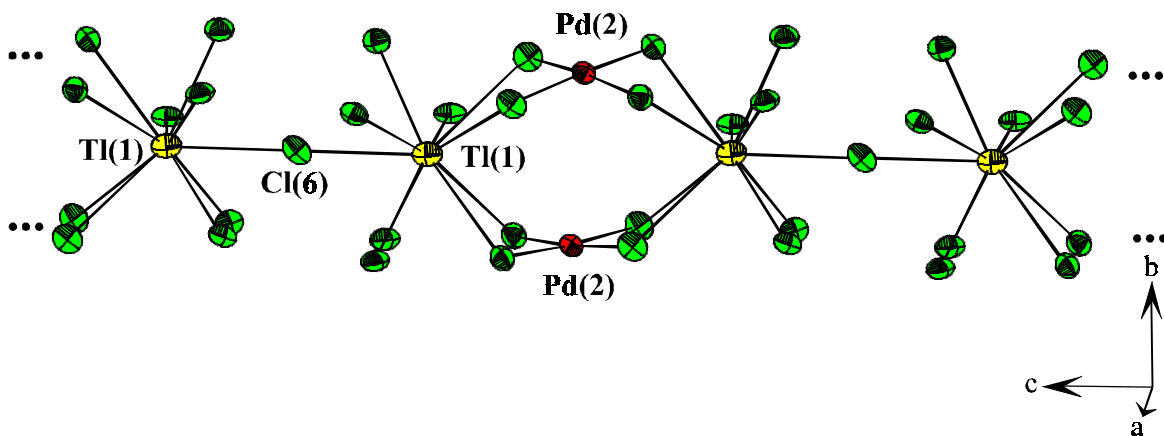
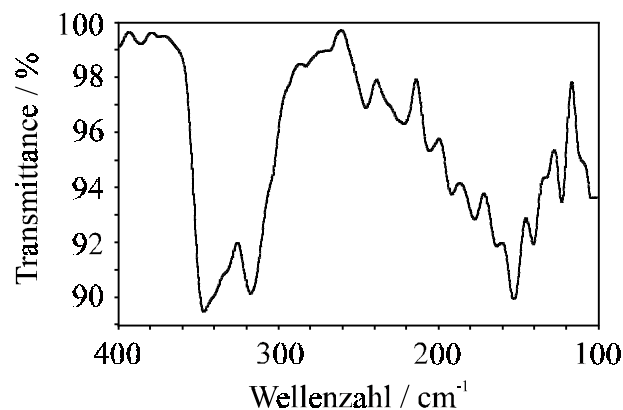


Abb. 98: Motiv C

4.3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$

Die Bestimmung der möglichen IR- und Raman-aktiven Schwingungen nach der Methode nach *Rousseau, Bauman* und *Porto* [44] weist auf linienreiche Spektren hin. Im IR-Spektrum können 26 Schwingungen der Rasse B_2 und 51 Schwingungen der Rasse E auftreten. Ebenso linienreich sollte das Raman-Spektrum mit 123 Schwingungen ($23 A_1 + 23 B_1 + 26 B_2 + 51 E$) ausfallen. Die 51 Linien der Rasse E des Raman-Spektrums stellen Librationen dar.

Experimentell erscheinen im **IR-Spektrum** drei sehr starke Banden bei 346 cm^{-1} , 316 cm^{-1} sowie 152 cm^{-1} . Daneben sind mittelstarke Banden bei $245,5 \text{ cm}^{-1}$, 225 cm^{-1} , $191,5 \text{ cm}^{-1}$, 177 cm^{-1} , 139 cm^{-1} und $123,5 \text{ cm}^{-1}$ sowie weitere schwächere Banden zu beobachten. Die Form der Banden läßt zusätzlich auf Überlagerungen schließen.

Abb. 99: IR-Spektrum von $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$

Die intensivsten Linien des **Raman-Spektrums** treten bei 345 cm⁻¹, 332 cm⁻¹, 313 cm⁻¹, 248 cm⁻¹, 190 cm⁻¹, 138 cm⁻¹, 109 cm⁻¹, 55 cm⁻¹ und 37 cm⁻¹ auf.

Eine Zuordnung der Raman-Linien und IR-Banden zu den möglichen Schwingungsformen ist nicht möglich. Einerseits existieren keinerlei Vergleichsspektren, da Tl₄Pd₃Cl₁₀ das erste Halogenopalladat ist, welches tetramere [(PdCl₂Cl_{2/2})₄]⁴⁻-Baugruppen enthält, die ausschließlich durch Eckenverknüpfung gebildet werden, andererseits war die Durchführung quantenmechanischer Rechnungen aufgrund der großen Anzahl von Elektronen und hohen negativen Ladung mit den zur Verfügung stehenden Programmen für diese Baugruppe nicht möglich.

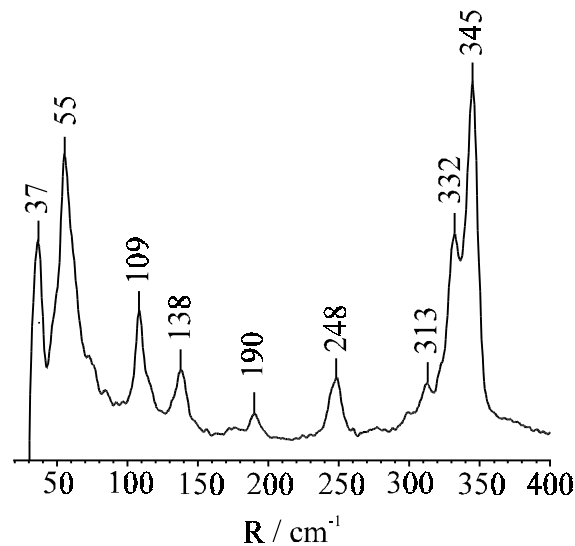


Abb. 100: Raman-Spektrum von Tl₄Pd₃Cl₁₀

4.3.5 Thermoanalytische Untersuchungen von Tl₄Pd₃Cl₁₀

Zur besseren Charakterisierung der Thallium(I)-chloropalladate(II) sollten DSC-Messungen durchgeführt werden. Dazu wurden Tl₃PdCl₅ und Tl₄Pd₃Cl₁₀ in Goldtiegeln bei 400 °C getempert. Der Tiegel mit Tl₃PdCl₅ zeigte nach Abkühlen nur eine geringe Gewichtsabnahme im Rahmen der Fehlergrenzen der Gewichtsmessung. Die Tiegelwand war von innen angegriffen. Im mit Tl₄Pd₃Cl₁₀ gefüllten Tiegel war nach dem Tempern nur noch wenig Substanz vorhanden. Der Tiegel war stark angegriffen. Da für Tl₂PdCl₄ bei DTA-Untersuchungen (Kap. B 4.2.6) eine Zersetzung in Tl₃PdCl₅, Tl₄Pd₃Cl₁₀ sowie eine unbekannte Verbindung beobachtet wurde, unterblieb hier die Durchführung eines Tests. Auf-

grund dieser Vorversuche stellten sich DSC-Messungen als in Goldtiegeln nicht durchführbar heraus.

Die daraufhin durchgeführte DTA/TG-Messung mit $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$ ergab ein endothermes Signal bei 304 °C sowie in der Abkühlkurve ein exothermes Signal bei 260 °C. Hierbei handelt es sich vermutlich um den Schmelzpunkt sowie das Erstarrungssignal.

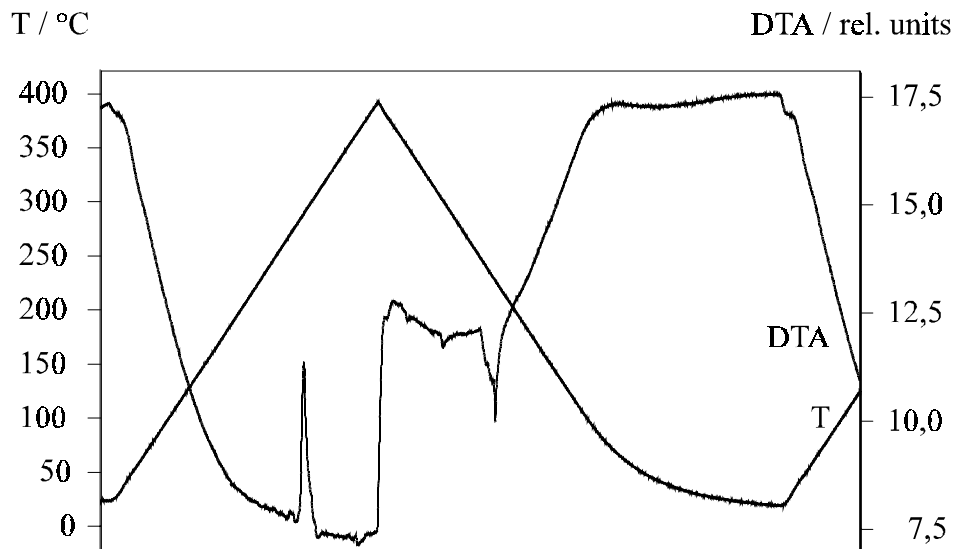


Abb. 101: DTA-Untersuchung an $\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$

Das anschließend aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt ein Reflexmuster, das keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden kann. Indizierungsversuche wurden mit dem Programm TREOR [P8] durchgeführt. Dabei konnte eine orthorhombische Metrik mit den Elementarzellenparametern $a = 10,914(4) \text{ \AA}$, $b = 8,927(4) \text{ \AA}$ und $c = 7,232(3) \text{ \AA}$ erhalten werden. Nähere Aussagen zur entstandenen Verbindung können nicht gemacht werden.

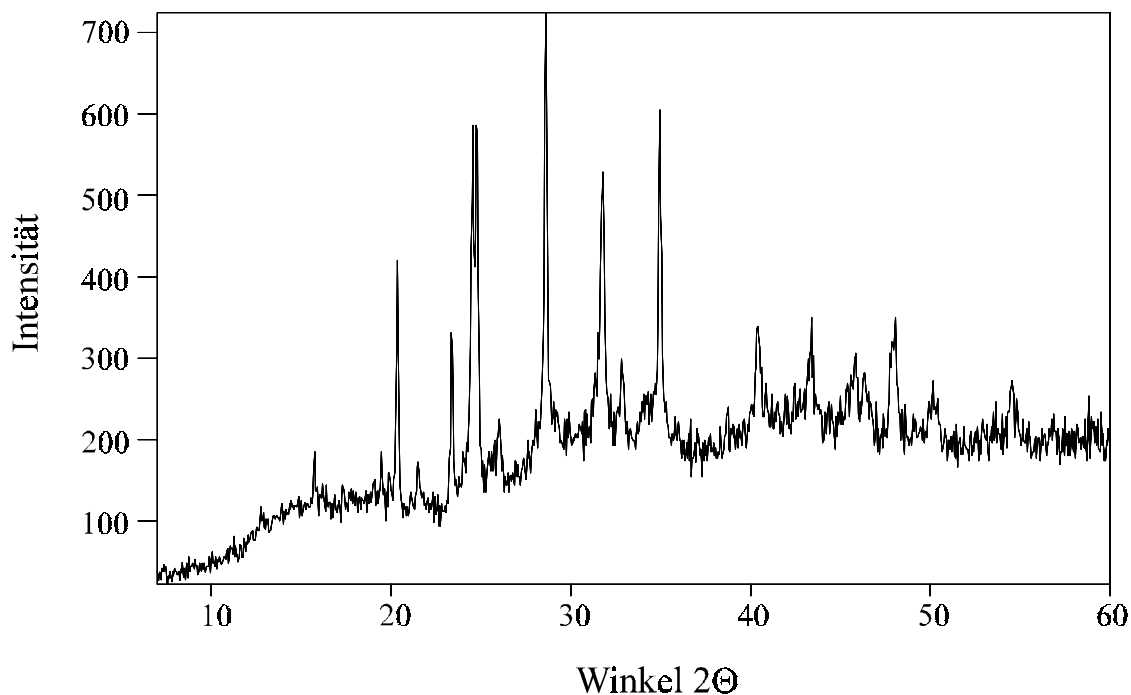


Abb. 102: Röntgenpulverdiffraktogramm der unbekanntes Substanz entstanden bei der DTA an $Tl_4Pd_3Cl_{10}$

Tab. 74: Ergebnis der Indizierung des Reflexmusters aus Abb. 102 mit dem Programm TREOR [P8]

h	k	l	$2\Theta_{obs.}$	$2\Theta_{calc.}$	$d_{obs.}$
0	1	1	15,746	15,758	5,6235
2	0	1	20,351	20,371	4,3603
1	2	0	21,482	21,492	4,1331
0	2	1	23,363	23,402	3,8045
0	0	2	24,553	24,601	3,6228
1	2	1	24,754	24,800	3,5937
1	0	2	25,999	25,938	3,4245
2	2	1	28,600	28,611	3,1186
0	2	2	31,800	31,825	2,8117
4	0	0	32,798	32,796	2,7284
3	0	2	34,953	34,958	2,5650
4	2	0		38,644	
0	1	3	38,707	38,659	2,3244
0	4	0	40,401	40,383	2,2308
1	2	3	43,427	43,428	2,0821
2	2	3	45,883	45,864	1,9762
4	2	2	46,337	46,348	1,9579
5	2	1	48,041	48,034	1,8923

4.3.6 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Tl₄Pd₃Cl₁₀

Der Coulombanteil der Gitterenergie stimmt mit einer Abweichung von 2,1 % gut mit der Summe der Edukte überein. Die verbrückenden Chloratome Cl(1) der tetrameren Baugruppe weisen dabei mit 146,2 kcal·mol⁻¹ höhere MAPLE-Werte auf als die terminalen Chloratome, die sich mit Werten von 100,4 kcal·mol⁻¹ (Cl(2)) und 119,8 kcal·mol⁻¹ (Cl(4)) ebenfalls stark unterscheiden. Für die Chloratome der isolierten Baugruppe werden mit 75,8 bis 84,1 kcal·mol⁻¹ vergleichbare Werte zu den isolierten Baugruppen in Tl₂PdCl₄ (Kap. B 4.2.7) erhalten. Auffällig ist insbesondere der hohe Coulombanteil der Gitterenergie von Palladiumatomen der Lage Pd(1), der mit 437 kcal·mol⁻¹ stark von Werten für Verbindungen, die ausschließlich monomere [PdCl₄]⁻-Baugruppen enthalten, abweicht. Er liegt in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Werte der monomeren Einheiten [PdCl₄]²⁻ in Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O (Kap. B 2.5.2.6) und Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 2.5.3.6).

Tab. 75: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Tl₄Pd₃Cl₁₀

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Tl(1)	156,42	9,2842	323,56	-0,57453	0,64987	95,3178	95,3178	215,6340
Tl(2)	154,41	7,7360	315,44	-0,56771	0,64215	94,1851	94,1851	213,0715
Tl(3)	159,89	8,9281	316,10	-0,63836	0,72207	105,9069	105,9069	239,5893
Pd(1)	60,30	4,0639	229,14	-1,31851	2,98281	437,4935	109,3734	247,4313
Pd(2)	60,14	3,9755	226,23	-0,97419	2,20387	323,2461	80,8115	182,8169
Cl(1)	177,75	4,1594	232,33	0,88129	0,99685	146,2103	146,2103	330,7661
Cl(2)	173,40	4,0421	229,38	0,60541	0,68480	100,4404	100,4404	227,2226
Cl(3)	176,65	5,7895	231,28	0,50696	0,57343	84,1065	84,1065	190,2709
Cl(4)	176,53	4,6542	226,23	0,72190	0,81656	119,7668	119,7668	270,9439
Cl(5)	176,81	4,6150	230,12	0,47996	0,54289	79,6272	79,6272	180,1376
Cl(6)	171,91	4,2028	229,14	0,45666	0,51654	75,7618	75,7516	171,3931

Raumerfüllung: 65,48 %

Madelungkonstante: 17,2572

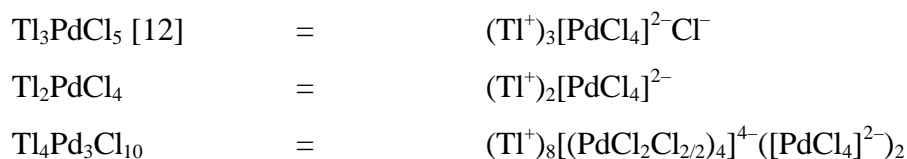
Coulombanteil der Gitterenergie: 2531,1504(3) kcal·mol⁻¹
10595,398(1) kJ·mol⁻¹

Coulombanteil der Gitterenergie als Summe der Edukte
(4 · E_c(TlCl) + 3 · E_c(PdCl₂)): 2477,4 kcal·mol⁻¹
10370,5 kJ·mol⁻¹

4.4 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System TlCl/PdCl₂

Im System TlCl/PdCl₂ konnten zwei neue Verbindungen einkristallin dargestellt und ihre Kristallstruktur aufgeklärt werden. Während Tl₂PdCl₄ [110] im K₂PtCl₄-Typ [15] kristallisiert und ausschließlich isolierte [PdCl₄]²⁻-Baugruppen enthält, ist Tl₄Pd₃Cl₁₀ [102] das erste Beispiel eines neuen Strukturtyps mit tetrameren eckenverknüpften Baueinheiten. Im Gegensatz zu Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O (Kap. B 2.5.2), in dem die Kombination von isolierten monomeren und dimeren Einheiten erfolgt, bildet Tl₄Pd₃Cl₁₀ die Pd-Cl-Teilstruktur durch Kombination isolierter monomerer [PdCl₄]²⁻- und tetramerer [(PdCl₂Cl₂)₄]⁴⁻-Baueinheiten. Das Verknüpfungsmotiv in Tl₄Pd₃Cl₁₀ läßt aufgrund der Verwandtschaft zu Verknüpfungen in Oxopalladaten (La₂Pd₂O₃ [117], Na₂Pd₃O₄ [118], PdO [119]) die Synthese von Palladiumoxidhalogeniden möglich erscheinen.

Im System TlCl/PdCl₂ sind somit insgesamt drei Verbindungen charakterisiert. Als systematische Bezeichnung sollte die folgende Nomenklatur verwendet werden:



Die Ergebnisse von DTA-Untersuchungen deuten auf die Existenz weiterer Verbindungen hin, die mit Hilfe der Hydrothermalsynthese bisher nicht dargestellt werden konnten. Die Resultate einer Versuchsreihe im System TlCl/PdCl₂ unter hydrothermalen Bedingungen sind Tabelle 76 zu entnehmen.

Tab. 76: Ergebnisse von Experimenten unter hydrothermalen Bedingungen im System TlCl/PdCl₂

molares Einwaage- verhältnis TlCl–PdCl ₂	Lösungsmittel: 0,5 ml H ₂ O, Temperatur- programm: B	Lösungsmittel: 0,5 ml H ₂ O, Temperatur- programm: A	Lösungsmittel: 0,5 ml D ₂ O, Temperatur- programm: B	Lösungsmittel: 0,5 ml D ₂ O, Temperatur- programm: A
2 : 1	Tl ₂ PdCl ₄	Tl ₃ PdCl ₅ , Tl ₂ PdCl ₄	Tl ₃ PdCl ₅ , Tl ₂ PdCl ₄	Tl ₂ PdCl ₄
1 : 1	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀
1 : 2	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀ , PdCl ₂	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀ , PdCl ₂	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀ , PdCl ₂
1 : 3	–	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀ , PdCl ₂	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀ , PdCl ₂	Tl ₄ Pd ₃ Cl ₁₀ , PdCl ₂

Temperaturprogramm A: Reaktionsgemenge schnell auf 150 °C bringen, bei 150 °C Tempern, schnell Abkühlen auf Raumtemperatur

Temperaturprogramm B: Aufheizen auf 150 °C mit 1 K/min, Tempern bei 150 °C, Abkühlen mit 1 K/min auf 80 °C, 1 Tag bei 80 °C tempern, Abkühlen über 2 h auf Raumtemperatur

5 Untersuchungen zum System CsBr/PdBr₂

5.1 Allgemeine Bemerkungen zu Bromopalladaten

Da bei den Chloropalladaten zahlreiche Verbindungen mit unterschiedlichen Verknüpfungsmotiven isoliert werden konnten, stellte sich die Frage nach der Übertragbarkeit der Synthesemethoden und der gefundenen Kristallstrukturen auf Bromopalladate.

In der Literatur ist die Anzahl der aufgeführten und strukturell geklärten Bromopalladate gering. Für Verbindungen der Zusammensetzung M₂PdBr₄ (M⁺ = Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺, Cs⁺) [72,74,116] werden nur für die Kalium-, Rubidium- und Ammoniumsalze Elementarzellenparameter und Strukturlösung angegeben. Verbindungen der Summenformel M₂PdBr₆ [31] mit Palladium in der Oxidationsstufe +4 sind mit M = NH₄⁺, Rb⁺ und Cs⁺ bekannt. Verknüpfungen von monomeren [PdBr₄]²⁻-Baugruppen zu dimeren Einheiten [Pd₂Br₆]²⁻ wurden bisher nur durch Stabilisierung mit voluminösen organischen Gegenionen erhalten [u.a. 103, 123–127].

Duchâteau [74] konnte neben Einkristallen von Rb₂PdBr₄ (K₂PtCl₄-Typ [15]) Hinweise auf ein Rubidiumbromopalladat der ungefähren Zusammensetzung RbBr-PdBr₂ 1:1 erhalten. Im System TlBr/PdBr₂ konnte Duchâteau [26] die Verbindungen Tl₃PdBr₅ sowie Tl₈Pd₇Br₂₂ einkristallin isolieren und ihre Kristallstrukturen aufklären. Tl₈Pd₇Br₂₂ zeichnet sich durch das Vorliegen einer pentameren Baueinheit [Pd₅Br₁₄]⁴⁻ aus. Auffällig bei den aufgeführten Bromopalladaten ist, daß Probleme bei der Strukturlösung bzw. Verfeinerung auftraten.

Im Bereich der Bromopalladate wurden im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die Cäsiumverbindungen untersucht, da aufgrund der Ergebnisse bei Chloropalladaten (Kap. B 2) die Verknüpfung der isolierten Palladiumbaugruppen erwartet wurde. Dabei konnte die Existenz mehrerer Verbindungen nachgewiesen werden. Bei den Strukturlösungen traten Probleme auf, so daß nur vorläufige Ergebnisse angegeben werden können.

5.2 Einleitung

In der Literatur werden als Cäsiumbromopalladate die Verbindungen Cs_2PdBr_4 [128] und Cs_2PdBr_6 [31] aufgeführt. Die Darstellung von Cs_2PdBr_4 erfolgt nach [128] durch Umsetzung von CsBr und $PdBr_2$ in HBr. Eine Charakterisierung wurde ausschließlich mit Hilfe des IR-Spektrums sowie der Bestimmung des Palladiumgehalts des Produktes vorgenommen.

Erste Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden im System CsBr/ $PdBr_2$ durch Aufschmelzen unterschiedlicher Eduktgemenge in der Flamme eines Gasbrenners, Abschrecken unter einem Wasserstrahl und Tempern bei 280 °C in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampullen durchgeführt. Die erhaltenen Produkte zeigen in Röntgenpulverdiffraktogrammen unterschiedliche Reflexmuster. Die Bildung von Cs_2PdBr_4 sowie einer Verbindung mit erhöhtem Palladiumanteil erscheint möglich. Hinweise auf Cs_3PdBr_5 konnten mit diesen Experimenten nicht erhalten werden. Im Pulverdiffraktogramm des Produktes eines Experimentes mit CsBr- $PdBr_2$ -Einwaage im Verhältnis 3:1 erscheinen neben Reflexen von CsBr die Reflexe, die bei dem Produkt eines Experiment mit CsBr- $PdBr_2$ -Einwaage im Verhältnis 2:1 ebenfalls erhalten wurden. In Pulverdiffraktogrammen der Einwaageverhältnisse 1:1, 1:2 und 1:3 treten weitere Reflexe auf, im Versuch mit CsBr- $PdBr_2$ -Einwaage wie 1:3 sind zusätzlich $PdBr_2$ -Reflexe zu erkennen.

Mit Präparaten, die durch Umsetzung von CsBr und $PdBr_2$ im Verhältnis 2:1 und 1:2 erhalten werden konnten, wurden DTA-Untersuchungen durchgeführt. Für das Präparat mit Einwaageverhältnis CsBr und $PdBr_2$ wie 2:1 wurden zwei eng benachbarte Signale bei 425 °C und 432 °C (Abkühlkurve 422 °C, 419 °C) beobachtet, bei einem Produkt mit CsBr- $PdBr_2$ -Einwaage im Verhältnis 1:2 tritt der Schmelzpeak bei 366 °C (Abkühlkurve 334 °C) auf. Einkristalle wurden mit Hilfe oben beschriebener Präparationsmethode nicht erhalten. Durch Experimente unter solvothermalen Bedingungen in H_2O , D_2O bzw. wässriger HBr als Lösungsmittel konnten Kristalle dargestellt werden. Im folgenden werden die Bromopalladate in der Reihenfolge steigenden Palladiumanteils beschrieben.

5.3 M₂Cs₈Pd₅Br₂₀

5.3.1 Darstellung und röntgenographische Untersuchungen von M₂Cs₈Pd₅Br₂₀

Durch Umsetzung von CsBr und PdBr₂ im molaren Einwaageverhältnis von 1:1 in 0,5 ml 47%iger wässriger Bromwasserstoffsäure wurde nach schnellem Abkühlen des Reaktionsgemenges und Abfiltrieren des Lösungsmittels ein Produktgemenge erhalten, aus dem mehrere Kristalle isoliert wurden. Diese führten zu unterschiedlichen Elementarzellenabmessungen.

Ein roter Kristall wurde auf einem κ -CCD-Diffraktometer vermessen. Die ermittelten Elementarzellenparameter betragen:

$$\begin{array}{ll} a = 7,421(1) \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 18,663(1) \text{ \AA} & \beta = 90,98(1)^\circ \\ c = 19,246(1) \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

Der Winkel β weicht eindeutig von 90° ab, so daß vom Vorliegen des monoklinen Kristallsystems auszugehen ist. Die Strukturlösung wurde im Raumgruppentyp P2₁/c (Nr. 14) vorgenommen. Durch Direkte Methoden wurde ein Startsatz von Atomlagen erhalten. Weitere Atomlagen wurden der Differenz-Fourier-Tabelle entnommen. Das erhaltene Strukturmotiv entspricht der Zusammensetzung Cs₈Pd₅Br₂₀²⁻. Nach vollständiger anisotroper Verfeinerung der Atomlagen resultieren folgende Gütefaktoren:

$$R1 = 0,1476 \quad (F_o > 4 \sigma(F_o), 1897 \text{ Reflexe})$$

$$R1 = 0,1906 \quad (\text{alle } 3095 \text{ Reflexe})$$

$$wR2 = 0,4672$$

$$\text{GooF} = 1,046$$

Eine hohe Restelektronendichte von 22,01 N(e)/Å³ tritt im Abstand von 3,49 Å zu einem Bromatom Br(4) auf. Die Position der Restelektronendichte entspricht der allgemeinen Lage 4d im Raumgruppentyp P2₁/c mit $x = 0,3183$, $y = 0,0447$ und $z = 0,9159$. Eine Betrachtung des Elementarzellenvolumens und des Volumens von hypothetischen Verbin-

dungen nach *Biltz* [70] führt zu dem Ergebnis, daß sowohl das Vorliegen einer Modifikation von Cs_2PdBr_4 als auch von $(H_3O^+)_2(Cs_8Pd_5Br_{20}^{2-})$ denkbar ist.

Tab. 77: Betrachtung des Elementarzellenvolumens möglicher Produkte nach *Biltz* [70]

	V (<i>Biltz</i> [70])	Z	V
Elementarzelle, röntgenographisch			2665,29 Å ³ (röntgenographisch)
„ Cs_2PdBr_4 “	259,09 Å ³	10,29 ≈ 10	2590,9 Å ³ (<i>Biltz</i>)
$(H_3O^+)_2(Cs_8Pd_5Br_{20}^{2-})$	1245,64 Å ³	2,14 ≈ 2	2491,3 Å ³ (<i>Biltz</i>)

Die Besetzung des Restelektronenpeaks mit Cäsium und Verfeinerung anisotroper Auslenkungsparameter führt zu einem sehr großen Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{11} von 0,4068 Å² für Cs(5). Die erhaltenen Gütefaktoren für die Verfeinerung betragen

$$R1 = 0,0512 \quad (F_o > 4 \sigma (F_o), 1897 \text{ Reflexe})$$

$$R1 = 0,0938 \quad (\text{alle } 3095 \text{ Reflexe})$$

$$wR2 = 0,1429$$

$$\text{GooF} = 1,019.$$

Einsetzen eines Sauerstoffatoms auf die Position der Restelektronendichte anstelle von Cäsium ergibt einen zu kleinen äquivalenten U-Wert $U_{eq} = 0,00001 \text{ Å}^2$. Ebenso kann durch Einsetzen von Palladium oder Brom kein sinnvolles Ergebnis erhalten werden. Die Höhe der Restelektronendichte von $N(e)/\text{Å}^3 = 22,01$ spricht für die Besetzung dieser Position mit Kalium. Eine entsprechende Verfeinerung ergab für Kalium einen U_{11} -Wert von 0,140(9) Å² sowie einen U_{33} -Wert von 0,000(4) Å². In der ersten Koordinationssphäre von Kaliumatomen werden nur drei Bromatome gefunden. Auch die Besetzung der Lage der Restelektronendichte mit Rubidium führte mit einem Wert $U_{11} = 0,283$ und einer Koordination durch vier Bromatome in einem Abstand von $\leq 4,0 \text{ Å}$ nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Im folgenden soll die Verbindung als $M_2Cs_8Pd_5Br_{20}$ bezeichnet werden unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Art der Besetzung des Restelektronenpeaks nicht endgültig geklärt ist.

Tab. 78: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von M₂Cs₈Pd₅Br₂₀

Formel	M ₂ Cs ₈ Pd ₅ Br ₂₀
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Elementarzellenparameter	a = 7,421 (1) Å b = 18,663 (1) Å c = 19,246 (1) Å β = 90,98 (1)°
Formeleinheiten pro EZ	2
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	2665,15 Å ³ / 2491,3 Å ³ ((H ₃ O ⁺) ₂ (Cs ₈ Pd ₅ Br ₂₀ ²⁻) / 2590,9 Å ³ (Cs ₂ PdBr ₄)
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Detektorabstand	25 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	10 sec
Drehwinkel pro Frame	1°
Meßmethode	φ-Scan
Datenreduktion und Verfeinerung	Denzo+ Scalepack [P12]
Completeness	95,4 %
Meßbereich	8,49° ≤ 2 Θ ≤ 43,45°
Reflexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]
μ	22,04 mm ⁻¹
F(000)	2740 (für Cs ₈ Pd ₅ Br ₂₀ ²⁻)
Zahl der gemessenen Reflexe	11778
Zahl der unabhängigen Reflexe	3095
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,0953
Zahl der verfeinerten Parameter	151
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,1476 (1897 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,1906 (3095 Reflexe)
wR2	0,4672
Goof	1,046
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) (max./min.)	22,01 (d(Br(4)) = 3,49 Å) / -2,09

Tab. 79: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 der Teilstruktur $C_8Pd_5Br_{20}^{2-}$

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	4e	0,0744 (7)	0,0986 (3)	0,2737 (3)	0,063 (2)
Cs(2)	4e	0,5287 (7)	0,0762 (3)	0,6220 (3)	0,063 (2)
Cs(3)	4e	0,0551 (7)	0,2297 (3)	0,5464 (2)	0,054 (1)
Cs(4)	4e	0,5805 (7)	0,2295 (3)	0,3554 (3)	0,067 (2)
Pd(1)	2c	0	0	$\frac{1}{2}$	0,044 (2)
Pd(2)	4e	0,5384 (8)	0,1569 (3)	0,1387 (3)	0,049 (2)
Pd(3)	4e	0,0422 (8)	0,1520 (3)	0,7640 (3)	0,047 (2)
Br(1)	4e	0,782 (1)	0,0848 (4)	0,4522 (4)	0,057 (2)
Br(2)	4e	0,2463 (9)	0,0757 (4)	0,4572 (4)	0,051 (2)
Br(3)	4e	0,783 (1)	0,2266 (5)	0,1879 (4)	0,062 (2)
Br(4)	4e	0,279 (1)	0,0914 (5)	0,0906 (5)	0,077 (3)
Br(5)	4e	0,543 (1)	0,2349 (5)	0,0359 (4)	0,066 (2)
Br(6)	4e	0,563 (1)	0,0743 (4)	0,2373 (4)	0,061 (2)
Br(7)	4e	0,290 (1)	0,2186 (4)	0,7151 (4)	0,057 (2)
Br(8)	4e	0,032 (1)	0,0768 (4)	0,6606 (4)	0,056 (2)
Br(9)	4e	0,787 (2)	0,0847 (6)	0,8091 (6)	0,092 (3)
Br(10)	4e	0,072 (1)	0,2230 (5)	0,8708 (4)	0,068 (2)

Tab. 80: Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{ij} in \AA^2 entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2 + (a^*)^2 + U_{22}k^2 + (b^*)^2 + \dots + U_{12}hk + a^*b^*))$ der Teilstruktur $C_8Pd_5Br_{20}^{2-}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,065 (3)	0,055 (3)	0,069 (4)	0,008 (3)	-0,006 (3)	0,000 (3)
Cs(2)	0,065 (3)	0,065 (3)	0,058 (3)	-0,004 (3)	0,000 (2)	0,010 (3)
Cs(3)	0,064 (3)	0,063 (3)	0,035 (3)	0,002 (2)	0,000 (2)	0,002 (2)
Cs(4)	0,072 (3)	0,085 (4)	0,044 (3)	0,001 (3)	-0,007 (2)	0,014 (3)
Pd(1)	0,046 (4)	0,045 (5)	0,039 (5)	-0,004 (4)	-0,005 (3)	0,006 (4)
Pd(2)	0,056 (3)	0,049 (4)	0,043 (3)	0,005 (3)	-0,003 (3)	-0,001 (3)
Pd(3)	0,061 (4)	0,044 (3)	0,037 (3)	-0,005 (3)	-0,002 (3)	-0,002 (3)
Br(1)	0,055 (4)	0,055 (5)	0,060 (5)	0,006 (4)	-0,006 (4)	0,014 (4)
Br(2)	0,051 (4)	0,054 (5)	0,049 (5)	-0,006 (4)	0,000 (3)	-0,001 (4)
Br(3)	0,057 (5)	0,083 (6)	0,046 (5)	0,007 (4)	-0,004 (4)	-0,016 (4)
Br(4)	0,096 (7)	0,064 (6)	0,070 (6)	0,005 (5)	-0,020 (5)	-0,020 (5)
Br(5)	0,070 (5)	0,076 (6)	0,053 (5)	0,030 (4)	0,000 (4)	0,001 (4)
Br(6)	0,073 (5)	0,055 (5)	0,055 (5)	0,015 (4)	-0,004 (4)	-0,006 (4)
Br(7)	0,054 (4)	0,060 (5)	0,057 (5)	-0,011 (4)	0,003 (4)	-0,007 (4)
Br(8)	0,069 (5)	0,046 (4)	0,053 (5)	-0,012 (4)	0,000 (4)	-0,002 (4)
Br(9)	0,121 (8)	0,076 (7)	0,079 (7)	-0,007 (5)	0,028 (6)	-0,042 (6)
Br(10)	0,089 (6)	0,070 (6)	0,044 (5)	-0,016 (4)	-0,003 (4)	0,001 (5)

Mit den Einkristalldaten wurde eine Simulation eines Pulverdiffraktogramms mit dem Programm CERIUS [P3] erzeugt. Ein Diffraktogramm, dessen Reflexe mit der Berechnung übereinstimmen, wurde bisher nicht erhalten.

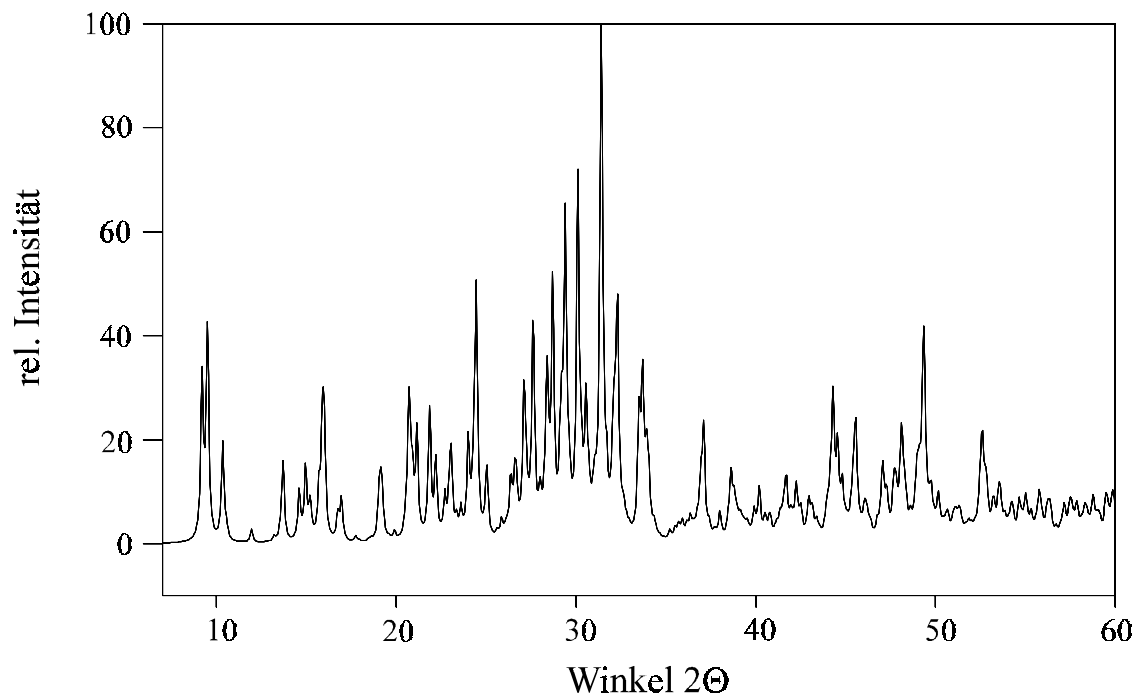


Abb. 103: Simuliertes Röntgenpulverdiffraktogramm für die Teilstruktur Cs₈Pd₅Br₂₀²⁻ (CERIUS [P3])

5.3.2 Beschreibung der Teilstruktur Cs₈Pd₅Br₂₀²⁻

Die Anzahl von zehn Palladiumatomen pro Elementarzelle wird durch Besetzung einer speziellen Lage 2c sowie durch zweimalige Besetzung der allgemeinen Lage 4d erhalten. Die Palladiumatome sind rechteckig-planar umgeben. Die Verzerrung der quadratisch-planaren Umgebung bewirkt in allen Fällen sowohl das Vorliegen unterschiedlicher Pd–Br-Abstände als auch eine Abweichung von 90°-Winkeln. Die mittleren Pd–Br-Abstände betragen

$$\bar{d}(\text{Pd}(1)\text{--Br}) = 2,449 \text{ \AA}$$

$$\bar{d}(\text{Pd}(2)\text{--Br}) = 2,446 \text{ \AA}$$

$$\bar{d}(\text{Pd}(3)\text{--Br}) = 2,435 \text{ \AA}.$$

Es liegen ausschließlich isolierte [PdBr₄]²⁻-Baugruppen in der Kristallstruktur vor.

Cäsiumatome der Lagen Cs(1) und Cs(2) sind zehnfach von Bromatomen koordiniert. Während Cs(1) in Form eines stark verzerrten trigonalen Antiprismas umgeben ist, welches vierfach von weiteren Bromatomen überkappt wird, bildet ein zweifach überkapptes, verzerrter Würfel das Koordinationspolyeder um Cs(2). Cäsiumatome der Lage Cs(3) sind in Form eines Prismas von sechs Bromatomen koordiniert. Dabei ist das Cäsiumatom aus der Prismenmitte in die Fläche, die von den Atomen Br(5), Br(3), Br(5) und Br(10) aufgespannt wird, verschoben. Diese Fläche wird von einem Bromatom Br(4) überkappt. Eine weitere Überkappung erfolgt durch zwei Atome Br(2) und Br(7) unter Bildung einer Koordinationszahl von CN = 9. Cäsiumatome der Lage Cs(4) sind achtfach von Bromatomen in Form eines mit herkömmlicher Beschreibung nicht definierbaren Koordinationspolyeders umgeben. Unter Erweiterung der ersten Koordinationssphäre auf Cs–Br-Abstände bis zu 4,2 Å kann die Cäsiumumgebung als stark verzerrtes, dreifach überkapptes, trigonales Prisma beschrieben werden.

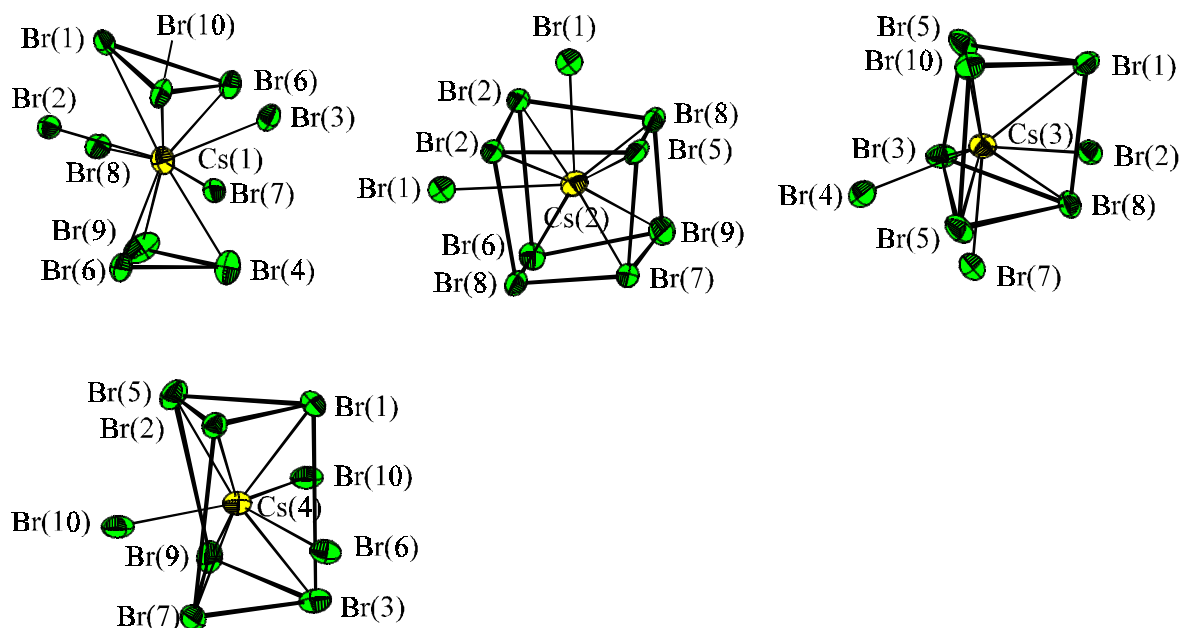


Abb. 104: Umgebungspolyeder um Cäsiumatome

Cäsiumbromometallate zeigen im allgemeinen für Cäsiumatome Koordinationszahlen zwischen CN = 7 und CN = 12. Die Umgebung der Cäsiumatome in der beschriebenen Teilstruktur stimmt dahingehend mit einer statistischen Auswertung von Daten der ICSD [P4] überein. Zu betrachten ist in diesem Zusammenhang die Umgebung des starken Restelektronenpeaks. Eine Besetzung mit Cäsium würde für das Alkalimetallion eine Koordi-

nation durch vier Bromatome mit Abstand bis 4,0 Å bzw. bei Erweiterung des Abstandswertes auf 4,3 Å durch fünf Bromatome ergeben. Erst unter Hinzunahme von Cs–Br-Abständen von 4,35 Å kann ein verzerrtes trigonales Prisma als Umgebungspolyeder definiert werden. Dies stellt eine sehr ungewöhnliche Umgebung für ein großes Alkalimetallion dar.

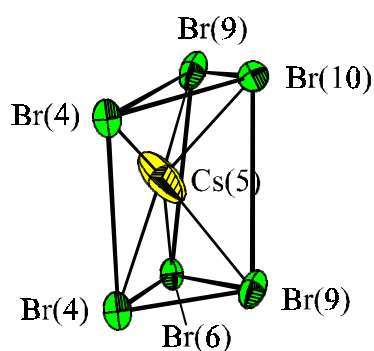


Abb. 105: Umgebung um Cs(5) bei Besetzung des Restelektronenpeaks mit Cs(5)

Zur Analyse der Lücken im Kristallgitter wurde das Programm VOIDS [P24] angewandt. Dabei werden die in Tabelle 81 aufgeführten Lücken gefunden:

Tab. 81: Mit VOIDS [P24] berechnete Lücken im Kristallgitter von Cs₈Pd₅Br₂₀²⁻

Lücke	x	y	z	r / Å	V / Å ³	Abstand zu Lage der Restelektronendichte / Å
Void1	0,2224	0,9543	0,9418	1,8980	28,641	2,935 3,577
Void2	0,4234	0,1120	0,9121	1,4538	12,869	3,105
Void3	0,2104	0,0605	0,8108	1,2136	7,488	3,575
Void4	0,0513	0,0937	0,9614	1,0231	4,486	2,309 3,751
Void5	0,2143	0,8495	0,0518	0,9857	4,012	2,167
Restelektronendichte	0,3183	0,0447	0,9159	1,531	15,032	

Die isolierten [PdBr₄]²⁻-Baugruppen sind in der Elementarzelle gestapelt angeordnet. Palladiumatome der Lage Pd(1) bilden die Baugruppen, deren Zentren auf den Kantenmitten 0 ½ 0 und 0 0 ½ liegen. In Richtung [100] kann eine Stapelung der Baugruppen um

Palladiumatome der Lage Pd(1) beobachtet werden. Der kürzeste Abstand zwischen den Baugruppen beträgt $3,98(1) \text{ \AA}$ (Br(1)–Br(2)).

Die weiteren in Abbildung 106 dargestellten in Richtung [100] deckend gestapelten isolierten Baugruppen verfügen über Palladiumatome der Lage Pd(3) als Zentralatom. Die isolierten Baugruppen um Pd(2) zeigen bei Darstellung mehrerer Elementarzellen in Richtung der kristallographischen a–Achse ebenfalls eine deckend gestapelte Anordnung.

Die Kristallstruktur von $M_2Cs_8Pd_5Br_{20}$ entspricht der von Schröder [129] erhaltenen Verbindung $(H_3O^+)_2(Cs_8Pd_5Cl_{20}^{2-}) \cdot x H_2O$. Die im Bromopalladat gefundenen Lücken werden im Chloropalladat von Sauerstoffatomen besetzt. Eine Bestimmung der Wasserstofflagen war im Chloropalladat nicht möglich. Die Besetzung der Sauerstofflagen für „ $(H_3O^+)_2(Cs_8Pd_5Br_{20}^{2-}) \cdot x H_2O$ “ entsprechend der Verbindung $(H_3O^+)_2(Cs_8Pd_5Cl_{20}^{2-}) \cdot x H_2O$ führte nicht zu sinnvollen Parametern thermischer Auslenkung. Möglicherweise könnten für Sauerstoffatome dann sinnvolle U_{ij} -Werte erhalten werden, wenn die Wasserstofflagen bekannt wären.

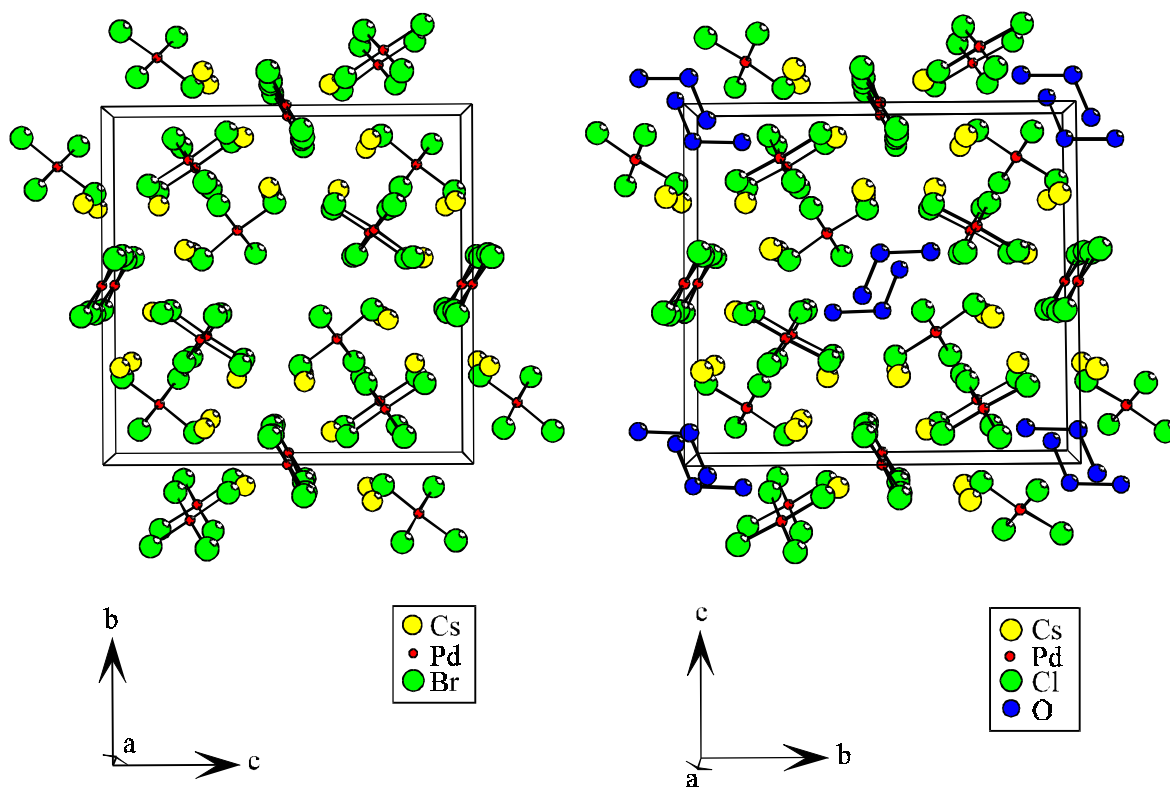


Abb. 106: Vergleich der Halogenopalladate $Cs_8Pd_5Br_{20}^{2-}$ und $(H_3O^+)_2(Cs_8Pd_5Cl_{20}) \cdot x H_2O$ [129]

Tab. 82: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Teilstruktur Cs₈Pd₅Br₂₀²⁻ (ORFFE [P23])

Cs(1) - Br(8)	3,602 (9)		Cs(3) - Br(10)	3,497 (9)	
- Br(3)	3,60 (1)		- Br(3)	3,514 (9)	
- Br(6)	3,732 (9)		- Br(8)	3,608 (9)	
- Br(2)	3,76 (1)		- Br(2)	3,648 (9)	
- Br(10)	3,82 (1)		- Br(7)	3,665 (9)	
- Br(4)	3,86 (1)		- Br(5)	3,689 (9)	
- Br(6)	3,874 (9)		- Br(1)	3,819 (9)	
- Br(9)	3,92 (1)		- Br(4)	3,82 (1)	
- Br(7)	3,941 (9)		- Br(5)	3,859 (9)	
- Br(1)	4,10 (1)				
			Cs(4) - Br(5)	3,55 (1)	
Cs(2) - Br(2)	3,638 (9)		- Br(7)	3,561 (9)	
- Br(7)	3,677 (9)		- Br(3)	3,58 (1)	
- Br(2)	3,772 (9)		- Br(1)	3,592 (9)	
- Br(8)	3,773 (9)		- Br(6)	3,683 (9)	
- Br(8)	3,796 (9)		- Br(10)	3,760 (9)	
- Br(1)	3,80 (1)		- Br(10)	3,893 (9)	
- Br(5)	3,90 (1)		- Br(9)	3,90 (1)	
- Br(6)	3,97 (1)		- Br(2)	4,289 (9)	
- Br(1)	4,034 (9)				
- Br(9)	4,05 (1)				
- Br(3)	4,32 (1)				
Pd(1) - Br(1)	2,433 (7)	2 ×	Br(1) - Pd(1) - Br(2)	89,6 (2)	2 ×
- Br(2)	2,463 (7)	2 ×	Br(1) - Pd(1) - Br(2)	90,4 (2)	2 ×
- Br(8)	3,412 (8)				
Pd(2) - Br(3)	2,41 (1)		Br(3) - Pd(2) - Br(5)	88,6 (3)	
- Br(4)	2,45 (1)		Br(3) - Pd(2) - Br(6)	89,4 (3)	
- Br(5)	2,45 (1)		Br(4) - Pd(2) - Br(5)	90,7 (3)	
- Br(6)	2,46 (1)		Br(4) - Pd(2) - Br(6)	91,5 (3)	
Pd(3) - Br(7)	2,43 (1)		Br(7) - Pd(3) - Br(8)	89,5 (3)	
- Br(8)	2,44 (1)		Br(7) - Pd(3) - Br(10)	89,4 (3)	
- Br(9)	2,44 (1)		Br(8) - Pd(3) - Br(9)	88,9 (4)	
- Br(10)	2,45 (1)		Br(9) - Pd(3) - Br(10)	92,3 (4)	
Br(1) - Pd(1)	2,433 (7)		Br(2) - Pd(1)	2,463 (7)	
- Cs(4)	3,592 (9)		- Cs(2)	3,638 (9)	
- Cs(2)	3,80 (1)		- Cs(3)	3,648 (9)	
- Cs(3)	3,819 (9)		- Cs(1)	3,76 (1)	
- Cs(2)	4,034 (9)		- Cs(2)	3,772 (9)	
- Cs(1)	4,10 (1)		- Cs(4)	4,289 (9)	

Br(3)	- Pd(2)	2,41 (1)	Br(7)	- Pd(3)	2,42 (1)
	- Pd(3)	3,30 (1)		- Pd(2)	3,32 (1)
	- Cs(3)	3,514 (9)		- Cs(4)	3,561 (9)
	- Cs(4)	3,58 (1)		- Cs(3)	3,665 (9)
	- Cs(1)	3,60 (1)		- Cs(2)	3,677 (9)
	- Cs(2)	4,32 (1)		- Cs(1)	3,941 (9)
Br(4)	- Pd(2)	2,45 (1)	Br(8)	- Pd(3)	2,44 (1)
	- Cs(3)	3,82 (1)		- Pd(1)	3,412 (8)
	- Cs(1)	3,86 (1)		- Cs(1)	3,602 (9)
				- Cs(3)	3,608 (9)
Br(5)	- Pd(2)	2,46 (1)		- Cs(2)	3,773 (9)
	- Cs(4)	3,55 (1)		- Cs(2)	3,796 (9)
	- Cs(3)	3,689 (9)	Br(9)	- Pd(3)	2,44 (1)
	- Cs(3)	3,859 (9)		- Cs(4)	3,90 (1)
	- Cs(2)	3,90 (1)		- Cs(1)	3,92 (1)
Br(6)	- Pd(2)	2,45 (1)		- Cs(2)	4,05 (1)
	- Cs(4)	3,683 (9)	Br(10)	- Pd(3)	2,45 (1)
	- Cs(1)	3,732 (9)		- Cs(3)	3,497 (9)
	- Cs(1)	3,874 (9)		- Cs(4)	3,760 (9)
	- Cs(2)	3,97 (1)		- Cs(1)	3,82 (1)
				- Cs(4)	3,893 (9)

5.4 Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

5.4.1 Darstellung und Charakterisierung von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

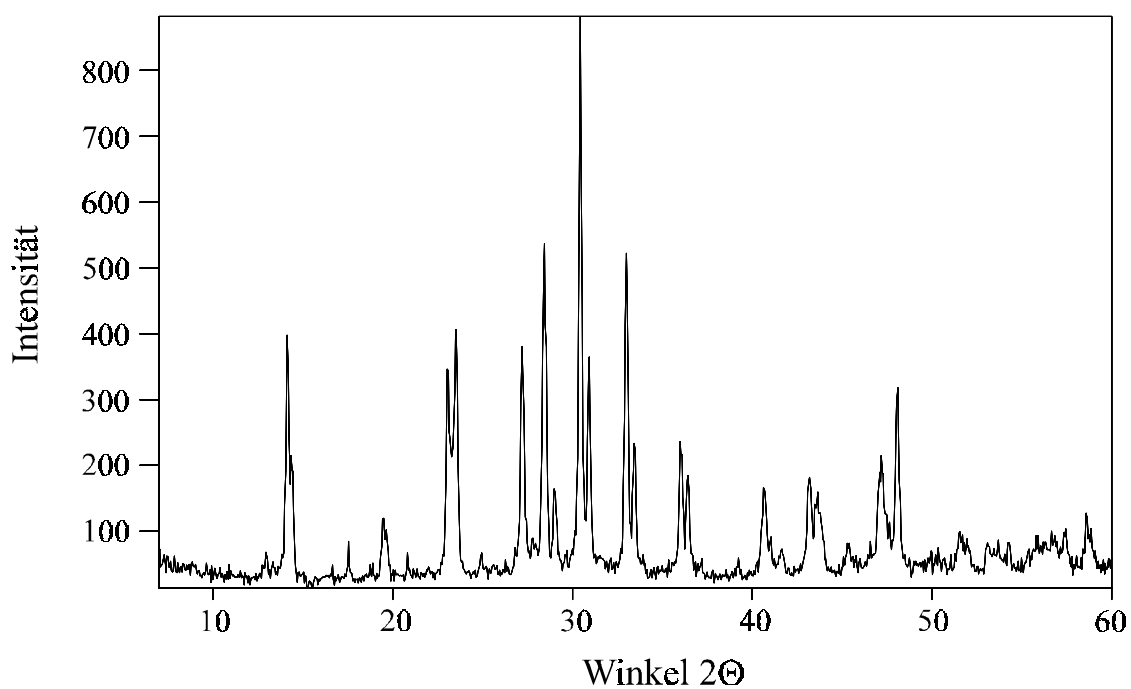
Durch hydrothermale Reaktion in H₂O und D₂O konnten phasenreine Präparate eines Bromopalladats synthetisiert werden, das denselben Formeltyp aufweist wie das Chloropalladat Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 2.5.3), jedoch nicht isotyp dazu ist. Ein Kristall wurde aus einem Gemenge von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O und CsPdBr₃ (Kap. B 5.6) isoliert, welches durch Reaktion von CsBr und PdBr₂ im Einwaageverhältnis von 1:1 in H₂O als Lösungsmittel nach dreitägigem Tempern bei 150 °C und Abkühlen mit 1 K/min erhalten wurde. Phasenreine Substanzen von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 D₂O konnten durch Umsetzung von CsBr und PdBr₂ im Einwaageverhältnis 2:1 in D₂O nach Auswaschen von überschüssigem CsBr mit Ethanol und Diethylether dargestellt werden. Die Bildung ist hier unabhängig von der Abkühlrate.

Die Charakterisierung der Proben erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie. Eine Simulation eines Diffraktogramms mit Hilfe von Einkristalldaten stimmt gut mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm überein.

Tab. 83: Vergleich beobachteter (AXES [P6]) und berechneter (LAZY PULVERIX [P2]) Reflexlagen und Intensitäten in einem Pulverdiffraktogramm von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

hkl	2Θ _{obs.}	2Θ _{calc.}	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	2Θ _{obs.}	2Θ _{calc.}	I _{obs.}	I _{calc.}
1 1 2	12,952	12,903	7,71	8,74	0 0 6 /	28,453	28,331 /	60,90	38,51 /
2 1 1 /	14,147	14,109 /	45,11	58,31 /	4 2 2		28,438		43,08
0 2 1		14,358		26,99	0 4 2	29,007	28,948	18,63	17,17
1 2 2	17,552	17,481	9,68	5,77	4 2 3	30,450	30,379	100,00	100,00
2 1 3 /	19,481	19,401 /	13,59	12,20 /	0 4 3	30,948	30,859	41,49	50,55
0 2 3		19,585		4,40	4 2 4	32,995	32,923	59,24	71,49
1 0 4	19,674	19,644	11,60	3,14	0 4 4	33,457	33,370	26,39	29,83
4 0 0	23,074	22,993	39,27	34,77	4 2 5	36,007	35,956	26,77	33,73
0 2 4	23,179	23,240	27,97	14,32	0 4 5	36,444	36,371	21,00	18,04
2 3 0	23,543	23,459	40,57	50,80	2 1 8 /	40,668	40,517 /	18,95	10,46 /
4 0 2	24,947	24,873	7,55	3,01	0 2 8 /		40,610 /		3,77 /
4 2 0	26,796	26,792	8,58	4,05	6 3 0		40,672		9,95
2 1 5 /	27,199	27,129 /	43,09	34,96 /	4 4 4	41,046	40,914	10,41	4,23
4 2 1 /		27,212 /		5,51 /	0 6 0	41,657	41,509	8,26	5,97
0 2 5		27,264		8,05	6 1 5 /	43,199	43,022 /	20,60	14,92 /
0 4 1	27,786	27,742	10,23	5,70	4 2 7		43,147		16,71

hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}
4 4 5 /	43,664	43,469 /	18,31	7,58 /	2 5 8	53,705	53,644	9,98	5,02
0 4 7 /		43,502 /		9,98 /	2 3 10	54,280	54,224	9,52	5,40
2 5 5		43,735		13,42	6 5 5 /	55,798	55,691 /	10,69	4,68 /
2 3 8	45,308	45,219	9,34	7,71	8 0 6 /		55,776 /		8,08 /
8 0 0	47,100	46,983	21,70	27,70	4 2 10		55,949		4,94
4 2 8	47,201	47,180	24,36	23,18	2 7 5		56,281		4,55
0 4 8	47,649	47,512	13,06	12,65	4 6 6	56,680	56,659	11,35	16,40
4 6 0	48,097	47,979	36,32	53,19	6 3 8		56,942		3,84
4 2 9	51,551	51,454	11,35	12,31	8 4 3	57,460	57,271	11,87	13,57
0 4 9 /	51,941	51,767 /	10,24	6,29 /	0 8 3 /	58,629	58,428 /	14,49	5,76 /
6 5 3		51,912		4,05	0 0 12		58,608		10,27
6 1 8 /	53,131	53,037 /	9,45	7,15 /	8 4 4	58,855	58,846	11,80	8,27
8 2 4		53,054		4,57	0 8 4		59,981		5,81
4 4 8	53,438	53,418	8,41	6,64					



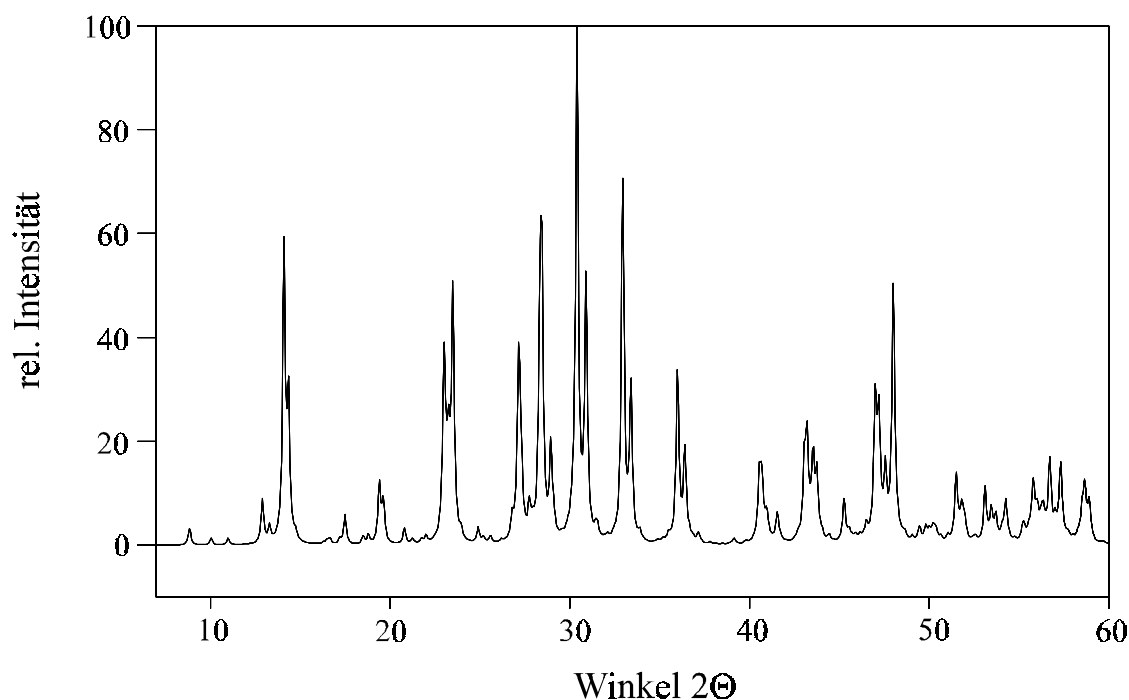


Abb. 107: Beobachtetes und simuliertes (CERIUS [P3]) Röntgenpulverdiffraktogramm von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

5.4.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

Von einem dunkelroten Einkristall bestehend aus Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O wurden Intensitätsdaten auf einem κ-CCD-Diffraktometer (Nonius) gesammelt. Bei der Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) wurde ein Startsatz von Atomlagen erhalten, die weiteren Lageparameter konnten über Differenz-Fourier-Tabellen ermittelt werden. Probleme bei der Strukturlösung ergaben sich zunächst bei dem Sauerstoffatom der Lage O(2). Hier wurde ein sehr großer Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{11} von $0,43(7) \text{ \AA}^2$ erhalten. Die Anwendung eines Splitlagenmodells führte dazu, daß eine Lage erneut zu splitten wäre, während die andere negative Auslenkungsparameter aufwies. Um die Sauerstoffatome des eingelagerten Wassers möglicherweise besser lokalisieren zu können, müßte eine Messung eines Kristalls bei tiefen Temperaturen erfolgen. Dabei sollten sich die Parameter anisotroper thermischer Auslenkung verkleinern. Zur Lokalisierung der Wasserstoffatome sind Neutronenbeugungsexperimente notwendig.

Bei der Strukturverfeinerung verblieb eine relativ hohe Restelektronendichte von $12,98 \text{ N(e)/\AA}^3$ auf der vierzähligen Lage 4c des Raumgruppentyps Pbcm (Nr. 57) mit Lageparametern $x \frac{1}{4} 0$ mit $x = 0,3902$. Dies deutet auf eine Besetzung mit Sauerstoff hin.

Die Lage ist verzerrt oktaedrisch von sechs Bromatomen umgeben. Für die entsprechende Lücke ($x = 0,3778$) wurde mit VOIDS [P24] ein Volumen von $V = 3,469 \text{ \AA}^3$ mit Radius $r = 0,9390 \text{ \AA}$ berechnet. Sie ist nach einem Freiraum der allgemeinen Lage 8e mit den Lageparametern $x y z$ ($x = 0,3702$, $y = 0,0422$, $z = 0,1986$), Radius $r = 1,1221 \text{ \AA}$ und Volumen $V = 5,918 \text{ \AA}^3$ die zweitgrößte Lücke in der Kristallstruktur. Die Ionenradien nach *Shannon* [101] für Ionen der eingesetzten Edukte lassen nur die Besetzung der Lücke mit Palladium zu. Hierbei müßte Palladium in oktaedrischer Umgebung in der Oxidationsstufe +4 vorliegen. Probleme ergeben sich dann im Ladungsausgleich sowie im Parameter isotroper thermischer Auslenkung, der einen Wert $U_{\text{iso}} = 0,93(3) \text{ \AA}^2$ annehmen würde. Die Besetzung des Restelektronenpeaks mit einem Sauerstoffatom ergibt für den Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{11} einen Wert von $0,000(5) \text{ \AA}^2$ sowie für U_{33} von $0,002(6) \text{ \AA}^2$.

Die Besetzung des Restelektronenpeaks mit Natriumionen führt zu sinnvollen Auslenkungsparametern und Na–Br-Abständen. Verunreinigungen mit Natriumionen könnten durch das Edukt CsBr eingetragen worden sein. Ein Eintragen der Verunreinigung durch destilliertes Wasser kann ausgeschlossen werden, da ein röntgenographisch phasenreines Präparat auch in D₂O als Lösungsmittel erhalten wurde. Durch EDX-Analyse konnte ebenfalls kein Natrium nachgewiesen werden. Weiterhin würden bei der Besetzung mit Natrium Probleme mit dem Ladungsausgleich entstehen.

Zur Klärung der Frage nach der Besetzung dieser Lücke ist die Messung eines neuen Kristalls notwendig. Die aufgetretenen Probleme scheinen mit der Kristallqualität in Zusammenhang zu stehen. Hierbei bietet sich zur Verbesserung der Kristallinität der Verbindung die Variation des Lösungsmittels (H₂O, D₂O, wäßrige HBr) sowie der Temperaturbehandlung an. Im folgenden wird die dargestellte Verbindung als Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O beschrieben.

Tab. 84: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

Formel	Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 H ₂ O
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Pbcm (Nr. 57)
Elementarzellenparameter	a = 15,459 (1) Å b = 13,042 (1) Å c = 18,885 (1) Å
Formeleinheiten pro EZ	4
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	3807,52 Å ³ / 4023,25 Å ³
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Detektorabstand	30 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	15 sec
Drehwinkel pro Frame	1°
Meßmethode	φ-Scan
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo+ Scalepack [P12]
Completeness	94,5 %
Meßbereich	8,15° ≤ 2 Θ ≤ 46,51°
Reflexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]
μ	24,77 mm ⁻¹
F(000)	4560
Zahl der gemessenen Reflexe	20398
Zahl der unabhängigen Reflexe	2837
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,0998
Zahl der verfeinerten Parameter	144
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0754 (1574 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,1136 (2837 Reflexe)
wR2	0,2330
GooF	0,930
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) (max./min.)	12,98 (d(Br(8)) = 2,78 Å) / -2,68

Tab. 85: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in Å² von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2H₂O ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$)

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	4d	0,1253 (2)	0,7461 (2)	¼	0,0417 (6)
Cs(2)	4d	0,3751 (2)	0,2440 (2)	¼	0,0432 (6)
Cs(3)	8e	0,3753 (1)	0,9127 (1)	0,06825 (9)	0,0457 (5)
Cs(4)	8e	0,1247 (1)	0,4169 (1)	0,07036 (9)	0,0461 (5)
Pd(1)	4c	0,8739 (2)	¼	0	0,0326 (7)
Pd(2)	8e	0,3817 (1)	0,5795 (1)	0,16798 (9)	0,0315 (5)
Pd(3)	8e	0,1313 (1)	0,0936 (1)	0,16911 (9)	0,0299 (5)
Br(1)	4d	0,0248 (2)	0,0164 (2)	¼	0,042 (1)
Br(2)	4d	0,1294 (2)	0,2462 (2)	¼	0,0356 (8)
Br(3)	4d	0,3820 (2)	0,7288 (2)	¼	0,0391 (8)
Br(4)	4d	0,2746 (2)	0,5051 (2)	¼	0,048 (1)
Br(5)	8e	0,2480 (2)	0,1654 (2)	0,0939 (2)	0,0469 (8)
Br(6)	8e	0,3825 (2)	0,4265 (2)	0,0969 (1)	0,0443 (7)
Br(7)	8e	0,0137 (2)	0,6763 (2)	0,0777 (1)	0,0412 (7)
Br(8)	8e	0,4972 (2)	0,6561 (2)	0,0944 (2)	0,0468 (8)
Br(9)	8e	0,1338 (2)	0,9381 (2)	0,1009 (1)	0,0453 (7)
Br(10)	8e	0,2377 (2)	0,6753 (2)	0,0784 (2)	0,0408 (7)
O(1)	4d	0,472 (1)	0,504 (2)	¼	0,048 (7)
O(2)	4d	0,236 (4)	0,017 (2)	¼	0,17 (2)

Tab. 86: Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{ij} in Å² von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2H₂O entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 (a^*)^2 + U_{22} k^2 (b^*)^2 + \dots + U_{12} h k a^* b^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,045 (1)	0,039 (1)	0,041 (1)	0	0	0,002 (1)
Cs(2)	0,036 (1)	0,050 (1)	0,043 (1)	0	0	0,004 (1)
Cs(3)	0,0401 (9)	0,0447 (9)	0,052 (1)	-0,0006 (7)	-0,002 (1)	-0,0036 (7)
Cs(4)	0,051 (1)	0,0375 (9)	0,050 (1)	0,0026 (7)	-0,002 (1)	-0,0009 (7)
Pd(1)	0,030 (1)	0,031 (1)	0,037 (1)	0,003 (1)	0	0
Pd(2)	0,032 (1)	0,032 (1)	0,031 (1)	0,0003 (7)	-0,001 (1)	-0,0003 (7)
Pd(3)	0,035 (1)	0,0271 (9)	0,027 (1)	0,0002 (7)	0,000 (1)	-0,0007 (7)
Br(1)	0,036 (2)	0,043 (2)	0,047 (3)	0	0	-0,006 (1)
Br(2)	0,046 (2)	0,027 (1)	0,034 (2)	0	0	-0,001 (1)
Br(3)	0,049 (2)	0,034 (2)	0,034 (2)	0	0	-0,001 (2)
Br(4)	0,047 (2)	0,048 (2)	0,050 (3)	0	0	-0,006 (2)
Br(5)	0,042 (1)	0,044 (1)	0,054 (2)	-0,005 (1)	-0,004 (1)	-0,002 (1)
Br(6)	0,054 (1)	0,032 (1)	0,047 (2)	-0,005 (1)	0,004 (1)	0,001 (1)
Br(7)	0,034 (1)	0,042 (1)	0,049 (2)	0,003 (1)	-0,001 (1)	-0,003 (1)
Br(8)	0,039 (1)	0,050 (1)	0,056 (2)	-0,010 (1)	-0,003 (1)	0,001 (1)
Br(9)	0,065 (2)	0,029 (1)	0,041 (2)	-0,006 (1)	0,005 (2)	-0,001 (1)
Br(10)	0,033 (1)	0,043 (1)	0,046 (2)	-0,002 (1)	0,001 (1)	0,000 (1)

O(1)	0,01 (1)	0,09 (2)	0,04 (2)	0	0	0,00 (1)
O(2)	0,43 (7)	0,05 (2)	0,03 (2)	0	0	-0,10 (3)

5.4.3 Beschreibung der Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

Die Pd–Br-Teilstruktur in Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O wird wie die Pd–Cl-Teilstruktur in dem in Kapitel B 2.5.3 beschriebenen Chloropalladat gleichen Formeltyps Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O durch isolierte [PdBr₄]²⁻- und dimere [Pd₂Br₆]²⁻-Baugruppen gebildet. Diese Teileinheiten liegen in Übereinstimmung mit der Summenformel im Verhältnis [PdBr₄]-[Pd₂Br₆] 1:2 in der Kristallstruktur vor.

Palladiumatome der Lage Pd(1) sind verzerrt rechteckig-planar von je zwei Bromatomen der Lagen Br(7) und Br(10) umgeben. Die Abweichung von der quadratisch-planaren Umgebung kommt durch zwei unterschiedliche Pd–Br-Abstände von 2,459(3) Å und 2,473(4) Å ($\bar{d} = 2,471$ Å) sowie durch Abweichungen von 90°-Winkeln um bis zu 1,5° zustande. In zweiter Koordinationssphäre wird das Polyeder um Pd(1) von zwei Bromatomen der Lage Br(9), die einen im Vergleich zum mittleren Pd–Br-Abstand um 25,8 % größeren Wert von 3,109(2) Å aufweisen, zu einem stark gestreckten verzerrten Oktaeder ergänzt. Die die Koordinationserweiterung bewirkenden Bromatome sind terminale Liganden der dimeren Baueinheiten mit Palladiumatomen der Lage Pd(3) als Zentralatom.

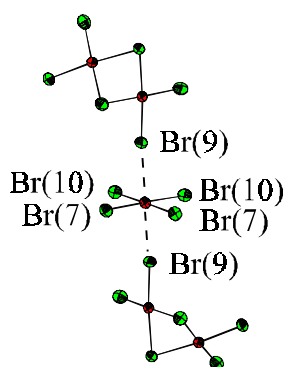


Abb. 108: Koordinationspolyeder um Palladiumatome Pd(1) mit Koordinationserweiterung (unterbrochene Linie)

Auffällig ist die starke Winkelung der [Pd₂Br₆]-Baugruppen, an denen Palladiumatome der Lagen Pd(2) und Pd(3) beteiligt sind. Atome Pd(2) sind im Abstand von 2,405(3) Å bis 2,488(3) Å ($\bar{d} = 2,458$ Å) von vier Bromatomen umgeben. Die Verknüpfung erfolgt über die Kante Br(3)–Br(4), wobei der Winkel Br(3)–Pd(2)–Br(4) mit 85,31(9)° vom 90°-Winkel abweicht. Die starke Winkelung der Baugruppe wird in den Winkeln entlang der Baugruppe Br(8)–Br(3)–Br(8) mit 111,1(1)° und Br(6)–Br(4)–Br(6) mit 111,8(1)° sowie im Diederwinkel mit 111,46(9)° deutlich. Dies führt zu einer Verkürzung des Pd–Pd-Abstandes von 3,52 bis 3,53 Å für eine planare Anordnung um etwa 0,5 Å auf 3,062(4) Å. Der Pd–Pd-Abstand ist damit - trotz des größeren Halogenatoms - kleiner als in den beschriebenen Chloropalladaten. Die starke Winkelung kann verstanden werden, wenn man die zweite Koordinationssphäre in die Betrachtung einbezieht. Die Koordination um Palladiumatome der Lage Pd(2) wird durch ein Sauerstoffatom O(1) sowie ein Bromatom Br(10) zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt. Das Bromatom Br(10) weist einen im Vergleich zum mittleren Pd–Br-Abstand der planaren Koordination um 24,6 % größeren Abstand zu Palladium auf und ist an der Bildung der monomeren [PdBr₄]-Baugruppen beteiligt. Die starke Winkelung der Baugruppe ist durch die Zugehörigkeit des Sauerstoffatoms zur Koordinationserweiterung der beiden verbrückten [PdBr₄]-Baugruppen begründet. Es entstehen über eine Flächenverknüpfung Oktaederdoppel. Die verbrückende Fläche wird von den Atomen Br(3)–Br(4)–O(1) aufgespannt.

Die Beschreibung der Koordination um Pd(2) kann auf die dritte Palladiumlage Pd(3) übertragen werden. Für die rechteckig-planare Umgebung ergibt sich ein mittlerer Pd–Br-Abstand von 2,463 Å, der Winkel an der verbrückenden Kante Br(1)–Pd(3)–Br(2) beträgt 86,49(9)°. Auch in dieser dimeren Baugruppe wird eine starke Winkelung (Diederwinkel 109,42(9)°, Winkel Br(5)–Br(2)–Br(5) = 108,7(1)°, Br(9)–Br(1)–Br(9) = 110,1(1)°), die zu einer Verkürzung des Pd–Pd-Abstandes auf 3,055(3) Å führt, beobachtet. Die Koordinationserweiterung erfolgt analog zur Beschreibung für Pd(2) durch ein Sauerstoffatom O(2) und ein Bromatom Br(7) der monomeren Baugruppen zu verzerrten Oktaederdoppeln.

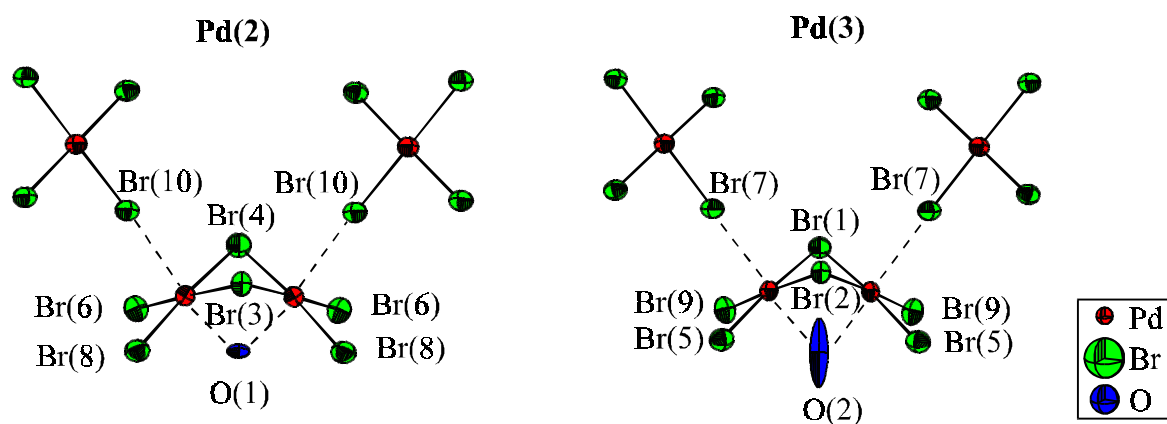


Abb. 109: Koordinationspolyeder um Palladiumatome Pd(2) und Pd(3) unter Berücksichtigung der Koordinationserweiterung (unterbrochene Linien)

Cäsiumatome der Lagen Cs(1) und Cs(2) sind in Form verzerrter Antikuboktaeder koordiniert. An der Bildung dieser Koordinationspolyeder sind im Fall des Atoms Cs(1) elf Bromatome und ein Sauerstoffatom beteiligt, bei Cs(2) neun Brom- sowie drei Sauerstoffatome. Die Umgebung der Cäsiumlagen Cs(3) und Cs(4) lässt sich mit herkömmlichen Polyedern unter Einbeziehung von Abstandswerten bis 4,35 Å als verzerrte Kuboktaeder beschreiben.

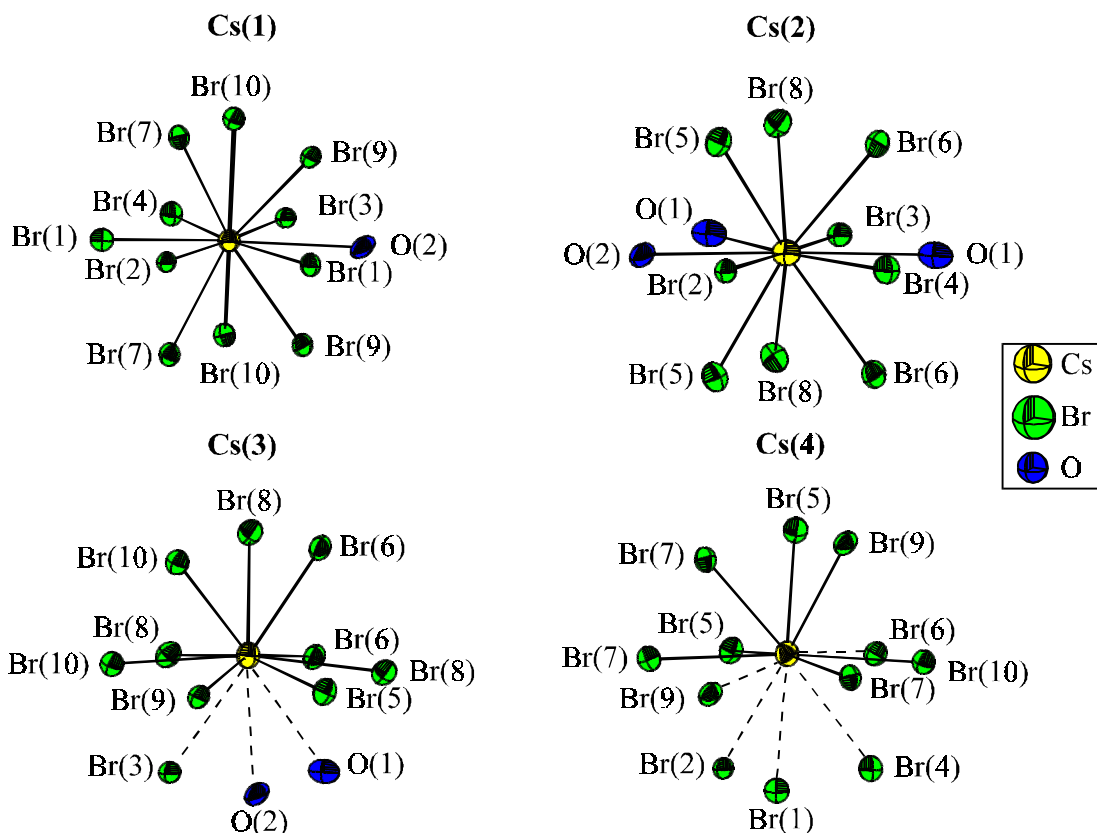


Abb. 110: Koordinationspolyeder um Cäsiumatome (Cs–Br–Abstände und Cs–O–Abstände > 4,0 Å in Form unterbrochener Linien dargestellt, aus Gründen der Übersicht sind nur Cs–Br und Cs–O-Bindungen eingezeichnet)

Die Umgebungen der Bromatome lassen sich auch am besten unter Berücksichtigung von Cs–Br-Abständen bis 4,35 Å beschreiben. Für Bromatome der Lagen Br(1), Br(2), Br(3) und Br(4) ergeben sich verzerrt oktaedrische Umgebungen, die von vier Cäsium- und zwei Palladiumatomen gebildet werden. Dabei ist die Verzerrung insbesondere auf die Winkel Pd–Br–Pd zurückzuführen, da die genannten Bromlagen die verbrückenden Atome der dimeren Einheiten darstellen. Unter Einbeziehung von Cs–Br-Abständen bis 4,0 Å ergibt sich eine Koordinationszahl von CN = 4 (zwei Cäsiumatome + zwei Palladiumatome).

Bromatome der Lagen Br(5), Br(6) und Br(8) sind verzerrt rechteckig-pyramidal von vier Cäsiumatomen als Grundfläche und einem Palladiumatom als Pyramidenspitze koordiniert. Dieses Koordinationspolyeder wird bei Atomen der Lagen Br(7), Br(9) und Br(10) durch ein weiteres Palladiumatom im Abstand von 3,0 bis 3,1 Å zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt.

Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 87 aufgeführt.

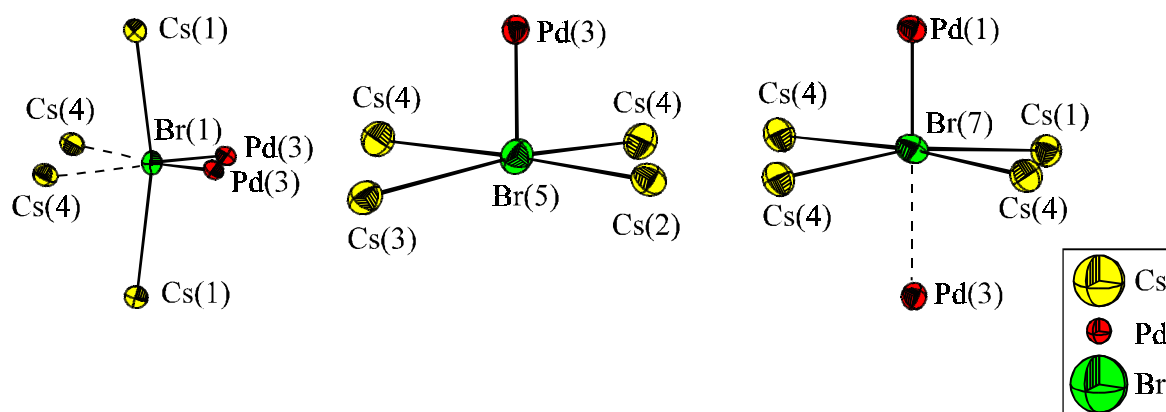


Abb. 111: Koordinationspolyeder um Br(1), Br(5) und Br(7), Abstände > 4,0 Å als unterbrochene Linien dargestellt (Umgebung von Br(1) als Beispiel für Br(1), Br(2), Br(3) und Br(4); Umgebung von Br(5) als Beispiel für Br(5), Br(6) und Br(8); Umgebung von Br(7) als Beispiel für Br(7), Br(9) und Br(10))

Die Umgebungen der Sauerstoffatome ähneln einander. Beide Sauerstofflagen werden von je zwei Palladiumatomen, zwei verbrückenden Brom- und vier terminalen Bromatomen, die eine dimere, gewinkelte [Pd₂Br₆]²⁻-Baugruppe bilden, koordiniert. Die erste, sehr einseitige Koordinationssphäre wird durch zwei Cäsiumatome vervollständigt. In zweiter Koordinationssphäre (Abstand bis 4,4 Å) wird die Koordination der Sauerstoffatome mit zwei weiteren Cäsiumatomen und einem Bromatom ergänzt (CN = 12). Um Aussagen über die

Orientierung der Wasserstoffatome und mögliche Wasserstoffbrückenbindungen machen zu können, ist die Durchführung von Neutronenbeugungsexperimenten notwendig.

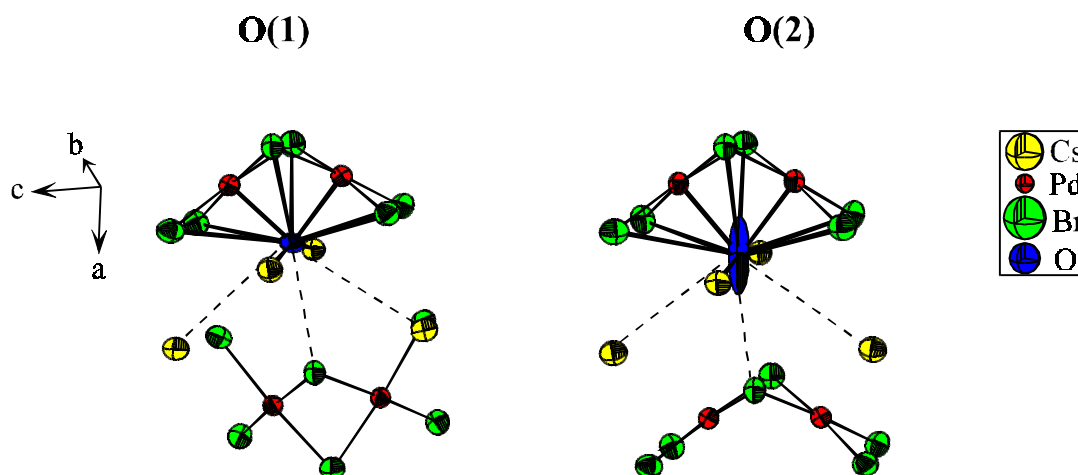


Abb. 112: Koordinationspolyeder von Sauerstoff; die unterbrochenen Linien zeigen die zweite Koordinationssphäre

Tab. 87: Ausgewählte Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (ORFFE [P23])

Cs(1) - Br(9)	3,770 (3)	2 ×	Cs(3) - Br(10)	3,676 (4)
- Br(1)	3,789 (4)		- Br(8)	3,714 (4)
- Br(10)	3,791 (4)	2 ×	- Br(6)	3,760 (3)
- Br(7)	3,794 (3)	2 ×	- Br(10)	3,761 (3)
- Br(1)	3,852 (4)		- Br(8)	3,769 (3)
- Br(4)	3,900 (4)		- Br(6)	3,787 (3)
- O(2)	3,93 (4)		- Br(9)	3,798 (3)
- Br(2)	3,937 (4)		- Br(5)	3,869 (3)
- Br(3)	3,975 (4)		- Br(8)	3,872 (3)
			- Br(3)	4,189 (2)
			- O(2)	4,27 (3)
			- O(1)	4,33 (1)
Cs(2) - O(2)	3,66 (4)		Cs(4) - Br(7)	3,725 (3)
- Br(5)	3,688 (4)	2 ×	- Br(9)	3,749 (3)
- O(1)	3,71 (2)		- Br(5)	3,796 (4)
- Br(8)	3,721 (4)	2 ×	- Br(7)	3,796 (3)
- Br(4)	3,743 (4)		- Br(10)	3,799 (3)
- Br(6)	3,747 (3)	2 ×	- Br(7)	3,800 (3)
- Br(3)	3,747 (3)		- Br(5)	3,820 (3)
- Br(2)	3,798 (4)		- Br(6)	4,019 (4)
- O(1)	3,92 (2)		- Br(9)	4,047 (3)
			- Br(2)	4,058 (2)
			- Br(4)	4,266 (2)
			- Br(1)	4,305 (3)

Pd(1) - Br(7)	2,469 (3)	2 ×	Br(7) - Pd(1) - Br(7)	90,5 (2)	
- Br(10)	2,473 (4)	2 ×	Br(7) - Pd(1) - Br(10)	89,0 (1)	2 ×
- Br(9)	3,109 (2)	2 ×	Br(10) - Pd(1) - Br(10)	91,5 (2)	
Pd(2) - O(1)	2,31 (1)		Br(4) - Pd(2) - Br(6)	91,58 (9)	
- Br(6)	2,405 (3)		Br(6) - Pd(2) - Br(8)	91,0 (1)	
- Br(4)	2,466 (3)		Br(3) - Pd(2) - Br(8)	91,9 (1)	
- Br(8)	2,473 (4)		Br(3) - Pd(2) - Br(4)	85,31 (9)	
- Br(3)	2,488 (3)		Br(8) - Br(3) - Br(8)	111,1 (1)	
- Br(10)	3,062 (4)		Br(6) - Br(4) - Br(6)	111,8 (1)	
- Pd(2)	3,098 (3)		Diederwinkel	111,46 (9)	
Pd(3) - Br(9)	2,403(3)		Br(1) - Pd(3) - Br(2)	86,49 (9)	
- O(2)	2,44 (4)		Br(1) - Pd(3) - Br(9)	89,90 (9)	
- Br(1)	2,461 (3)		Br(2) - Pd(3) - Br(5)	93,3 (1)	
- Br(5)	2,480 (4)		Br(5) - Pd(3) - Br(9)	90,0 (1)	
- Br(2)	2,509 (3)		Br(5) - Br(2) - Br(5)	108,7 (1)	
- Br(7)	3,028 (3)		Br(9) - Br(1) - Br(9)	110,1 (1)	
- Pd(3)	3,055 (3)		Diederwinkel	109,42 (9)	
Br(1) - Pd(3)	2,461(3)	2 ×	Br(5) - Pd(3)	2,480 (4)	
- O(2)	3,27 (6)		- O(2)	3,53 (2)	
- Cs(1)	3,789 (4)		- Cs(2)	3,688 (4)	
- Cs(1)	3,852 (4)		- Cs(4)	3,796 (4)	
- Cs(4)	4,305 (3)	2 ×	- Cs(4)	3,820 (3)	
			- Cs(3)	3,869 (3)	
Br(2) - Pd(3)	2,509 (3)	2 ×	Br(6) - Pd(2)	2,405 (3)	
- O(2)	3,41 (4)		- O(1)	3,36 (1)	
- Cs(2)	3,798 (4)		- Cs(2)	3,747 (3)	
- Cs(1)	3,798 (4)		- Cs(3)	3,760 (3)	
- Cs(4)	4,058 (2)	2 ×	- Cs(3)	3,787 (3)	
			- Cs(4)	4,019 (4)	
Br(3) - Pd(2)	2,488 (3)	2 ×	Br(7) - Pd(1)	2,469 (3)	
- O(1)	3,25 (2)		- Pd(3)	3,028 (3)	
- Cs(2)	3,760 (4)		- Cs(4)	3,725 (3)	
- Cs(1)	3,975 (4)		- Cs(1)	3,794 (3)	
- Cs(3)	4,189 (2)	2 ×	- Cs(4)	3,796 (3)	
			- Cs(4)	3,800 (3)	
Br(4) - Pd(2)	2,466 (3)	2 ×	Br(8) - Pd(2)	2,473 (4)	
- O(1)	3,05 (2)		- O(1)	3,57 (2)	
- Cs(2)	3,743 (4)		- Cs(3)	3,714 (4)	
- Cs(1)	3,900 (4)		- Cs(2)	3,721 (4)	
- Cs(4)	4,266 (2)	2 ×	- Cs(3)	3,769 (3)	
			- Cs(3)	3,872 (3)	

Br(9)	-	Pd(3)	2,403 (3)		Br(10)	-	Pd(1)	2,473 (4)	
	-	Pd(1)	3,109 (2)			-	Pd(2)	3,062 (4)	
	-	O(2)	3,39 (3)			-	Cs(3)	3,676 (4)	
	-	Cs(1)	3,770 (3)			-	Cs(3)	3,761 (3)	
	-	Cs(4)	3,749 (3)			-	Cs(1)	3,791 (4)	
	-	Cs(3)	3,798 (3)			-	Cs(4)	3,799 (4)	
	-	Cs(4)	4,047 (3)						
O(1)	-	Pd(2)	2,31 (1)	2 ×	O(2)	-	Pd(3)	2,44 (4)	2 ×
	-	Br(4)	3,05 (2)			-	Br(1)	3,27 (6)	
	-	Br(3)	3,25 (2)			-	Br(9)	3,39 (3)	2 ×
	-	Br(6)	3,36 (1)	2 ×		-	Br(2)	3,41 (4)	
	-	Br(8)	3,57 (2)	2 ×		-	Br(5)	3,53 (2)	2 ×
	-	Cs(2)	3,71 (2)			-	Cs(2)	3,66 (4)	
	-	Cs(2)	3,92 (2)			-	Cs(1)	3,93 (4)	
	-	Br(3)	4,24 (2)			-	Cs(3)	4,27 (3)	2 ×
	-	Cs(3)	4,33 (1)	2 ×		-	Br(3)	4,38 (4)	2 ×

Im folgenden soll die Beschreibung der Kristallstruktur so erfolgen, daß zunächst die Pd–Br-Teilstrukturen der unterschiedlichen Palladiumlagen diskutiert werden. Anschließend wird die Koordinationserweiterung der Palladiumatome in die Betrachtung einbezogen.

Isolierte [PdBr₄]²⁻-Baugruppen der Palladiumlage Pd(1) sind in Richtung [100] gestapelt angeordnet. Dabei beträgt der kleinste Abstand in Richtung [100] zwischen den gestapelten Einheiten 11,996 Å (Br(10)–Br(7)). In Richtung [001] sind die isolierten Baueinheiten entsprechend der einbeschriebenen Symmetrieelemente 2₁/m gegeneinander verkippt und weisen als kürzeste Abstände zwischen den [PdBr₄]²⁻-Gruppen Werte von 6,483 Å (Br(10)–Br(10)) und 6,510 Å (Br(7)–Br(7)) auf.

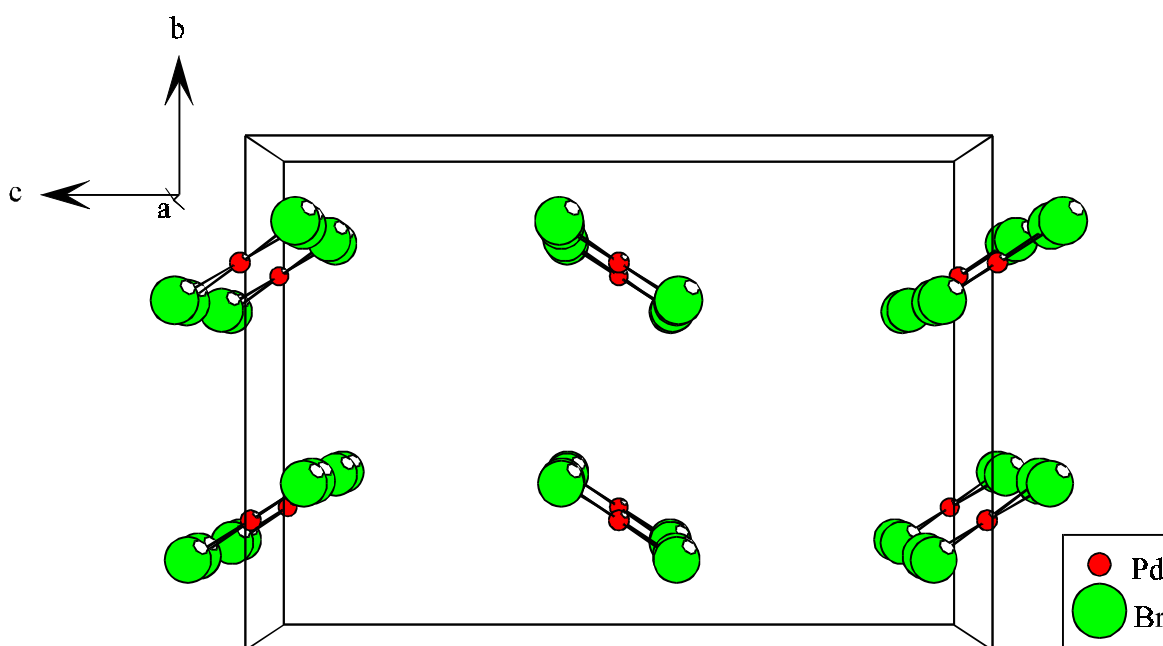


Abb. 113: Pd(1)–Br-Teilstruktur in Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O; Blickrichtung [100]

Die von dimeren Baugruppen der Palladiumlage Pd(2) gebildete Teilstruktur zeigt in Richtung [010] Kanäle auf (Abb. 114). Die stark gewinkelten Baugruppen sind so angeordnet, daß sie mit der Winkelöffnung aufeinander zuweisen. In die entstehenden Kanäle sind die Sauerstoffatome O(1), welche die Koordinationserweiterung der Palladiumatome Pd(2) bilden, eingelagert. Entsprechend der Schraubenachse 2₁ erscheint bei Blick in Richtung [010] eine Reihe von Kanälen vorzuliegen. Die seitliche Ansicht eines „Kanals“ in Richtung [001] zeigt die lückenhafte Anordnung und verdeutlicht die optische Täuschung bezüglich der Ausbildung von „Kanälen“. Der kürzeste Abstand zwischen den dimeren Einheiten beträgt 3,988 Å (Br(8)–Br(6), terminale Bromatome).

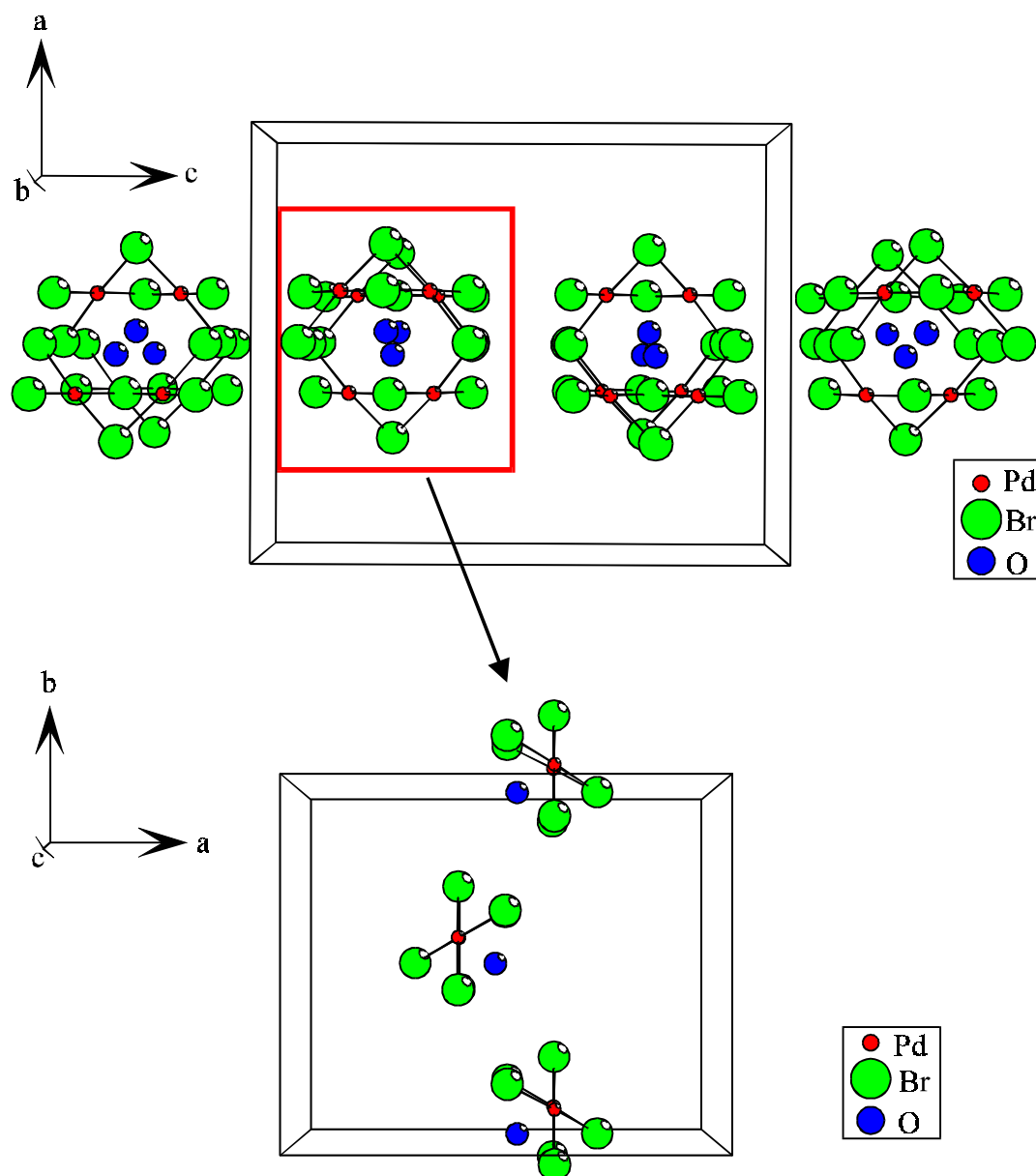


Abb. 114: Pd(2)–Br-Teilstruktur in Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

Die dimeren Baugruppen um Palladiumatome der Lage Pd(3) bilden ähnlich geartete Teilstrukturen in Richtung [010] aus, wie Abbildung 115 zeigt. Im Gegensatz zu den von Pd(2)-Baugruppen gebildeten „Kanälen“ sind die Pd(3)-Einheiten mit der Winkelöffnung voneinander abgewandt. Die zur Koordinationserweiterung beitragenden Sauerstoffatome O(2) liegen auf der Außenseite der stapelähnlichen Anordnungen. Dieser Unterschied zur Pd(2)-Teilstruktur wird auch durch Betrachtung eines Stapels mit Blick Richtung [001] deutlich. Der kürzeste Abstand zwischen zwei dimeren Baugruppen innerhalb eines Stapels beträgt 4,254 Å. Es handelt sich hierbei im Gegensatz zur Pd(2)-Teilstruktur um den Abstand zwischen verbrückenden Bromatomen Br(1) und Br(2).

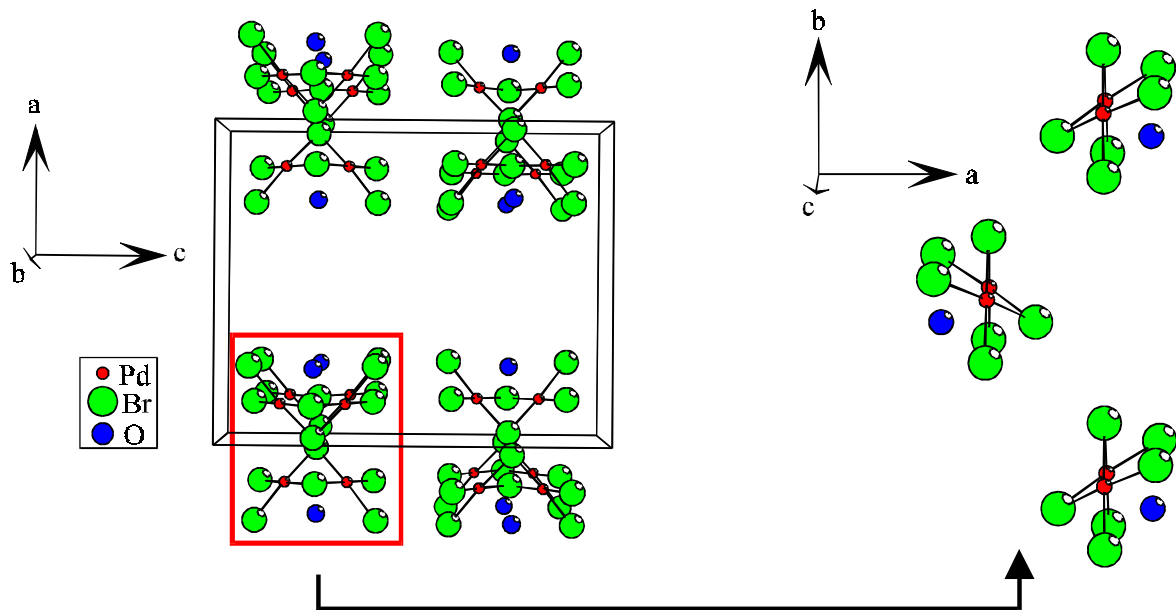


Abb. 115: Pd(3)-Teilstruktur in Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

Das Zusammenfügen der beschriebenen Pd–Br-Teilstrukturen sowie das Einfügen der Cäsiumkationen führt zu einem relativ komplizierten Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit dem Inhalt einer Elementarzelle. Ein Blick in Richtung der kristallographischen b–Achse (Abb. 116) ermöglicht noch am besten die Identifizierung der einzelnen Pd–Br-Teilstrukturen. Ein Blick in Richtung [100] (Abb. 117) läßt gut die Separierung der dimeren Einheiten durch monomere [PdBr₄]²⁻-Baupruppen erkennen.

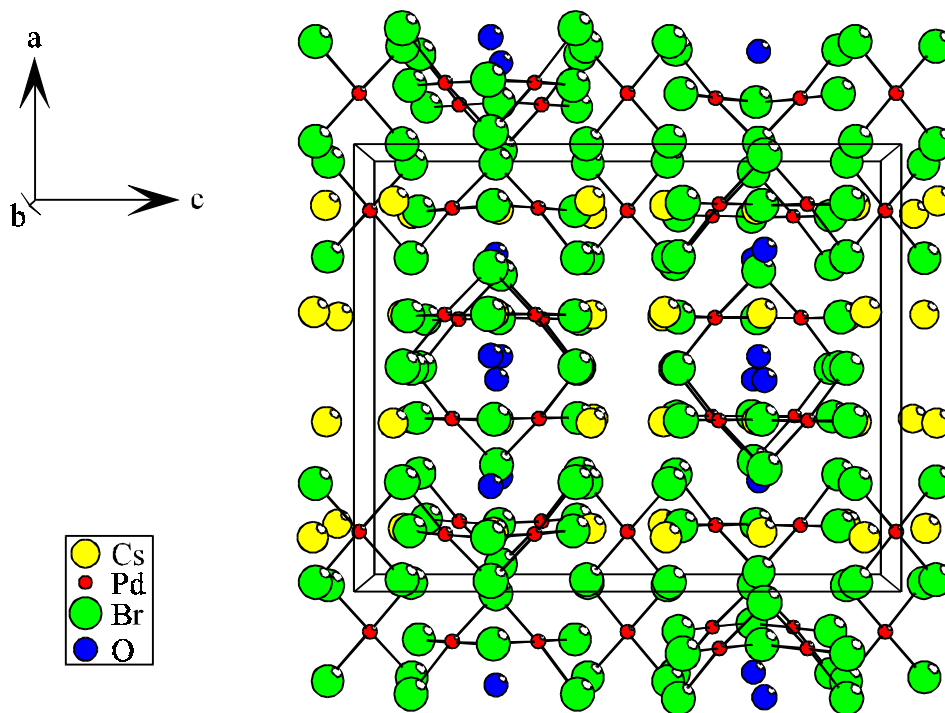


Abb. 116: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O, Blick in Richtung [010]

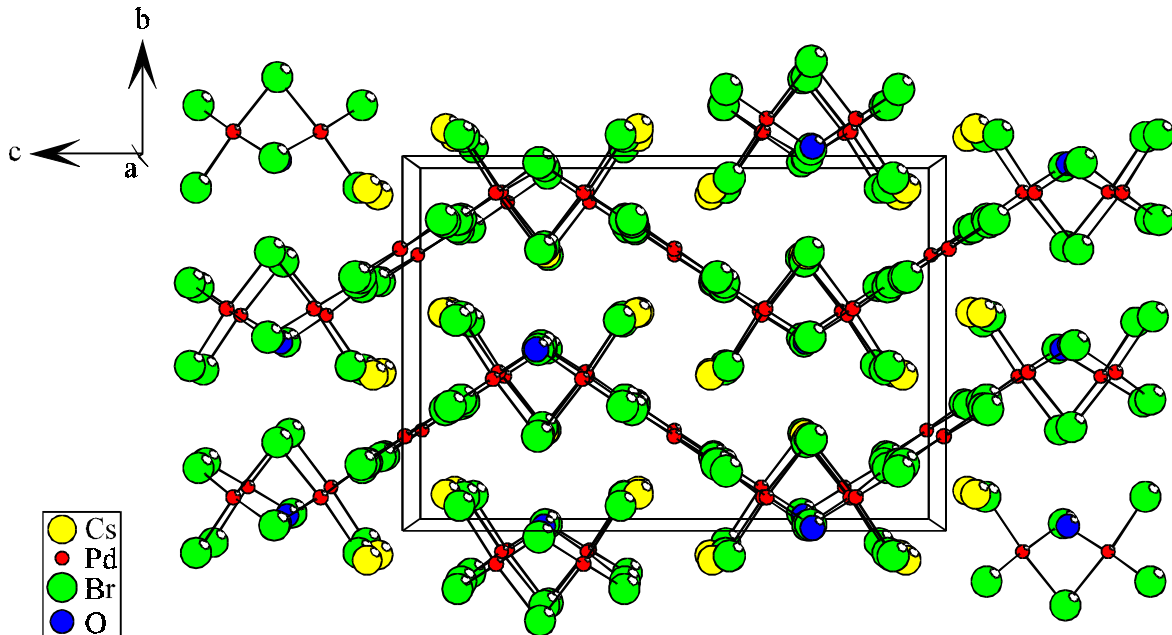


Abb. 117: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O, Blick in Richtung [100]

In Anlehnung an die strukturellen Gegebenheiten in Pb₂PdBr₆ [14] und Tl₈Pd₇Br₂₂ [26] ist es berechtigt, die Koordination der Palladiumatome mit CN = 4 + 2 zu beschreiben. Unter Berücksichtigung dieser Koordinationserweiterung ist es möglich, die Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O als kompliziertes Netz verknüpfter elongierter Oktaeder zu betrachten. Während die [PdBr₄]²⁻-Einheiten Oktaeder bilden, sind die dimeren Einheiten als Oktaederdoppel zu beschreiben. Diese Grundeinheiten sind untereinander über Ecken verknüpft, wie im folgenden dargestellt wird.

Oktaederdoppel der Pd(2)-Teilstruktur sind über die zu ihrer Koordinationserweiterung beitragenden Bromatome Br(10) mit zwei weiteren Oktaedern über Ecken unter Bildung gewellter Ketten verknüpft (Abb. 118).

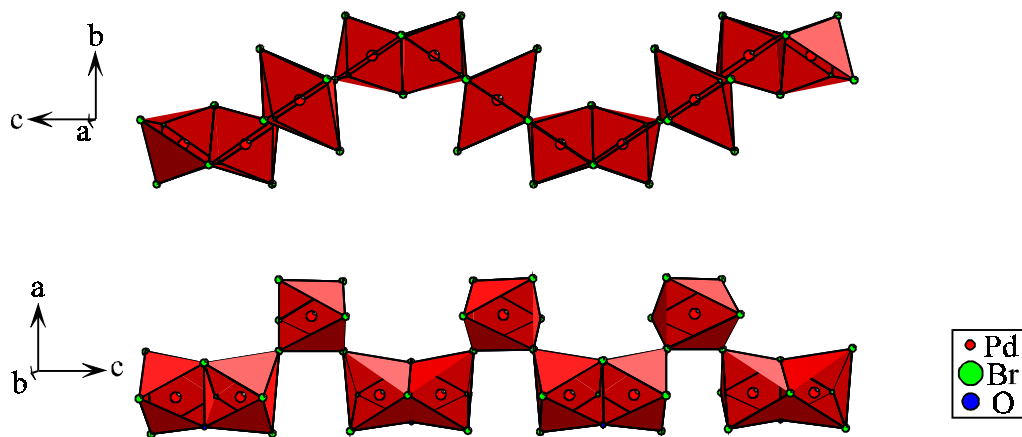


Abb. 118: Ketten der Pd(2)-Pd(1)-Teilstruktur

Oktaederdoppel der Pd(3)-Teilstruktur sind über die terminalen Bromatome Br(9) sowie die zu ihrer Koordinationserweiterung beitragenden Atome der Lage Br(7) der isolierten [PdBr₄]-Baupruppen mit vier Oktaedern um Palladiumatome Pd(1) über Ecken verknüpft. Es kommt so zur Bildung gewellter Schichten der Pd(3)-Pd(1)-Teilstruktur.

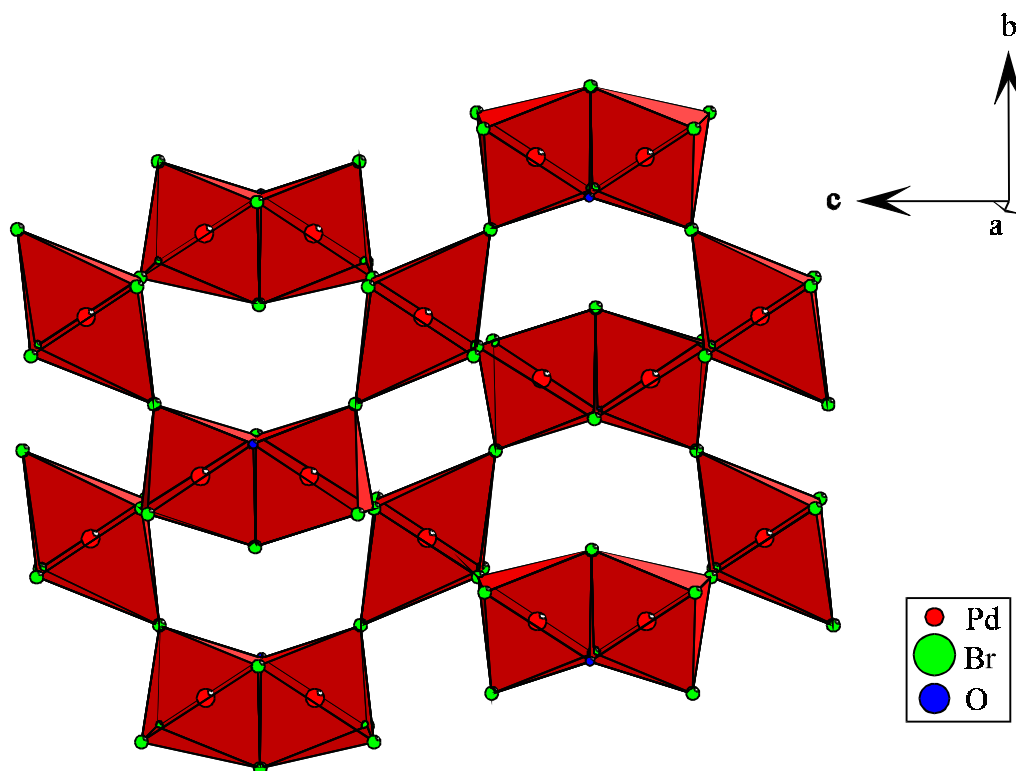


Abb. 119: Schichten der Pd(3)-Pd(1)-Teilstruktur

Für die elongierten Oktaeder um Palladiumatome der Lage Pd(1) ergibt sich somit eine Eckenverknüpfung über alle sechs Ecken mit Oktaederdoppeln unter Ausbildung eines komplizierten Raumnetzes. Verknüpfungen der Oktaederdoppel untereinander werden nicht beobachtet.

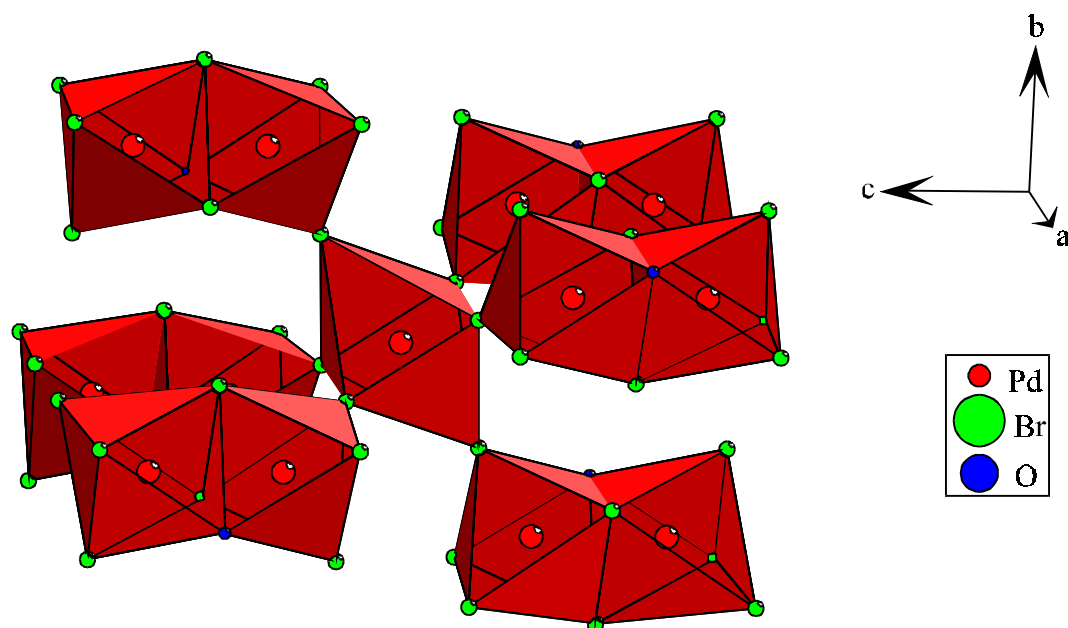


Abb. 120: Eckenverknüpfung der elongierten Oktaeder um Palladiumatome Pd(1) mit Oktaederdoppeln

5.4.4 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für

Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O

Der Madelung-Anteil der Gitterenergie wurde für die Teilstruktur „Cs₆Pd₅Br₁₆“ wie bei den Chloropalladat-hydraten (Kap. 2.5.2.6 und Kap. B 2.5.3.6) ohne Berücksichtigung des Kristallwassers berechnet. Eine Berücksichtigung der Sauerstofflagen als O²⁻ hätte aufgrund der dadurch entstehenden negativen Gesamtladung des Elementarzelleninhalts (-16) zu Verfälschungen der MAPLE-Werte von Cäsium, Palladium und Brom geführt. Trotzdem ist anzumerken, daß das eingelagerte Wasser aufgrund der Koordinationserweiterung, an der es beteiligt ist, einen bedeutenden Anteil an der Bildung der Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O hat.

Der Coulombanteil der Gitterenergie von Pd(1), das isolierte [PdBr₄]²⁻-Baugruppen bildet, ist im Vergleich zu den Werten der an der Bildung dimerer Baugruppen beteiligten Palladiumatome erhöht. Dies wurde bereits bei den Chloropalladaten Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O (Kap. B 2.6.2.6) und Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 2.6.3.6), die gleichzeitig monomere und dimere Einheiten enthalten, beobachtet.

Verbrückende Bromatome (Br(1) bis Br(4)) weisen höhere MAPLE-Werte zwischen 117,0 kcal·mol⁻¹ und 127,5 kcal·mol⁻¹ auf als terminale Bromatome. Auffällig ist, daß Atome Br(9) mit 110,77 kcal·mol⁻¹ einen im Vergleich zu den übrigen terminalen Bromatomen (74,8 bis 78,8 kcal·mol⁻¹) um über 42 % höheren Anteil der Gitterenergie zeigen. Dies ist mit der Funktion der Bromatome Br(9) bezüglich der Koordinationserweiterung der monomeren Einheiten zu elongierten Oktaedern zu erklären. Die MAPLE-Werte der Bromatome der monomeren Einheit liegen mit 102 und 105,5 kcal·mol⁻¹ in einem mit isolierten Baugruppen - z.B. in Rb₂PdBr₄ (99,5 kcal·mol⁻¹) [74] - vergleichbaren Rahmen. Die geringfügig höheren Werte sind hier ebenfalls durch die Koordinationserweiterung, zu der sie beitragen, zu erklären.

Es ergibt sich für die Teilstruktur „Cs₆Pd₅Br₁₆“ ein Coulombanteil der Gitterenergie von 3805,01 kcal·mol⁻¹. Dieser Wert weicht von dem Wert der Summe der Edukte, unter Verwendung des extrapolierten Coulombanteils der Gitterenergie für PdBr₂ (vgl. Kap. A 6.3.1), um nur 0,9 % ab. Die Verwendung des Madelunganteils der Gitterenergie von PdBr₂ entsprechend der Strukturlösung von *Brodersen, Thiele und Gaedcke* [23] würde mit 6,9 % eine große Abweichung ergeben.

Tab. 88: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für „Cs₆Pd₅Br₁₆“

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs(1)	183,65	10,8753	377,04	-0,42294	0,50813	70,1680	70,1680	168,6036
Cs(2)	179,22	8,9750	368,81	-0,46679	0,56081	77,4422	77,4422	186,0826
Cs(3)	181,86	9,5774	367,59	-0,53051	0,63737	88,0141	88,0141	211,4854
Cs(4)	185,43	10,8997	372,47	-0,50811	0,61046	84,2977	84,2977	202,5553
Pd(1)	61,22	4,2731	246,91	-1,15320	2,77098	382,6444	95,6611	229,8599
Pd(2)	60,60	4,1054	240,49	-1,04015	2,49934	345,1326	86,2831	207,3261
Pd(3)	60,73	4,1295	240,29	-0,99027	2,37948	328,5820	82,1455	197,3839
Br(1)	192,84	4,5774	246,13	0,75522	0,90735	125,2955	125,2955	301,0672
Br(2)	196,98	5,4395	250,91	0,71890	0,86371	119,2695	119,2695	286,5876
Br(3)	195,40	4,9558	248,81	0,76850	0,92330	127,4976	127,4976	306,3585
Br(4)	193,19	4,6784	246,62	0,70526	0,84732	117,0060	117,0060	281,1488
Br(5)	194,10	4,8488	247,97	0,47020	0,56491	78,0089	78,0089	187,4442
Br(6)	191,96	4,5046	240,49	0,45110	0,54196	74,8389	74,8389	179,8273
Br(7)	194,42	5,2093	246,91	0,63582	0,76389	105,4856	105,4856	253,4667
Br(8)	193,15	4,8714	247,33	0,45656	0,54852	75,7453	75,7453	182,0051
Br(9)	192,39	4,6041	240,29	0,66769	0,80218	110,7731	110,7731	266,1719
Br(10)	193,56	5,1608	247,34	0,61459	0,73839	101,9635	101,9635	245,0037

Raumerfüllung: 67,75 %

Madelungkonstante: 27,5546

Coulombanteil der Gitterenergie: 3805,0063(5) kcal·mol⁻¹
15927,761(2) kJ·mol⁻¹

Coulombanteil der Gitterenergie
als Summe der Edukte 3840,08 kcal·mol⁻¹
16074,59 kJ·mol⁻¹
(6 · E_c(CsBr) + 5 · E_c(PdBr₂)):

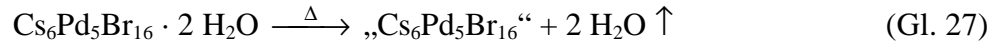
5.4.5 Abschließende Anmerkungen

Zur näheren Charakterisierung von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O sind thermoanalytische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen notwendig. Auf diese wurde aus Zeitgründen bisher verzichtet.

Für das IR-Spektrum ist unter Berücksichtigung der Teilstruktur „Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 O²⁻“ ein bandenreiches Spektrum (maximale Bandenzahl: 132 = 39 B_{1u} + 47 B_{2u} + 46 B_{3u}) zu erwarten. Eine relativ große Anzahl von Linien sollte auch im Raman-Spektrum (47 A_g + 48 B_{1g}

+ 40 B_{2g} + 39 B_{3g}) auftreten, wobei es sich bei den Normalschwingungen der Rasse B_{ng} (n = 1,2,3) um Gitterschwingungen handelt.

Bei thermoanalytischen Untersuchungen, bei denen über die Thermogravimetrie die Menge an eingelagertem Wasser bestimmt werden soll, ist eine für DTA/TG-Untersuchungen große Einwaage notwendig, da der Masseverlust nach Gleichung 27 nur 1,36 % der Gesamteinwaage beträgt.



Interessant ist die Frage, ob durch Abspaltung des Kristallwassers eine stabile Verbindung der Summenformel „Cs₆Pd₅Br₁₆“ erhalten wird, oder ob – wie beim Chloropalladat-hydrat gleichen Formeltyps – ein Gemenge unterschiedlicher Phasen entsteht.

5.5 Cs₈Pd₇Br₂₂

5.5.1 Darstellung und röntgenographische Untersuchungen von Cs₈Pd₇Br₂₂

Aus dem ausgehend von einem Substanzgemenge mit dem molaren Verhältnis von CsBr und PdBr₂ wie 1:1 unter solvothermalen Bedingungen mit HBr als Lösungsmittel hergestellten Präparat war bereits ein Kristall der oben beschriebenen Verbindung M₂Cs₈Pd₅Br₂₀ (Kap. B 5.3) isoliert worden. Zusätzlich konnte ein weiterer Kristall separiert werden, der bei der Metrikbestimmung an einem κ-CCD-Diffraktometer eine andere Metrik ergab. Die experimentell bestimmten Elementarzellenparameter von

$$\begin{array}{ll} a = 13,150(1) \text{ \AA} & \alpha = 106,75(1)^\circ \\ b = 15,479(1) \text{ \AA} & \beta = 100,70(1)^\circ \\ c = 26,847(1) \text{ \AA} & \gamma = 90,02(1)^\circ \end{array}$$

können mit Hilfe der Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

transformiert werden. Die dabei erhaltenen Elementarzellenparameter weisen mit Werten von

$$\begin{array}{ll} a = 51,479(1) \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 15,479(1) \text{ \AA} & \beta = 101,18(1)^\circ \\ c = 13,150(1) \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

auf eine monokline Elementarzelle mit sehr großer kristallographischer a-Achse hin. Als mögliche Raumgruppentypen wurden aufgrund der Auslöschungsbedingungen Cc (Nr. 9) und C2/c (Nr. 15) bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte im zentrosymmetrischen Raumgruppentyp C2/c mit Hilfe Direkter Methoden (SHELXS-86). Die Verfeinerung wurde mittels Full-Matrix-Least-Squares-Rechnungen durchgeführt. Als Summenformel ergab sich Cs₈Pd₇Br₂₂, wobei eine Betrachtung der enthaltenen Baueinheiten sofort zeigt, daß keine Isotypie zum bekannten Thalliumbromopalladat Tl₈Pd₇Br₂₂ [26] gleichen Formeltyps besteht.

Auffällig sind die unbefriedigend hohen resultierenden Gütefaktoren. Bereits der interne R-Wert ist mit einem Wert von R(int) = 0,2223 sehr groß. Trotz Verfeinerung der Para-

meter anisotroper thermischer Auslenkung, einem sinnvollen Strukturmodell sowie Abständen und Winkeln resultieren R-Werte von

$$\begin{aligned}R1 &= 0,1433 (F_o > 4 \sigma (F_o), 2196 \text{ Reflexe}) \\R1 &= 0,2698 (\text{alle } F_o, 5889 \text{ Reflexe}) \\wR2 &= 0,4486.\end{aligned}$$

Auffällig ist zudem, daß trotz zweier Strukturmodelle, M₂Cs₈Pd₅Br₂₀ und Cs₈Pd₇Br₂₂, die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt und die dem gleichen Präparat entnommen wurden, eine Zuordnung der Reflexe des Pulverdiffraktogramms weiterhin nicht möglich ist. Vielmehr muß durch die Reaktion ein Hauptprodukt entstanden sein, dessen Kristallstruktur noch unbekannt ist.

Das Reflexmuster des Pulverdiffraktogramms von Cs₈Pd₇Br₂₂ wurde mit dem Programm CERIUS [P3] simuliert. Im Bereich zwischen $20^\circ \leq 2\Theta \leq 35^\circ$ treten für Cs₈Pd₇Br₂₂ wie auch für M₂Cs₈Pd₅Br₂₀ (vgl. Kapitel 5.3) zahlreiche starke Reflexe auf.

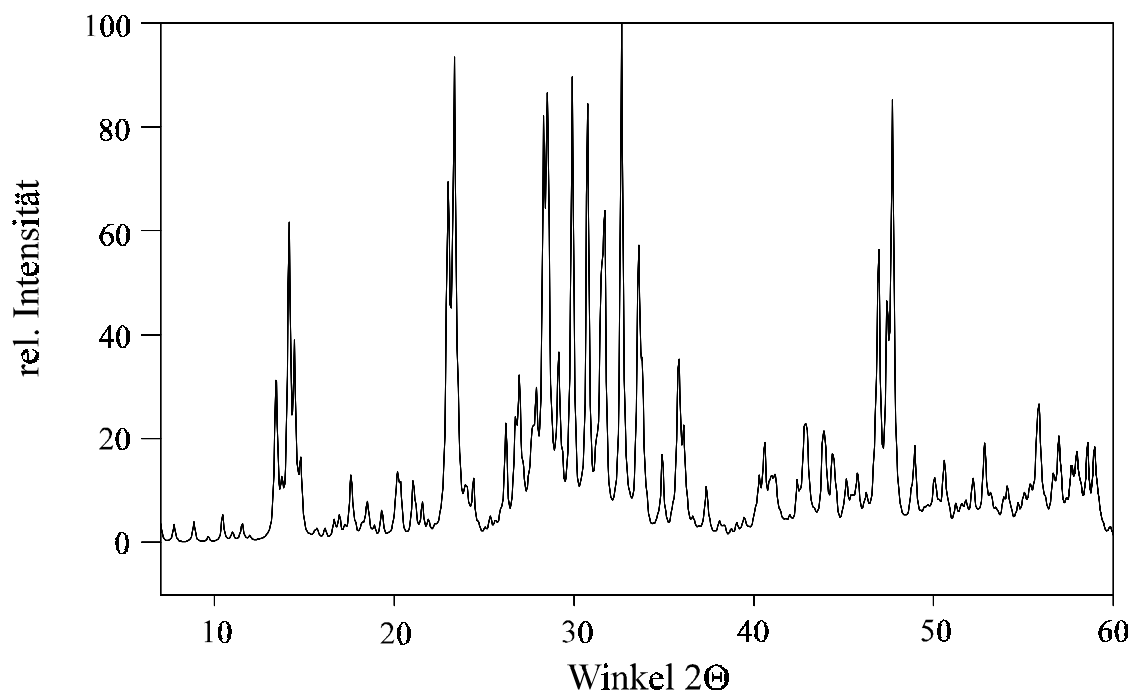


Abb. 121: Simulation eines Pulverdiffraktogramms von Cs₈Pd₇Br₂₂ (CERIUS [P6])

Tab. 89: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von Cs₈Pd₇Br₂₂

Formel	Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	C2/c (Nr. 15)
Elementarzellenparameter	a = 51,479 (1) Å b = 15,479 (1) Å c = 13,150 (1) Å β = 101,18 (1)°
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	10267,06 Å ³ / 10443,4 Å ³
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Detektorabstand	30 mm
Anzahl der Frames	200
Meßzeit pro Frame	120 sec
Drehwinkel pro Frame	1°
Meßmethode	φ-Scan
Completeness	95,3 %
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo + Scalepack [P12]
Meßbereich	5,09° ≤ 2θ ≤ 43,93° d: 8,00 – 0,95
Reflexbereich	-53 ≤ h ≤ 53, -16 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 13
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [P15])
μ	25,12 mm ⁻¹
F(000)	12256
Zahl der gemessenen Reflexe	20746
Zahl der unabhängigen Reflexe	5889
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares (SHELXL-93 [P16])
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,2223
Zahl der verfeinerten Parameter	336
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,1433 (2196 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,2698 (5889 Reflexe)
wR2	0,4486
GooF	1,026
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) (max./min.)	9,10 (d(Br(19)) = 2,37 Å) / -2,34

Tab. 90: Atomparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in \AA^2 von Cs₈Pd₇Br₂₂
 $(U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	8f	0,4079(1)	0,3710 (4)	0,1771 (4)	0,051 (2)
Cs(2)	8f	0,4749 (1)	0,1238 (4)	0,3935 (5)	0,059 (2)
Cs(3)	8f	0,0264 (1)	0,1247 (5)	0,1026 (4)	0,060 (2)
Cs(4)	8f	0,3393 (2)	0,1257 (4)	0,2937 (5)	0,068 (2)
Cs(5)	8f	0,1576 (1)	0,1290 (4)	0,2003 (5)	0,063 (2)
Cs(6)	8f	0,2213 (1)	0,3779 (4)	0,0493 (5)	0,059 (2)
Cs(7)	8f	0,0948 (1)	0,3742 (4)	0,3268 (5)	0,062 (2)
Cs(8)	8f	0,2900 (1)	0,4025 (4)	0,4106 (4)	0,056 (2)
Pd(1)	4d	¼	¼	½	0,050 (3)
Pd(2)	4e	0	0,8717 (5)	¼	0,029 (2)
Pd(3)	8f	0,3150 (1)	0,3751 (4)	0,1127 (5)	0,038 (2)
Pd(4)	8f	0,2500 (1)	0,1336 (5)	0,2687 (5)	0,042 (2)
Pd(5)	8f	0,0621 (1)	0,1332 (4)	0,4522 (4)	0,035 (2)
Pd(6)	8f	0,1223 (1)	0,1312 (5)	0,4981 (5)	0,042 (2)
Pd(7)	8f	0,4364 (2)	0,1151 (4)	0,0263 (5)	0,042 (2)
Pd(8)	8f	0,1261 (2)	0,3859 (4)	0,0161 (5)	0,046 (2)
Br(1)	8f	0,2240 (2)	0,2517 (7)	0,3253 (7)	0,053 (3)
Br(2)	8f	0,2779 (2)	0,1384 (6)	0,4469 (7)	0,054 (3)
Br(3)	8f	0,4713 (2)	0,2612 (6)	0,1548 (7)	0,045 (3)
Br(4)	8f	0,4714 (2)	0,4838 (6)	0,1561 (6)	0,041 (2)
Br(5)	8f	0,3414 (2)	0,2584 (6)	0,0627 (7)	0,048 (3)
Br(6)	8f	0,3455 (2)	0,4785 (6)	0,0598 (7)	0,046 (3)
Br(7)	8f	0,2885 (2)	0,4952 (6)	0,1578 (6)	0,041 (3)
Br(8)	8f	0,2852 (2)	0,2719 (6)	0,1753 (7)	0,047 (3)
Br(9)	8f	0,2220 (2)	0,1383 (6)	0,1030 (7)	0,051 (3)
Br(10)	8f	0,2765 (2)	0,0155 (6)	0,2133 (8)	0,054 (3)
Br(11)	8f	0,4636 (2)	0,3607 (6)	0,4128 (7)	0,054 (3)
Br(12)	8f	0,0355 (2)	0,2478 (6)	0,3610 (6)	0,047 (3)
Br(13)	8f	0,4079 (2)	0,4771 (6)	0,4496 (6)	0,041 (2)
Br(14)	8f	0,0923 (2)	0,1300 (6)	0,3217 (6)	0,038 (2)
Br(15)	8f	0,3535 (2)	0,3645 (6)	0,3257 (6)	0,052 (3)
Br(16)	8f	0,1513 (2)	0,2420 (6)	0,4475 (7)	0,054 (3)
Br(17)	8f	0,0366 (2)	0,3843 (7)	0,1024 (7)	0,056 (3)
Br(18)	8f	0,4632 (2)	0,0032 (6)	0,1244 (7)	0,055 (3)
Br(19)	8f	0,0952 (2)	0,2800 (6)	0,0702 (7)	0,049 (3)
Br(20)	8f	0,4050 (2)	0,1144 (6)	0,1513 (7)	0,050 (3)
Br(21)	8f	0,3468 (2)	0,0047 (6)	0,0382 (8)	0,060 (3)
Br(22)	8f	0,1535 (2)	0,3833 (7)	0,1896 (7)	0,062 (3)

Tab. 91: Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{ij} in \AA^2 von Cs₈Pd₇Br₂₂ entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 (a^*)^2 + U_{22} k^2 (b^*)^2 + \dots + U_{12} h k a^* b^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	0,054 (4)	0,047 (4)	0,049 (4)	-0,002 (3)	0,004 (3)	0,005 (4)
Cs(2)	0,071 (5)	0,042 (4)	0,065 (4)	0,008 (3)	0,019 (4)	0,001 (4)
Cs(3)	0,061 (5)	0,068 (5)	0,049 (4)	0,003 (3)	0,006 (3)	0,001 (4)
Cs(4)	0,082 (5)	0,050 (4)	0,066 (4)	0,010 (4)	0,009 (4)	0,007 (4)
Cs(5)	0,074 (5)	0,052 (4)	0,064 (4)	-0,001 (4)	0,021 (4)	0,009 (4)
Cs(6)	0,071 (5)	0,044 (4)	0,059 (4)	0,002 (3)	0,001 (3)	0,000 (4)
Cs(7)	0,073 (5)	0,041 (4)	0,068 (4)	0,000 (3)	0,005 (4)	0,001 (4)
Cs(8)	0,066 (5)	0,054 (4)	0,045 (4)	-0,008 (3)	0,002 (3)	-0,003 (4)
Pd(1)	0,057 (8)	0,033 (7)	0,059 (7)	-0,008 (5)	0,010 (6)	-0,011 (6)
Pd(2)	0,043 (6)	0,008 (4)	0,031 (5)	0	-0,006 (4)	0
Pd(3)	0,047 (5)	0,028 (4)	0,040 (4)	-0,003 (3)	0,009 (3)	-0,002 (4)
Pd(4)	0,043 (5)	0,032 (4)	0,048 (4)	0,002 (3)	-0,002 (4)	-0,002 (4)
Pd(5)	0,045 (5)	0,028 (4)	0,030 (4)	-0,001 (3)	0,003 (3)	-0,003 (4)
Pd(6)	0,050 (5)	0,033 (4)	0,039 (4)	0,000 (3)	0,002 (3)	0,004 (4)
Pd(7)	0,054 (5)	0,030 (4)	0,039 (4)	-0,010 (3)	0,005 (4)	-0,004 (4)
Pd(8)	0,054 (5)	0,031 (4)	0,051 (4)	0,005 (3)	0,010 (4)	-0,002 (4)
Br(1)	0,054 (7)	0,053 (7)	0,051 (6)	-0,006 (5)	0,006 (5)	0,006 (6)
Br(2)	0,053 (7)	0,048 (7)	0,059 (6)	-0,001 (5)	0,003 (5)	0,008 (5)
Br(3)	0,051 (7)	0,034 (6)	0,048 (6)	-0,013 (4)	0,007 (5)	-0,002 (5)
Br(4)	0,042 (6)	0,032 (5)	0,045 (5)	0,007 (4)	0,002 (4)	0,010 (5)
Br(5)	0,058 (7)	0,034 (6)	0,051 (6)	-0,006 (4)	0,008 (5)	0,012 (5)
Br(6)	0,043 (7)	0,049 (6)	0,049 (6)	0,006 (5)	0,020 (5)	-0,006 (5)
Br(7)	0,053 (7)	0,039 (6)	0,033 (5)	0,002 (4)	0,010 (4)	0,006 (5)
Br(8)	0,052 (7)	0,030 (6)	0,060 (6)	-0,006 (5)	0,012 (5)	-0,001 (5)
Br(9)	0,055 (7)	0,045 (6)	0,057 (6)	0,007 (5)	0,016 (5)	0,001 (5)
Br(10)	0,050 (7)	0,034 (6)	0,079 (7)	0,006 (5)	0,013 (5)	0,008 (5)
Br(11)	0,075 (8)	0,048 (6)	0,045 (5)	0,001 (5)	0,026 (5)	-0,002 (6)
Br(12)	0,058 (7)	0,038 (6)	0,044 (5)	0,007 (4)	0,005 (5)	0,005 (5)
Br(13)	0,056 (7)	0,026 (5)	0,039 (5)	0,002 (4)	0,006 (5)	0,001 (5)
Br(14)	0,036 (5)	0,047 (6)	0,029 (5)	0,005 (4)	0,004 (4)	-0,001 (5)
Br(15)	0,063 (7)	0,055 (7)	0,034 (5)	0,002 (5)	0,001 (5)	-0,012 (6)
Br(16)	0,066 (8)	0,039 (6)	0,050 (6)	0,007 (5)	-0,004 (5)	-0,005 (5)
Br(17)	0,067 (7)	0,054 (7)	0,049 (6)	0,001 (5)	0,016 (5)	0,006 (6)
Br(18)	0,061 (8)	0,036 (6)	0,067 (7)	0,008 (5)	0,013 (5)	0,009 (5)
Br(19)	0,059 (7)	0,040 (6)	0,047 (5)	0,002 (5)	0,009 (5)	-0,003 (5)
Br(20)	0,061 (7)	0,040 (6)	0,048 (5)	-0,007 (5)	0,008 (5)	0,003 (5)
Br(21)	0,057 (8)	0,045 (7)	0,075 (7)	0,000 (5)	0,007 (6)	0,001 (6)
Br(22)	0,083 (8)	0,048 (7)	0,048 (6)	-0,002 (5)	-0,003 (6)	0,002 (6)

5.5.2 Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von Cs₈Pd₇Br₂₂ weist acht unterschiedliche Palladiumlagen auf. Neben den bekannten isolierten [PdBr₄]²⁻- und dimeren, stark gewinkelten [Pd₂Br₆]²⁻-Baueinheiten wird erstmals eine trimere Baugruppe [Pd₃Br₈]²⁻ beobachtet.

Die isolierten Baugruppen beinhalten die Palladiumlagen Pd(2) und Pd(3) als Zentralatome. Abweichungen von quadratisch-planarer Umgebung entstehen durch unterschiedliche Pd–Br-Abstände sowie von 90° abweichenden Winkeln. Zusätzlich kann, wie bereits bei Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 5.4), von einer Koordinationserweiterung zu einem elongierten, verzerrten Oktaeder gesprochen werden. Die Abstände der zugehörigen Bromatome Br(11) (2 ×) für Pd(2) bzw. Br(9) und Br(15) für Pd(3) sind gegenüber dem mittleren Pd–Br-Abstand der planaren Umgebung um etwa 27 % aufgeweitet. An diesem Vorgang sind für Pd(2) zwei dimere Baugruppen, für Pd(3) eine dimere sowie die trimere Einheit beteiligt.

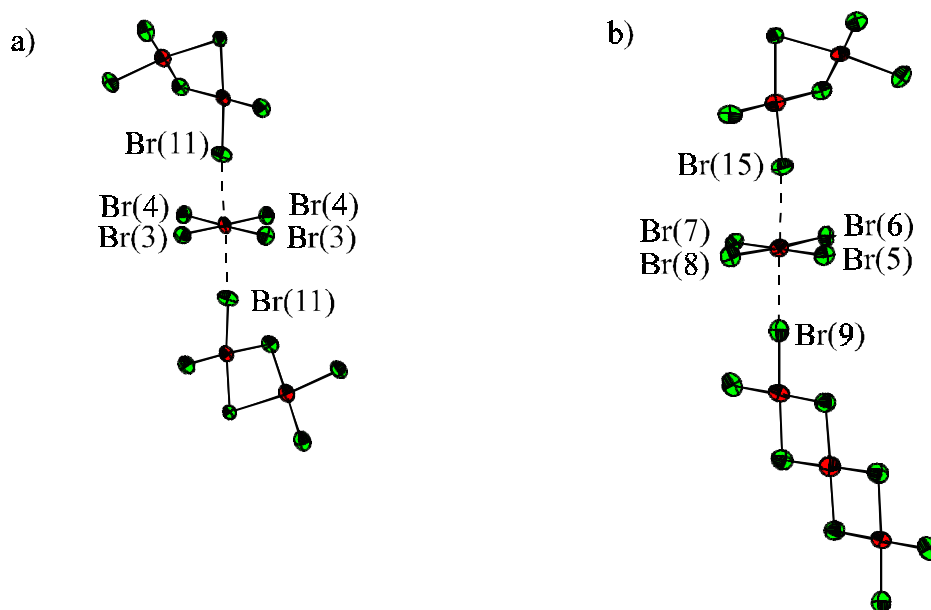


Abb. 122: Umgebungen um Palladiumatome a) Pd(2) und b) Pd(3) unter Berücksichtigung der Koordinationserweiterung (unterbrochene Linien)

Die Palladiumlagen Pd(5) und Pd(6) sowie Pd(7) und Pd(8) bilden jeweils dimere Baugruppen, die vergleichbar stark gewinkelt sind wie die entsprechenden Einheiten in Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 5.4). Dadurch ist der Pd–Pd-Abstand ebenso stark verkürzt. Die Winkel an den verknüpfenden Kanten Br–Pd–Br liegen mit Werten von 86,5° und 86,9° bzw. 84,1° und 85,1° unterhalb des von *Broderson, Thiele* und *Gaedcke* [23] beschriebenen

Wertes für PdBr₂ (87,3°). Für alle an dimeren Baugruppen beteiligten Palladiumatome kann eine Koordinationserweiterung durch ein weiteres Bromatom beobachtet werden, das in einem Abstandsbereich von 3,06 Å bis 3,16 Å liegt und den isolierten [PdBr₄]²⁻-Einheiten zuzuordnen ist.

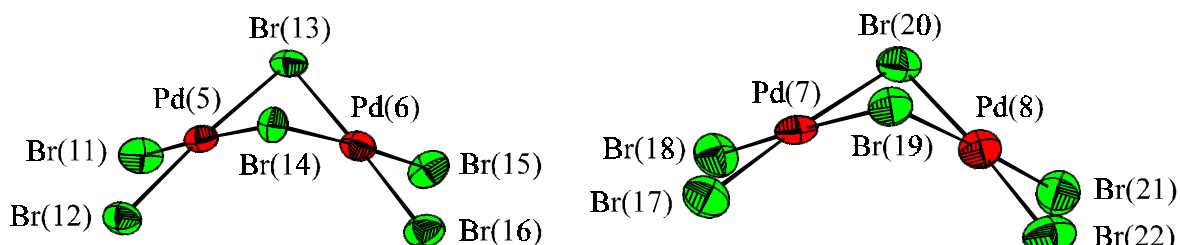


Abb. 123: Dimere [Pd₂Br₆]²⁻-Baugruppen in Cs₈Pd₇Br₂₂

Eine erstmals beobachtete Teileinheit ist die planare trimere Baugruppe [Pd₃Br₈]²⁻ (Abb. 124). Sie ist inversionssymmetrisch mit einem Palladiumatome der Lage Pd(1) im Zentrum aufgebaut. Die Verknüpfung erfolgt mit zwei weiteren Teileinheiten mit Atomen der Lage Pd(4) als Zentralatome über trans-ständige Kanten. Auffällig ist, daß der Winkel an der verbrückenden Kante Br(1)–Pd(1)–Br(2) entgegen den Beobachtungen in dimeren Einheiten und in binären Palladiumhalogeniden mit 89,0(3)° erheblich schwächer gestaucht ist. Der zweite Winkel an der verbrückenden Kante Br(1)–Pd(4)–Br(2) nimmt mit 86,6(4)° einen Wert in für Kantenverknüpfungen erwarteter Größenordnung an.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß in einem Bromopalladat erstmals die Bildung einer planaren trimeren Baugruppe beobachtet wurde, obwohl alle hier beschriebenen dimeren Baueinheiten [Pd₂Br₆]²⁻ und die Ketten ¹[PdBr_{4/2}] in der Kristallstruktur von PdBr₂ [23] stark gewinkelt sind. Eine solche Baueinheit wäre eher mit der Kristallstruktur von PdCl₂ (Kap. B 1.1.1) oder α-PdI₂ [24] in Einklang zu bringen und daher in Chloro- oder Iodopalladaten zu erwarten gewesen.

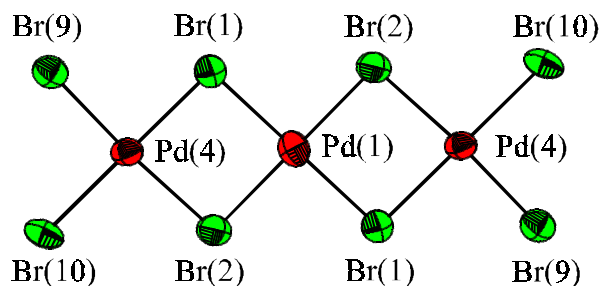


Abb. 124: Trimere $[\text{Pd}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Baugruppe in $\text{Cs}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$

Die Umgebung der Cäsiumatome Cs(1) erinnert an einen verzerrten Antikuboktaeder, bei dem jedoch ein koordinierendes Atom in der sechseckigen Mittelfläche fehlt. Atome der Lagen Cs(2) und Cs(4) sind verzerrt trigonal-prismatisch umgeben. Die Zentralatome sind dabei aus der Mitte des Prismas in Richtung der von Br(11)–Br(18)–Br(17)–Br(3) für Cs(2) bzw. Br(16)–Br(5)–Br(21)–Br(21) für Cs(4) aufgespannten Fläche verschoben. Zusätzlich wird das Polyeder durch je drei weitere Bromatome überkappt. In die zweite Koordinationssphäre von Cs(4) ist ein Bromatom Br(20) einzubeziehen, welches die Fläche, in die das Cäsiumatom verschoben ist, mit einem Cs–Br-Abstand von 4,17(1) Å überkappt.

Die Koordinationspolyeder um Cäsiumatome der Lagen Cs(3), Cs(5), Cs(6) und Cs(8) lassen sich am besten unter Berücksichtigung von Cs–Br-Abständen bis zu 4,32 Å als verzerrte Kuboktaeder beschreiben. Cäsiumatome Cs(7) werden von neun Bromatomen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben.

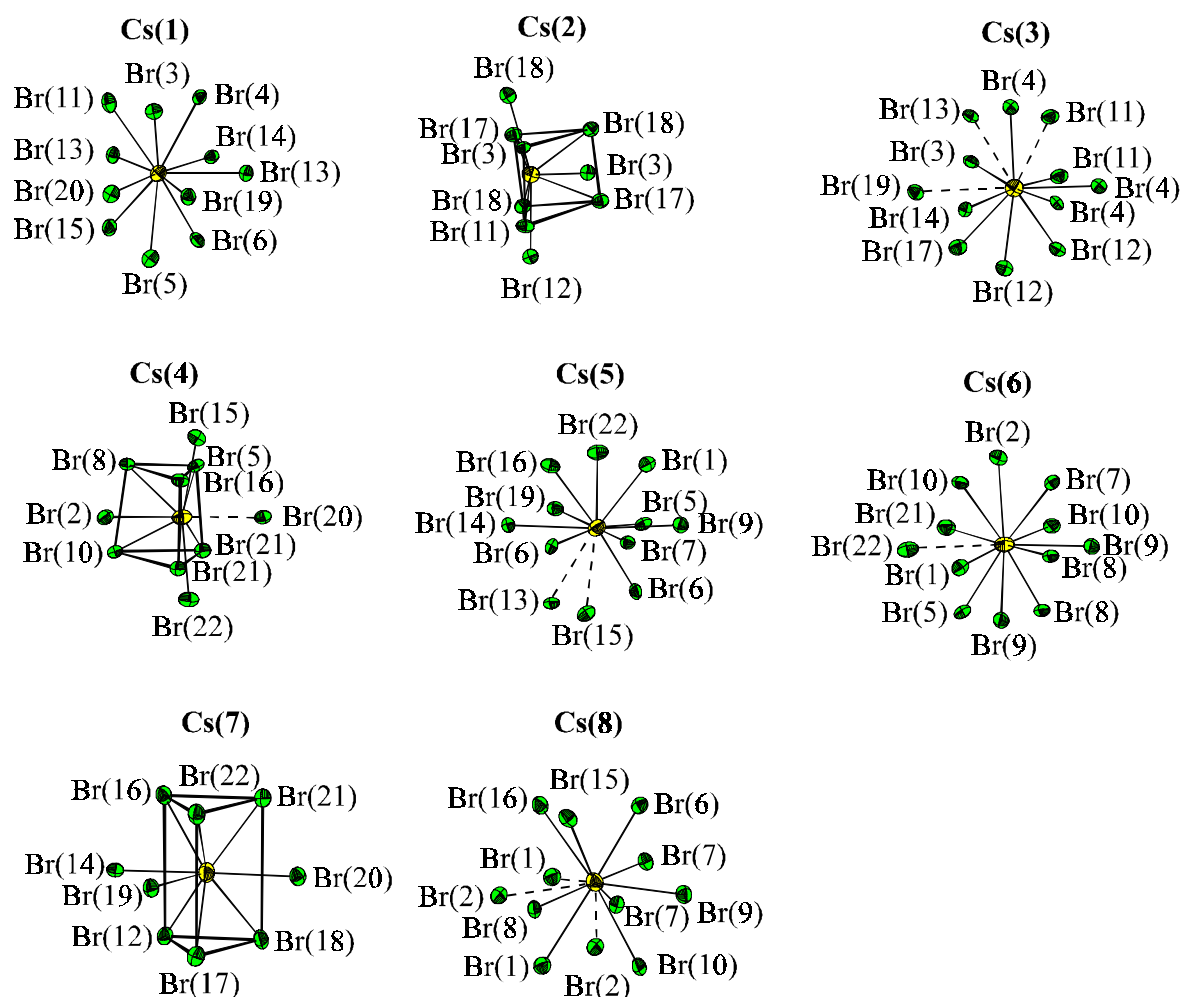


Abb. 125: Koordinationspolyeder der Cäsiumatome (Pd–Br-Abstände $> 4,1 \text{ \AA}$ sind durch unterbrochene Linien dargestellt, Antikuboktaeder und Kuboktaeder sind aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet)

Bei Betrachtung der Umgebung der Bromatome fällt auf, daß neben herkömmlichen Koordinationspolyedern auch ungewöhnliche Nachbarschaften auftreten. Die Umgebung der Bromatome der Lagen Br(3), Br(4), Br(5), Br(6), Br(7), Br(8) und Br(9) kann übereinstimmend als verzerrte tetragonale Pyramide aus vier Cäsiumatomen und einem Palladiumatom beschrieben werden. Die Koordinationssphäre wird durch je ein weiteres Palladiumatom zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt. Es handelt sich dabei um die Palladiumatome, zu deren Koordinationserweiterung die Bromatome beitragen. Dieselbe Umgebung ergibt sich auch für die Bromatome Br(11) und Br(15), wenn Cäsiumatome mit Cs–Br-Abstand bis zu $4,14 \text{ \AA}$ mit in die Betrachtung einbezogen werden.

Eine verzerrte tetragonal-pyramidale Umgebung, jedoch ohne Koordinationserweiterung durch ein zweites Palladiumatom, tritt bei den Bromatomen Br(10), Br(12), Br(16), Br(17), Br(18), Br(21) und Br(22) auf.

Die verbleibenden Bromatome stellen verbrückende Atome der dimeren und trimeren Baugruppen dar. Zu ihrer ersten Koordinationssphäre sind jeweils zwei Palladiumatome zu rechnen. Die Umgebung der Bromatome Br(1) und Br(2) lässt sich am besten unter Berücksichtigung von Cs–Br-Abstände bis 4,39 Å beschreiben. Es bildet sich eine verzerrte tetragonal-pyramidale Anordnung, auf deren Kantenmitte Cs(8)–Cs(8) jeweils ein Palladiumatom Pd(1) liegt. Die Umgebungen von Bromatomen der Lagen Br(13) und Br(20) (CN = 4) lassen sich unter Einbeziehung von Cs–Br-Abständen bis 4,32 Å unter Koordinationserweiterung als stark verzerrte Oktaeder (CN = 4 + 2) beschreiben, während für Atome Br(14) die Berücksichtigung vergleichbar großer Cs–Br-Abstände zur Beschreibung als Oktaeder nicht notwendig ist. Bromatome Br(19) sind von zwei Palladium- und drei Cäsiumatomen in Form einer stark verzerrten tetragonalen Pyramide umgeben. In erweiterter Koordinationssphäre wird das Polyeder durch ein Cs(3) zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt.

Die Beschreibung der Kristallstruktur ist am übersichtlichsten, wenn zunächst die Pd–Br-Teilstrukturen der unterschiedlichen Palladiumlagen getrennt voneinander betrachtet werden. Anhand dieser Teilstrukturen kann die Verwandtschaft zu Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 5.4) verdeutlicht werden.

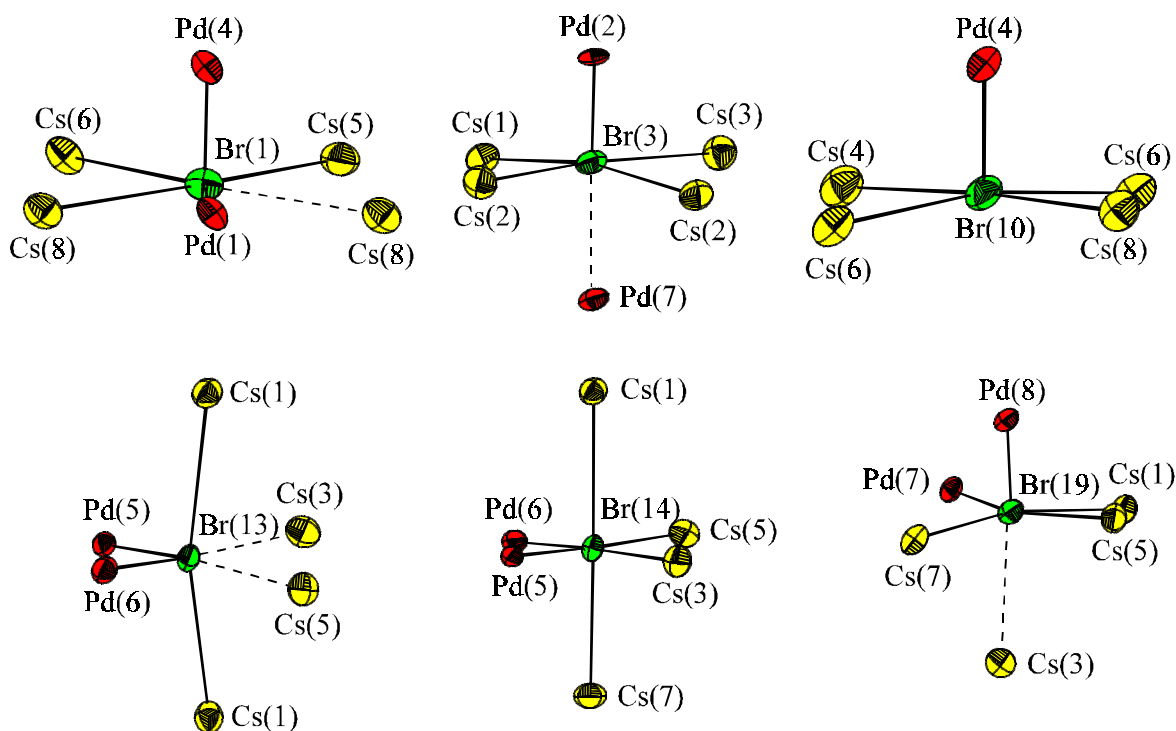


Abb. 126: Koordinationspolyeder um Bromatome der Lagen Br(1), Br(3), Br(10), Br(13), Br(14) und Br(19) (Darstellung der Koordinationserweiterung durch unterbrochene Linien)

Tab. 92: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von Cs₈Pd₇Br₂₂ (ORFFE [P23])

Cs(1) - Br(6)	3,68 (1)	Cs(5) - Br(7)	3,67 (1)
- Br(15)	3,71 (1)	- Br(16)	3,76 (1)
- Br(3)	3,74 (1)	- Br(9)	3,78 (1)
- Br(4)	3,76 (1)	- Br(6)	3,78 (1)
- Br(11)	3,79 (1)	- Br(5)	3,88 (1)
- Br(13)	3,81 (1)	- Br(22)	3,94 (1)
- Br(5)	3,87 (1)	- Br(6)	3,95 (1)
- Br(13)	3,94 (1)	- Br(1)	3,97 (1)
- Br(19)	3,98 (1)	- Br(14)	3,99 (1)
- Br(20)	3,99 (1)	- Br(19)	4,07 (1)
- Br(14)	4,01 (1)	- Br(15)	4,14 (1)
		- Br(13)	4,26 (1)
Cs(2) - Br(3)	3,64 (1)	Cs(6) - Br(8)	3,72 (1)
- Br(11)	3,73 (1)	- Br(8)	3,76 (1)
- Br(18)	3,74 (1)	- Br(10)	3,76 (1)
- Br(17)	3,76 (1)	- Br(9)	3,77 (1)
- Br(18)	3,76 (1)	- Br(10)	3,85 (1)
- Br(3)	3,77 (1)	- Br(9)	3,85 (1)
- Br(17)	3,77 (1)	- Br(5)	3,90 (1)
- Br(12)	3,92 (1)	- Br(21)	3,91 (1)
- Br(18)	3,94 (1)	- Br(7)	3,92 (1)
- Br(20)	4,32 (1)	- Br(2)	4,03 (1)
Cs(3) - Br(11)	3,69 (1)	- Br(1)	4,10 (1)
- Br(4)	3,74 (1)	- Br(22)	4,25 (1)
- Br(4)	3,82 (1)	Cs(7) - Br(16)	3,65 (1)
- Br(12)	3,82 (1)	- Br(19)	3,68 (1)
- Br(4)	3,83 (1)	- Br(12)	3,72 (1)
- Br(3)	3,84 (1)	- Br(20)	3,73 (1)
- Br(12)	3,84 (1)	- Br(18)	3,75 (1)
- Br(14)	4,00 (1)	- Br(21)	3,77 (1)
- Br(17)	4,05 (1)	- Br(17)	3,78 (1)
- Br(11)	4,13 (1)	- Br(14)	3,78 (1)
- Br(13)	4,24 (1)	- Br(22)	3,81 (1)
- Br(19)	4,37 (1)		
Cs(4) - Br(10)	3,62 (1)	Cs(8) - Br(7)	3,61 (1)
- Br(5)	3,69 (1)	- Br(7)	3,63 (1)
- Br(8)	3,69 (1)	- Br(6)	3,64 (1)
- Br(21)	3,75 (1)	- Br(8)	3,66 (1)
- Br(22)	3,77 (1)	- Br(15)	3,70 (1)
- Br(15)	3,78 (1)	- Br(9)	3,70 (1)
- Br(16)	3,92 (1)	- Br(10)	3,90 (1)
- Br(21)	3,93 (1)	- Br(16)	3,93 (1)
- Br(2)	4,07 (1)	- Br(1)	4,09 (1)
- Br(20)	4,17 (1)	- Br(2)	4,18 (1)
		- Br(2)	4,32 (1)

Pd(1) - Br(1)	2,424 (9)	2 ×	Br(1) - Pd(1) - Br(2)	89,0 (3)	2 ×
- Br(2)	2,43 (1)	2 ×	Br(1) - Pd(1) - Br(2)	91,0 (3)	2 ×
Pd(1) - Pd(4)	3,535 (7)	2 ×			
Pd(2) - Br(3)	2,44 (1)	2 ×	Br(3) - Pd(2) - Br(3)	91,0 (5)	
- Br(4)	2,45 (1)	2 ×	Br(3) - Pd(2) - Br(4)	89,6 (3)	2 ×
- Br(11)	3,11 (1)	2 ×	Br(4) - Pd(2) - Br(4)	89,7 (5)	
Pd(3) - Br(5)	2,43 (1)		Br(5) - Pd(3) - Br(6)	89,2 (4)	
- Br(6)	2,43 (1)		Br(5) - Pd(3) - Br(8)	91,4 (4)	
- Br(7)	2,44 (1)		Br(6) - Pd(3) - Br(7)	89,4 (4)	
- Br(8)	2,46 (1)		Br(7) - Pd(3) - Br(8)	90,0 (4)	
- Br(9)	3,10 (1)				
- Br(15)	3,10 (1)				
Pd(4) - Br(9)	2,37 (1)		Br(1) - Pd(4) - Br(2)	86,6 (4)	
- Br(1)	2,46 (1)		Br(1) - Pd(4) - Br(9)	89,2 (4)	
- Br(10)	2,47 (1)		Br(2) - Pd(4) - Br(10)	92,8 (4)	
- Br(2)	2,50 (1)		Br(9) - Pd(4) - Br(10)	91,3 (3)	
- Br(7)	3,19 (1)				
- Br(8)	3,20 (1)				
Pd(4) - Pd(1)	3,535 (7)				
Pd(5) - Br(11)	2,41 (1)		Br(11) - Pd(5) - Br(12)	89,9 (4)	
- Br(12)	2,41 (1)		Br(11) - Pd(5) - Br(13)	91,0 (4)	
- Br(13)	2,49 (1)		Br(12) - Pd(5) - Br(14)	92,3 (4)	
- Br(14)	2,53 (1)		Br(13) - Pd(5) - Br(14)	86,5 (3)	
- Br(4)	3,06 (1)				
Pd(5) - Pd(6)	3,037 (7)				
Pd(6) - Br(15)	2,41 (1)		Br(13) - Pd(6) - Br(14)	86,9 (3)	
- Br(16)	2,45 (1)		Br(13) - Pd(6) - Br(15)	89,2 (4)	
- Br(13)	2,47 (1)		Br(14) - Pd(6) - Br(16)	92,9 (4)	
- Br(14)	2,52 (1)		Br(15) - Pd(6) - Br(16)	90,8 (4)	
- Br(6)	3,07 (1)				
Pd(6) - Pd(5)	3,037 (7)				
Pd(7) - Br(17)	2,39 (1)		Br(17) - Pd(7) - Br(18)	91,8 (5)	
- Br(18)	2,42 (1)		Br(17) - Pd(7) - Br(19)	92,8 (4)	
- Br(19)	2,47 (1)		Br(18) - Pd(7) - Br(20)	91,1 (4)	
- Br(20)	2,52 (1)		Br(19) - Pd(7) - Br(20)	84,1 (4)	
- Br(3)	3,16 (1)				
Pd(7) - Pd(8)	3,15 (1)				
Pd(8) - Br(21)	2,39 (1)		Br(19) - Pd(8) - Br(20)	85,1 (4)	
- Br(22)	2,44 (1)		Br(19) - Pd(8) - Br(22)	90,4 (4)	
- Br(20)	2,46 (1)		Br(20) - Pd(8) - Br(21)	92,8 (4)	
- Br(19)	2,48 (1)		Br(21) - Pd(8) - Br(22)	91,5 (4)	
- Br(5)	3,09 (1)				
Pd(8) - Pd(7)	3,15 (1)				

Diederwinkel	Br(12) - Br(14) - Br(13) - Br(15)	106,8 (3)			
	Br(11) - Br(13) - Br(14) - Br(16)	109,1 (3)			
	Br(17) - Br(19) - Br(20) - Br(21)	113,7 (3)			
	Br(22) - Br(19) - Br(20) - Br(18)	113,4 (3)			
Br(1) -	Pd(1)	2,424 (9)	Br(7) -	Pd(3)	2,44 (1)
-	Pd(4)	2,46 (1)	-	Pd(4)	3,19 (1)
-	Cs(5)	3,97 (1)	-	Cs(8)	3,61 (1)
-	Cs(8)	4,09 (1)	-	Cs(8)	3,63 (1)
-	Cs(6)	4,10 (1)	-	Cs(5)	3,67 (1)
-	Cs(8)	4,39 (1)	-	Cs(6)	3,92 (1)
Br(2) -	Pd(1)	2,43 (1)	Br(8) -	Pd(3)	2,46 (1)
-	Pd(4)	2,50 (1)	-	Pd(4)	3,20 (1)
-	Cs(6)	4,03 (1)	-	Cs(8)	3,66 (1)
-	Cs(4)	4,07 (1)	-	Cs(4)	3,69 (1)
-	Cs(8)	4,18 (1)	-	Cs(6)	3,72 (1)
-	Cs(8)	4,32 (1)	-	Cs(6)	3,76 (1)
Br(3) -	Pd(2)	2,44 (1)	Br(9) -	Pd(4)	2,37 (1)
-	Pd(7)	3,16 (1)	-	Pd(3)	3,10 (1)
-	Cs(2)	3,64 (1)	-	Cs(8)	3,70 (1)
-	Cs(1)	3,74 (1)	-	Cs(6)	3,77 (1)
-	Cs(2)	3,77 (1)	-	Cs(5)	3,78 (1)
-	Cs(3)	3,84 (1)	-	Cs(6)	3,85 (1)
Br(4) -	Pd(2)	2,45 (1)	Br(10) -	Pd(4)	2,47 (1)
-	Pd(5)	3,06 (1)	-	Cs(4)	3,62 (1)
-	Cs(3)	3,74 (1)	-	Cs(6)	3,76 (1)
-	Cs(1)	3,76 (1)	-	Cs(6)	3,85 (1)
-	Cs(3)	3,82 (1)	-	Cs(8)	3,90 (1)
-	Cs(3)	3,83 (1)	Br(11) -	Pd(5)	2,41 (1)
Br(5) -	Pd(3)	2,43 (1)	-	Pd(2)	3,11 (1)
-	Pd(8)	3,09 (1)	-	Cs(3)	3,69 (1)
-	Cs(4)	3,69 (1)	-	Cs(2)	3,73 (1)
-	Cs(1)	3,87 (1)	-	Cs(1)	3,79 (1)
-	Cs(5)	3,88 (1)	-	Cs(3)	4,13 (1)
-	Cs(6)	3,90 (1)	Br(12) -	Pd(5)	2,41 (1)
Br(6) -	Pd(3)	2,43 (1)	-	Cs(7)	3,72 (1)
-	Pd(6)	3,07 (1)	-	Cs(3)	3,82 (1)
-	Cs(8)	3,64 (1)	-	Cs(3)	3,84 (1)
-	Cs(1)	3,68 (1)	-	Cs(2)	3,92 (1)
-	Cs(5)	3,78 (1)			
-	Cs(5)	3,95 (1)			

Br(13) - Pd(6)	2,47 (1)	Br(18) - Pd(7)	2,42 (1)
- Pd(5)	2,49 (1)	- Cs(2)	3,74 (1)
- Cs(1)	3,81 (1)	- Cs(7)	3,75 (1)
- Cs(1)	3,94 (1)	- Cs(2)	3,76 (1)
- Cs(3)	4,24 (1)	- Cs(2)	3,94 (1)
- Cs(5)	4,26 (1)		
		Br(19) - Pd(7)	2,47 (1)
Br(14) - Pd(6)	2,52 (1)	- Pd(8)	2,48 (1)
- Pd(5)	2,53 (1)	- Cs(7)	3,68 (1)
- Cs(7)	3,78 (1)	- Cs(1)	3,98 (1)
- Cs(5)	3,99 (1)	- Cs(5)	4,07 (1)
- Cs(3)	4,00 (1)	- Cs(3)	4,37 (1)
- Cs(1)	4,01 (1)		
		Br(20) - Pd(8)	2,46 (1)
Br(15) - Pd(6)	2,41 (1)	- Pd(7)	2,52 (1)
- Pd(3)	3,10 (1)	- Cs(7)	3,73 (1)
- Cs(8)	3,70 (1)	- Cs(1)	3,99 (1)
- Cs(1)	3,71 (1)	- Cs(4)	4,17 (1)
- Cs(4)	3,78 (1)	- Cs(2)	4,32 (1)
- Cs(5)	4,14 (1)		
		Br(21) - Pd(8)	2,39 (1)
Br(16) - Pd(6)	2,45 (1)	- Cs(4)	3,75 (1)
- Cs(7)	3,65 (1)	- Cs(7)	3,77 (1)
- Cs(5)	3,76 (1)	- Cs(6)	3,91 (1)
- Cs(4)	3,92 (1)	- Cs(4)	3,93 (1)
- Cs(8)	3,93 (1)		
		Br(22) - Pd(8)	2,44 (1)
Br(17) - Pd(7)	2,39 (1)	- Cs(4)	3,77 (1)
- Cs(2)	3,76 (1)	- Cs(7)	3,81 (1)
- Cs(2)	3,77 (1)	- Cs(5)	3,94 (1)
- Cs(7)	3,78 (1)	- Cs(6)	4,25 (1)
- Cs(3)	4,05 (1)		

Cs₈Pd₇Br₂₂ ist das erste Bromopalladat, das trimere kantenverknüpfte [Pd₃Br₈]²⁻-Baueinheiten enthält. Diese sind in der Kristallstruktur in Form von Schichten parallel zu (100) angeordnet, wie Abbildung 127 zeigt. Ein Blick auf eine dieser Schichten in Richtung der kristallographischen a-Achse zeigt, daß die trimeren Baugruppen in Form eines „Fischgräten“-Musters angeordnet sind.

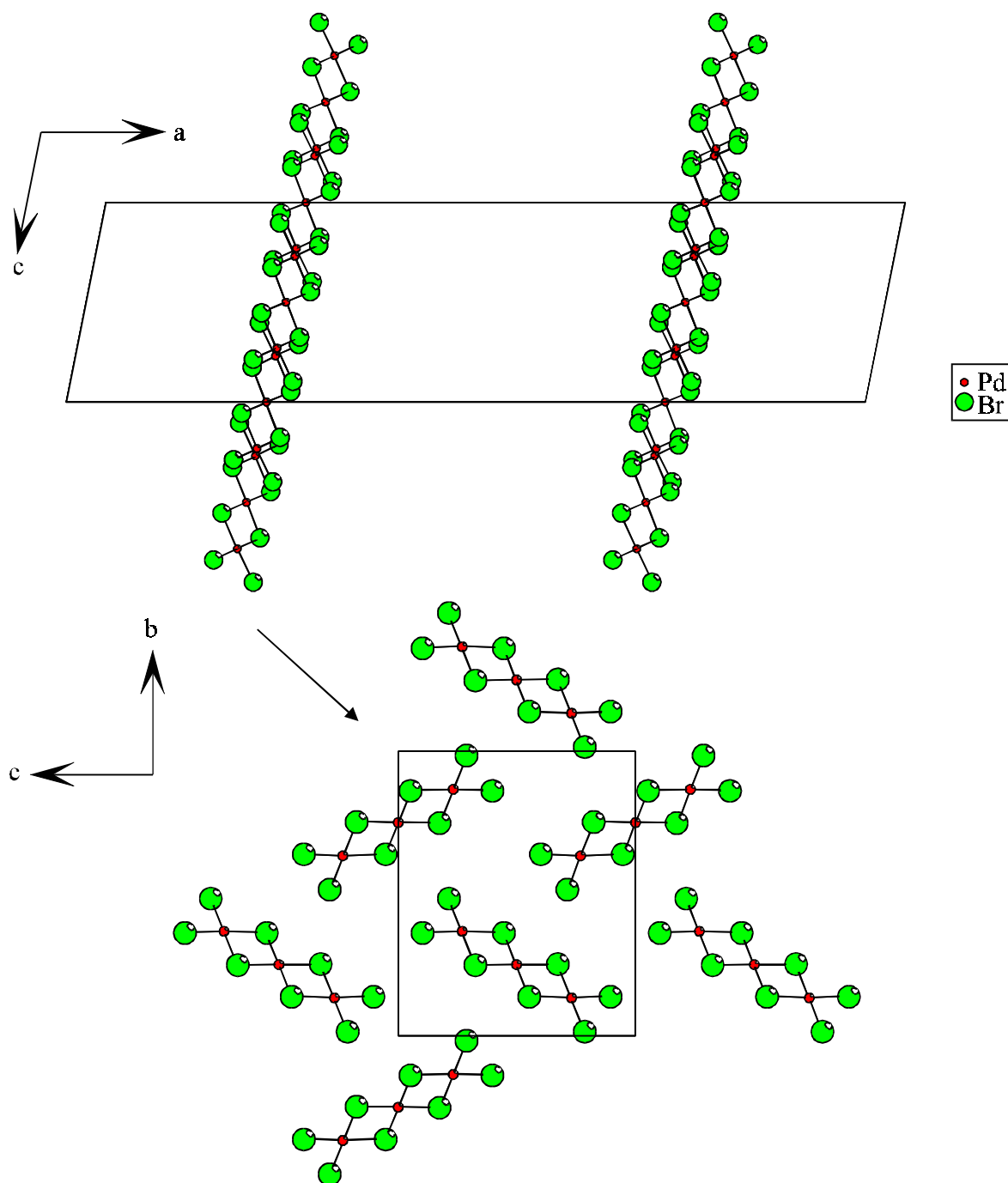


Abb. 127: Anordnung der trimeren Baugruppen [Pd₃Br₈]²⁻ in der Kristallstruktur von Cs₈Pd₇Br₂₂

Die isolierten [PdBr₄]²⁻-Baugruppen sind in der Elementarzelle in Richtung [010] parallel zueinander angeordnet. Der kleinste Abstand in Richtung [010] zwischen diesen Baugruppen beträgt für Pd(2)-Einheiten 12,033 Å zwischen Bromatomen Br(3) und Br(4) unterschiedlicher Baugruppen, für Pd(3)-Einheiten 12,074 Å zwischen Br(5) und Br(6) bzw. 12,027 Å zwischen Br(8) und Br(7). Die Kontakte zwischen isolierten Baugruppen mit der geringsten Entfernung sind in Richtung [100] mit 6,555 Å (Br(3)–Br(5)) bzw. 6,350 Å (Br(4)–Br(5)) zwischen Pd(2)- und Pd(3)-Einheiten zu beobachten. Die Verwandtschaft zu Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O bezüglich der Teilstruktur monomerer Einheiten zeigt Abbildung 128. Die Teilstruktur aus Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O ist zweimal in der Elementarzelle von Cs₈Pd₇Br₂₂ entsprechend der C-Zentrierung (Translationsvektor ½ ½ 0) und Volumenvergrößerung der Elementarzelle enthalten.

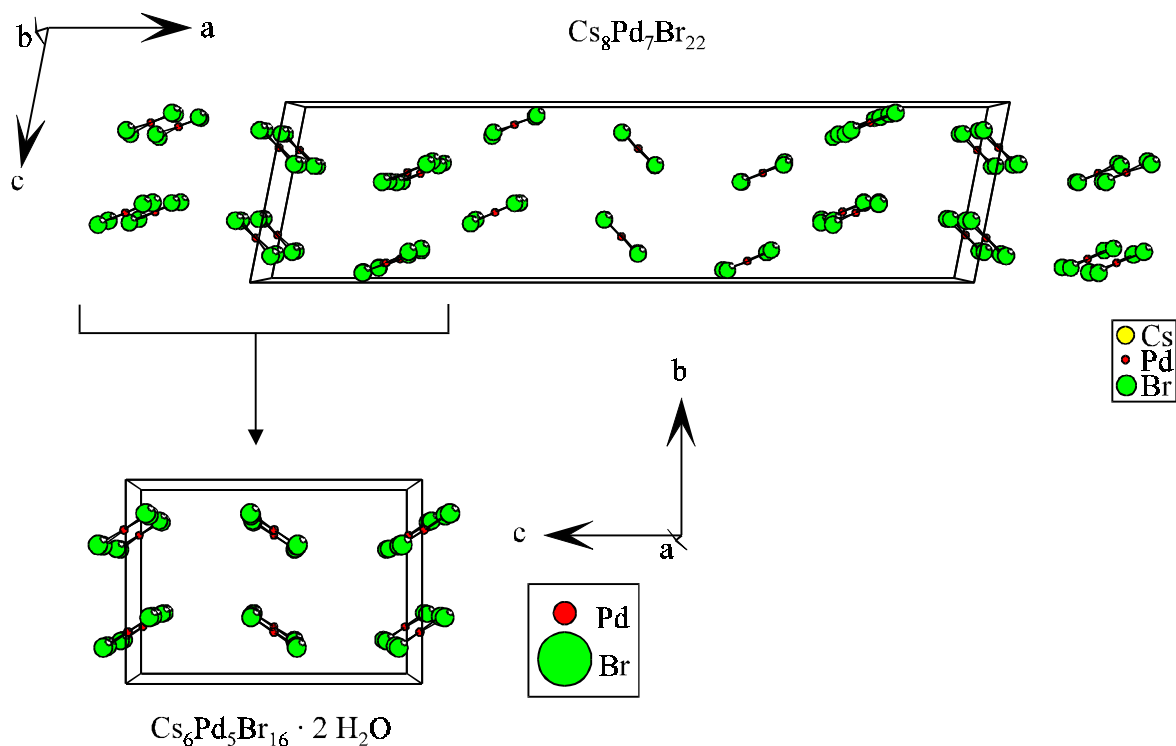


Abb. 128: Teilstruktur monomerer Baugruppen in der Kristallstruktur von $\text{Cs}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ und Vergleich mit $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Br}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. B 5.4)

Die dimeren Baugruppen um die Palladiumlagen Pd(5) und Pd(6) bilden stabartige Anordnungen, die in Richtung der kristallographischen *c*-Achse verlaufen. Die gewinkelten Baugruppen sind mit der Winkelöffnung voneinander abgewandt. Die kürzesten Abstände zwischen zwei dimeren Baueinheiten eines Stabs betragen 4,280 Å für verknüpfende Bromatome. Dieses Strukturmotiv findet sich ebenfalls in der Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 5.4) wieder. Ein Vergleich ist in Abbildung 129 zu sehen.

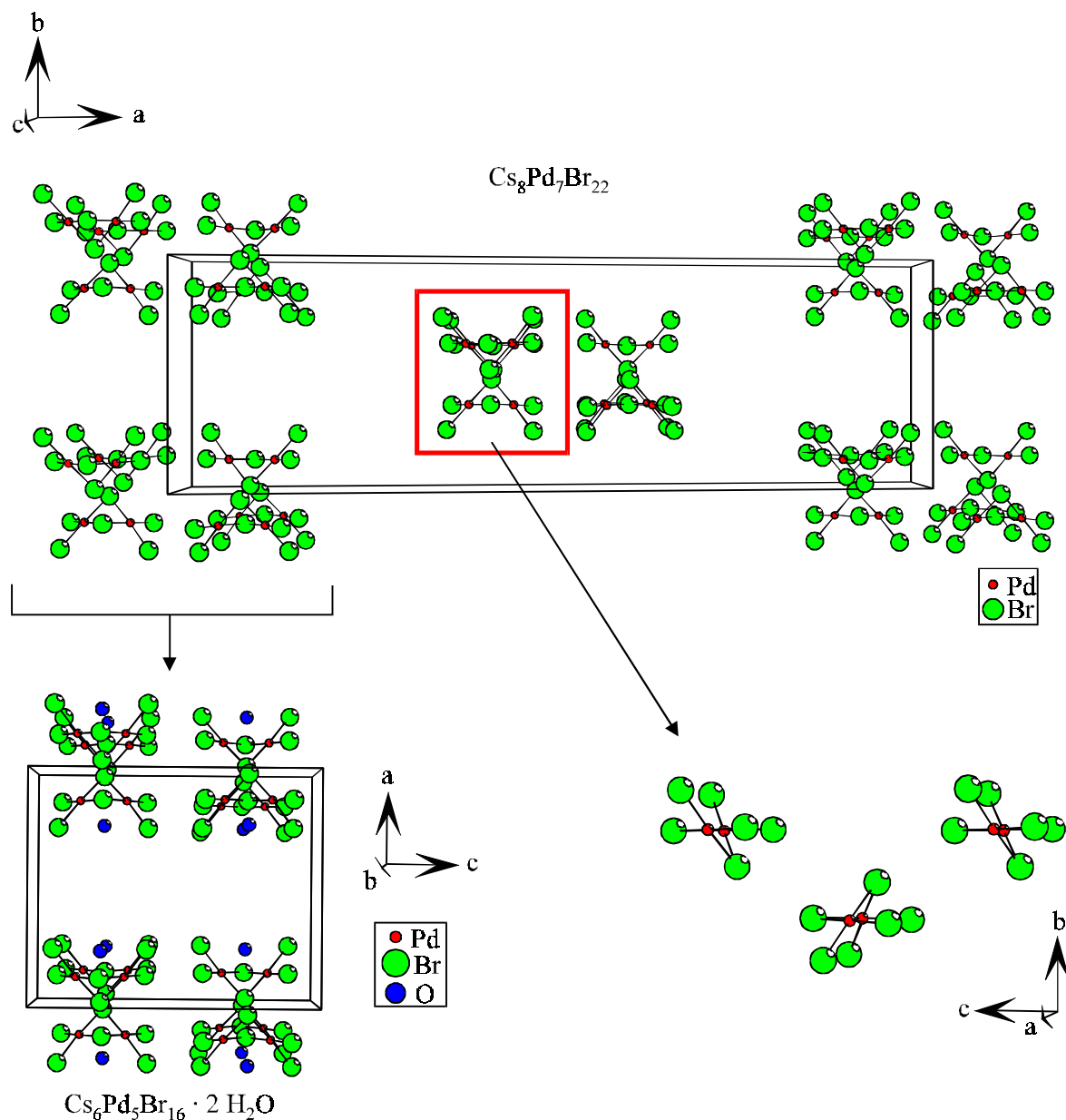


Abb. 129: Teilstruktur dimerer Baugruppen von Pd(5)–Pd(6) in $\text{Cs}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ und Vergleich mit $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Br}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. B 5.4)

Die übrigen dimeren Baueinheiten der Palladiumlagen Pd(7) und Pd(8) bilden kanalähnliche Strukturen, in denen die gewinkelten Teileinheiten mit der Winkelöffnung aufeinander zuweisen. Damit liegen die erstnächsten Kontakte von zwei gewinkelten Gruppen eines Kanalbereichs zwischen terminalen Bromatomen (Abstände: Br(17)–Br(18) 4,036 Å; Br(21)–Br(22) 4,046 Å). Auch diese kanalartigen Teilstrukturen finden sich, wie in Abbildung 130 dargestellt ist, in Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (Kap. B5.4) wieder.

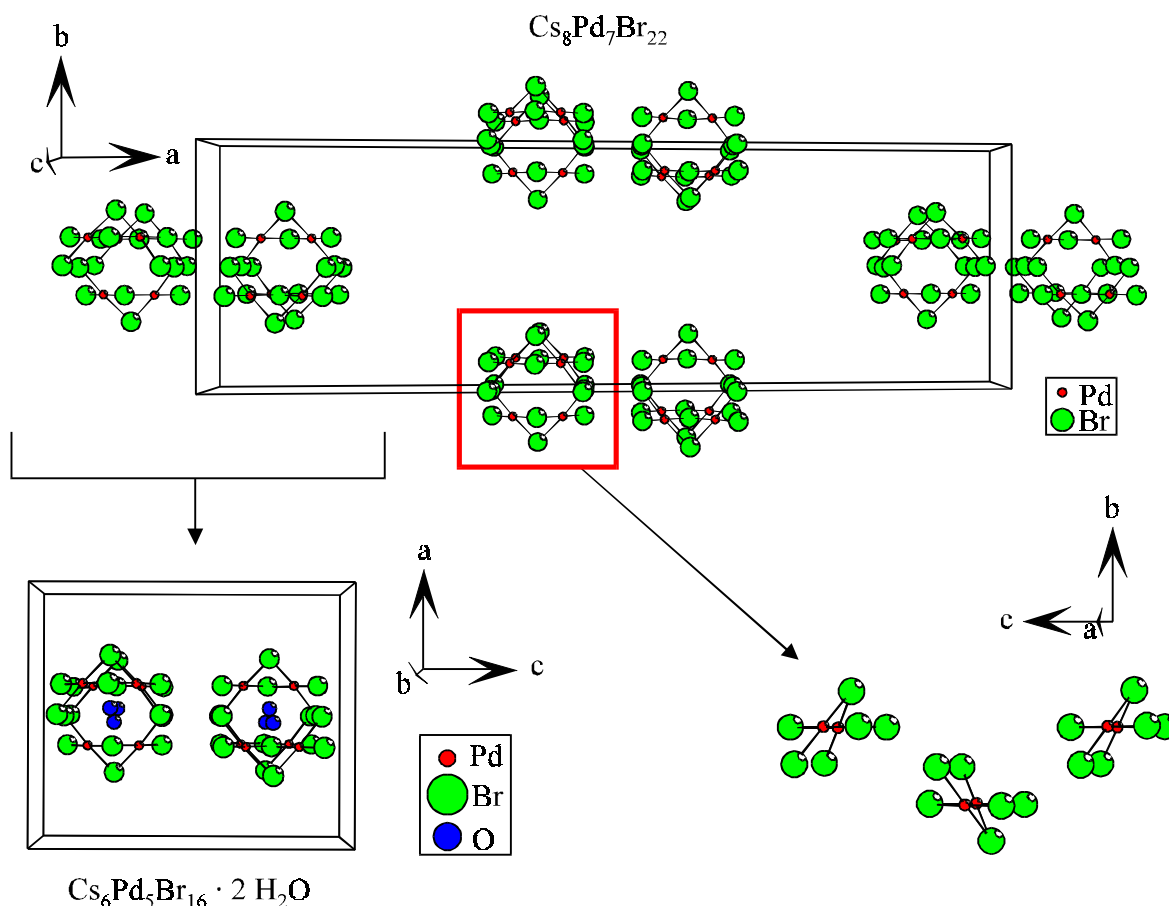


Abb. 130: Teilstruktur dimerer Baugruppen von Pd(7)–Pd(8) in Cs₈Pd₇Br₂₂ und Vergleich mit Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 5.4)

Der strukturelle Aufbau von Cs₈Pd₇Br₂₂ enthält Teilstrukturen, die der Kristallstruktur von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O entsprechen. Diese sind durch Schichten aus trimeren [Pd₃Br₈]²⁻-Einheiten voneinander getrennt. Während der in Abbildung 131 mit A bezeichnete Teilbereich dem Ausschnitt aus Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O entspricht, ist Teilbereich B entsprechend der C-Zentrierung angeordnet. Eine Stabilisierung der gewinkelten dimeren Baugruppen durch Koordinationserweiterung zu einem Oktaederdoppel erfolgt nicht, da in Cs₈Pd₇Br₂₂ die ent-

sprechenden Sauerstofflagen des Kristallwassers von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 5.4.4) nicht besetzt sind.

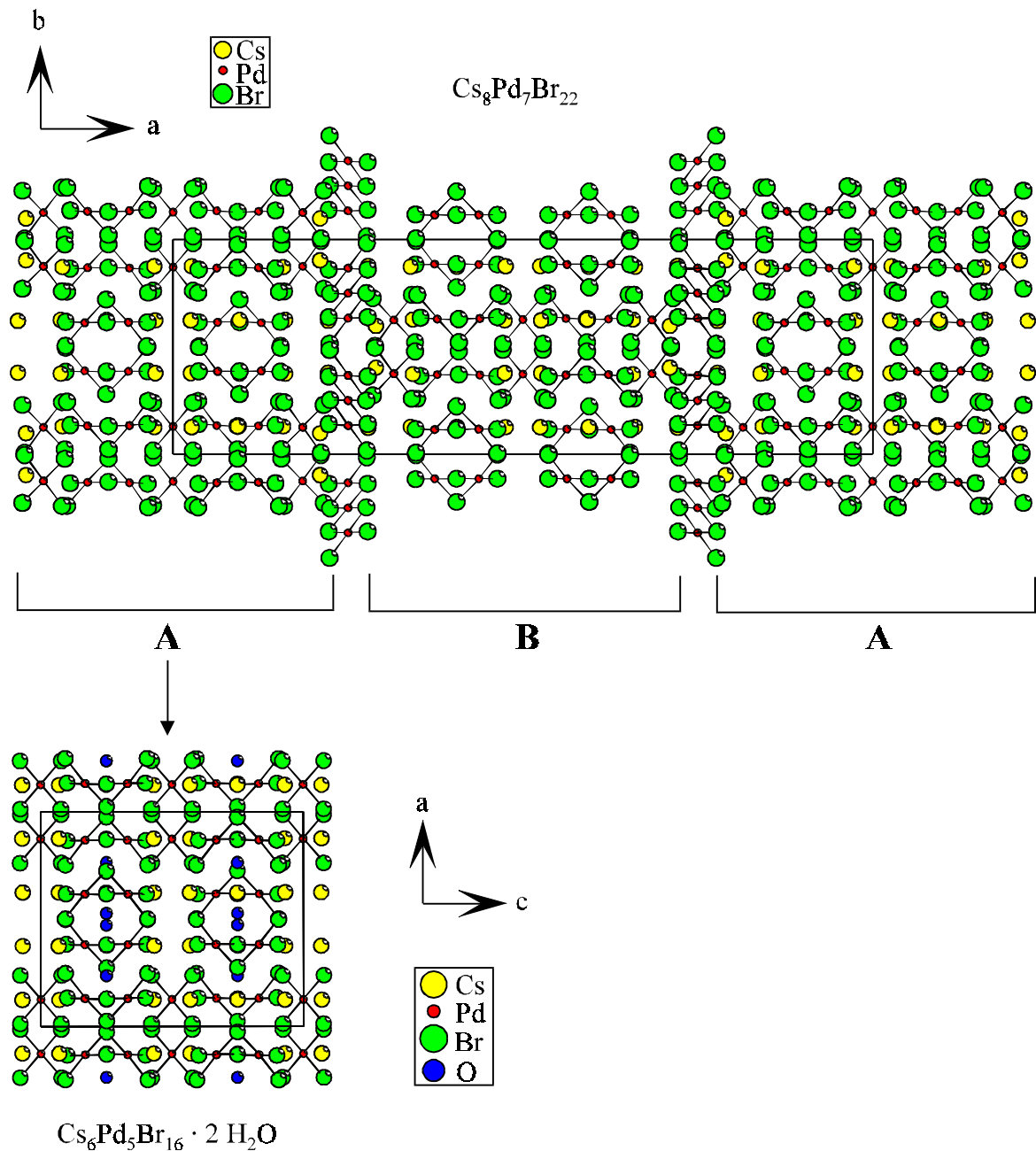


Abb. 131: Vergleich der Elementarzellen von Cs₈Pd₇Br₂₂ mit Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 5.4)

Im Gegensatz zu Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O kann die Kristallstruktur von Cs₈Pd₇Br₂₂ nicht als Netzwerk eckenverknüpfter Oktaeder und Oktaederdoppel dargestellt werden. Palladiumatome der Lagen Pd(2), Pd(3) und Pd(4) können über Koordinationserweiterung in Anlehnung an Tl₈Pd₇Br₂₂ [26], Pb₂PdBr₆ [17] und Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 5.4) als elongierte

Oktaeder beschrieben werden. Atome der Lage Pd(1) erfahren im Gegensatz dazu keine Koordinationserweiterung. Die Palladiumatome der dimeren $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Einheiten zeigen jeweils eine Ergänzung der Koordination durch ein Bromatom zu gestreckten quadratisch-pyramidalen Anordnungen. Diese quadratischen Pyramiden sind über die Kante miteinander verknüpft, über welche auch die Bildung der dimeren gewinkelten Einheiten beschrieben wird.

Die trimeren Baugruppen sind über die zur Koordinationserweiterung der Palladiumatome Pd(4) beitragenden Atome Br(7) und Br(8) mit vier Oktaedern um Pd(3) eckenverknüpft.

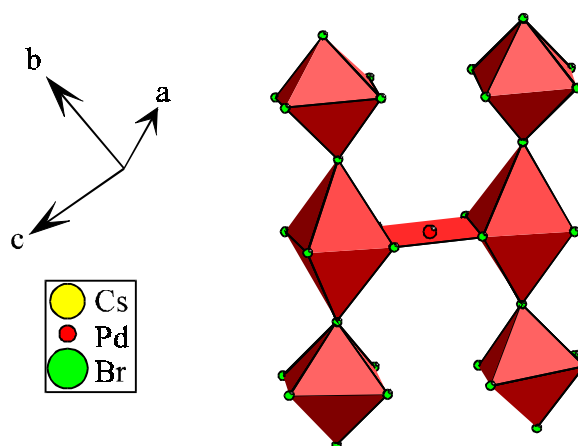


Abb. 132: Koordinationserweiterung der trimeren Baugruppen $[\text{Pd}_3\text{Br}_8]^{2-}$ durch Verknüpfung mit Oktaedern um Palladiumatome Pd(3)

Elongierte Oktaeder um Atome der Lage Pd(2) bilden Verknüpfungen über alle sechs Ecken zu Pyramidendoppeln aus. Dabei erfolgt viermal eine Verknüpfung mit der Spitze von Pyramiden um Pd(5) sowie zweimal mit Ecken der Grundfläche von Pyramiden um Pd(7).

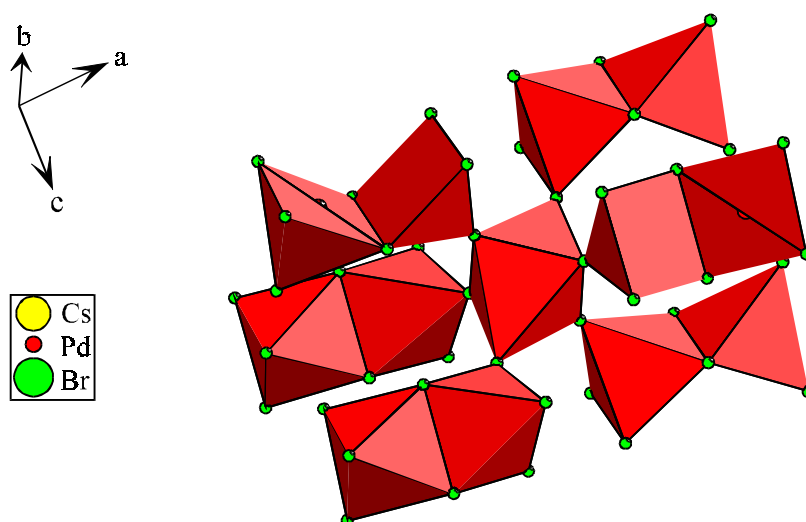


Abb. 133: Eckenverknüpfungen der Oktaeder um Atome der Lage Pd(2) mit Pyramidendoppeln

Oktaeder um Palladiumatome der Lage Pd(3) bilden Eckenverknüpfungen zu drei dimeren Baugruppen $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$. Über die verbleibenden drei Ecken erfolgt die Verknüpfung mit drei trimeren Baueinheiten $[\text{Pd}_3\text{Br}_8]^{2-}$.

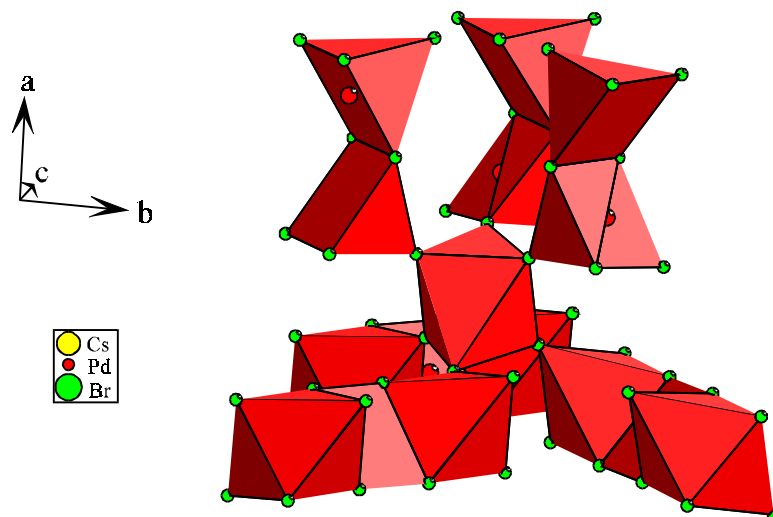


Abb. 134: Eckenverknüpfungen der Oktaeder um Pd(3) mit dimeren und trimeren Baugruppen

Pyramidendoppel um Atome der Lagen Pd(5) und Pd(6) sind über die Spitzen der Pyramiden sowie je eine Ecke der Basis mit je zwei Oktaedern um Pd(2) und Pd(3) verknüpft. Das andere Pyramidendoppel um die Lagen Pd(7) und Pd(8) ist nur über die Spitzen der Pyramiden mit je einem Oktaeder um Palladiumatome der Lagen Pd(2) und Pd(3) verbrückt.

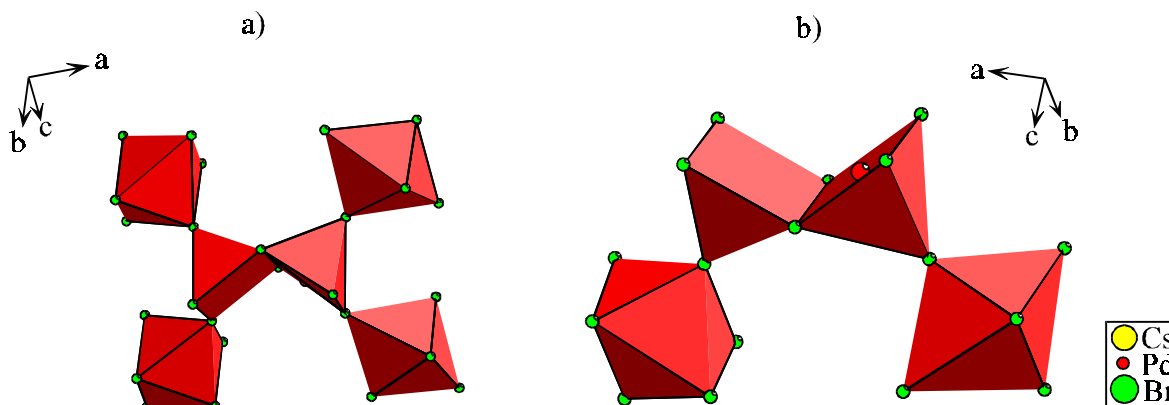
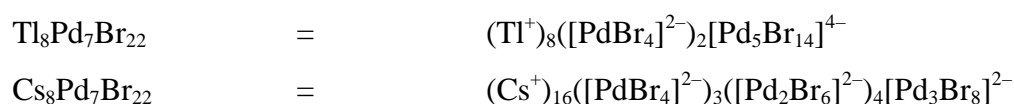


Abb. 135: Verknüpfungen der Pyramidendoppel um; a) Pd(5)–Pd(6); b) Pd(7)–Pd(8)

Insgesamt ergibt sich bei Kombination dieser Verknüpfungsmotive eine komplexe Raumnetzstruktur.

Ein Vergleich der Kristallstruktur von Cs₈Pd₇Br₂₂ mit dem Thalliumbromopalladat Tl₈Pd₇Br₂₂ [26] gleichen Formeltyps zeigt das Vorliegen unterschiedlicher Strukturtypen. In Cs₈Pd₇Br₂₂ sind neben isolierten [PdBr₄]²⁻-Gruppen ausschließlich über Kantenverknüpfung entstandene kondensierte Baueinheiten enthalten. Im Gegensatz dazu enthält Tl₈Pd₇Br₂₂ neben isolierten [PdBr₄]²⁻-Einheiten noch pentamere Baugruppen [Pd₅Br₁₄]⁴⁻, die Ecken und Kantenverknüpfung aufweisen. Die pentamere Baugruppe entsteht durch Eckenverknüpfung einer [PdBr₄]-Baugruppe über trans-ständige Ecken mit zwei [Pd₂Br₆]-Teileinheiten. Ein Vergleich der systematischen Formeln macht den Unterschied sichtbar:



5.5.3 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs₈Pd₇Br₂₂

Der für Cs₈Pd₇Br₂₂ berechnete Coulombanteil der Gitterenergie stimmt sehr gut mit der Summe der Edukte mit einer Abweichung von nur 0,04 % überein. Zur Berechnung der Summe der Edukte wurde dabei der extrapolierte Wert für PdBr₂ entsprechend Kapitel A 6.3.1 verwendet.

Palladiumatome aus monomeren Baugruppen [PdBr₄]²⁻ weisen im Vergleich zu den an dimeren Einheiten beteiligten Palladiumatomen höhere MAPLE-Werte auf. Der MAPLE-Wert für Pd(1) liegt im Bereich von verbrückten Baugruppen, derjenige von Atomen der Lage Pd(4) erinnert trotz Beteiligung an trimeren Baugruppen an isolierte [PdBr₄]-Einheiten, wie ein Vergleich mit Werten der oben diskutierten Bromopalladate zeigt.

Die verbrückenden Bromatome der dimeren Baugruppen weisen mit MAPLE-Werten zwischen 119,3 kcal·mol⁻¹ und 128,3 kcal·mol⁻¹ Werte auf, die in dieser Größenordnung bereits bei „Cs₆Pd₅Br₁₆“ (Kap. B 5.4.4) beobachtet werden konnten. Die terminalen Bromatome der dimeren Baugruppen zeigen niedrigere Coulombanteile der Gitterenergie. Ausnahmen bilden hierbei die Atome der Lagen Br(11) und Br(15), die für die Koordinationserweiterung um Palladiumatome Pd(2) und Pd(3) verantwortlich sind und für die mit Energieanteilen von rund 114 kcal·mol⁻¹ größere Werte berechnet werden. Für die Brom-

atome der isolierten [PdBr₄]-Baugruppen ergeben sich Werte, die zwischen denjenigen der terminalen und verbrückenden Bromatomen der dimeren Einheiten liegen.

Die verknüpfenden Bromatome der trimeren Baugruppe zeigen MAPLE-Werte in der Größenordnung von Atomen monomerer Baugruppen, da es sich, ausgehend vom zentralen Palladiumatom, um gleichberechtigte Atome handelt. Die Madelung-Anteile der terminalen Bromatome der trimeren Einheit unterscheiden sich stark. Bromatome Br(9) sind an der Koordinationserweiterung von Pd(3) beteiligt und ergeben einen im Vergleich zu Br(10) um 38 % erhöhten Wert.

Tab. 93: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs₈Pd₇Br₂₂

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs(1)	179,51	10,5864	367,73	-0,41285	0,48889	68,4931	68,4931	162,2184
Cs(2)	177,69	9,2832	364,14	-0,50882	0,60254	84,4161	84,4161	199,9303
Cs(3)	181,89	10,7321	368,53	-0,48222	0,57104	80,0021	80,0021	189,4763
Cs(4)	177,85	9,2147	362,35	-0,51823	0,61369	85,9772	85,9772	203,6276
Cs(5)	182,19	11,0331	366,69	-0,50207	0,59455	83,2960	83,2960	197,2776
Cs(6)	181,51	11,3113	371,87	-0,60174	0,71258	99,8317	99,8317	236,4404
Cs(7)	175,71	8,9457	365,48	-0,44297	0,52456	73,4907	73,4907	174,0546
Cs(8)	176,40	9,8001	360,78	-0,41101	0,48672	68,1893	68,1893	161,4990
Pd(1)	59,77	3,9995	242,37	-1,00998	2,39202	335,1211	83,7803	198,4244
Pd(2)	60,47	4,2098	244,01	-1,14908	2,72147	381,2757	95,3189	225,7525
Pd(3)	60,38	4,1989	242,57	-1,18579	2,80842	393,4585	98,3646	232,9659
Pd(4)	60,23	3,9991	236,84	-1,17011	2,77128	388,2551	97,0638	229,8849
Pd(5)	60,56	4,0708	241,17	-0,96775	2,29200	321,1078	80,2770	190,1272
Pd(6)	60,68	4,0895	240,90	-0,95908	2,27147	318,2316	79,5579	188,4242
Pd(7)	60,18	3,9900	238,80	-1,02961	2,43853	341,6362	85,4090	202,2820
Pd(8)	60,13	4,0635	238,85	-1,05881	2,50767	351,3232	87,8308	208,0177
Br(1)	191,88	3,7477	242,37	0,63193	0,74833	104,8403	104,8403	248,3028
Br(2)	193,57	3,8046	243,27	0,61552	0,72890	102,1186	102,1186	241,8568
Br(3)	193,86	4,8420	244,01	0,62852	0,74429	104,2752	104,2752	246,9645
Br(4)	195,98	4,9758	244,82	0,65510	0,77577	108,6845	108,6845	257,4074
Br(5)	195,36	4,6340	242,57	0,58631	0,69431	97,2717	97,2717	230,3774
Br(6)	193,58	4,8112	243,47	0,64992	0,76963	107,8247	107,8247	255,3710
Br(7)	191,95	4,7908	244,49	0,61720	0,73088	102,3963	102,3963	242,5143
Br(8)	193,66	4,9826	246,30	0,56842	0,67312	94,3036	94,3036	223,3478
Br(9)	191,50	4,4836	236,84	0,57497	0,68087	95,3898	95,3898	225,9202
Br(10)	195,25	4,6595	247,26	0,41583	0,49243	68,9884	68,9884	163,3916
Br(11)	193,18	4,3689	241,17	0,68723	0,81381	114,0141	114,0141	270,0299
Br(12)	194,24	4,3933	241,23	0,51068	0,60475	84,7250	84,7250	200,6619
Br(13)	195,04	4,4172	247,15	0,76303	0,90358	126,5906	126,5906	299,8160
Br(14)	198,88	5,3629	252,45	0,73214	0,86700	121,4665	121,4665	287,6800
Br(15)	192,89	4,3618	240,90	0,69013	0,81724	114,4953	114,4953	271,1695

Br(16)	194,98	4,4943	244,79	0,53352	0,63179	88,5129	88,5129	209,6331
Br(17)	192,49	4,1369	238,80	0,48119	0,56982	79,8316	79,8316	189,0725
Br(18)	194,06	4,5185	242,36	0,49510	0,58630	82,1400	82,1400	194,5397
Br(19)	193,73	4,4869	246,72	0,71901	0,85144	119,2867	119,2867	282,5174
Br(20)	194,62	4,3989	245,72	0,77307	0,91546	128,2556	128,2556	303,7592
Br(21)	192,98	4,1768	238,85	0,47584	0,56349	78,9446	78,9446	186,9716
Br(22)	195,70	3,9516	243,83	0,42607	0,50455	70,6872	70,6872	167,4149

Raumerfüllung: 68,00 %

Madelungkonstante: 37,9085

Coulombanteil der Gitterenergie: 5310,9503(7) kcal·mol⁻¹
22231,644(3) kJ·mol⁻¹

Coulombanteil der Gitterenergie
als Summe der Edukte 5313,09 kcal·mol⁻¹
22240,58 kJ·mol⁻¹
(8 · E_c(CsBr) + 7 · E_c(PdBr₂)):

Ein Nachweis des Vorliegens der dimeren und trimeren Baugruppen in Cs₈Pd₇Br₂₂ durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen konnte nicht durchgeführt werden, da kein phasenreines Präparat erhalten wurde. Für das Raman- wie auch für das IR-Spektrum ist ein linienreiches Spektrum zu erwarten. Die maximal mögliche Anzahl an Linien im Raman-Spektrum beträgt 219 (109 · A_g + 110 · B_g), im IR-Spektrum sind bis zu 222 Banden (111 · A_u + 111 · B_u) zu erwarten.

5.6 CsPdBr₃

5.6.1 Darstellung und Charakterisierung von CsPdBr₃

Durch Aufschmelzen eines Gemenges aus CsBr und PdBr₂ im Einwaageverhältnis 1:1 sowie 1:2 in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampulle in der Flamme eines Gasbrenners, Abschrecken unter einem Wasserstrahl und anschließendes Tempern bei 330 °C konnte eine Verbindung dargestellt werden, die im Röntgenpulverdiffraktogramm ein nicht zuzuordnendes Reflexmuster zeigte. Im Pulverdiffraktogramm des Produktes des Experimentes mit einem Einwaageverhältnis von CsBr und PdBr₂ wie 1:2 traten zusätzlich schwache Reflexe von PdBr₂ auf. Im Diffraktogramm des Präparates mit CsBr–PdBr₂-Einwaage im Verhältnis von 1:1 wurden einige schwache Reflexe beobachtet, die im ersten Diffraktogramm nicht auftraten. Indizierungsversuche mit Reflexlagen, die in beiden Diffraktogrammen auftauchen, ergaben eine tetragonale Metrik. Die mit den Programmen ITO [P7] und TREOR [P8] bestimmten Elementarzellenparameter stimmen gut überein.

Tab. 94: Ergebnisse der Indizierungen des Pulverdiffraktogramms von CsPdBr₃

Indizierungsprogramm	Kristallsystem	a / Å	c / Å
ITO [P7]	tetragonal	11,3001	20,9178
TREOR [P8]	tetragonal	11,299(3)	20,89(2)

Da im Pulverdiffraktogramm des Präparates mit Einwaageverhältnis von CsBr und PdBr₂ wie 1:2 zusätzlich PdBr₂-Reflexe vorhanden waren, kann die Bildung einer Verbindung der ungefähren Zusammensetzung 1:1 angenommen werden. Im Falle des Einwaageverhältnisses 1:1 ist kein phasenreines Präparat entstanden. Die mögliche Verbindung „CsPdBr₃“ ist nicht isotyp zu CsPdCl₃ (Kap. B 2.3), das im orthorhombischen Kristallsystem im Raumgruppentyp Ibam kristallisiert. Die Bestimmung des Volumens einer Formeleinheit „CsPdBr₃“ nach *Biltz* [70] ergibt 174,4 Å³. Für die über die Indizierungsversuche erhaltene Elementarzelle ergibt sich $Z = 15,29 \approx 16$, so daß 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle zu erwarten sind.

Kristalle der Verbindung konnten in einem Präparat mit CsBr–PdBr₂-Einwaageverhältnis von 1:1 unter hydrothermalen Bedingungen erhalten werden. Das zugehörige Pulverdiffrak-

togramm zeigt ein Phasengemenge von Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O und der neuen Verbindung. Ein dunkelroter Kristall wurde isoliert und auf einem κ-CCD-Diffraktometer vermessen. Die verfeinerten Elementarzellenparameter lauteten:

$$\begin{array}{ll} a = 11,289(1) \text{ \AA} & \alpha = 115,40(1)^\circ \\ b = 11,290(1) \text{ \AA} & \beta = 115,40(1)^\circ \\ c = 13,155(1) \text{ \AA} & \gamma = 90,01(1)^\circ \end{array}$$

Durch Transformation entsprechend der Matrix

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

wurde eine tetragonale Metrik, die gut mit den aus Pulverdaten bestimmten Werten übereinstimmt, erhalten:

$$\begin{array}{l} a = 11,289(1) \text{ \AA} \\ c = 20,917(1) \text{ \AA} \end{array}$$

Aufgrund der Auslöschungsbedingungen konnte als möglicher Raumgruppentyp I4₁/amd (Nr. 141) bestimmt werden. Bei der Strukturlösung wurde die zentrosymmetrische Aufstellung des Raumgruppentyps I4₁/amd gewählt. Die Strukturlösung führte zu einer Cäsium-, drei Palladium- und vier Bromlagen. Bei der Verfeinerung ergeben sich für die Lagen Pd(3) und Br(4) große Parameter anisotroper thermischer Auslenkung. Eine Halbierung der Besetzungsfaktoren dieser Lagen führte zu stark sinkenden Gütefaktoren. Ein Mitverfeinern der Besetzungsfaktoren ergab ebenfalls im Rahmen der Standardabweichung eine Halbbesetzung. In den folgenden Berechnungen wurde eine exakte Halbbesetzung angenommen.

Ein Symmetrieabbau in das orthorhombische und das monokline Kristallsystem ergab dasselbe Strukturmodell. Es traten jeweils Atomlagen auf, die große Auslenkungsparameter aufwiesen und die beschriebene Halbbesetzung erforderten. Deshalb wird die Kristallstruktur im folgenden im höchstsymmetrischen Raumgruppentyp I4₁/amd beschrieben.

Die durch Berechnung eines Röntgenpulverdiffraktogramms mit Einkristalldaten im Raumgruppentyp I4₁/amd erhaltenen Reflexlagen und Intensitäten stimmen gut mit den experimentellen Pulverdaten überein.

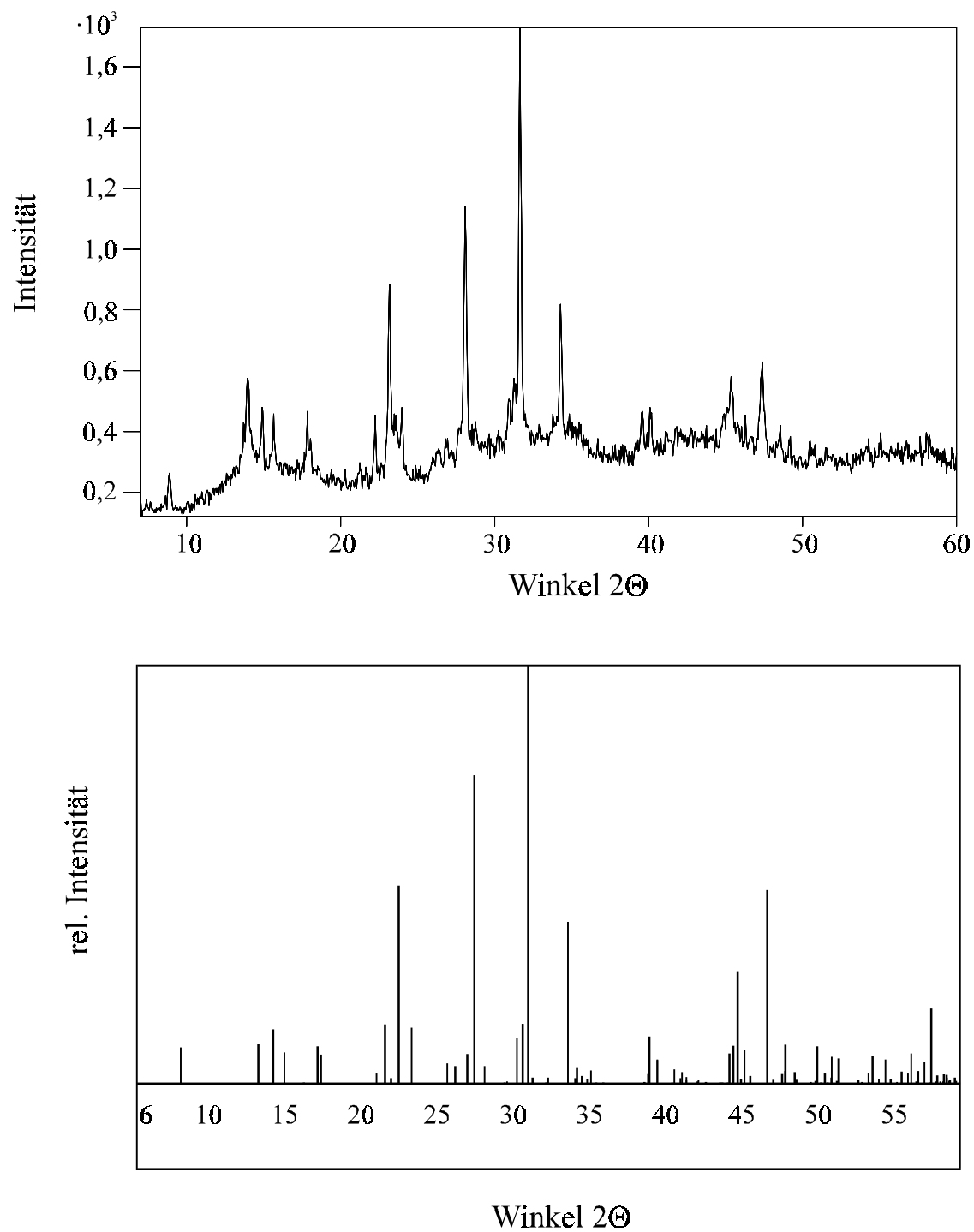


Abb. 136: Beobachtetes und simuliertes (LAZY PULVERIX [P2]) Pulverdiffraktogramm von CsPdBr₃

Tab. 95: Beobachtete (AXES [P6]) und berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) Reflexlagen (d-Werte) und Intensitäten von CsPdBr₃

h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I _{obs.}	I _{calc.}	h k l	d _{obs.}	d _{calc.}	I _{obs.}	I _{calc.}
1 0 1	9,9603	9,9343	15,19	8,70	4 2 4	2,2751	2,2732	26,96	11,21
1 1 2	6,3234	6,3452	33,38	9,61	4 3 1 /	2,2458	2,2448	27,71	5,65 /
1 0 3	5,9227	5,9317	28,00	13,04	5 0 1				5,75
2 0 0	5,6478	5,6445	26,35	7,44	2 2 8		2,1870		3,33
2 0 2	4,9687	4,9671	27,04	8,93	4 1 7		2,0186		7,14
2 1 1	4,9089	4,9076	21,66	7,04	5 2 3		2,0075		9,13
2 2 0	3,9896	3,9913	26,21	14,24	4 4 0	1,9982	1,9956	33,75	26,85
2 0 4	3,8341	3,8359	51,16	47,39	3 0 9		1,9772		8,14
3 0 1	3,7073	3,7035	27,73	13,48	4 0 8	1,9167	1,9179	36,41	46,21
3 1 2		3,3785		4,77	1 0 11		1,8750		3,03
3 0 3	3,3147	3,3114	21,80	4,25	5 2 5	1,8743	1,8741	24,24	9,24
2 1 5		3,2210		7,10	5 0 7	1,8071	1,8013	21,33	8,92
2 2 4	3,1725	3,1726	66,06	73,78	6 0 4		1,7704		6,41
3 2 1		3,0965		4,17	5 4 1		1,7568		6,04
1 0 7	2,8885	2,8884	29,24	11,02	6 2 4		1,6892		6,74
3 2 3	2,8587	2,8562	33,52	14,26	2 0 12		1,6653		5,69
4 0 0	2,8247	2,8222	100,00	100,00	4 3 9		1,6194		7,15
0 0 8	2,6123	2,6244	47,37	38,75	7 0 1		1,6079		3,01
2 1 7		2,5713		3,84	2 2 12		1,5973		5,13
3 2 5		2,5066		3,13	4 4 8		1,5863		18,04

Tab. 96: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von CsPdBr₃

Formel	CsPdBr ₃
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4 ₁ /amd (Nr. 141, zentrosymmetrische Aufstellung)
Elementarzellenparameter	a = 11,289 (1) Å c = 20,917 (1) Å
Formeleinheiten pro EZ	16
Volumen der EZ (röntgenogr. / Biltz [70])	2665,69 Å ³ / 2790,23 Å ³
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Detektorabstand	26 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	25 sec
Drehwinkel pro Frame	1°
Meßmethode	φ-Scan
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo+ Scalepack [P12]
Completeness	95,7 %
Meßbereich	7,4° ≤ 2 Θ ≤ 41,63°

Reflexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 20
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]
μ	26,01 mm ⁻¹
F(000)	3296
Zahl der gemessenen Reflexe	5309
Zahl der unabhängigen Reflexe	395
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,1212
Zahl der verfeinerten Parameter	38
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0486 (281 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,0708 (395 Reflexe)
wR2	0,1328
GooF	1,014
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) (max./min.)	1,78 (d(Br(3)) = 2,61 Å) / -1,07

Tab. 97: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in Å² von CsPdBr₃ ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$) (Atomlagen mit Halbbesetzung verstärkt gedruckt)

Atom	Lage	x	y	z	Besetzung	U_{eq}
Cs	16f	0,2149 (3)	0	0	1,0	0,096 (1)
Pd(1)	4b	0	3/4	3/8	1,0	0,036 (1)
Pd(2)	8d	0	0	1/2	0,5	0,058 (2)
Pd(3)	8e	0	1/4	0,1395 (1)	1,0	0,047 (1)
Br(1)	8e	0	1/4	0,0246 (2)	1,0	0,050 (1)
Br(2)	16h	0	0,5338 (3)	0,1299 (1)	1,0	0,058 (1)
Br(3)	16h	0	0,4675 (3)	0,6114 (2)	1,0	0,064 (1)
Br(4)	16h	0	0,2825 (6)	0,4926 (3)	0,5	0,060 (3)

Tab. 98: Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{ij} in Å² von CsPdBr₃ entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 (a^*)^2 + U_{22} k^2 (b^*)^2 + \dots + U_{12} h k a^* b^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0,129 (2)	0,097 (2)	0,062 (2)	0,023 (1)	0	0
Pd(1)	0,038 (2)	U_{11}	0,032 (2)	0	0	0
Pd(2)	0,050 (4)	0,072 (5)	0,053 (5)	-0,009 (4)	0	0
Pd(3)	0,067 (2)	0,040 (2)	0,033 (2)	0	0	0
Br(1)	0,063 (3)	0,053 (3)	0,035 (2)	0	0	0
Br(2)	0,078 (3)	0,039 (2)	0,058 (2)	-0,003 (1)	0	0
Br(3)	0,063 (2)	0,070 (2)	0,058 (2)	0,015 (2)	0	0
Br(4)	0,084 (4)	0,060 (8)	0,034 (3)	0,000 (3)	0	0

5.6.2 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Die Kristallstrukturlösung von CsPdBr₃ weist drei kristallographisch unterschiedliche Palladiumlagen auf. Palladiumatome Pd(1) sind annähernd planar von vier Bromatomen der Lage Br(2) umgeben. Eine Verzerrung von der quadratisch-planaren Umgebung kommt durch Auslenkung der Bromatome aus der Ebene zustande. Dabei sind gegenüberliegende Bromatome aus der Ebene nach oben bzw. nach unten verschoben. Es resultieren vier gleiche Br(2)–Pd(1)–Br(2)-Winkel von 90,101(4)°, sowie Winkel Br(2)–Pd(1)–Br(2) zwischen transständigen Bromatomen von 175,2(1)°. Eine Koordinationserweiterung zu einem verzerrten Oktaeder erfolgt durch zwei Bromatome der Lage Br(1) mit einem Pd(1)–Br(1)-Abstand von 3,129(4) Å.

In der Elementarzelle sind die isolierten Baugruppen parallel zueinander angeordnet, wie ein Blick in Richtung [100] (Abb. 137) erkennen läßt. Der kürzeste Abstand in Richtung [100] zwischen Bromatomen der beiden Gruppen beträgt 6,407 Å. In Richtung der kristallographischen c-Achse kann als kleinster Abstand zwischen Bromatomen zweier isolierter Gruppen ein Wert von 5,487 Å beobachtet werden.

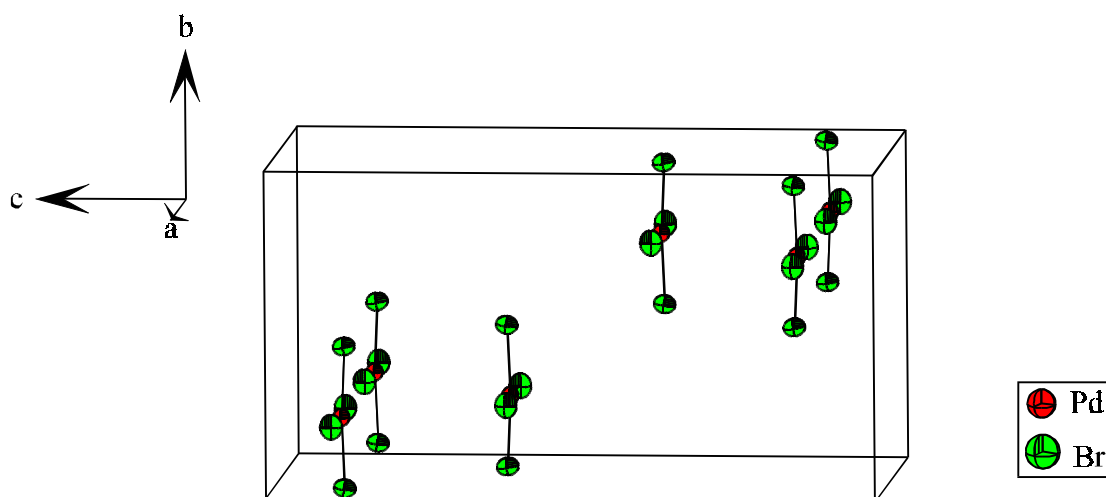


Abb. 137: Anordnung der isolierten [Pd(1)Br₄]-Baugruppen in der Elementarzelle von CsPdBr₃

Die Palladiumatome der Lagen Pd(2) und Pd(3) zeigen planare Koordination durch Bromatome. Es erfolgt eine Kantenverknüpfung der Baugruppen zu den in Abbildung 138 a) dargestellten unendlichen Ketten über die Kanten Br(3)–Br(4). Bei dieser Darstellung wurde die Halbbesetzung der Lagen Pd(2) und Br(4) noch nicht berücksichtigt. Eine systematische

Eliminierung jedes zweiten Atoms Pd(2) und Br(4) führt zu den in Abbildung 138 b) dargestellten trimeren Baugruppen, die parallel zueinander angeordnet sind.

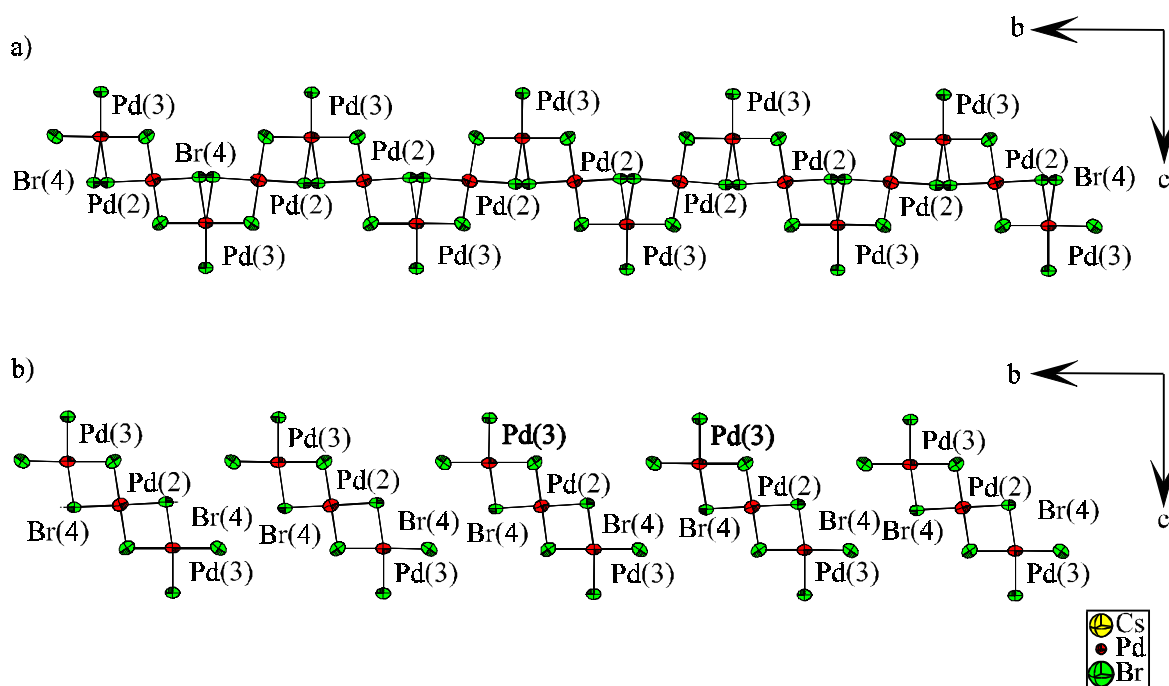


Abb. 138: Umgebungen der Palladiumlagen Pd(2) und Pd(3); a) Vollbesetzung der Lagen Pd(2) und Br(4); b) systematische Halbbesetzung der Lagen Pd(2) und Br(4) unter Bildung isolierter trimerer Baugruppen $[\text{Pd}_3\text{Br}_8]^{2-}$

Die so erhaltene trimere Baugruppe $[\text{Pd}_3\text{Br}_8]^{2-}$ zeigt starke Deformationen bezüglich der Br–Pd–Br-Winkel. Die Winkel Br(3)–Pd(2)–Br(4) liegen mit $84,7(2)^\circ$ an den verbrückenden Kanten bzw. $95,3(2)^\circ$ für die nichtverbrückenden Kanten in einem für Halogenopalladate erwarteten Rahmen. Auffällig ist der große Unterschied zwischen eigentlich gleichberechtigten Pd(2)–Br-Abständen von $0,1 \text{ \AA}$ (Pd(2)–Br(3) $2,359(4) \text{ \AA}$; Pd(2)–Br(4) $2,460(7) \text{ \AA}$). Für Pd(3)–Br-Abstände werden Werte zwischen $2,403 \text{ \AA}$ und $2,493 \text{ \AA}$ erhalten. Hier wird zusätzlich eine starke Verzerrung der Winkel beobachtet. Während die Winkel Br(1)–Pd(3)–Br(3) mit $89,6(1)^\circ$ nur geringe Abweichungen von 90° zeigen, ist der Winkel an der verbrückenden Kante mit $82,0(2)^\circ$ der kleinste bei Bromopalladaten bisher beobachtete. Der zweite Winkel Br(3)–Pd(3)–Br(4) ist extrem aufgeweitet auf $98,9(2)^\circ$.

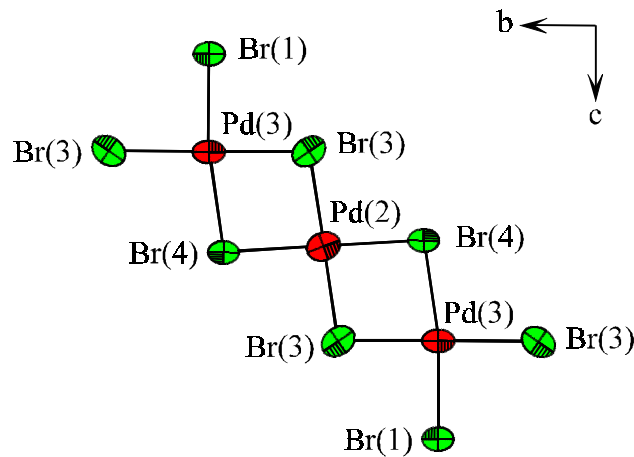


Abb. 139: $[\text{Pd}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Baugruppe in CsPdBr_3

Aufgrund dieser Anordnung bietet sich für Bromatome der Lage Br(4) die Besetzung der speziellen Lage 8e mit $0\frac{1}{4}$ z an, welche dann vollständig besetzt wäre. Eine Verfeinerung des entsprechenden Modells ergab, daß noch stärker differierende Pd(2)–Br-Abstände erhalten werden (Pd(2)–Br(3) 2,356 Å und Pd(2)–Br(4) 2,826 Å), so daß die Umgebung um Pd(2) nicht mehr als annähernd quadratisch-planar beschrieben werden könnte. Außerdem ergibt sich für Br(4) ein sehr großer U_{22} -Wert von 0,247(9) Å² ($U_{11} = 0,079(4)$ Å², $U_{33} = 0,032(3)$ Å², $U_{12} = U_{23} = U_{13} = 0$), der auf die Verwendung einer Splitlage hindeutet. Die resultierenden Gütefaktoren weisen zudem durchweg höhere Werte auf als bei Verwendung des Splitlagenmodells mit Halbbesetzung ($R(1) (F_o > 4 \sigma (F_o)) = 0,0527$; $R1$ (alle F_o) = 0,0757; $wR2 = 0,1493$).

In Abbildung 140 wird die Teilstruktur der Polyeder um Palladiumatome der Lagen Pd(2) und Pd(3) in CsPdBr_3 bezüglich der statistischen Teilbesetzung verglichen ((a) gezeichnet mit vollbesetzten Lagen, (b) nach dem systematischen Eliminieren der Hälfte der Atome Pd(2) und Br(4)). Die Teilbesetzung könnte ein Hinweis auf eine möglicherweise fehlerhafte Symmetrie sein.

Abbildung 141 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von CsPdBr_3 nach systematischer Eliminierung der Hälfte der Atome der Lagen Pd(2) und Br(4) mit Blick in [100].

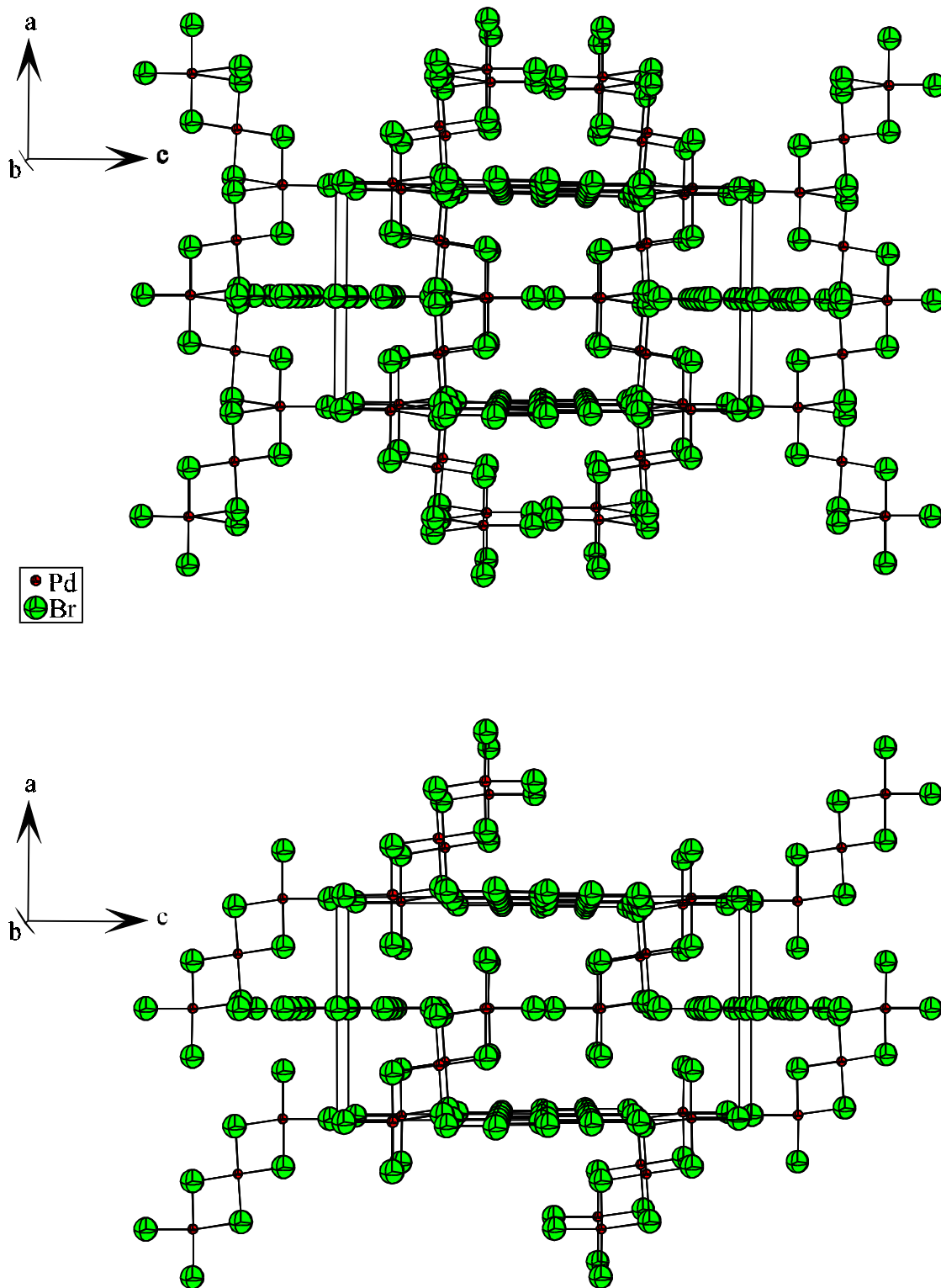


Abb. 140: Pd(2)–Pd(3)-Teilstruktur in der Elementarzelle von CsPdBr₃ mit Blick Richtung [010]; mit statistischer Teilbesetzung (gezeichnet mit vollbesetzten Lagen) (Abb. oben) sowie nach systematischem Eliminieren der Hälfte der Atome der Lagen Pd(2) und Br(4) (Abb. unten)

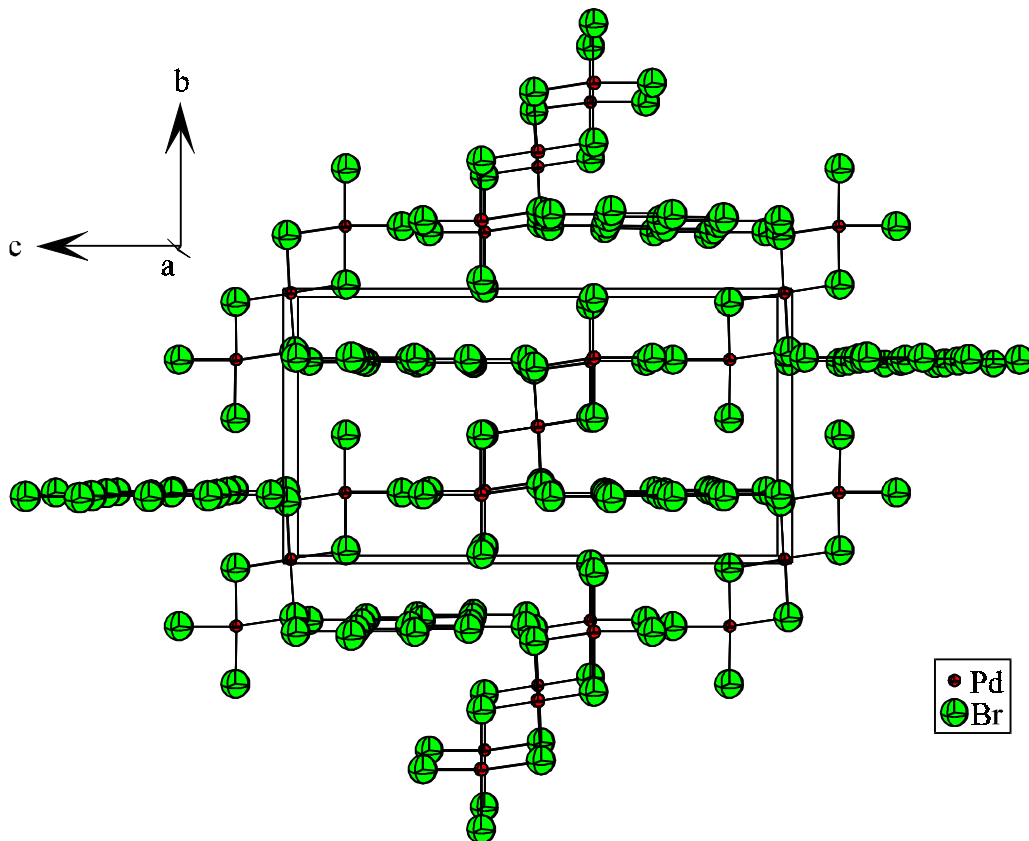


Abb. 141: Pd(2)–Pd(3)-Teilstruktur in der Elementarzelle von CsPdBr₃ mit Blick Richtung [100]; Berücksichtigung der Teilbesetzung durch systematisches Eliminieren der Hälfte der Atome der Lagen Pd(2) und Br(4)

Die Cäsiumatome sind in Form eines verzerrten Kuboktaeders von zwölf Bromatomen koordiniert. Der mittlere Cs–Br-Abstand liegt mit 3,881 Å im mittleren Bereich der für eine Zwölfach-Koordination beobachteten Werte entsprechend einer statistischen Auswertung von Daten der ICSD-Datenbank [P4]. Die Koordination der Cäsiumatome mit zwölf Bromatomen ist charakteristisch.

Die Cs–Br-Teilstruktur stellt das Motiv einer verzerrten kubisch dichten Packung dar.

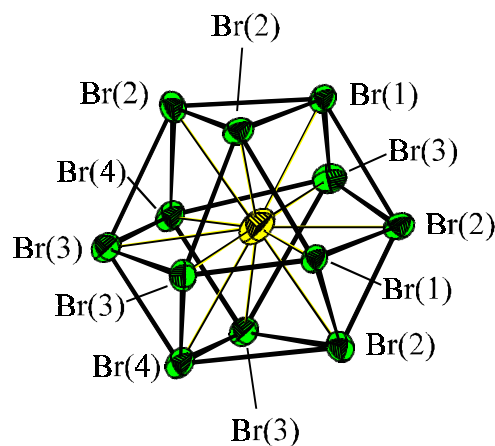


Abb. 142: Koordinationspolyeder um Cäsium

Bromatome der Lagen Br(1) und Br(2) sind tetragonal-pyramidal von vier Cäsiumatomen als Grundfläche und einem Palladiumatom als Pyramidenspitze umgeben. Die Koordinationssphäre wird durch ein weiteres Palladiumatom, welches einen um etwa 30 % größeren Pd–Br-Abstand als das Palladiumatom der ersten Koordinationssphäre aufweist, zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt.

Die Umgebung der Bromatome der Lage Br(3) erinnert an diejenige der Bromlagen Br(1) und Br(2) in Cs₈Pd₇Br₂₂ (Kap. B 5.5.2). Die tetragonal-pyramidale Umgebung um Br(3) ist durch eine Aufweitung eines Cs–Br(3)–Cs-Winkels auf 107,6° und Verkleinerung der beiden anliegenden Winkel auf 81,7° stark verzerrt. Auf der Kantenmitte Cs–Cs des aufgeweiteten Winkels liegt ein weiteres Palladiumatom, so daß Br(3) ein verbrückendes Atom darstellt.

Für Bromatome Br(4) wurde eine Halbbesetzung angenommen. Br(4) wird einseitig von zwei Palladium- sowie zwei Cäsiumatomen koordiniert.

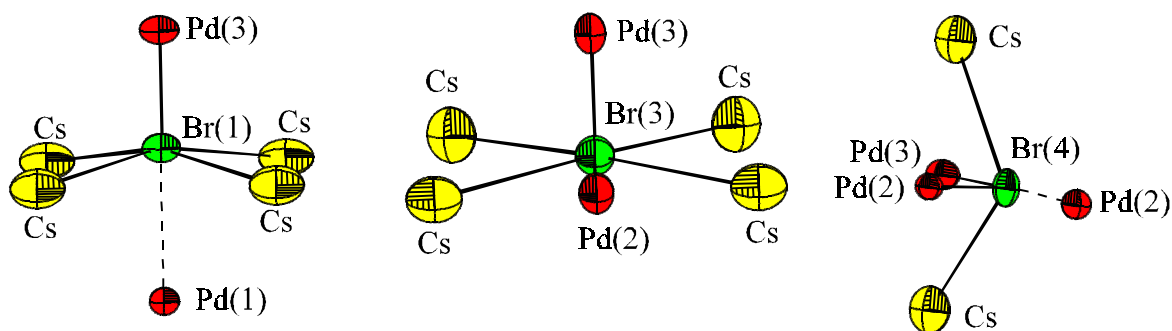


Abb. 143: Koordinationspolyeder um Bromatome (Umgebung von Br(1) als Beispiel für Br(1) und Br(2); Koordinationserweiterung durch unterbrochene Linien dargestellt)

Tab. 99: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von CsPdBr₃

Cs	-	Br(2)	3,663 (3)	2 ×			
	-	Br(1)	3,757 (2)	2 ×			
	-	Br(2)	3,778 (1)	2 ×			
	-	Br(3)	3,990 (4)	2 ×			
	-	Br(3)	4,046 (3)	2 ×			
	-	Br(4)	4,051 (5)	2 ×			
Pd(1)	-	Br(2)	2,443 (3)	4 ×	Br(2) - Pd(1) - Br(2)	90,101 (4)	4 ×
	-	Br(1)	3,129 (4)	2 ×			
Pd(2)	-	Br(3)	2,359 (4)	2 ×	Br(3) - Pd(2) - Br(4)	84,7 (2)	2 ×
	-	Br(4)	2,460 (7)	2 ×	Br(3) - Pd(2) - Br(4)	95,3 (2)	2 ×
	-	Br(4)	3,193 (7)	2 ×			
Pd(2)	-	Pd(3)	3,648 (1)	2 ×			
Pd(3)	-	Br(1)	2,403 (5)		Br(1) - Pd(3) - Br(3)	89,6 (1)	2 ×
	-	Br(3)	2,455 (3)	2 ×	Br(3) - Pd(3) - Br(4)	82,0 (2)	
	-	Br(4)	2,493 (7)		Br(3) - Pd(3) - Br(4)	98,9 (2)	
Pd(3)	-	Pd(2)	3,648 (1)				
Br(1)	-	Pd(3)	2,403 (5)		Br(3) - Pd(2)	2,359 (4)	
	-	Pd(1)	3,129 (4)		- Pd(3)	2,455 (3)	
	-	Cs	3,757 (2)	4 ×	- Cs	3,990 (4)	2 ×
					- Cs	4,046 (3)	2 ×
Br(2)	-	Pd(1)	2,443 (3)		Br(4) - Br(4)	0,73 (1)	
	-	Pd(3)	3,210 (3)		- Pd(2)	2,460 (7)	
	-	Cs	3,663 (3)	2 ×	- Pd(3)	2,493 (7)	
	-	Cs	3,778 (1)	2 ×	- Pd(2)	3,193 (7)	
					- Cs	4,051 (5)	2 ×

Ob in der Struktur von CsPdBr₃ statistische Teilbesetzung der diskutierten Lagen, eine Form von Stapelfehlordnung, systematische Zwillingsbildung oder eine fehlerhafte Symmetrie vorliegt, kann anhand der zur Verfügung stehenden Daten nicht entschieden werden. Zur Klärung müssen weitere Untersuchungen, z.B. mittels Elektronenmikroskopie, durchgeführt werden.

5.6.3 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPdBr₃

Der Coulombanteil der Gitterenergie von CsPdBr₃, der mit dem Programm MAPLE [P22] berechnet wurde, stimmt gut mit der Summe der Edukte überein. Hier wird eine Abweichung von nur 1,12 % beobachtet. Ein Vergleich mit der Gitterenergie der Summe der Edukte unter Verwendung des Wertes von PdBr₂ nach *Thiele et al.* [23] würde zu einer sehr großen Abweichung von 9,49 % führen. Die MAPLE-Werte liegen mit Ausnahme des Wertes für Br(4) alle im erwarteten Rahmen. Bei der Lage Br(4) ist zu berücksichtigen, daß es sich hierbei um die nur zur Hälfte besetzte Bromlage handelt. Damit ist der sehr kleine Madelunganteil von Br(4) mit 49,69 kcal·mol⁻¹ zu erklären. Für Pd(2) sollte man im Vergleich mit Cs₈Pd₇Br₂₂ [Kap. 5.5.3] einen kleineren MAPLE-Wert erwarten. Auch hier wird sich die Halbbesetzung in der Berechnung bemerkbar machen.

Tab. 100: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPdBr₃

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs	180,73	11,7385	366,25	-0,41911	0,49431	69,5325	69,5325	164,0175
Pd(1)	60,40	4,1823	244,28	-1,16140	2,73958	385,3636	96,3409	227,2548
Pd(2)	59,20	3,9824	235,89	-1,11529	2,63082	370,0656	92,5164	218,2334
Pd(3)	60,56	5,0435	240,34	-1,19566	2,82039	396,7307	99,1827	233,9582
Br(1)	193,13	4,7555	240,34	0,61480	0,72511	101,9984	101,9984	240,6000
Br(2)	193,23	4,8754	244,28	0,62111	0,73256	103,0460	103,0460	243,0712
Br(3)	188,79	3,8673	235,89	0,65752	0,77549	109,0852	109,0852	257,3170
Br(4)	193,75	3,5121	246,02	-0,29950	0,35324	49,6890	49,6890	117,2094

Raumerfüllung: 68,65 %

Madelungkonstante: 5,2943

Coulombanteil der Gitterenergie: 744,7300(1) kcal·mol⁻¹
3117,4406(4) kJ·mol⁻¹

Coulombanteil der Gitterenergie
als Summe der Edukte 736,50 kcal·mol⁻¹
3082,99 kJ·mol⁻¹
(E_c(CsBr) + E_c(PdBr₂)):

5.7 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System

CsBr/PdBr₂/(H₂O/D₂O/HBr)

Im System CsBr/PdBr₂, in dem bisher lediglich die Verbindung Cs₂PdBr₄ beschrieben war, konnten vier neue Bromopalladate synthetisiert werden. Die aufgetretenen Probleme bei den Strukturlösungen sind in der noch unzureichenden Kristallqualität der Verbindungen begründet, was sich auch in den qualitativ schlechten Pulverdiffraktogrammen äußert. Als erfolgreiche Darstellungsmethode stellte sich die Hydrothermalsynthese heraus. Hier ist auch die Möglichkeit zur Verbesserung der Kristallinität der Bromopalladate durch gezielte Variation des Reaktionsmediums (H₂O, D₂O, HBr) und der Reaktionstemperatur zu suchen. Neben den beschriebenen Verbindungen M₂Cs₈Pd₅Br₂₀, Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O, Cs₈Pd₇Br₂₂ und CsPdBr₃ konnten Hinweise auf weitere Bromopalladate erhalten werden. Tabelle 101 gibt eine Übersicht über Ergebnisse einer durchgeführten Versuchsreihe.

Tab.101: Ergebnisse von Experimenten im System CsBr/PdBr₂ unter solvothermalen Bedingungen

Einwaage- verhältnis CsBr–PdBr ₂	LM: H ₂ O Reaktions- bedingung: A	LM: H ₂ O Reaktions- bedingung: B	LM: D ₂ O Reaktions- bedingung: A	LM: D ₂ O Reaktions- bedingung: B	LM: HBr Reaktions- bedingung: A
2:1	?	CsPdBr ₃ , Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 H ₂ O	Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 D ₂ O	Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 D ₂ O	?
1:1	CsPdBr ₃	CsPdBr ₃ , Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 H ₂ O	Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 D ₂ O	Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 D ₂ O, CsPdBr ₃	Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂ , M ₂ Cs ₈ Pd ₅ Br ₂₀ , unbekannte Reflexe
1:2	?	–	Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 D ₂ O, PdBr ₂	CsPdBr ₃ , Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 D ₂ O, evtl. Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂	?

LM: Lösungsmittel

Reaktionsbedingung A: Reaktionsgemenge schnell auf 150 °C bringen,
bei 150 °C Tempern, schnell Abkühlen auf Raumtemperatur

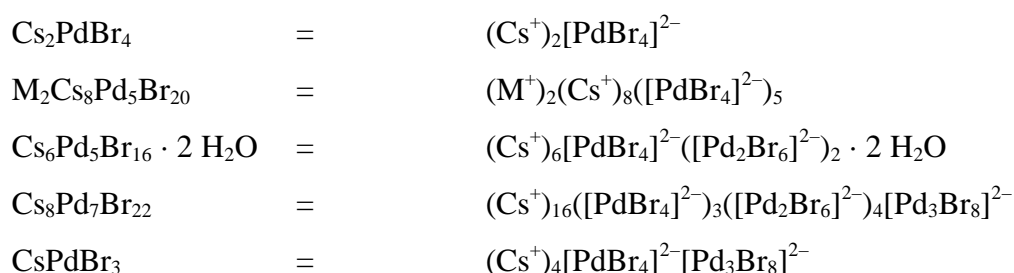
Reaktionsbedingung B: Aufheizen mit 1 K/min auf 150 °C, Tempern bei 150 °C,
Abkühlen mit 1 K/min auf 80 °C, 24 h Tempern bei 80 °C,
Abkühlen über 2 h auf Raumtemperatur

?: Reflexe, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten

-: kein Experiment durchgeführt

Die Cäsiumbromopalladate zeigen mit steigendem Palladiumanteil eine fortschreitende Verknüpfung der [PdBr₄]-Baugruppen. Während in M₂Cs₈Pd₅Br₂₀ ausschließlich isolierte [PdBr₄]²⁻-Einheiten vorliegen, treten in den übrigen Verbindungen kondensierte Einheiten auf. Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O weist isolierte monomere sowie stark gewinkelte dimere Baugruppen auf. Trotz gleicher Summenformel wie das Cäsiumchloropalladat Cs₆Pd₅Cl₁₆ · 2 H₂O (Kap. B 2.5.3) ist Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O nicht isotyp zu diesem. Cs₈Pd₇Br₂₂ ist das erste Halogenopalladat, das trimere planare [Pd₃Br₈]²⁻-Baueinheiten beinhaltet. Hier hat eine Kantenverknüpfung einer [PdBr₄]-Baueinheit über transständige Kanten mit zwei weiteren Einheiten stattgefunden. Neben [Pd₃Br₈]²⁻-Einheiten sind monomere und gewinkelte dimere Baugruppen in Cs₈Pd₇Br₂₂ enthalten. Damit liegt auch hier keine Isotypie zu Thalliumbromopalladat Tl₈Pd₇Br₂₂ [26] gleichen Formeltyps vor, welches neben isolierten [PdBr₄]²⁻- auch pentamere [Pd₅Br₁₄]²⁻-Einheiten enthält. Die Bromopalladate Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O und Cs₈Pd₇Br₂₂ weisen enge strukturelle Verwandtschaft auf.

In der systematischen Formelschreibweise sind die Bromopalladate in folgender Form zu beschreiben:



Die Betrachtung der Coulombanteile der Gitterenergien mit dem Programm MAPLE [P22] führten zu der Annahme, daß die Kristallstruktur von PdBr₂ nicht korrekt ist und eine Neubestimmung notwendig erscheint. Mit einem extrapolierten Wert der Gitterenergie für PdBr₂ (vgl. Kap. A 6.3.1) wurden für die beschriebenen sowie die weiteren bisher bekannten Bromopalladate gute Übereinstimmungen mit den Werten der Summe der Edukte erhalten. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die berechneten Werte für alle strukturell charakterisierten Bromopalladate.

Tab. 102: Madelunganteil der Gitterenergie strukturell geklärter Bromopalladate

Verbindung	Coulomb- anteil der Gitterenergie [kcal·mol ⁻¹] (MAPLE)	E _c als Summe der Edukte mit E _c (PdBr ₂) = 522,61 kcal·mol ⁻¹ [23]	Abweichung	E _c als Summe der Edukte mit E _c (PdBr ₂) = 578,93 kcal·mol ⁻¹	Abweichung
Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆	3805,01	3558,51	+6,92 %	3840,08	-0,91 %
Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂	5310,95	4918,88	+7,97 %	5313,09	-0,04 %
CsPdBr ₃	744,73	680,19	+9,49 %	736,50	+1,12 %
Tl ₃ PdBr ₅ [26]	1100,56	1031,16	+6,73 %	1087,48	+1,20 %
Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂ [26]	5269,07	5014,44	+5,08 %	5408,64	-2,58 %
Rb ₂ PdBr ₄ [74]	902,75	859,89	+4,98 %	916,18	-1,47 %
Pb ₂ PdBr ₆ [17]	1629,02	1570,35	+3,74 %	1626,67	+0,14 %

6 Untersuchungen zum System RbBr/PdBr₂

Zur Untersuchung des Systems RbBr/PdBr₂ wurden nur wenige Versuche durchgeführt.

Gemenge von RbBr–PdBr₂ im Einwaageverhältnis 1:1 und 1:3 mit 0,3 g Gesamteinwaage wurden in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampulle in der Flamme eines Gasbrenners aufgeschmolzen und unter einem Wasserstrahl abgeschreckt. Nach zweimonatigem Tempern bei 280 °C wurden Pulverdiffraktogramme der Präparate aufgenommen, die unterschiedliche Reflexmuster zeigten. Im Pulverdiffraktogramm des Präparates mit dem Einwaageverhältnis RbBr–PdBr₂ 1:3 treten noch starke Reflexe von PdBr₂ auf, so daß vermutlich keine Verbindung „RbPd₃Br₇“ existiert. Die Reflexmuster deuten aber darauf hin, daß neben den im System beschriebenen Verbindungen Rb₂PdBr₄ [74] und Rb₂PdBr₆ [31] weitere Bromopalladate existieren, die einen im Vergleich zu Rb₂PdBr₄ erhöhten Palladiumanteil und somit Verknüpfungen der planaren [PdBr₄]-Baugruppen enthalten sollten.

Weiterhin wurden zwei Experimente unter hydrothermalen Bedingungen mit RbBr und PdBr₂ im Einwaageverhältnis von 1:1 und 1:3 und 0,5 ml H₂O als Lösungsmittel durchgeführt. Die Ampullen wurden mit 1 K/min auf 150 °C aufgeheizt, und nach dreitägigem Tempern bei 150 °C mit 1 K/min auf 80 °C abgekühlt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 24 h bei 80 °C wurde über zwei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Pulverdiffraktogramm des Präparates mit RbBr–PdBr₂ im Verhältnis 1:3 zeigte ausschließlich Reflexe von PdBr₂, in dem Pulverdiffraktogramm des Präparates mit RbBr–PdBr₂ im Verhältnis 1:1 wurden Reflexe beobachtet, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können und sich von denjenigen der oben beschriebenen Experimente unterscheiden. Die Kristallqualität des über Hydrothermalversuche erhaltenen Präparates ist noch unzureichend. Als Möglichkeit zur Verbesserung der Kristallinität werden gezielte Variationen des Lösungsmittels (H₂O, D₂O, HBr) und der Temperaturbehandlung angesehen. Dabei sollte es möglich sein, entsprechend den Ergebnissen zum System CsBr/PdBr₂ (Kap. B 5) Bromopalladate zu synthetisieren, die kondensierte Baugruppen enthalten.

7 Untersuchungen zum System TlBr/PdBr₂

Im System TlBr/PdBr₂ sollte überprüft werden, ob es neben den von *Duchâteau* [26] aufgeklärten Verbindungen Tl₃PdBr₅ und Tl₈Pd₇Br₂₂ noch weitere Thalliumbromopalladate gibt.

Durch Aufschmelzen von Eduktgemengen im Einwaageverhältnis TlBr-PdBr₂ 1:1 bzw. 2:1 in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampulle in der Flamme eines Gasbrenners, Abschrecken unter einem Wasserstrahl und zweimonatigem Tempern bei 280 °C wurde Tl₈Pd₇Br₂₂ als phasenreines Präparat bzw. ein Gemenge von Tl₈Pd₇Br₂₂ und Tl₃PdBr₅ erhalten. Experimente unter hydrothermalen Bedingungen, die unterschiedlichen Temperprogrammen unterworfen wurden (vgl. Tab. 103), führten fast ausnahmslos zu den beiden bekannten Verbindungen. Lediglich bei Umsetzung von TlBr und PdBr₂ im Einwaageverhältnis 2:1 in D₂O als Reaktionsmedium wurde nach Abkühlen des Reaktionsgemenges von der Reaktionstemperatur 150 °C auf Raumtemperatur ein Pulverdiffraktogramm erhalten, welches nicht zuzuordnende Reflexe aufweist. Diese noch unbekannt Verbindung konnte außerdem in zwei weiteren Experimenten unter hydrothermalen Bedingungen mit H₂O als Lösungsmittel bei schnellem Abkühlen als Gemenge mit bekannten Verbindungen erhalten werden.

Im System TlBr/PdBr₂ existiert somit wahrscheinlich zumindest ein weiteres Bromopalladat oder Bromopalladat-hydrat. Zur Darstellung bieten sich weitere Versuche unter hydrothermalen Bedingungen an. Insbesondere die Variation des Lösungsmittels sollte die Möglichkeit zur Darstellung weiterer Verbindungen eröffnen, wobei auch Experimente in unterschiedlich konzentrierter Bromwasserstoffsäure durchgeführt werden sollten.

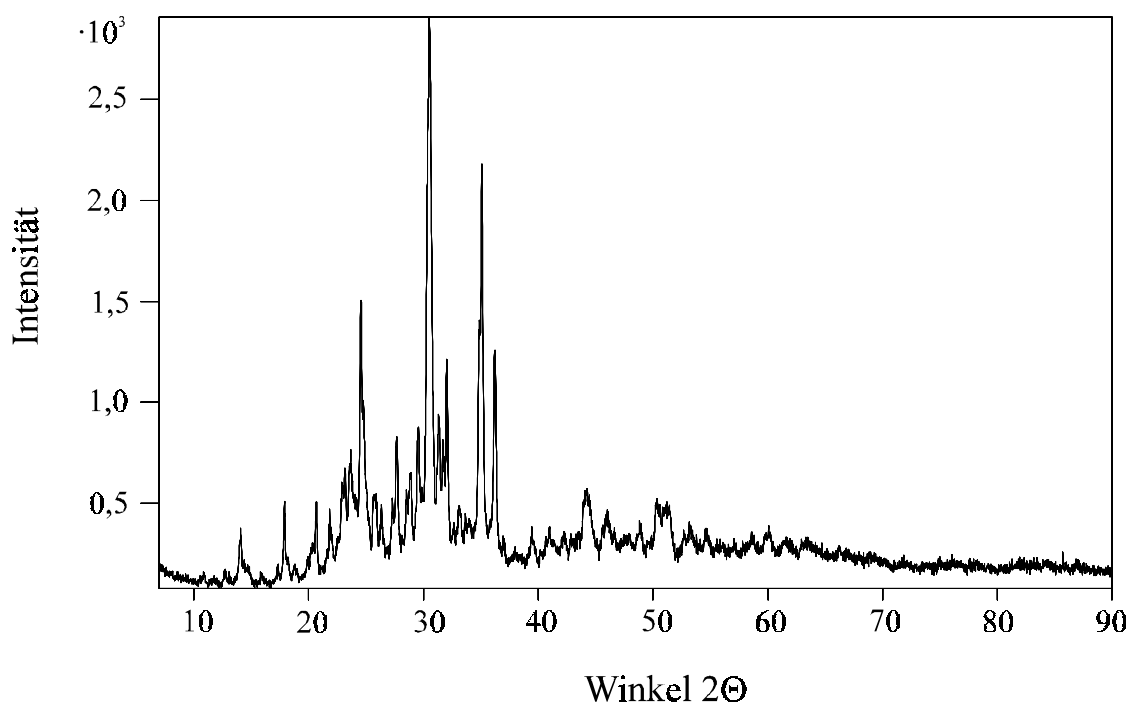
Tab. 103: Ergebnisse von Experimenten unter hydrothermalen Bedingungen im System TlBr/PdBr₂

molares Einwaage- verhältnis TlBr-PdBr ₂	Lösungsmittel: 0,5 ml H ₂ O Temperaturprogramm: A	Lösungsmittel: 0,5 ml H ₂ O Temperaturprogramm: B	Lösungsmittel: 0,5 ml D ₂ O Temperaturprogramm: B
2:1	Tl ₃ PdBr ₅	Tl ₃ PdBr ₅ , Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂ , ?	?
1:1	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂ , PdBr ₂ , ?	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂
1:2	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂ , PdBr ₂	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂ , PdBr ₂
1:3	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂ , PdBr ₂	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂ , PdBr ₂	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂ , PdBr ₂

Temperaturprogramm A: Aufheizrate 1 K/min bis 150 °C, Tempern bei 150 °C, Abkühlrate 1 K/min

Temperaturprogramm B: Ampulle schnell auf 150 °C bringen, Tempern bei 150 °C, schnell Abkühlen auf Raumtemperatur

? : Reflexe, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten

**Abb. 144:** Pulverdiffraktogramm des Präparates mit TlBr-PdBr₂ im Verhältnis 2:1, Lösungsmittel D₂O, das Reflexmuster kann keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden

8 Untersuchungen zum System CsI/PdI₂

8.1 Einleitung

In der Literatur sind wenige Iodopalladate beschrieben. Neben K₂PdI₄ [130] wird von Cs₂PdI₆ und seinem thermischen Zersetzungsprodukt Cs₂PdI₄ berichtet [32]. Cs₂PdI₆ wurde von *Krebs* und Mitarbeitern [32] im Zusammenhang mit Untersuchungen an Hexaiodometallatanionen durch Röntgenpulveruntersuchungen charakterisiert ($a = 11,311 \text{ \AA}$, isotyp zu K₂PtCl₆ [131]).

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, zwei Verbindungen mit gleicher Summenformel - Cs₂PdI₆ und Cs₂PdI₄ · I₂ - einkristallin darzustellen. Diese Verbindungen sollen zunächst beschrieben werden. Anschließend werden die strukturelle Verwandtschaft sowie chemische und strukturelle Umwandlungsmöglichkeiten zwischen den Verbindungen diskutiert. Weiterhin wird über die Verbindung CsPdI₃ berichtet.

8.2 Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆

8.2.1 Darstellung und Charakterisierung von Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆

Eine Darstellung von Cäsiumiodopalladaten durch Aufschmelzen, Abschrecken und Tempern eines Gemenges von CsI und PdI₂ wurde nicht angewendet, da entsprechende Experimente im System AgI/PdI₂ die Zersetzung von Palladiumiodid durch Entstehung violetter Ioddämpfe in der Ampulle zeigten. Die Dissoziation von PdI₂ kann bei Temperaturen zwischen 365 °C und 651 °C beobachtet werden [132].

Die Darstellung ternärer Iodopalladate unter hydrothermalen Bedingungen mit H₂O als Lösungsmittel ist nicht gelungen. Hier stellte sich die Löslichkeit von PdI₂ in H₂O mit einem Löslichkeitsprodukt von $K_L = 3,73 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$ (25 °C, potentiometrische Bestimmung) [133] als zu gering heraus. Dies zeigt sich sichtbar in der geringen Färbung des verwendeten Lösungsmittels. Während bei der Darstellung von Chloropalladaten das Reaktionsmedium Wasser braun gefärbt ist, liegt bei Experimenten mit PdI₂ aufgrund der geringen Löslichkeit ungefärbtes Lösungsmittel vor.

Die Darstellung von Iodopalladaten erfolgte unter Ausnutzung der Komplexbildung von [PdI₄]²⁻ in 57%iger wäßriger HI.

0,3 g eines Gemenges von CsI und PdI₂ im molaren Verhältnis 10:1 wurden in eine Quarzglasampulle gefüllt. Nach Zugabe von 1 ml 57%iger wäßriger HI erfolgte das Einfrieren des Lösungsmittels und nach dem Evakuieren das Abschmelzen der Ampulle. Nach Aufheizen auf 150 °C wurde die Ampulle 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschließend über vier Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. In der Ampulle befanden sich schwarzglänzende, nadelförmige (Cs₂PdI₄ · I₂), einige würfelförmige (Cs₂PdI₆) sowie rote Kristalle (CsI₃), die nach Waschen mit Wasser sowie Diethylether isoliert werden konnten. Das Waschen mit Wasser dient insbesondere dem Lösen von im Überschuß eingesetztem CsI.

Phasenrein können die Cäsiumiodopalladate durch unterschiedliche Konzentrationen an Iod und variierende Abkühlraten dargestellt werden. Als problematisch stellte sich hierbei die langsame Zersetzung von HI und die damit einhergehende I₂-Verunreinigung sowie die abnehmende Konzentration der HI heraus. Dicäsiumhexaiodopalladat(IV) **Cs₂PdI₆** kann phasenrein durch schnelles Abkühlen von der Reaktionstemperatur 150 °C auf Raumtemperatur erhalten werden. Überschüssiges CsI muß wiederum durch Waschen mit Wasser aus dem Reaktionsgemenge entfernt werden. Der Verunreinigungsgrad der wäßrigen Iodwasserstoffsäure mit Iod wurde durch Einsetzen einer frischen Säure gering gehalten. Der würfelförmige Habitus der isolierten Kristalle deutet auf das Vorliegen des kubischen Kristallsystems hin.

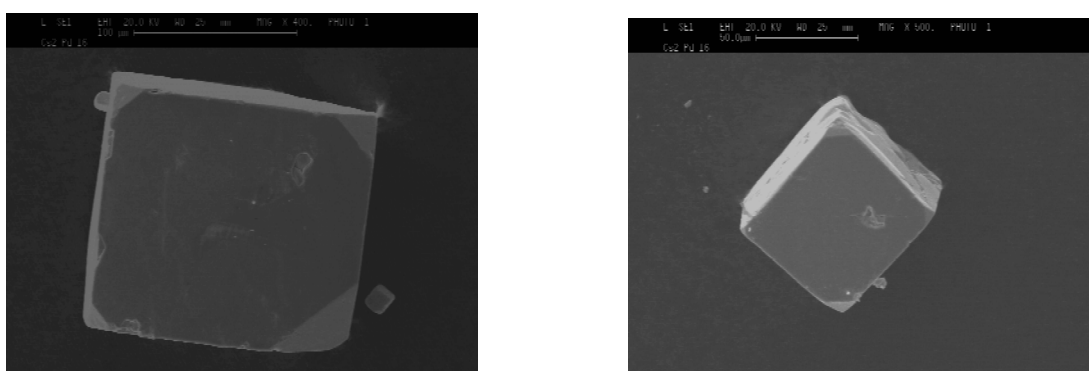


Abb. 145: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen würfelförmiger Cs₂PdI₆-Kristalle

Zur Präparation von röntgenographisch phasenreinem **Cs₂PdI₄ · I₂** wurden die Reaktionsbedingungen durch Zusatz von Iod sowie Veränderung der Abkühlrate des Präparates vari-

iert. 0,5 g eines Gemenges von CsI , PdI_2 und I_2 im molaren Verhältnis 5:2:1 wurden mit 0,5 ml Iodwasserstoffsäure in einer evakuierten Quarzglasampulle auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, nach acht Tagen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und nach weiteren drei Tagen auf Raumtemperatur gebracht. Das erhaltene Präparat stellte sich als ein Gemenge aus $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$, CsI_3 und CsI heraus. CsI wird durch Waschen mit Wasser entfernt. Mikroskopisch kann eine Unterscheidung zwischen $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und CsI_3 dadurch erfolgen, daß Kristalle von $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ im Durchlicht dunkel (schwarz) erscheinen, während CsI_3 rot-durchscheinend vorliegt. Nach [134] kann CsI_3 aus Ethanol umkristallisiert werden. Die Präparate können daher durch Waschen mit Ethanol von CsI_3 befreit werden. Das Waschen mit Ethanol gestaltet sich insofern problematisch, da bei längerer Behandlung mit dem Lösungsmittel auch eingelagertes Iod aus $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ herausgelöst wird (vgl. Kap. B 8.2.5). Trotzdem ist es möglich, durch Waschen mit H_2O , Ethanol und Trocknen mit Diethylether ein röntgenographisch phasenreines Präparat von $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ zu erhalten.

$\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ zeigt zwei unterschiedliche Kristallformen. Neben nahezu kugelförmigen Kristallen können auch Nadeln isoliert werden. Die Zuordnung der unterschiedlichen Kristalle zur Verbindung $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ erfolgte über Bestimmung der Metrik mit einem κ -CCD-Diffraktometer.

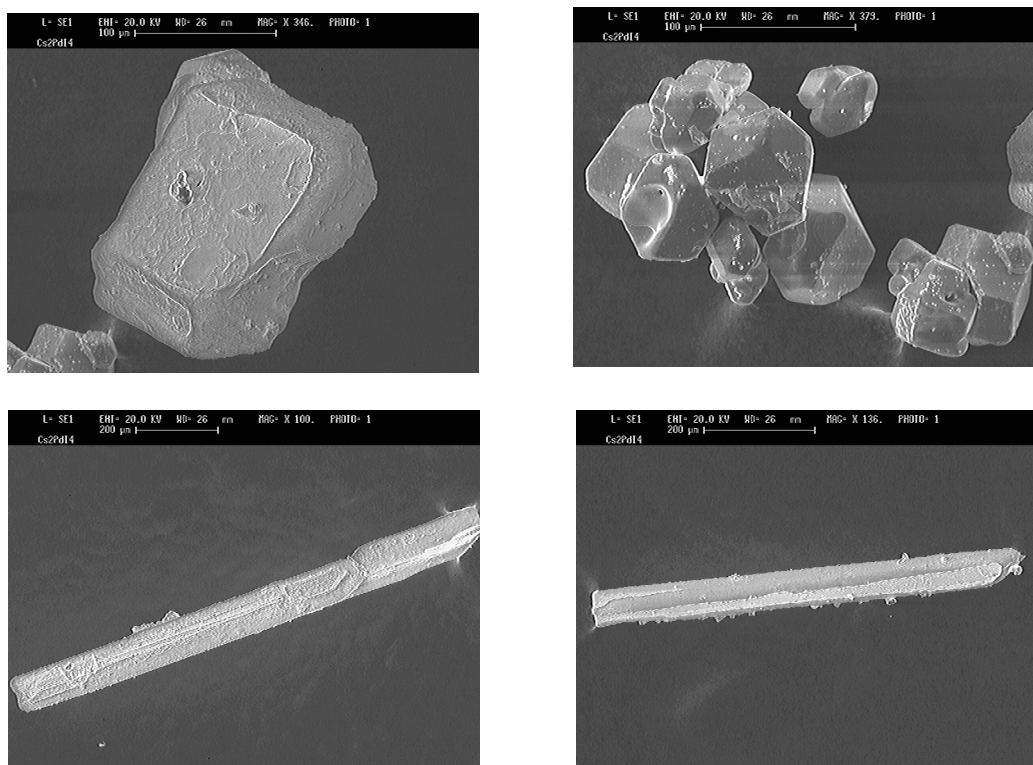


Abb. 146: Rasterelektronische Aufnahmen ausgewählter Kristalle von $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$

Die dargestellten Präparate wurden mit Röntgenpulveruntersuchungen auf röntgenographische Phasenreinheit untersucht. Die Pulverdiffraktogramme zeigen gute Übereinstimmung mit aus Einkristalldaten berechneten Simulationen.

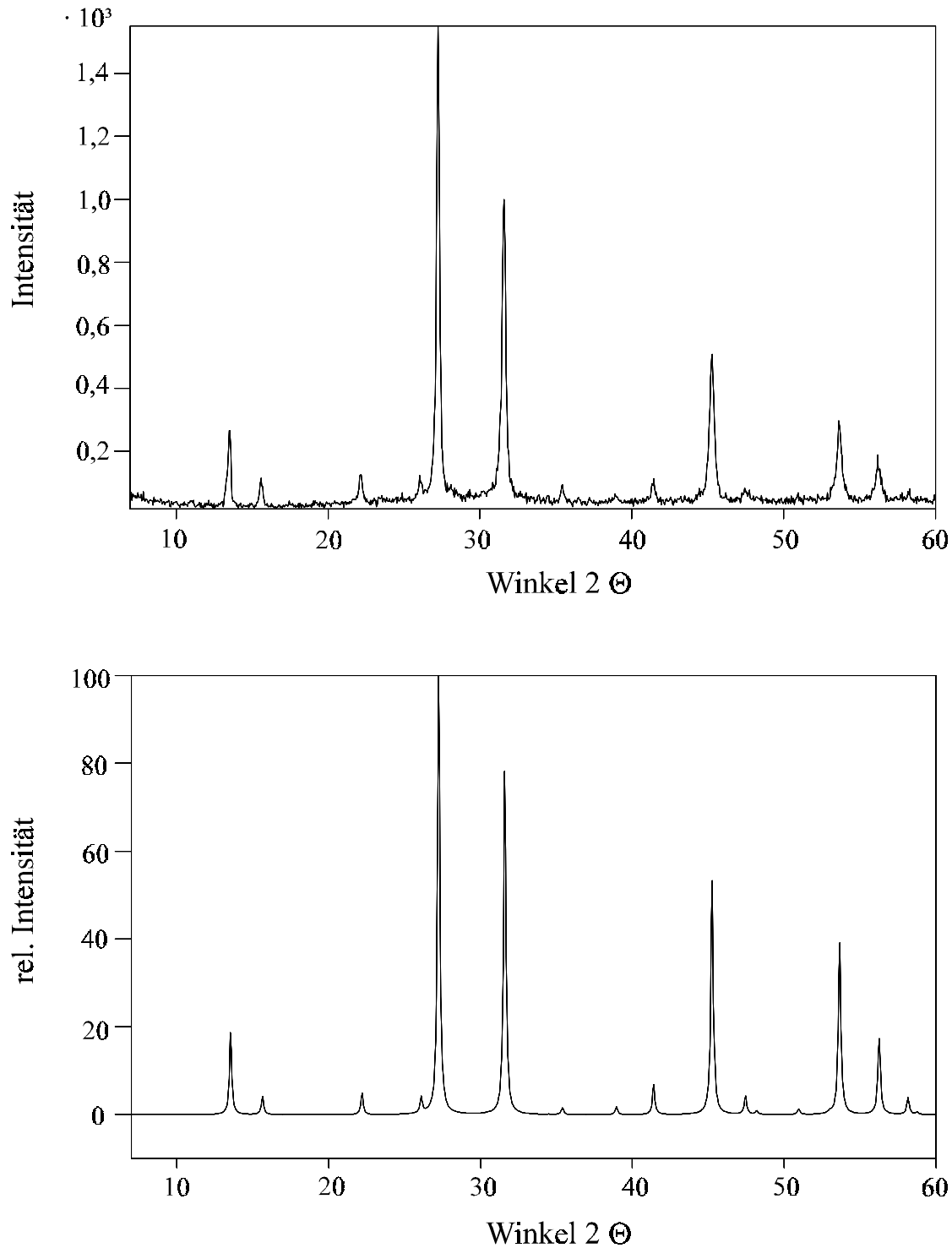


Abb. 147: Gemessenes und simuliertes (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramm von Cs₂PdI₆

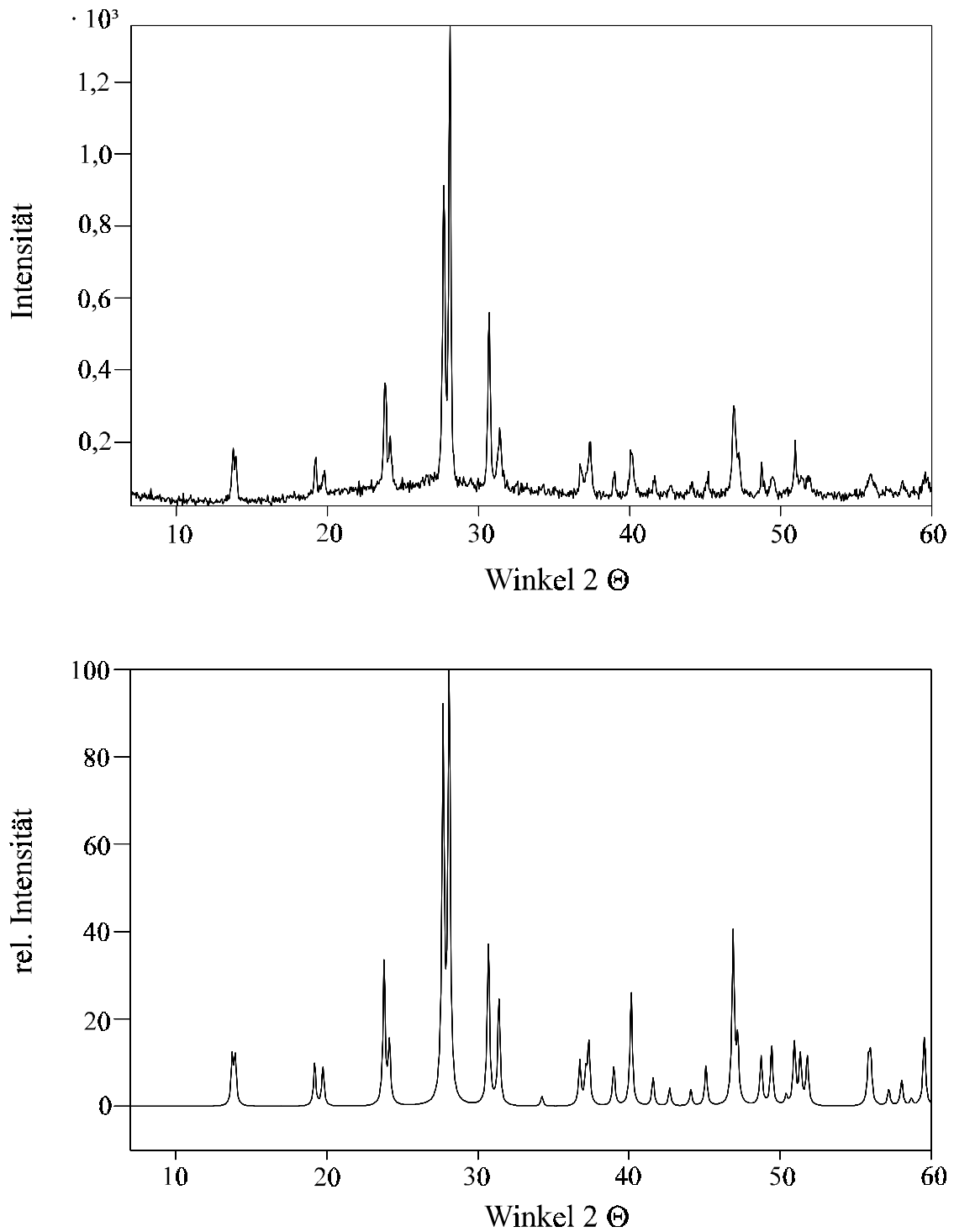


Abb. 148: Gemessenes und simuliertes (CERius [P3]) Pulverdiffraktogramm von Cs₂PdI₄ · I₂

Tab.104: Beobachtete (AXES [P6]) und berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) Reflexlagen und -intensitäten von Cs₂PdI₆

hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}
111	13,514	13,523	17,20	18,44	422	38,924	38,903	4,18	1,82
200	15,603	15,627	7,45	4,19	511	41,444	41,368	7,37	7,01
220	22,154	22,169	8,12	4,80	440	45,288	45,228	32,68	56,31
311	26,059	26,058	7,97	3,65	531	47,453	47,423	5,50	4,40
222	27,254	27,238	100,00	100,00	622	53,671	53,600	19,16	42,78
400	31,601	31,554	64,18	79,20	444	56,207	56,191	12,19	19,16
420	35,419	35,395	6,06	1,71	551	58,283	58,081	5,23	4,29

Indizierungsversuche an den Beugungsdaten von mikrokristallinem Cs₂PdI₆ wurden mit dem Programm TREOR [P8] durchgeführt. Die Indizierung gelang mit einer kubischen Elementarzelle mit $a = 11,323(2) \text{ \AA}$, das nur geringfügig von dem am Einkristall bestimmten Wert abweicht.

Tab. 105: Beobachtete (AXES [P6]) und berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) Reflexlagen und -intensitäten von Cs₂PdI₄ · I₂

hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	2 $\Theta_{\text{obs.}}$	2 $\Theta_{\text{calc.}}$	I _{obs.}	I _{calc.}
101	13,748	13,734	13,48	11,15	330	42,753	42,647	5,86	4,57
110	13,919	13,924	11,80	11,04	204	44,127	44,041	6,74	4,10
002	19,240	19,195	11,76	10,08	420	45,200	45,077	8,77	10,04
200	19,793	19,741	9,03	8,99	323	46,913	46,849	22,19	43,61
112	23,782	23,792	26,96	33,71	332	47,234	47,162	12,61	15,29
211	24,158	24,127	15,94	14,10	224	48,772	48,695	10,56	12,39
202	27,701	27,670	67,31	91,07	422	49,463	49,416	7,73	15,00
220	28,100	28,059	100,00	100,00	314	50,962	50,900	15,24	15,85
103	30,702	30,560	41,24	38,63	413	51,370	51,308	7,93	12,70
301	31,399	31,366	17,54	25,23	431 /	51,811	51,773	7,93	3,13
213	36,712	36,731	10,20	10,88	501				/ 7,59
312	---	37,110	---	7,09	512	---	55,780	---	10,46
321	37,373	37,336	14,85	14,72	521	55,956	55,942	8,14	12,31
004	39,005	38,957	8,78	9,45	404	---	57,143	---	4,17
400	40,063	40,099	13,35	27,98	440	58,050	58,005	6,90	6,77
114	41,665	41,563	7,80	6,94	503	59,572	59,496	8,72	17,05

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Cs₂PdI₄ · I₂ weist eine größere Anzahl von Reflexen auf, die zusätzlich eine Indizierung mit ITO [P7] zulassen. Mit TREOR [P8] ($a = 8,982(2) \text{ \AA}$, $c = 9,224(3) \text{ \AA}$) und ITO [P7] ($a = 8,982 \text{ \AA}$, $c = 9,222 \text{ \AA}$) konnte eine

übereinstimmende tetragonale Indizierung des Röntgenpulverdiffraktogramms erhalten werden.

8.2.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen der Cäsiumiodopalladate Cs₂PdI₆ und Cs₂PdI₄ · I₂

Ein nadelförmiger schwarz-glänzender Kristall von Cs₂PdI₄ · I₂ sowie ein würfelförmiger, ebenfalls schwarz-glänzender Kristall von Cs₂PdI₆ wurden isoliert und mit einem κ-CCD-Diffraktometer unter Verwendung von monochromatischer Mo-Kα-Strahlung vermessen. Mit Hilfe Direkter Methoden (SHELXS-86 [P15]) wurden die Atomlagen aufgefunden und mit Full-Matrix-Least-Squares-Rechnungen (SHELXL-93 [P16]) verfeinert. Die kristallographischen Daten und Meßbedingungen sind für beide Verbindungen in Tabelle 106 aufgeführt. Die verfeinerten Atomparameter sind den Tabellen 107 a) (Cs₂PdI₆) und 107 b) (Cs₂PdI₄ · I₂) zu entnehmen.

Das mit Hilfe von Rauminkrementen nach *Biltz* [70] berechnete Volumen der Elementarzelle weicht für beide Verbindungen im Vergleich zum röntgenographischen Volumen zu größeren Werten ab. Für Cs₂PdI₆ beträgt die Abweichung 17,3 %, für Cs₂PdI₄ · I₂ 7,3 %. Diese Werte unterscheiden sich, da für Cs₂PdI₆ die Rauminkremente für Iodid, für Cs₂PdI₄ · I₂ jedoch diejenigen für Iodid und Iodatome verwendet wurden.

Tab. 106: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von Cs₂PdI₆ und Cs₂PdI₄ · I₂

Formel	Cs ₂ PdI ₆	Cs ₂ PdI ₄ · I ₂
Kristallsystem	kubisch	tetragonal
Raumgruppentyp	Fm $\bar{3}$ m (Nr. 225)	I 4/mmm (Nr. 139)
Elementarzellenparameter	a = 11,332 (1) Å	a = 8,987 (1) Å c = 9,240 (1) Å
Formeleinheiten pro EZ	4	2
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	1455,19 Å ³ / 1707,36 Å ³	746,28 Å ³ / 800,53 Å ³
Dichte (röntgenogr. / exp.)	5,174 g·cm ⁻³ / 5,209(6) g·cm ⁻³	5,045 g·cm ⁻³ / 5,105(8) g·cm ⁻³
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα	Mo-Kα
Monochromator	Graphit	Graphit
Meßbereich	8,2° ≤ 2θ ≤ 55,8°	9,1° ≤ 2θ ≤ 53,5°
Detektorabstand	25 mm	26 mm
Anzahl der Frames	360	360
Meßzeit pro Frame	15 sec	15 sec
Drehwinkel	1°	1°
Meßmethode	φ-Scan	φ-Scan
Reflexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11
Completeness	84,5 %	89,8 %
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo, Scalepack [P12]	Denzo, Scalepack [P12]
Lösungsverfahren	Direkte Methoden SHELXS-86 [P15]	Direkte Methoden SHELXS-86 [P15]
μ	18,88 mm ⁻¹	18,41 mm ⁻¹
F(000)	1896	948
Zahl der gemessenen Reflexe	2884	2801
Zahl der unabhängigen Reflexe	113	248
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares SHELXL-93 [P16]	Full-Matrix-Least-Squares SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,0687	0,0818
Zahl der verfeinerten Parameter	7	13
EXTI	0,000222	0,009574
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0327 (98 Reflexe)	0,0248 (229 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,0377 (113 Reflexe)	0,0351 (248 Reflexe)
wR2	0,0858	0,0637
GooF	1,136	1,195
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) max./min.	4,61 (d(I(1)) = 2,97 Å) / - 1,65	3,96 (d(I(2)) = 1,39 Å) / - 2,55

Tab. 107: Atomparameter, äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in \AA^2 ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij}$ $a_i^* a_j^* a_i a_j$) und Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung (U_{ij} in \AA^2) entsprechend $\exp(-2 \pi^2(U_{11} h^2(a^*)^2 + U_{22} k^2 (b^*)^2 + \dots + U_{12} h k a^* b^*))$ von Cs₂PdI₆ (Tab. 107 a) und Cs₂PdI₄ · I₂ (Tab. 107 b)

a)

Cs₂PdI₆

Atom	Punktlage	x	y	z	Ueq
Cs	8c	¼	¼	¼	0,0440 (6)
Pd	4a	0	0	0	0,0282 (7)
I	24e	0,23799 (8)	0	0	0,0405 (5)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs	0,0440 (6)	U ₁₁	U ₁₁	0	0	0
Pd	0,0282 (7)	U ₁₁	U ₁₁	0	0	0
I	0,0319 (6)	0,0448 (6)	U ₂₂	0	0	0

b)

Cs₂PdI₄ · I₂

Atom	Punktlage	x	y	z	Ueq
Cs	4d	0	½	¼	0,0525 (4)
Pd	2a	0	0	0	0,0312 (4)
I(1)	8h	0,20621 (5)	x	0	0,0413 (4)
I(2)	4e	0	0	0,3499 (1)	0,0453 (4)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs	0,0591 (5)	U ₁₁	0,0393(6)	0	0	0
Pd	0,0302 (5)	U ₁₁	0,0332 (7)	0	0	0
I(1)	0,0362 (4)	U ₁₁	0,0516 (6)	0	0	-0,0049 (2)
I(2)	0,0504 (5)	U ₁₁	0,0351 (6)	0	0	0

8.2.3 Beschreibung und Diskussion der Kristallstrukturen der Cäsiumiodopalladate Cs₂PdI₆ und Cs₂PdI₄ · I₂

8.2.3.1 Cs₂PdI₆

In der Verbindung Cs₂PdI₆ liegt Palladium in der Oxidationsstufe +4 vor. Die Palladiumatome werden oktaedrisch von sechs Iodatomen im Abstand von 2,697(1) Å koordiniert. Cäsiumatome werden von 12 Iodatomen im Abstand von 4,009(1) Å umgeben. Eine tetragonale Pyramide mit einem Palladiumatom als Spitze sowie vier Cäsiumatomen, welche die Basis bilden, stellt das Koordinationspolyeder um ein Iodatome dar. Die Verbindung Cs₂PdI₆ kristallisiert somit im K₂PtCl₆-Strukturtyp [131].

Die Struktur kann als verzerrt kubisch dichte Packung aus Cäsium- und Iodatomen beschrieben werden, in der ein Achtel der Oktaederlücken mit Palladiumatomen besetzt ist.

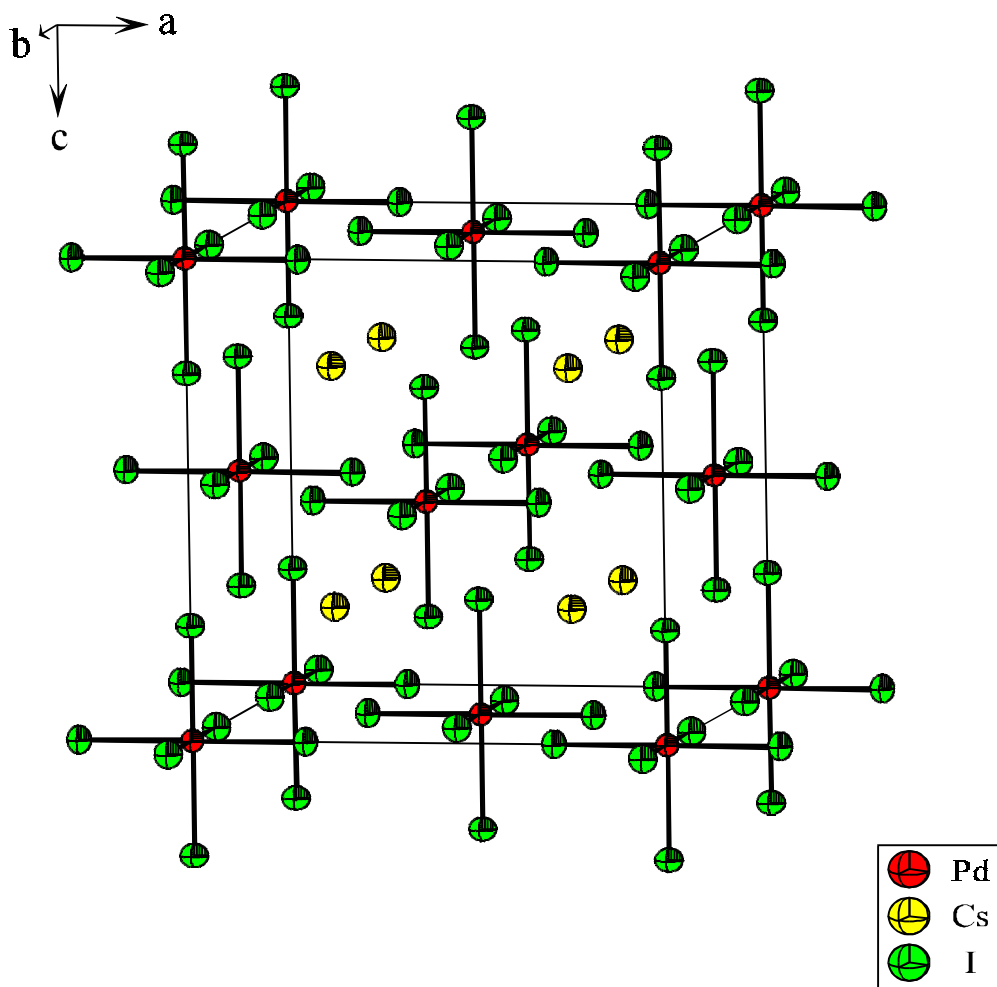


Abb. 149: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₂PdI₆

Die ermittelten Elementarzellenparameter fügen sich in das für Dicäsiumhexahalogenopalladate(IV) erwartete Bild ein. Mit steigendem Ionenradius des Halogenatoms wird eine Vergrößerung des Elementarzellenparameters beobachtet, die mit einer linearen Funktion beschrieben werden kann.

Tab. 108: Veränderung des Elementarzellenparameters a mit steigendem Ionenradius für Verbindungen Cs₂PdX₆ (X = F, Cl, Br, I)

X	Ionenradius X ⁻ nach <i>Shannon</i> in Å [101]	Elementarzellenparameter a [Å]	Literatur
F	1,33	9,01	[9]
Cl	1,81	10,18	[31]
Br	1,96	10,62	[31]
I	2,20	11,332 (1)	Kap. B 8.2.2

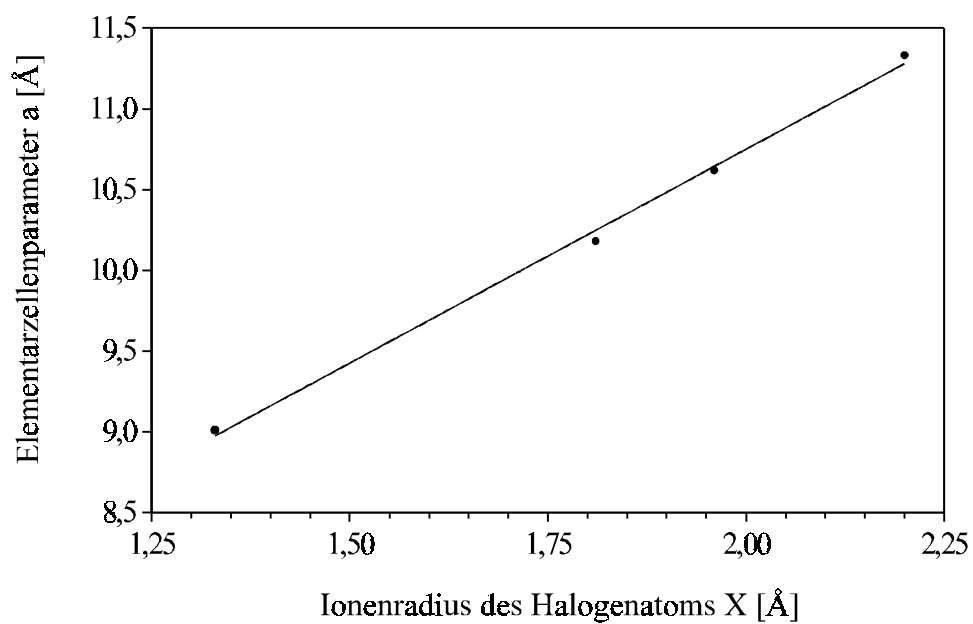


Abb. 150: Veränderung des Elementarzellenparameters a mit steigendem Ionenradius für Verbindungen Cs₂PdX₆ (X = F, Cl, Br, I)

Tab. 109: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von Cs₂PdI₆ (ORFFE [P23])

Cs - I	4,009 (1)	12 ×
Pd - I	2,697 (1)	6 ×
I - Pd	2,697 (1)	
I - Cs	4,009 (1)	4 ×

8.2.3.2 Cs₂PdI₄ · I₂

Palladium liegt in Cs₂PdI₄ · I₂ in der Oxidationsstufe +2 vor und ist quadratisch-planar von vier Iodatomen der Lage I(1) im Abstand von 2,621(1) Å umgeben. Die Koordinationssphäre wird durch zwei weiter entfernte Iodatome I(2), die zu eingelagerten Iod-Molekülen gehören, zu einem stark gestreckten Oktaeder um Palladium ergänzt. Der Abstand dieser Iodatome von Palladium liegt mit 3,233(1) Å um 23,3 % über demjenigen der quadratisch-planaren Koordination und um 19,9 % über dem in oktaedrischer Koordination in Cs₂PdI₆ beobachteten Wert.

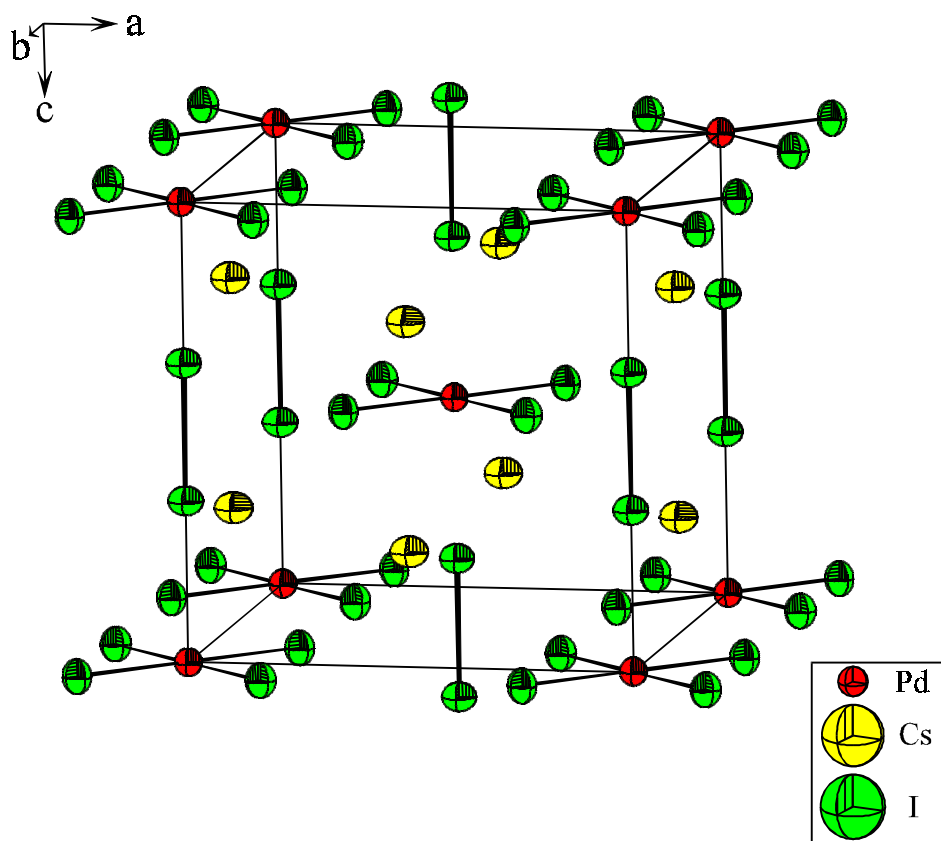
Die Kristallstruktur von Cs₂PdI₄ · I₂ entspricht damit dem Bauprinzip von Cs₂Au^IAu^{III}X₆ (X = Cl, Br, I) [135–137], Cs₂Ag^IAu^{III}Cl₆ [135] sowie von Cs₂HgPdCl₆ [138]. Jedoch sind die [AuX₂][−], [AgX₂][−] bzw. [HgCl₂]-Hanteln durch I₂-Moleküle ersetzt.

Der I–I-Abstand im eingelagerten Iodmolekül beträgt 2,774(2) Å und ist damit gegenüber dem in elementarem Iod ($d_{I-I} = 2,715(2)$ Å [139, 140]) geringfügig aufgeweitet. In Polyiodiden werden vergleichbare Werte aufgefunden. Beispielhaft seien das I₁₂^{2−}-Anion in [K(Crypt-2.2.2)₂]I₁₂ [141] genannt, das als (I₃[−] · I₂) · I₂ · (I₃[−] · I₂) mit Abständen der Iodatome in den I₂-Gruppen im Bereich von 2,758(2) Å und 2,797(2) Å formuliert wird, sowie [Co(NH₃)₆]I₃I₄ [142] mit I₄^{2−}-Baugruppen, die als (I[−] · I₂ · I[−]) aufgebaut sind mit $d_{I-I} = 2,791(2)$ Å in der I₂-Gruppe. Auch Verbindungen, die isoliert eingelagerte Iodmoleküle enthalten, zeigen I–I-Abstände, die mit dem hier bestimmten Wert vergleichbar sind, wie Tabelle 110 zeigt.

Tab. 110: Abstände d_{I-I} in Verbindungen mit eingelagerten Iodmolekülen

Verbindung	d _{I-I} [Å]	Literatur
C ₆ H ₁₂ N ₄ · I ₂	2,830	[143]
C ₆ H ₁₂ N ₄ · 2 I ₂	2,791	[143]
C ₆ H ₁₂ N ₄ · 3 I ₂	2,7457	[144]
(C ₂ H ₅) ₃ S[Hg ₂ I ₆] _{1/2} · 3 I ₂	2,721 (2 x)	[145]
	2,724	
[Ni(o-C ₆ H ₄ (PMe ₂) ₂) ₂][I ₃] ₂ · 2 I ₂	2,728	[146]

Die Zentren der [PdI₄]²⁻-Baupropen sowie der I₂-Moleküle sind abwechselnd auf den vierzähligen Drehachsen 0 0 z und ½ ½ z mit z = 0 und z = ½ entsprechend der Punktsymmetrie $\bar{4}m2$ angeordnet.

**Abb. 151:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₂PdI₄ · I₂

Cäsiumatome werden von acht Iodatomen der Lage I(1) im Abstand von 3,9676(5) Å umgeben. Je zwei Iodatome stammen dabei aus einer [PdI₄]²⁻-Baupropen, so daß sich innerhalb des CsI₈-Koordinationspolyeders unterschiedliche I-I-Abstände ergeben. Es treten

dabei Abstände von 3,7064(8) Å zwischen Iodatomen einer [PdI₄]²⁻-Baugruppe auf. Zwischen Iodatomen unterschiedlicher [PdI₄]²⁻-Einheiten in Richtung der kristallographischen c-Achse beträgt der Abstand 4,752(4) Å sowie zwischen unterschiedlichen [PdI₄]²⁻-Einheiten in Richtung [100] bzw. [010] 5,2806(9) Å. Dies führt dazu, daß das von Iodatomen gebildete Polyeder um Cäsium verzerrt ist.

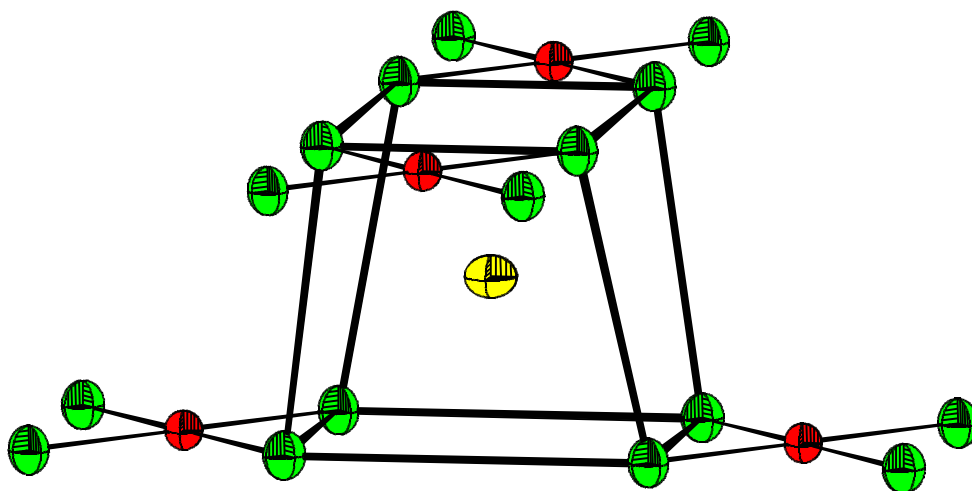


Abb. 152: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs₂PdI₄ · I₂, Umgebung um Cäsium

Vier Iodatome der Lage I(2) überkappen die Seitenflächen des Polyeders um Cäsium und bilden mit einem Abstand von 4,5873(5) Å die zweite Koordinationssphäre.

Für Iod der Lage I(1) ergibt sich die Koordinationszahl CN = 5, das von Palladium sowie vier Cäsiumatomen tetragonal-pyramidal umgeben ist.

Iod der Lage I(2) ist von einem weiteren Iodatome I(2), die gemeinsam das I₂-Molekül mit einem Abstand von 2,774(2) Å bilden, sowie von Palladium im Abstand von 3,233(1) Å umgeben. Eine zusammenfassende Übersicht über Abstände und ausgewählte Winkel gibt Tabelle 111.

Tab. 111: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von Cs₂PdI₄ · I₂ (ORFFE [P23])

Pd - I(1)	2,6208 (5)	4 ×	I(1) - Pd - I(1)	90	4 ×
Pd - I(2)	3,233 (1)	2 ×	I(1) - Pd - I(2)	90	
			I(2) - Pd - I(2)	180	
Cs - I(1)	3,9676 (4)	8 ×			

I(1) - Pd	2,6208	(5)	
I(1) - I(1)	3,7064	(8)	
I(1) - Cs	3,9676	(4)	4 ×
I(1) - I(2)	3,9832	(6)	2 ×
I(2) - I(2)	2,774	(2)	
I(2) - Pd	3,233	(1)	
I(2) - I(1)	3,9832	(6)	4 ×
I(2) - I(1)	4,1619	(8)	4 ×
I(2) - Cs	4,5873	(5)	4 ×

Die Kristallstruktur von Cs₂PdI₄ · I₂ kann analog zu Cs₂HgPdCl₆ [138] als „aufgefüllter“ K₂PdCl₄-Typ beschrieben werden. Die leeren Kanäle des K₂PdCl₄-Typs entlang ½ ½ z sind mit I₂-Molekülen und, aufgrund wechselnder Abfolge von I₂- und [PdI₄]²⁻-Gruppen, auch mit [PdI₄]²⁻-Einheiten besetzt. Auf diese Weise wird die Veränderung der Summenformel von A₂BX₄ im K₂PdCl₄-Typ zu A₂BX₄ · X₂ strukturell umgesetzt.

Einen Vergleich der Lageparameter von Cs₂HgPdCl₆ (Cs₂[PdCl₄][HgCl₂]) und Cs₂PdI₄ · I₂ gibt Tabelle 112. In der Kristallstruktur ist eine lineare dreiatomige Baugruppe [HgCl₂] durch ein Molekül I₂ ersetzt worden.

Tab. 112: Vergleich der Lageparameter der Atome in Cs₂HgPdCl₆ [138] und Cs₂PdI₄·I₂

Cs ₂ HgPdCl ₆				Cs ₂ PdI ₄ ·I ₂			
Pd				Pd			
2a	0	0	0	2a	0	0	0
Hg				Schwerpunkt des I ₂ -Moleküls			
2b	0	0	½	2b	0	0	½
Cs				Cs			
4d	0	½	¼	4d	0	½	¼
Cl(2)				I(1)			
8h	0,218	x	0	8h	0,20621	x	0
Cl(1)				I(2)			
4e	0	0	0,288	4e	0	0	0,3499

Die Lage, die in Cs₂HgPdCl₆ durch das Quecksilberatom eingenommen wird, bleibt in Cs₂PdI₄ · I₂ aufgrund der Einlagerung eines zweiatomigen anstelle eines dreiatomigen linea-

ren Moleküls unbesetzt und bildet den Schwerpunkt der I₂-Hantel. Eine weitere Änderung ist im z-Parameter von Iod der Lage I(2) zu erkennen, in dem ebenfalls die Reduzierung auf eine diatomare Hantel zum Tragen kommt.

Der zuerst genannte Vertreter dieses Strukturtyps ist die Verbindung Cs₂Au^IAu^{III}Cl₆ (Cs₂[Au^{III}Cl₄][Au^ICl₂]), die bereits 1938 von *Elliott* und *Pauling* [135] beschrieben wurde. Cs₂PdI₄ · I₂ unterscheidet sich von den bisher vorgestellten Verbindungen dieses Strukturtyps durch ein kleineres c/a-Verhältnis, das in der geringeren Hantellänge von I₂ gegenüber [AuX₂]⁻, [AgX₂]⁻ bzw. [HgCl₂] begründet ist.

Tab. 113: Elementarzellenparameter und c/a-Verhältnis von im Cs₂Au^IAu^{III}Cl₆-Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen

Verbindung	a [Å]	c [Å]	c / a	Literatur
Cs ₂ Au ^I Au ^{III} Cl ₆	7,49 (2)	10,87 (2)	1,45	[135]
	7,495 (1)	10,880 (2)	1,45	[147]
Cs ₂ Ag ^I Au ^{III} Cl ₆	7,38 (2)	11,01 (2)	1,49	[135]
Cs ₂ Au ^I Au ^{III} I ₆	8,284 (1)	12,092 (2)	1,46	[137]
Cs ₂ Hg ^{II} Pd ^{II} Cl ₆	7,432 (4)	10,874 (7)	1,46	[138]
SrTiO ₃ (Perowskit)*	5,523	7,810	1,414	[148]
Cs ₂ Pd · I ₄ · I ₂	8,987 (1)	9,240 (1)	1,03	Kap. B 8.2.2

* transformierte Aufstellung

Das Vorliegen eines I₂-Moleküls an Stelle der dreiatomigen Hantel bedingt auch, daß sich die Koordinationszahl des Cäsiumatoms von CN = 12 in Verbindungen des Typs M₂ABX₆ auf CN = 8 bzw. CN = 8 + 4 unter Einbeziehung der zweiten Koordinationssphäre in Cs₂PdI₄ · I₂ verringert. Die entsprechenden Cs-Halogen-Abstände sind zum Vergleich in Tabelle 114 dargestellt.

Tab. 114: Cäsiumumgebung in Verbindungen des Typs Cs₂ABX₆

Verbindung	d ₁ (Cs–X) [Å]	d ₂ (Cs–X) [Å]	Abstandsdifferenz d ₂ - d ₁
Cs ₂ Au ^I Au ^{III} Cl ₆	3,768	4 × 3,802	8 × 0,034
Cs ₂ Ag ^I Au ^{III} Cl ₆	3,710	4 × 3,806	8 × 0,096
Cs ₂ Hg ^{II} Pd ^{II} Cl ₆	3,739	4 × 3,796	8 × 0,057
Cs ₂ Pd · I ₄ · I ₂	3,9676(5)	8 × 4,5873(5)	4 × 0,6197

8.2.4 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen der Symmetrien der Kristallstrukturen von Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆

Die Strukturzusammenhänge zwischen den Verbindungen Cs₂PdI₆, Cs₂PdI₄ · I₂, Halogenoperowskiten sowie Verbindungen des K₂PtCl₄-Strukturtyps [15] können im Rahmen der Gruppentheorie diskutiert werden. Analog zu *Schröder* [73] wird CsCaCl₃ als Vertreter der Halogenoperowskite verwendet.

Der klassengleiche Übergang von der Perowskitstruktur im Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$ unter Verdoppelung aller drei Achsen führt zur maximalen Untergruppe $F4/m\bar{3}2/m$ (Nr. 225). Dabei erfolgt die Aufspaltung der Kationenlage 1a (000) in zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen 4a (0 0 0, 0 ½ ½, ½ 0 ½, ½ ½ 0) und 4b (½ ½ ½, ½ 0 0, 0 ½ 0, 0 0 ½). Von diesen Lagen wird nur die Lage 4a in Cs₂PdI₆ mit Palladiumatomen besetzt. Aus der Lage 1b in $Pm\bar{3}m$ wird die achtzählige Lage 8c, während aus der Lage des Anions 3d eine 24-zählige Lage 24e hervorgeht. Durch Besetzung nur einer vierzähligen Kationenlage verändert sich der Formeltyp von ABX₃ zu A₂BX₆ bzw. von A₂B₂X₆ zu A₂B•X₆. Die entsprechenden Atomlagen für Cs₂PdI₆ können so hergeleitet werden.

Der nächste Schritt stellt einen translationsgleichen Übergang unter Verlust der dreizähligen Drehachse dar. Die Transformation der so erhaltenen unkonventionellen flächenzentrierten tetragonalen Elementarzelle des Raumgruppentyps $F4/m\bar{1}2/m$ in die konventionelle innen-zentrierte Zelle führt zum Raumgruppentyp $I4/m2/m2/m$ (Nr. 139). In diesem Raumgruppentyp kann die Darstellung der „tetragonalen Aufstellung“ von Cs₂PdI₆ (vgl. Abb. 154) ebenso wie die Aufstellung der tetragonal kristallisierenden Verbindung Cs₂PdI₄ · I₂ erfolgen. Die Zähligkeit der Lagen beim Übergang von $F4/m\bar{1}2/m$ zu $I4/m2/m2/m$ reduziert sich um den Faktor zwei. Aus der 24-zähligen Iodlage werden eine acht- sowie eine vierzählige Lage. Während für Cs₂PdI₆ die Lageparameter x und z der Lagen 8h und 4e identisch sind und einen Wert von 0,23799 annehmen, unterscheiden sie sich für Cs₂PdI₄ · I₂ (x = 0,20621, z = 0,3499). Darin kommt die oktaedrische Umgebung der Palladiumatome in Cs₂PdI₆ und die entsprechende sehr stark elongierte oktaedrische Umgebung in Cs₂PdI₄ · I₂ zum Ausdruck. Der Raumgruppentyp $I4/mmm$ stellt eine maximale Untergruppe von $Fm\bar{3}m$ dar.

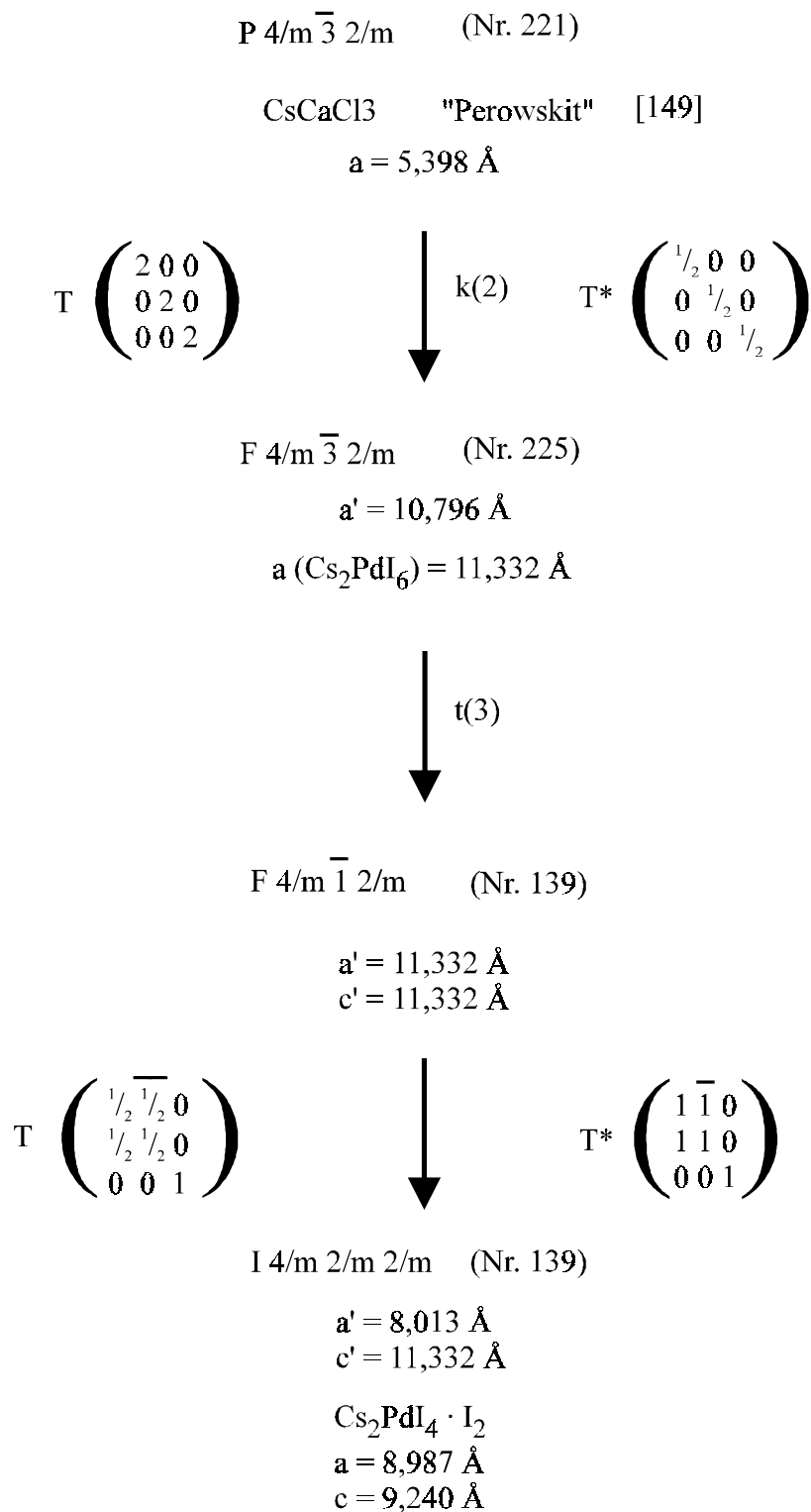


Abb. 153: Schematische Darstellung der Gruppe-Untergruppe-Beziehung

Die sich ergebenden transformierten Elementarzellenparameter und Atomkoordinaten sind im Vergleich zu den Werten von Cs₂PdI₄ · I₂ in Tabelle 115 aufgelistet.

Tab. 115: Transformation der Elementarzelle von Cs₂PdI₆; Vergleich der erhaltenen Elementarzellenparameter und Atomkoordinaten mit Werten von Cs₂PdI₄ · I₂

Verbindung	Cs ₂ PdI ₆ kubisch			Cs ₂ PdI ₆ transformierte, tetragonale Aufstellung			Cs ₂ PdI ₄ · I ₂ tetragonal					
Raumgruppen- typ	F m $\bar{3}$ m			I 4/mmm			I 4/mmm					
Elementar- zellen- parameter	a = 11,332 (1) Å			$a' = \frac{a}{\sqrt{2}} = 8,013 (1) \text{ \AA}$ $c' = a = 11,332 (1) \text{ \AA}$			a = 8,987 (1) Å c = 9,240 (1) Å					
Volumen der EZ	1455,2 Å ³			727,6 Å ³			746,3 Å ³					
Z	4			2			2					
Atomkoordi- naten	x	y	z	x	y	z	x	y	z			
	Cs	¼	¼	¼	Cs	0	½	¼	Cs	0	½	¼
	Pd	0	0	0	Pd	0	0	0	Pd	0	0	0
	I	0,23799	0	0	I	0,23799	x	0	I	0,20621	x	0
					I	0	0	0,23799	I	0	0	0,3499

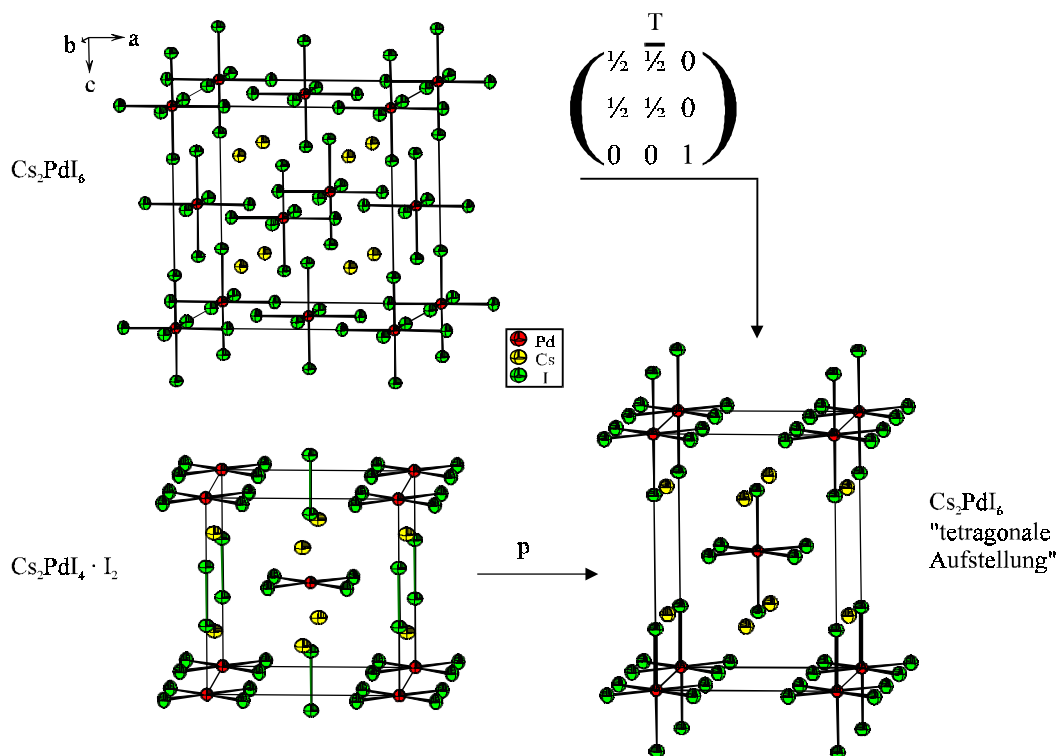


Abb. 154: Struktureller Zusammenhang zwischen Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆

8.2.5 Löslichkeitsversuche von Cs₂PdI₆ und Cs₂PdI₄ · I₂ in Ethanol

Bei der Behandlung von Cs₂PdI₆ mit Ethanol ist keine Veränderung zu beobachten, während sich das Lösungsmittel bei Lösungsversuchen von Cs₂PdI₄ · I₂ langsam von farblos nach rotbraun verfärbt, was darauf hindeutet, daß sich zunächst elementares Iod in Ethanol löst.

Ein Pulverdiffraktogramm des Produktes eines Experimentes, in dem 50 mg Cs₂PdI₄ · I₂ mit 50 ml Ethanol (96%ig) 15 Minuten gerührt wurden, zeigt neben Reflexen von Cs₂PdI₄ · I₂ das Vorliegen von Reflexen einer unbekannten Substanz. Eine weitere Probe wurde zwei Stunden mit 60 ml Ethanol gerührt. Neben Reflexen von Cs₂PdI₄ · I₂ und der unbekannten Verbindung treten zusätzlich Reflexe von Cs₂PdI₆ auf. Beim Erhitzen von 50 mg Cs₂PdI₄ · I₂ in 70 ml Ethanol unter Rückfluß färbt sich das Lösungsmittel dunkelbraun. Der verbleibende Feststoff zeigt im Pulverdiffraktogramm Reflexe von Cs₂PdI₄ · I₂, Cs₂PdI₆ und der unbekannten Verbindung. Nach zweitägigem Rühren von 50 mg Cs₂PdI₄ · I₂ in 50 ml Ethanol liegt kein Cs₂PdI₄ · I₂ mehr vor. Neben Reflexen von Cs₂PdI₆ treten solche auf, die γ -PdI₂ zugeordnet werden können. Die stärksten Reflexe sind nicht zuzuordnen, entsprechen aber denjenigen, die bereits bei Experimenten mit kürzerem Rühren in Ethanol beobachtet wurden.

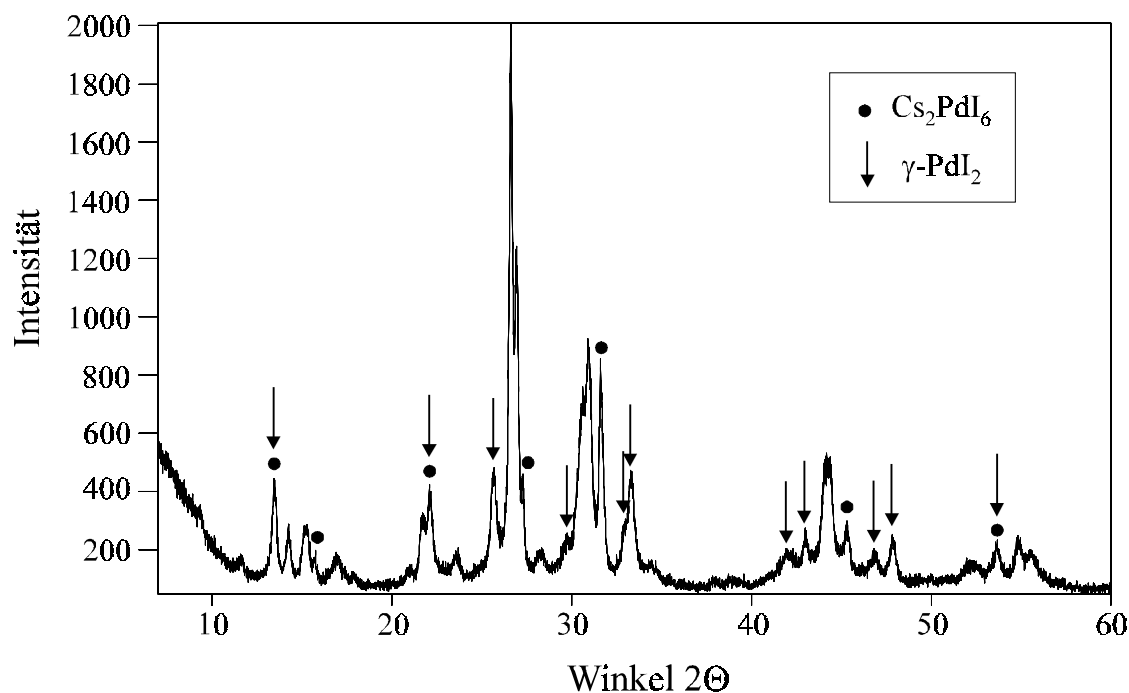


Abb. 155: Pulverdiffraktogramm der verbleibenden Substanz nach zweitägigem Rühren von Cs₂PdI₄ · I₂ in Ethanol

8.2.6 ELF-Rechnungen

Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Cs_2PdI_6 können mit Hilfe von ELF-Rechnungen (ELF : Elektronen-Lokalisierungs-Funktion, Kap. A 6.4) verdeutlicht werden. Die Berechnung erfolgte auf der Grundlage von Dichtefunktionalrechnungen mit dem Programm TB-LMTO-ASA [P25] (tight-binding linear muffin-tin orbital in the atomic sphere approximation). Die Graphiken wurden mit dem Programm SciAn [P26] erzeugt.

Mit ELF können chemischen Bindungen in Form lokalisierter Elektronenpaare dargestellt werden. Die Abbildung 156 zeigt die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion für eine Isofläche von 0,42. Für $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ werden zwischen den Iodatomen der eingelagerten I_2 -Hanteln lokalisierte Elektronen erhalten, die bei gleichem Isowert in Cs_2PdI_6 nicht vorhanden sind. Bei einem Isowert von 0,57 können für beide Verbindungen die Pd–I-Bindungen sichtbar gemacht werden (hier ohne Abbildung).

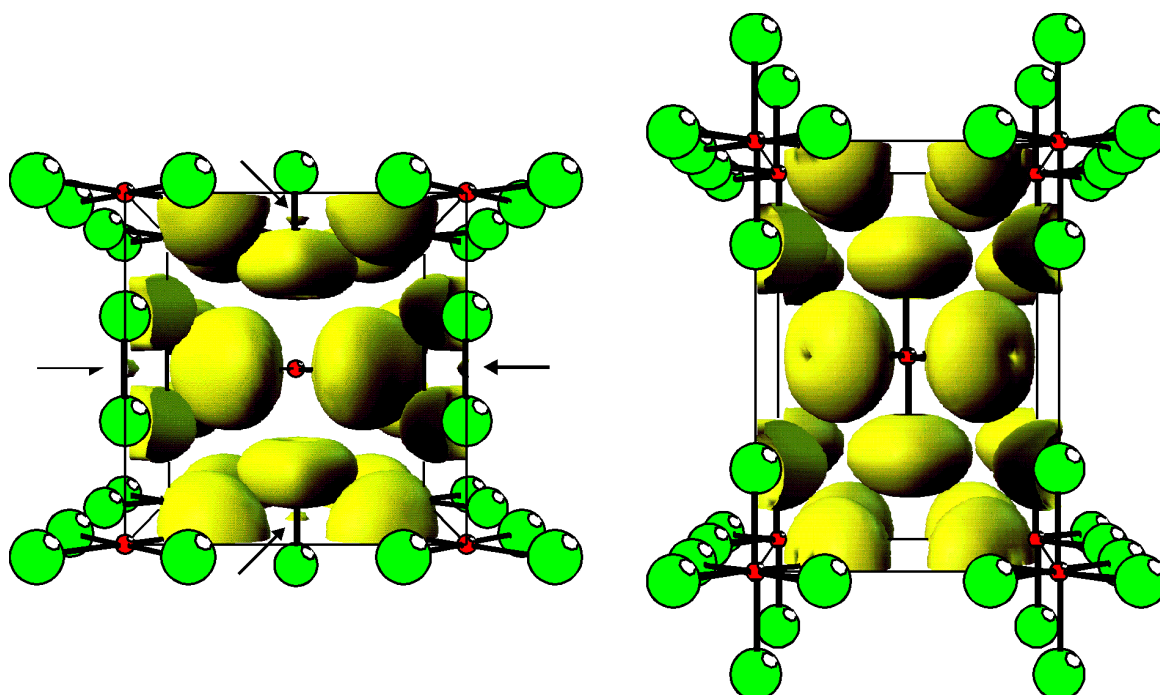


Abb. 156: ELF für einen Isowert von 0,42 für $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ (links) und Cs_2PdI_6 (rechts; transformierte Aufstellung); die Pfeile deuten auf die Elektronenlokalisierungsfunktion zwischen den Iodatomen der I_2 -Hantel in $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$

8.2.7 Naßchemische Analysen der Verbindungen Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆

Zur Bestimmung des Palladium- und Iodidgehalts wurden 59,3 mg Cs₂PdI₄ · I₂ bzw. 80,3 mg Cs₂PdI₆ mit 10 ml verdünnter HNO₃ (verd. HNO₃ = 34,8 ml konz. (65% ig) HNO₃ auf 250 ml aufgefüllt) gekocht und auf 150 ml mit dest. H₂O aufgefüllt. Bei dem verbleibenden dunklen Feststoff handelt es sich um PdI₂. Das Lösungsmittel wurde vom Feststoff abgesaugt und der Niederschlag bei 120 °C getrocknet. Aus dem Filtrat kann der restliche Iodidgehalt mit 0,05 molarer AgNO₃-Lösung potentiometrisch bestimmt werden. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf die theoretischen Werte.

Cs₂PdI₄ · I₂:

Einwaage:	59,3 mg
Gehalt Pd ²⁺ aus PdI ₂ -Bestimmung:	5,58 mg = 100,2 %
Gehalt I ⁻ aus PdI ₂ -Bestimmung:	13,32 mg
Gehalt I ⁻ aus potentiometrischer Bestimmung:	12,91 mg
Gesamtgehalt I ⁻ :	26,23 mg = 65,9 %

Cs₂PdI₆:

Einwaage:	80,3 mg
Gehalt Pd ²⁺ aus PdI ₂ -Bestimmung:	7,53 mg = 99,9 %
Gehalt I ⁻ aus PdI ₂ -Bestimmung:	17,97 mg
Gehalt I ⁻ aus potentiometrischer Bestimmung:	17,78 mg
Gesamtgehalt I ⁻ :	35,75 mg = 66,3 %

In beiden Fällen wurde ein Iodidgehalt entsprechend der Formel „Cs₂PdI₄“ erhalten. Beim Lösen von Cs₂PdI₄ · I₂ unter Erwärmen ist vermutlich das eingelagerte elementare Iod entwichen.



Bei Dicäsiumhexaiodopalladat muß zunächst eine Reduktion von Pd⁴⁺ zu Pd²⁺ und Oxidation von 2 I⁻ zu I₂ stattgefunden haben, woraufhin auch hier elementares Iod entweichen kann:



Die Ergebnisse der naßchemischen Analyse stehen mit den Beobachtungen der thermoanalytischen Untersuchungen (vgl. Kap. B 8.2.8) in Einklang.

8.2.8 Thermoanalytische Untersuchungen von Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆

Die chemische Verwandtschaft der Cäsiumiodopalladate Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆ offenbart sich in der wechselnden Abfolge von [PdI₄]²⁻- und I₂-Gruppen in Richtung [001]. Daraus sollte sich die Möglichkeit ergeben, durch Anwendung von Druck (vgl. Kap. B 8.2.10) oder erhöhten Temperaturen in direkter Feststoffreaktion (Redoxreaktion) einen Übergang zwischen den Strukturtypen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden zunächst DTA/TG-Untersuchungen durchgeführt. Zusätzlich sollten daraus Informationen über die von *Krebs* et al. [32] beschriebene Zersetzungsreaktion von Cs₂PdI₆ zu Cs₂PdI₄ erhalten werden.

Die TG-Kurve von **Cs₂PdI₄ · I₂** (Heizrate 6 K/min) weist eine Masseabnahme nach, die der Abspaltung eines Moleküls I₂ pro Formeleinheit entspricht, jedoch in zwei Stufen erfolgt. Die dabei erhaltenen Produkte der Stufen 1 und 2 zeigen unterschiedliche Röntgenpulverdiffraktogramme. Bereits nach der ersten Stufe hat ein teilweiser Zerfall der Ausgangsverbindungen stattgefunden, was durch Reflexe, die eindeutig CsI zugeordnet werden können, belegt wird. Das Produkt der zweiten Stufe weist einen Schmelzpunkt von 430 ± 5 °C auf. In der Abkühlkurve wird der Erstarrungspunkt zu 414 °C bestimmt. Die erste Stufe der Masseabnahme beginnt für Cs₂PdI₄ · I₂ bei 188 °C und ist bei 256 °C beendet, während die zweite Stufe bei 293 °C beendet ist. In der ersten Stufe werden 76,6 % der theoretisch abspaltbaren I₂-Menge entsprechend Gleichung 30 abgegeben, die Gesamtmenge nach der zweiten Stufe beträgt 91,9 % des theoretischen Wertes.



Eine DTA/TG-Messung von **Cs₂PdI₆** (Heizrate 6 K/min) zeigt das gleiche Bild. Bei 268 °C und 296 °C werden zwei endotherme Effekte beobachtet. Zusätzlich liegen eventuell noch bei 114 °C sowie bei 354 °C endotherme Effekte vor. Der Effekt bei 114 °C könnte der Umwandlung von Cs₂PdI₆ zu Cs₂PdI₄ · I₂ entsprechen. Im ersten Schritt erfolgt eine Masseabnahme, die 76 % des theoretischen Wertes entspricht, im zweiten Schritt beträgt die Summe des abgespaltenen Iods 91 % des theoretischen Wertes.

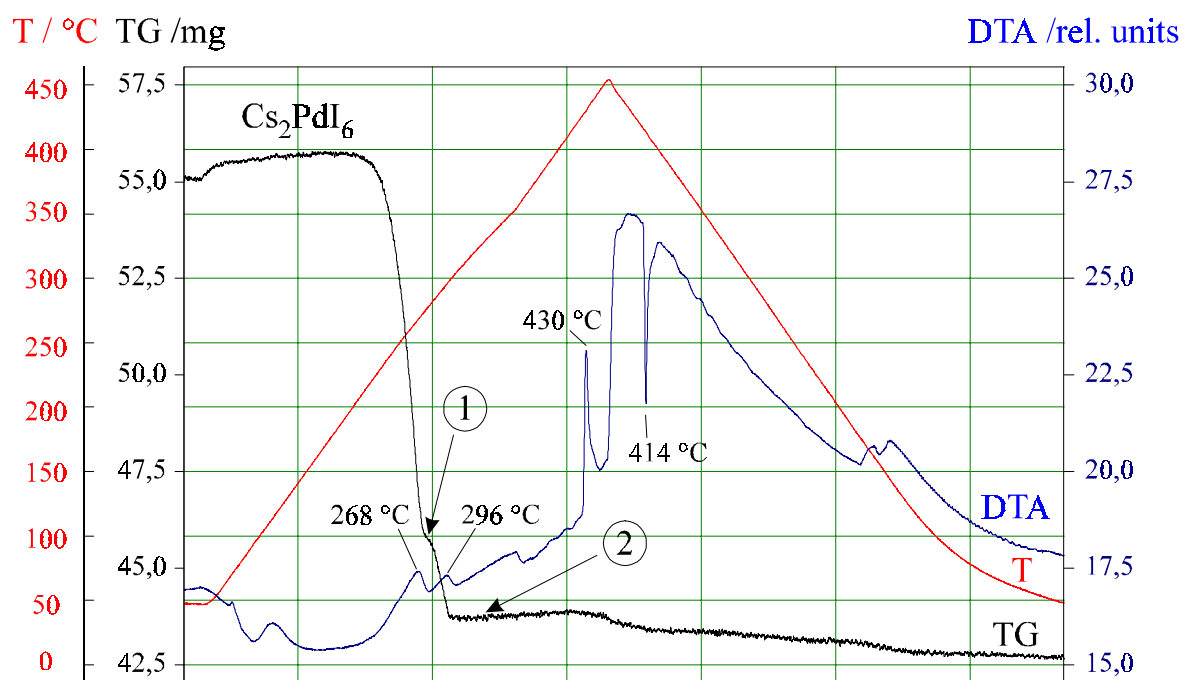


Abb. 157: DTA/TG-Untersuchung von Cs₂PdI₆

Zur exakteren Bestimmung der Masseabnahme wurde eine DTA/TG-Messung mit einer geringeren Heizrate von 0,2 K/min durchgeführt. Für die erste Stufe ergibt sich eine Abnahme von 83,1 %, für die zweite Stufe von 100,2 % des theoretischen Wertes.

Durch Aufheizen auf eine Temperatur von 195 °C (Heizrate 0,2 K/min) und Warten, bis Massekonstanz vorliegt, wurde ein Produkt erhalten, das als Gemenge der ersten und zweiten Zersetzungsstufe zu identifizieren ist. Eine Trennung der beiden Stufen ist nur durch Aufheizen mit relativ großen Heizraten zwischen 2 und 6 K/min und Abfangen der ersten Stufe durch schnelles Abkühlen möglich.

Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms der zweiten Stufe führte nicht zu sinnvollen Elementarzellenparametern. Für ein Pulverdiffraktogramm der ersten Stufe ist mit TREOR [P8] eine tetragonale Metrik mit $a = 7,9487(7) \text{ \AA}$ und $c = 23,665(4) \text{ \AA}$ zu erhalten. In Übereinstimmung hiermit wurden mit ITO [P7] die Ergebnisse

1. $a = 7,962 \text{ \AA}$ $b = 11,865 \text{ \AA}$ $c = 7,942 \text{ \AA}$
2. $a = 7,952 \text{ \AA}$ $b = 23,674 \text{ \AA}$ $c = 7,939 \text{ \AA}$

erhalten. Eine Verfeinerung der Zelle durch das Programm ITO ergab eine tetragonale Indizierung mit $a = 5,6215 \text{ \AA}$ und $c = 11,8608 \text{ \AA}$. Eine Aufstellung der Zelle über die Flächendiagonale sowie Verdopplung der c -Achse führt dann zu Zellenparametern $a = 7,950 \text{ \AA}$ und $c = 23,7216 \text{ \AA}$, die mit den Werten der Indizierung nach TREOR [P8] übereinstimmen.

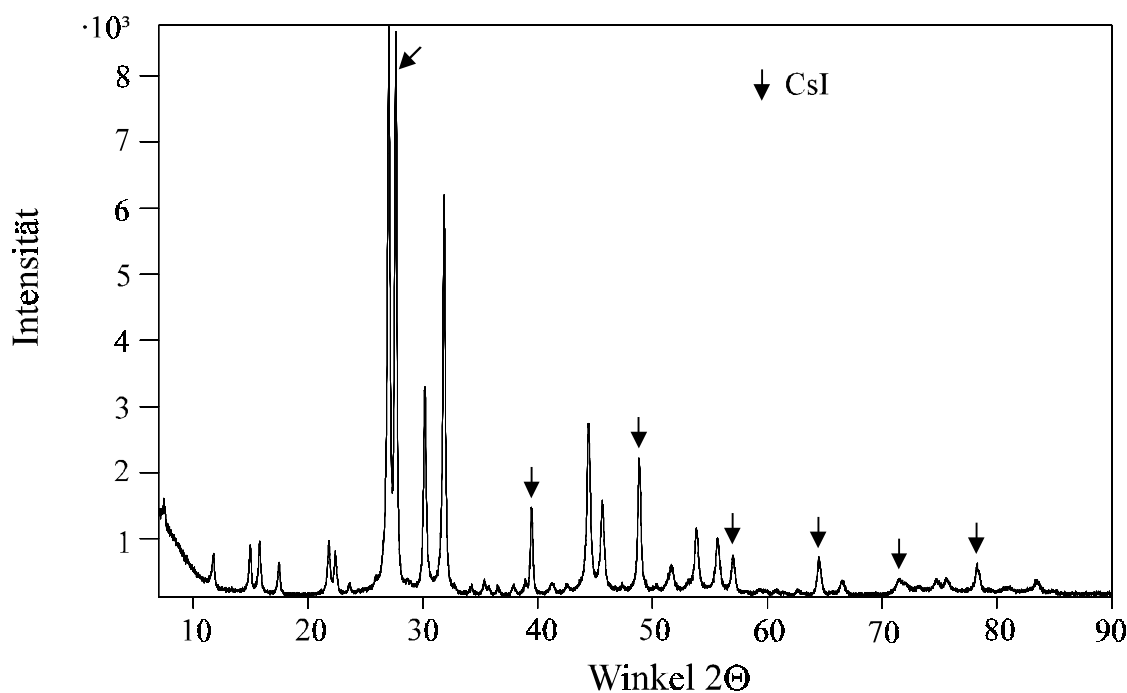


Abb. 158: Pulverdiffraktogramm des Produkts der ersten Zersetzungstufe

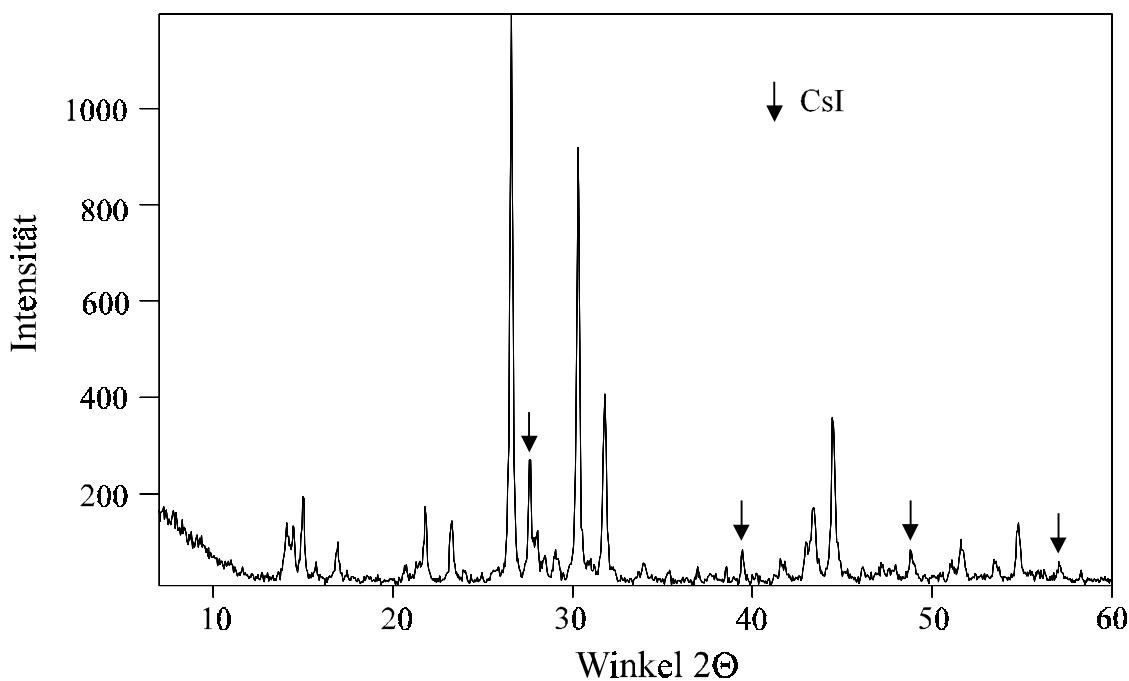


Abb. 159: Pulverdiffraktogramm des Produkts der zweiten Zersetzungstufe (Hauptteil an CsI wurde herausgewaschen)

Eine Strukturlösung mit den Pulverdaten war bisher nicht erfolgreich. Einkristalle der entstandenen Verbindungen konnten ebenfalls noch nicht dargestellt werden. Die Produkte der beiden Zersetzungstufen sollten Verknüpfungen der $[\text{PdI}_4]$ -Baugruppen aufweisen, da durch Abspaltung von CsI Produkte mit höherem Palladiumanteil entstanden sind.

8.2.9 Quantenmechanische Berechnungen für Cs₂PdI₄ · I₂

Zur Bestimmung der Tendenz von Cs₂PdI₄ · I₂ unter Anwendung von Druck in einer Redoxreaktion zu Cs₂PdI₆ zu reagieren, wurden quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Als Problem ergab sich hierbei die Tatsache, daß aufgrund der elektronenreichen Elemente Cäsium, Palladium und Iod nur ein kleiner Ausschnitt der Kristallstruktur gewählt werden konnte. Es wurde die Energieänderung bei Annäherung zweier Iodhanteln an die quadratisch-planare Umgebung von Palladium berechnet. Da in der Kristallstruktur ober- und unterhalb der Iodhanteln [PdI₄]²⁻-Baugruppen liegen, wurde der Abstand zwischen den Iodatomen der Hanteln konstant gehalten. Die Bezeichnung der Abstände ist Abbildung 160 zu entnehmen, die das verwendete Modell wiedergibt. Die Wahl eines größeren Teilbereichs war aufgrund der steigenden Elektronenzahl und negativen Ladungen aus programmtechnischen Gründen (GAUSSIAN94 [P11]) nicht möglich.

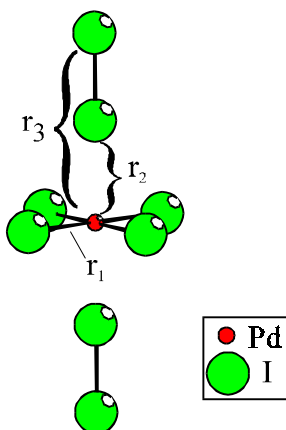


Abb. 160: Teilausschnitt der Kristallstruktur von Cs₂PdI₄ · I₂, an dem die quantenmechanischen Rechnungen durchgeführt wurden

Tab. 116: Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen mit GAUSSIAN94 [P11]

Rechnung Nr.	r ₁	r ₂	r ₃	E / Hartree*	E / kcal·mol ⁻¹
1	2,6208	3,133	5,907	-218,12193	-136873,58
2	2,6208	3,033	5,807	-218,11967	-136872,17
3	2,6208	2,993	5,707	-218,11307	-136868,02
4	2,6208	2,833	5,607	-218,10634	-136863,80
5	2,6208	2,733	5,507	-218,09693	-136857,90
6	2,6208	2,633	5,407	-218,07888	-136846,57
7	2,6208	2,533	5,307	-218,05643	-136832,48

* 1 Hartree = 627,5095 kcal·mol⁻¹

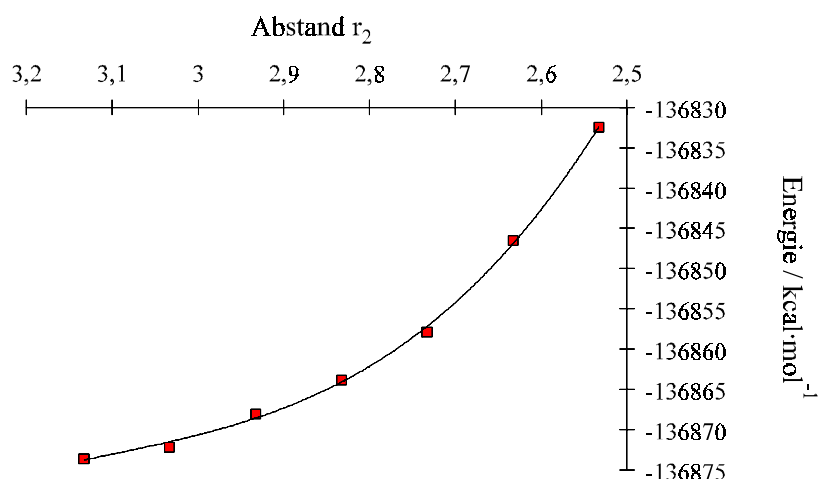


Abb. 161: Graphische Darstellung der Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen

Wie Abbildung 161 entnommen werden kann, ist das betrachtete System energetisch um so ungünstiger, je größer die Annäherung der I₂-Hanteln an die quadratisch-planare Baugruppe ist. Die Energiedifferenz zwischen zwei Schritten steigt ebenfalls mit sinkendem Abstand r_2 . Das System wird daher aufgrund der energetisch ungünstiger werdenden Situation durch Anwendung von Druck einen Elektronentransfer durchlaufen und in die dann energetisch günstigere oktaedrische Koordination für Pd(IV) übergehen. Die Änderung der Energie kann im betrachteten Bereich durch ein Polynom dritter Ordnung mit

$$E [\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}] = -149,38 \cdot r_2^3 + 1391,8 \cdot r_2^2 - 4344,6 \cdot r_2 - 132330 \quad (\text{Gl. 31})$$

beschrieben werden.

In weiteren quantenmechanischen Rechnungen sollte der Abstand zwischen den Iodatomen der eingelagerten Hantel aufgeweitet werden, da dies den experimentellen Beobachtungen des Übergangs von der Cs₂PdI₄ · I₂ – Struktur zu Cs₂PdI₆ entspricht. Die zugehörigen quantenmechanischen Rechnungen konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

8.2.10 Röntgenbeugungsexperimente bei unterschiedlichen Drücken

Durch Anwendung von Druck auf Cs₂PdI₄ · I₂ könnte die Möglichkeit bestehen, einen Übergang zu Cs₂PdI₆ zu beobachten. Dabei erhöht sich die Koordinationszahl von Palladium von 4+2 im stark elongierten Oktaeder zu CN = 6 in oktaedrischer Koordination. Die Verringerung des Volumens der kubisch kristallisierenden Verbindung Cs₂PdI₆ ($V = 1455,2 \text{ \AA}^3$, tetragonale Aufstellung $V = 727,6 \text{ \AA}^3$) im Vergleich zu Cs₂PdI₄ · I₂ ($V = 746,3 \text{ \AA}^3$) um 2,6 % ist ein Indiz für die Möglichkeit einer solchen Redoxreaktion im Festkörper.

Polykristalline Proben von Cs₂PdI₄ · I₂ wurden mit flüssigem Stickstoff (Druckexperiment Nr. 1) bzw. Mineralöl (Druckexperiment Nr. 2) als Drucküberträger und einem Rubinsplitter zur Druckbestimmung in den Probenraum einer Diamantstempelzelle gebracht. Die Abmessungen des Probenraums betragen:

Experiment Nr.	Ø des Probenraums	Höhe des Probenraums	Volumen
1	200 µm	84 µm	$2,64 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$
2	250 µm	99 µm	$4,86 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$

Der feststehende Detektor war auf einen Winkel von 5,516° (Θ) eingestellt. Der beobachtbare Energiebereich liegt zwischen 13 und 68 keV. Die Berechnung des Druckes erfolgte sowohl mit der in Kapitel A 2.3 angegebenen linearen als auch mit der nichtlinearen Gleichung.

Tab. 117: Mittels der Rubinfluoreszenzmethode bestimmte Druckwerte der energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimente mit Cs₂PdI₄ · I₂

1. Meßreihe: Drucküberträger N₂

Wellenlänge λ	Δλ = λ ₁ - λ ₀	Druck p / GPa (linearer Zusammenhang)	Druck p / GPa (nichtlinearer Zusammenhang)
694,49	0	0	0
694,89	0,4	1,10	1,10
695,06	0,57	1,57	1,57
695,23	0,74	2,03	2,03
695,34	0,85	2,33	2,34
696,03	1,54	4,23	4,24
696,77	2,28	6,26	6,29

697,17	2,68	7,36	7,40
697,29	2,80	7,69	7,74

2. Meßreihe: Drucküberträger Mineralöl

Wellenlänge λ	$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0$	Druck p / GPa (linearer Zusammenhang)	Druck p / GPa (nichtlinearer Zusammenhang)
694,21	0	0	0
694,38	0,17	0,47	0,47
694,49	0,28	0,77	0,77
694,66	0,45	1,24	1,24
694,77	0,56	1,54	1,54
695,34	1,13	3,10	3,11
696,20	1,99	5,46	5,49
696,66	2,45	6,73	6,77
697,17	2,96	8,13	8,19
697,69	3,48	9,56	9,64
698,27	4,06	11,15	11,27

Bei den am HASYLAB durchgeführten Messungen lag der Druck unterhalb von 20 GPa, so daß beide Gleichungen zu fast übereinstimmenden Druckwerten führen.

Die Darstellung der Energie der stärksten Reflexe bei Normaldruck für Cs₂PdI₄ · I₂ (rel. Intensität ≥ 15 %, Abb. 162) und Cs₂PdI₆ (rel. Intensität ≥ 10 %, Abb. 163) in Abhängigkeit vom Beugungswinkel zeigt, daß bei dem gewählten Winkel von 5,516° aufgrund der Abnahme der Energie mit steigendem Winkel mehr Reflexe zu beobachten sein sollten als bei niedrigeren Winkeln. Andererseits kann bei Cs₂PdI₄ · I₂ davon ausgegangen werden, daß bspw. die Reflexe 202 und 220 energetisch so dicht beieinander liegen, daß es im Gegensatz zum Röntgenpulverdiffraktogramm nicht mehr möglich sein wird, diese getrennt aufzulösen.

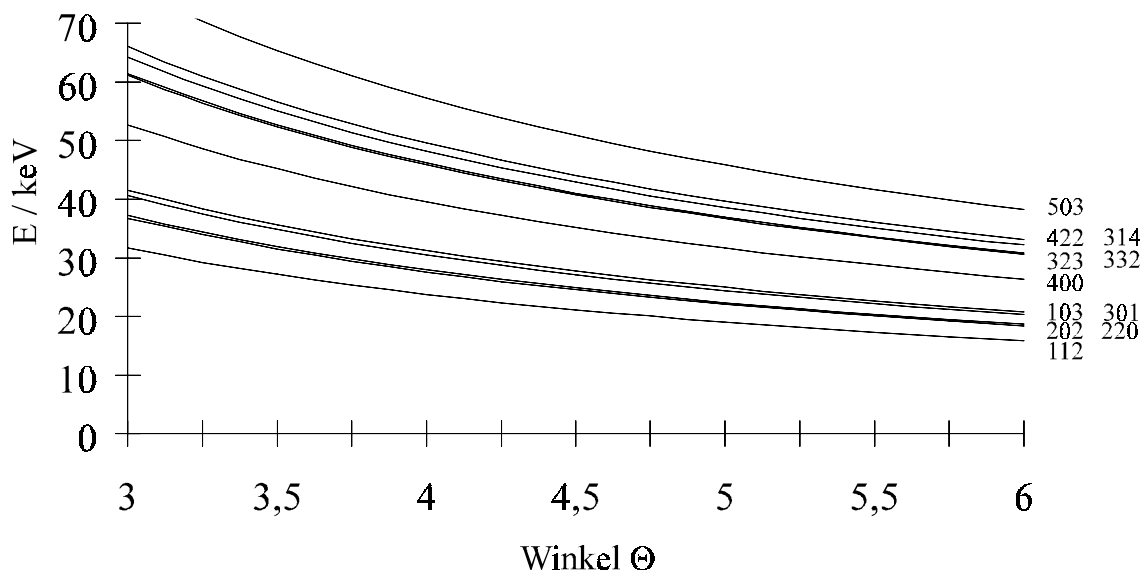


Abb. 162: Reflexe mit relativer Intensität ≥ 15 % für $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ in Abhängigkeit vom Beugungswinkel bei Atmosphärendruck

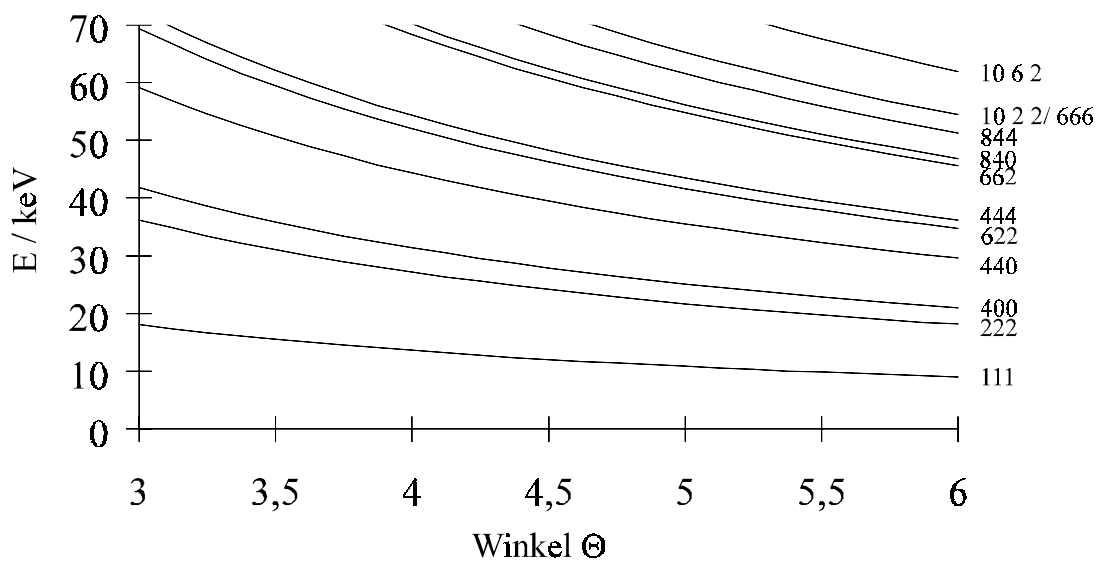


Abb. 163: Reflexe mit relativer Intensität ≥ 10 % für Cs_2PdI_6 in Abhängigkeit vom Beugungswinkel bei Atmosphärendruck

Neben den von der Substanz herrührenden Beugungsreflexen treten zusätzlich Fluoreszenzlinien von Cäsium, Palladium und Iod im Röntgenbeugungsdiagramm auf. Diese werden im Energiebereich von 20 bis 36 keV beobachtet (Tab. 118 und Abb. 164) und überlagern in

diesem Bereich auftretende Beugungsreflexe. Die wesentlichen Informationen müssen daher aus einem Energiebereich von etwa 40 bis 60 keV gezogen werden.

Tab. 118: Lage der Röntgenfluoreszenzlinien von Pd, Cs und I in keV nach [150]

Element	Fluoreszenzlinie	E [keV]
Palladium	K α_2	21,0201
	K α_1	21,1771
	K β_1	23,8187
	K β_2	24,2991
Cäsium	K α_2	30,6251
	K α_1	30,9728
	K β_1	34,9869
	K β_2	35,822
Iod	K α_2	28,3172
	K α_1	28,6120
	K β_1	32,2947
	K β_2	33,042

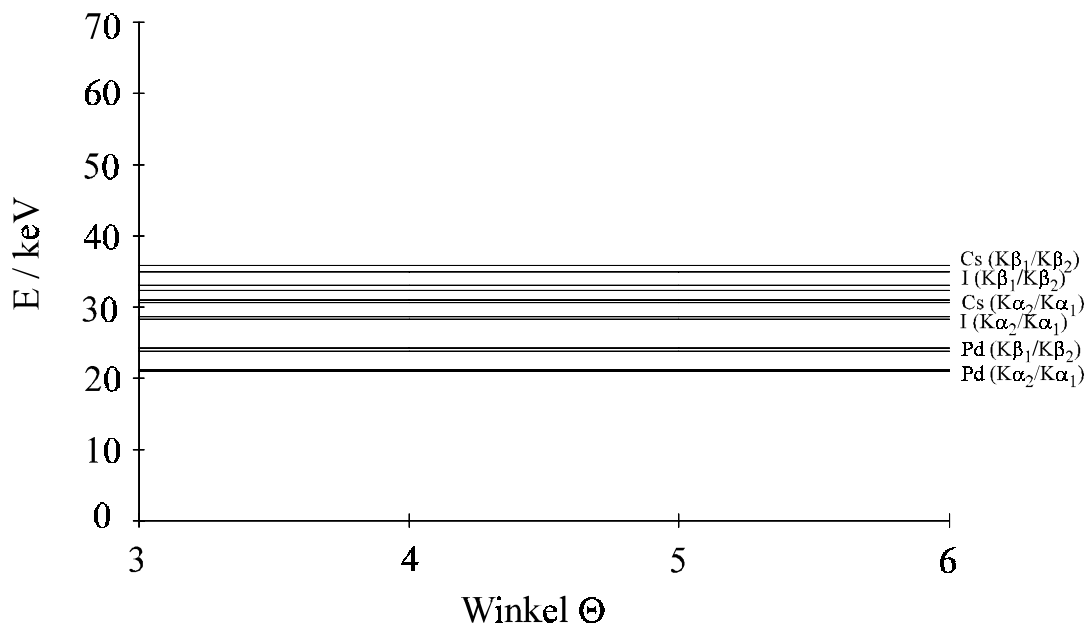


Abb. 164: Fluoreszenzlinien von Cs, Pd und I

Das Diagramm der Messung bei Normaldruck konnte vollständig indiziert werden, allerdings konnten einige energetisch eng beieinanderliegende Reflexe nicht mehr aufgelöst werden. Während im Röntgenpulverdiffraktogramm von Cs₂PdI₄ · I₂ die Reflexe 112 und 211 sowie 202 und 220 noch aufgelöst sind, ist dies bei den durchgeführten energiedispersiven Messungen nicht mehr der Fall. Ein Großteil der Informationen muß aus einem Energiebereich von 40 bis 60 keV gewonnen werden, obwohl die Reflexe hier von sehr geringer Intensität und sehr breit sind, was die Indizierung erschwert.

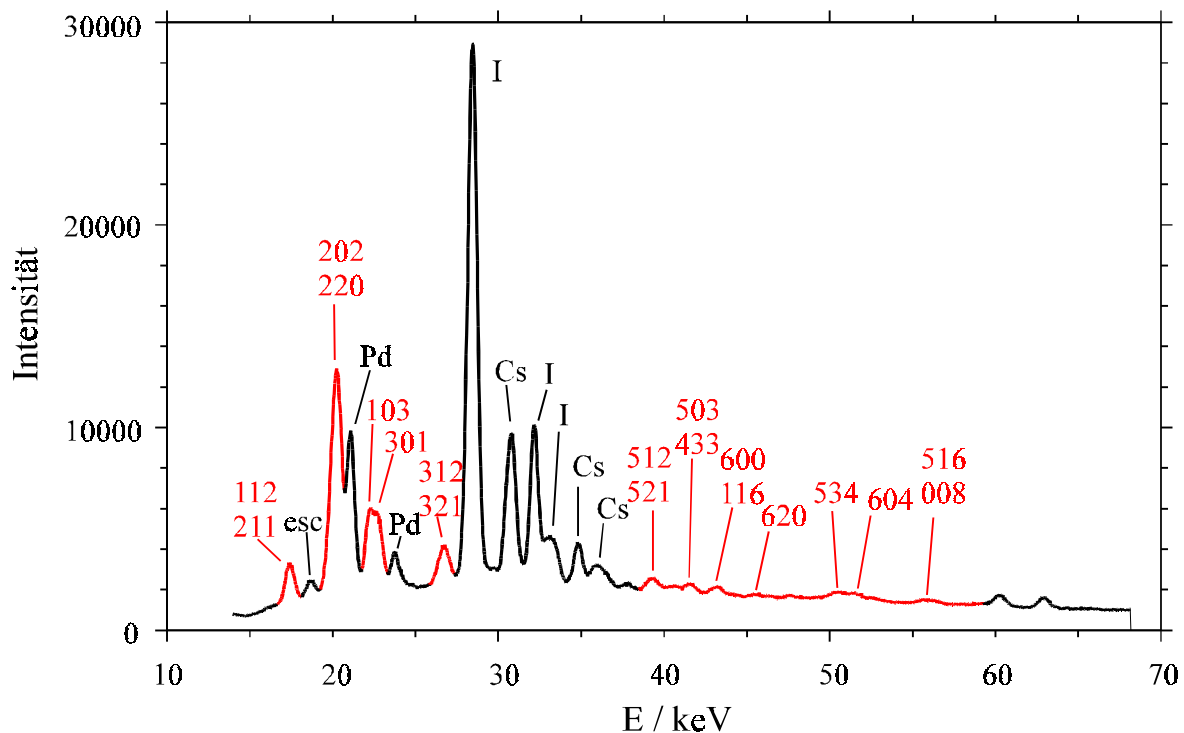


Abb. 165: Energiedispersive Röntgenbeugungsuntersuchung an Cs₂PdI₄ · I₂ bei $p = 1 \text{ atm}$ ($=1,013 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}$)

Bei einem Druck von z.B. 3,11 GPa wird ein anderes Reflexmuster beobachtet, welches entsprechend der kubischen Elementarzelle von Cs₂PdI₆ indiziert wurde. Die wesentlichen Informationen müssen in diesem Fall aus Reflexen mit Energiewerten $\geq 38 \text{ keV}$ gewonnen werden. Die Reflexe mit den Millerschen Indizes 222 und 400 können als Schultern der Palladium-Fluoreszenzlinien ermittelt werden. Die druckinduzierte Redoxreaktion von Cs₂PdI₄ · I₂ zu Cs₂PdI₆ ist bei diesem Druck bereits abgeschlossen.

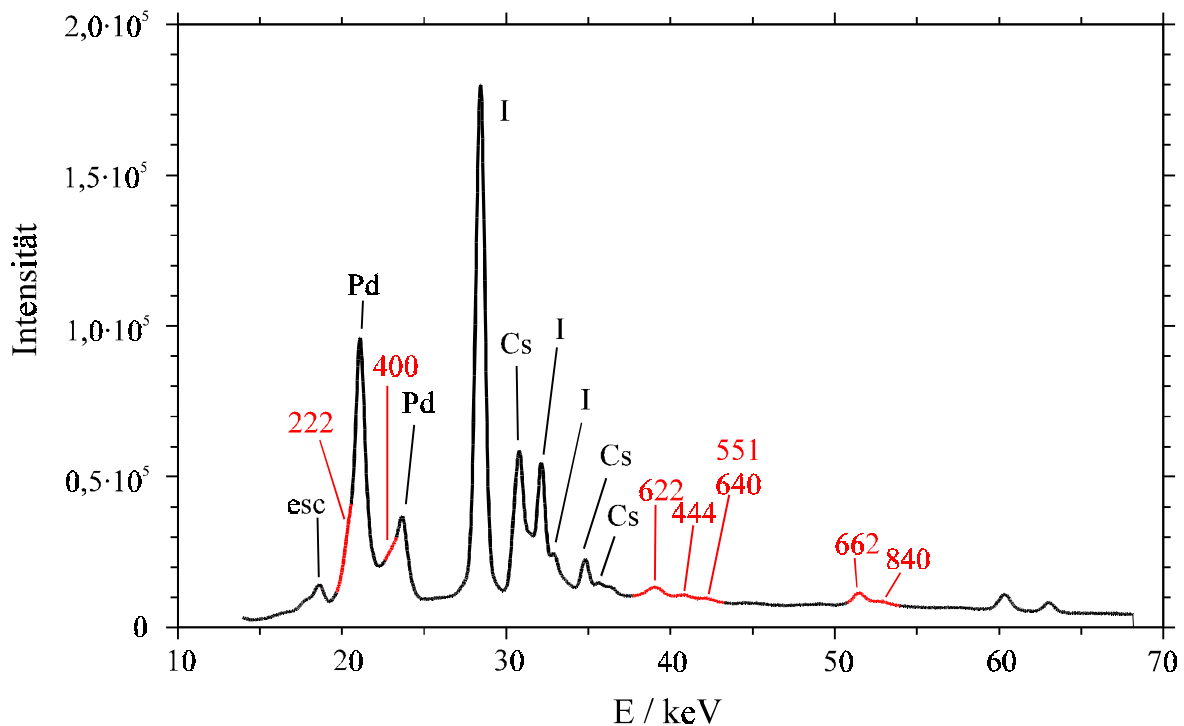


Abb. 166: Energiedispersive Röntgenbeugungsuntersuchung bei $p = 3,11$ GPa, Umwandlung von Cs₂PdI₄ · I₂ zu Cs₂PdI₆ ist abgeschlossen

Die Diagramme der bei verschiedenen Drücken durchgeführten Messungen ließen sich nur zum Teil indizieren, einige Reflexmuster konnten nicht zugeordnet werden. Tabelle 119 führt für diejenigen Experimente, bei denen die Indizierung möglich war, das erhaltene Kristallsystem sowie die bestimmten Elementarzellenparameter auf. Für die kubisch indizierten Messungen sind zusätzlich die transformierten Parameter der „tetragonalen Aufstellung“ angegeben.

Für höhere Drücke ist eine weitere Umwandlung denkbar; im Bereich der Umwandlung von der tetragonal kristallisierenden Verbindung Cs₂PdI₄ · I₂ zu kubisch kristallisierendem Cs₂PdI₆ könnten einerseits beide Cäsiumiodopalladate als Gemenge nebeneinander vorliegen, andererseits ist aber auch die Bildung einer Zwischenstufe denkbar.

Tab. 119: Ergebnis der Indizierung der energiedispersiven Röntgenbeugungsdiagramme bei unterschiedlichen Drücken

Druck p / GPa	Kristall- system	a / Å	c / Å	a / Å, transformiert	c / Å, transformiert	V / Å ³ , tetragonale Aufstellung
1,013·10 ⁻⁴	tetragonal	8,991	9,234			746,5
0,47	tetragonal	8,983	9,226			744,5
0,77	tetragonal	8,974	9,223			742,8
1,24	tetragonal	8,944	9,223			737,9
2,03	kubisch	11,172		7,900	11,172	697,2
2,34	kubisch	11,112		7,857	11,112	686,0
3,11	kubisch	10,978		7,763	10,978	661,5
4,24	kubisch	10,82		7,651	10,82	633,4
5,49	kubisch	10,66		7,538	10,66	605,7
6,29	kubisch	10,577		7,479	10,577	591,6
7,40	kubisch	10,477		7,408	10,477	575,0

In Abbildung 167 sind die Elementarzellenparameter in Abhängigkeit vom angewendeten Druck aufgetragen. Bis zu einem Druck von 1,24 GPa ist eine tetragonal innenzentrierte Indizierung im Sinne von Cs₂PdI₄ · I₂ möglich. Der Elementarzellenparameter a nimmt ab, während c annähernd konstant bleibt. Der Verlauf der Änderung der Elementarzellenparameter läßt sich bis 1,24 GPa durch lineare Gleichungen beschreiben (a, c in Å, p in GPa):

$$a = -0,037466 \cdot p + 8,9962 \quad (\text{Gl. 32})$$

$$c = -0,008933 \cdot p + 9,232 \quad (\text{Gl. 33})$$

Das Verhalten der Elementarzellenparameter stimmt mit den Erwartungen überein. Ein Übergang von Cs₂PdI₄ · I₂ zu Cs₂PdI₆ sollte mit einer Verkleinerung der a-Achse von 8,987 Å auf 8,013 Å und einer Aufweitung der c-Achse von 9,240 Å auf 11,332 Å (Werte für Normaldruck) verbunden sein.

Bei Drücken von ≥ 2,03 GPa konnten die Diffraktogramme kubisch flächenzentriert indiziert werden. Bis zu einem Bereich von 7,5 GPa kann die Änderung des kubischen Elementarzellenparameters a in Form einer quadratischen Beziehung beschrieben werden.

$$a = 0,009797 \cdot p^2 - 0,22087 \cdot p + 11,576 \quad (\text{Gl. 34})$$

Der extrapolierte Achsenabschnitt liegt mit 11,576 Å oberhalb des für Cs₂PdI₆ bei Nulldruck erwarteten Wertes, im Rahmen der Fehlerabweichung kann jedoch von einer Übereinstimmung ausgegangen werden.

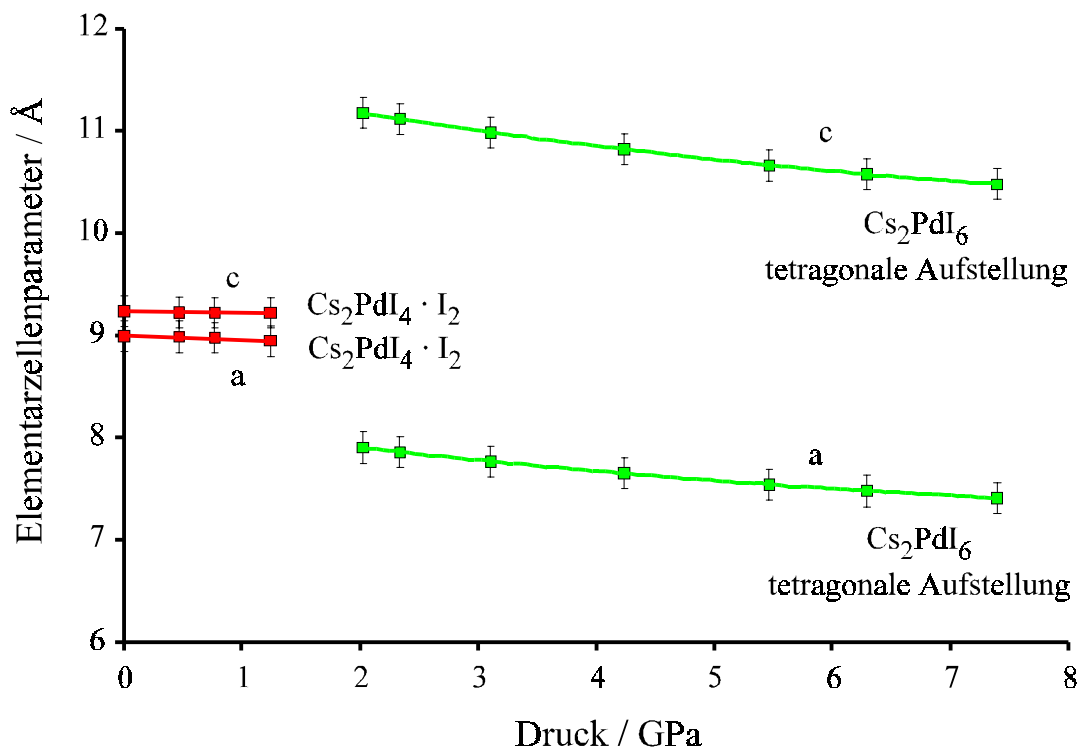


Abb. 167: Elementarzellenparameter a und c in Abhängigkeit vom Druck (für Cs₂PdI₆ sind die Werte für die tetragonale Aufstellung angegeben, dabei gibt a(tetragonal) = a(kubisch)/√2, c(tetragonal) = a(kubisch))

Die Änderung des Zellenvolumens (Cs₂PdI₄ · I₂ bzw. Cs₂PdI₆ tetragonale Aufstellung) zeigt mit zunehmendem Druck einen relativ großen Volumensprung zwischen 1,24 GPa und 2,03 GPa (Abb. 168). In diesem Druckbereich findet die Redoxreaktion statt. Eine Indizierung der energiedispersiven Röntgenbeugungsdiagramme mit p = 1,54 GPa und p = 1,57 GPa war nicht möglich. Hier ist denkbar, daß die Umwandlung teilweise abgelaufen ist und Cs₂PdI₄ · I₂ neben bereits gebildetem Cs₂PdI₆ vorliegt, oder daß sich eine Zwischenstufe gebildet hat.

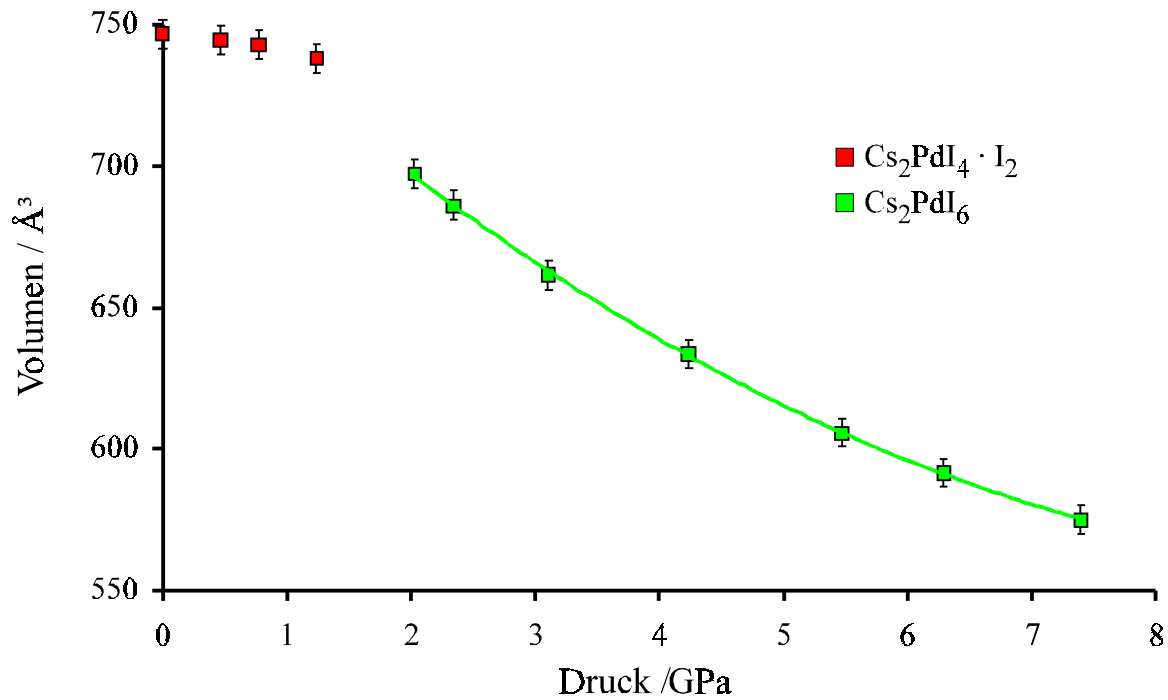


Abb. 168: Volumenänderung mit zunehmendem Druck

Die Betrachtung der Volumenarbeit mit zunehmendem Druck (Abb. 169) ergibt für die tetragonale Indizierung eine lineare Abhängigkeit. Von dieser Gerade weichen die Werte für die kubische Elementarzelle zu Werten kleinerer Volumenarbeit ab.

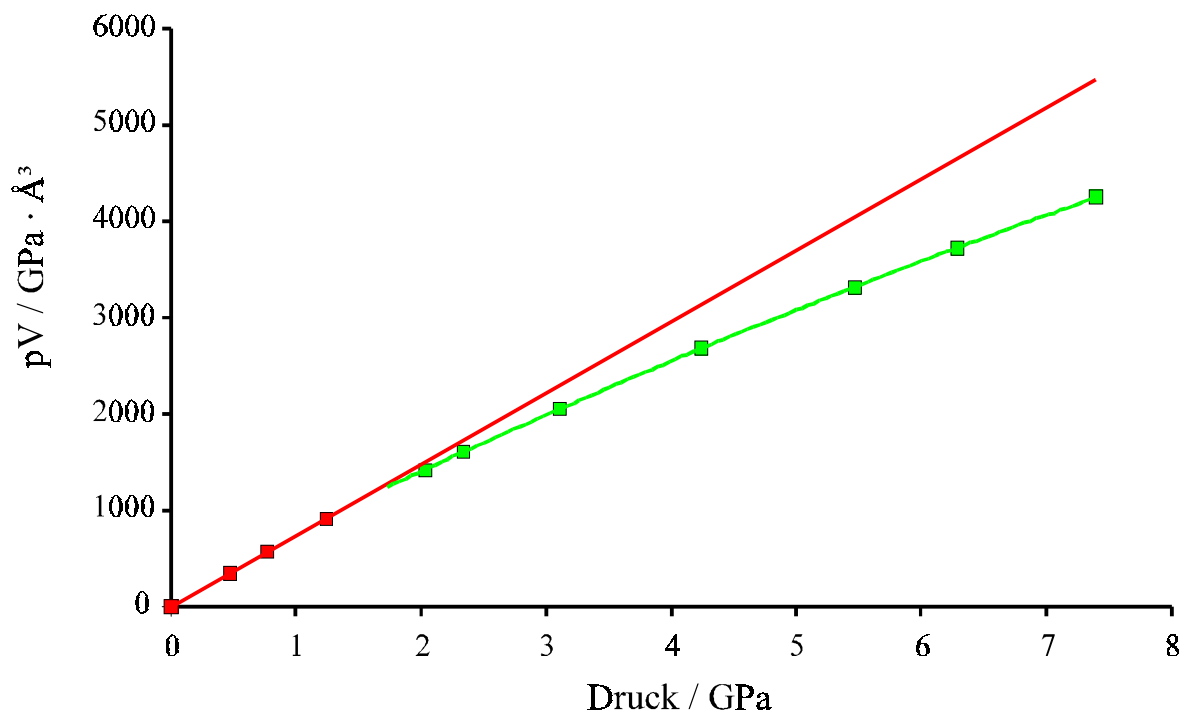


Abb. 169: Volumenarbeit mit zunehmendem Druck

Die Verbindungen Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆ stellen ein Modellsystem dar, an dem die Untersuchung von Elektronenübertragungen möglich sein sollte. Das System zeichnet sich gegenüber Cs₂AuAuX₆ (X = Cl, Br, I) und Cs₂AgAuCl₆, an denen vielfältige Druckuntersuchungen durchgeführt wurden [137, 151–155], dadurch aus, daß lediglich eine zweiatomige I₂-Hantel eingelagert ist. Bei der Reaktion handelt es sich damit um eine einfache Redoxreaktion, und es ist nicht zusätzlich eine Komproportionierung zu betrachten. Um nähere Informationen über diese Reaktion zu erhalten sind insbesondere druckabhängige Messungen in einem Bereich zwischen 1,24 GPa und 2,03 GPa notwendig. Die Verwendung einer Diamantstempelzelle ist für schrittweise Untersuchungen in diesem kleinen Druckbereich nicht mehr geeignet, da der Druck nicht mit ausreichender Genauigkeit eingestellt werden kann.

Um Aussagen über einen möglichen Reaktionsmechanismus machen zu können, bietet sich die Durchführung von EXAFS-Messungen unter Druck an.

Im Zusammenhang mit dem Übergang von der Cs₂PdI₄ · I₂ – Struktur zu Cs₂PdI₆ unter Druck muß diskutiert werden, ob die Reaktion als Phasenübergang beschrieben werden kann, oder ob hier die Redoxreaktion soweit überwiegt, daß nicht mehr von einem einfachen Phasenübergang ausgegangen werden kann.

Von einem Phasenübergang 1. Ordnung nach *Ehrenfest* [156] spricht man, wenn eine sprunghafte Änderung der Struktur, des Volumens, der Entropie und anderer thermodynamischer Funktionen bei genau definierten Druck-Temperatur-Bedingungen auftreten. Dabei wird eine Unstetigkeit in der 1. Ableitung der freien Enthalpie G beobachtet:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (\text{Gl. 35})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (\text{Gl. 36})$$

Im Gegensatz dazu zeichnet sich eine Phasenumwandlung 2. Ordnung nach *Ehrenfest* durch eine Unstetigkeit in der 2. Ableitung der freien Enthalpie aus. Die Funktion der Wärmekapazität zeigt somit eine Unstetigkeit. Der Umwandlungsprozeß zieht sich über einen

bestimmten Temperaturbereich hin und ist mit einer kontinuierlichen Strukturänderung verbunden.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\chi_T \quad (\text{Gl. 37})$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \quad (\text{Gl. 38})$$

mit χ_T : Kompressibilität

Zwischen $p = 1,24$ GPa und $p = 2,03$ GPa tritt eine relativ starke Volumenänderung auf. Sollte man den Vorgang als Phasenübergang ansehen, spräche dies für eine Umwandlung 1. Ordnung. Eine sichere Aussage kann jedoch nicht getroffen werden; es müssen im interessierenden Druckbereich detailliertere Untersuchungen in kleinen Druckschritten erfolgen. Außerdem ist zu klären, ob die Reaktion tatsächlich als Phasenumwandlung beschrieben werden kann.

8.2.11 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆

Eine Unterscheidung zwischen den beschriebenen Cäsiumiodopalladaten sollte mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie möglich sein. Für Cs₂PdI₆ sind im IR-Spektrum drei Banden (3 F_{1u}) und im Raman-Spektrum vier Linien (A_{1g} + E_g + 2 F_{2g}) zu erwarten. Die Anzahl der Normalschwingungen erhöht sich in Cs₂PdI₄ · I₂ auf sieben IR-aktive Schwingungen (3 A_{2u} + 4 E_u) sowie acht Raman-aktive Schwingungen (2 A_{1g} + 2 B_{1g} + B_{2g} + 3 E_g), von denen die Schwingungen der Rasse E_g Gitterschwingungen darstellen.

Experimentell konnte der Nachweis dieser Unterscheidungsmöglichkeit beider Verbindungen nicht erbracht werden. Die schwarzen Substanzen bereiten bei Versuchen der Aufnahme von Raman- und IR-Spektren Probleme aufgrund starker Absorptionseffekte. Das einzige auswertbare Spektrum, welches erhalten werden konnte, ist das Raman-Spektrum von Cs₂PdI₆, welches zwei Linien bei 113 cm⁻¹ und 222 cm⁻¹ aufweist. Nach Ross [157] ist die Linie bei 222 cm⁻¹ der Schwingung der Rasse A_{1g} zuzuordnen, diejenige bei 113 cm⁻¹ entspricht der zweifach entarteten Schwingung der Rasse E_g. Ein Vergleich mit Werten für K₂PdCl₆ und K₂PdBr₆ [157] zeigt, daß die Linien (F_{2g}) für Dicäsiumhexaiodopalladat nicht mit dem zur Verfügung stehenden Gerät zu beobachten sind. Für K₂PdX₆ (X = Cl, Br) werden Werte von 178 cm⁻¹ für X = Cl und 100 cm⁻¹ für X = Br angeführt. Die Normalschwingung ist für ein Iodopalladat entsprechend weiter zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

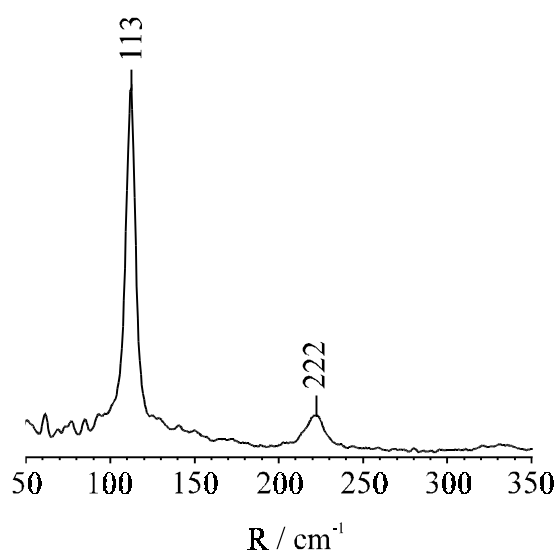


Abb. 170: Raman-Spektrum von Cs₂PdI₆

8.2.12 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆

Bei der Berechnung der Gitterenergie mit MAPLE ist bei Cs₂PdI₄ · I₂ zu berücksichtigen, daß nur die Iodatome der Lage I(1) als Anionen anzusehen sind, während die Iodatome der Lage I(2) eine formale Ladung von Null tragen und daher nicht der Ionenradius nach Shannon [101], sondern der Atomradius eingesetzt werden muß. In die Berechnung des Coulombanteils der Gitterenergie gehen die Iodatome I(2) somit nicht mit ein. Der Wert des Coulombanteils der Gitterenergie kann daher als Summe der Coulombenergien von CsI und PdI₂ aufgefaßt werden.

Bei der Berechnung der Gitterenergie von Cs₂PdI₆ ist zu berücksichtigen, daß Palladium in der Oxidationsstufe +4 mit einem Ionenradius von 61,5 pm einzusetzen ist. Ein Vergleich mit der Summe der Edukte ist hier nicht möglich, da ein Palladium(IV)iodid nicht bekannt ist.

Tab. 120: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆

	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs ₂ PdI ₄ · I ₂								
Cs	175,22	8,001	396,76	-0,44594	0,58436	73,9829	73,9829	193,8968
Pd	59,06	4	262,08	-1,03133	2,70294	342,2050	85,5513	224,2156
I(1)	218,26	6,0141	262,08	0,54295	0,71149	90,0782	90,0782	236,0799
I(2)	166,41	12,3611	323,31	-0,01269	0	0		
Cs ₂ PdI ₆								
Cs	177,04	12	400,88	-0,47472	0,64013	78,7576	78,7576	212,4017
Pd	60,78	6	269,69	-1,79345	9,67352	1190,1690	74,3856	200,6160
I	219,44	4,8162	269,69	0,62058	0,83682	102,9571	102,9571	277,6652
Verbindung Raumerfüllung Madelungfaktor Coulombanteil der Gitterenergie / kcal·mol ⁻¹ Coulombanteil der Gitterenergie / kJ·mol ⁻¹								
Cs ₂ PdI ₄ · I ₂	69,34 %		6,7176		850,4834 (1)		3560,1243 (6)	
Cs ₂ PdI ₆	86,77 %		15,9747		1965,4267 (2)		8227,2783 (8)	

Bei **Cs₂PdI₄ · I₂** kann zwischen den verschiedenen Iodatomen aufgrund der unterschiedlichen Radien differenziert werden. Für die an der Bildung der Iodhanteln beteiligten Iodatome wird ein MEFIR-Wert von 166,4 pm erhalten. Dieser Wert weicht schon deutlich von dem Atomradius von Iod ab (133 pm), so daß sich hier ein Übergang zur Cs₂PdI₆-Struktur andeutet. Der Wert für Atome der Lage I(1) entspricht mit 218,3 pm dem Ionenradius nach *Shannon*. Die MAPLE-Werte von Cäsium- und Palladiumatomen entsprechen den Werten in CsI und PdI₂. Der Madelunganteil der Gitterenergie für Atome I(1) nimmt mit 90,0782 kcal·mol⁻¹ einen Mittelwert der Werte von Iod in CsI und PdI₂ an. Für Iodatome der Lage I(2) errechnet sich ein negatives Potential. In die Berechnung der Gitterenergie geht I(2) nicht ein, da es als ungeladenes Atom eingesetzt wurde.

Der mit MAPLE berechnete Coulombanteil der Gitterenergie von Cs₂PdI₄ · I₂ weicht mit 3560,1 kJ·mol⁻¹ von der Summe der Edukte ($E_c(\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2) = 2 \cdot E_c(\text{CsI}) + E_c(\text{PdI}_2) + E_c(\text{I}_2)$ mit $E_c(\text{I}_2) = 0$) um nur 0,1 % (Berechnung mit β -PdI₂ ($E_c = 3557,8$ kJ·mol⁻¹) bzw. 1,0 % (Berechnung mit α -PdI₂ ($E_c = 3596,98$ kJ·mol⁻¹) ab.

Der Coulombanteil der Gitterenergie von **Cs₂PdI₆** nimmt mit 8227,3 kJ·mol⁻¹ einen deutlich größeren Wert an. Dies spricht dafür, daß es sich bei Dicäsiumiodopalladat(IV) um die thermodynamisch stabilere Verbindung handelt. Dies kann experimentell durch die Beobachtung gestützt werden, daß sich Cs₂PdI₄ · I₂ bei längerem Aufbewahren in geschlossenen Ampullen in Cs₂PdI₆ umwandelt. Die berechnete Raumerfüllung ist mit 86,8 % sehr hoch und weicht deutlich von derjenigen von Cs₂PdI₄ · I₂ (69,3 %) ab. Hierin kommt zum Ausdruck, daß in Cs₂PdI₆ sechs Iodidionen pro Formeleinheit, in Cs₂PdI₄ · I₂ nur vier Iodidionen sowie zwei Iodatome enthalten sind.

Die MAPLE-Werte von Cäsium und Iod in Cs₂PdI₆ sind mit Werten in CsI bzw. PdI₂ vergleichbar, für Palladium erhält man einen MAPLE-Wert von 1190,1690 kcal·mol⁻¹. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von demjenigen in PdI₂. Zu berücksichtigen ist dabei, daß Palladium in Cs₂PdI₆ im Gegensatz zum zweiwertigen Palladium in PdI₂ in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. So liegen die Werte *MAPLE und ¹MAPLE, die zusätzlich nur auf (Ladung)² oder auf (Ladung)² und kürzesten Abstand Kation-Anion normiert sind, in einem für Palladium sinnvollen Bereich und noch unterhalb entsprechender Werte für Pd(II).

8.3 CsPdI₃

8.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung größerer Mengen Cs₂PdI₄ · I₂ wurde die Gesamteinwaage von CsI–PdI₂–I₂ im Verhältnis 5:2:1 von 0,5 g auf 0,8 g erhöht, wobei die Menge des Reaktionsmediums 57%ige wäßrige HI konstant bei 0,5 ml gehalten wurde. Nach gleicher Temperaturbehandlung wie zur Darstellung von Cs₂PdI₄ · I₂ (Kap. B 8.2.1) wurde ein Pulverdiffraktogramm erhalten, dessen Reflexe keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten. Aus dem Präparat des Experiments, das hauptsächlich mikrokristalline Substanz enthielt, konnte ein schwarzer Kristall isoliert werden, der auf einem κ -CCD-Diffraktometer vermessen wurde.

Die mit dem Programmpaket DENZO+SCALEPACK [P12] bestimmten und triklin verfeinerten Elementarzellenparameter betragen:

$$\begin{array}{ll} a = 11,944(1) \text{ \AA} & \alpha = 115,385^\circ \\ b = 11,943(1) \text{ \AA} & \beta = 115,404^\circ \\ c = 13,927(1) \text{ \AA} & \gamma = 89,997^\circ \end{array}$$

Diese Elementarzellenparameter erinnern an die Werte, die bei CsPdBr₃ erhalten wurden. Zur Unterstützung der Annahme, daß tetragonale Metrik vorliegt, wurde die *Delaunay*-Reduktion [106–108] durchgeführt. Über die Gleichungen 39 bis 44 werden Werte für P, Q, R, S, T und U errechnet.

$$b \cdot c \cdot \cos \alpha = P \quad (\text{Gl. 39})$$

$$c \cdot a \cdot \cos \beta = Q \quad (\text{Gl. 40})$$

$$a \cdot b \cdot \cos \gamma = R \quad (\text{Gl. 41})$$

$$a^2 = -S - Q - R \quad (\text{Gl. 42})$$

$$b^2 = -T - R - P \quad (\text{Gl. 43})$$

$$c^2 = -U - P - Q \quad (\text{Gl. 44})$$

Die *Delaunay*-Reduktion muß solange fortgeführt werden, bis alle Werte ≤ 0 sind. Die so erhaltene Elementarzelle ist die reduzierte Zelle.

Als Ergebnis der Reduktion wurden die folgenden Werte erhalten:

$$\begin{array}{l} R_1 = -0,007469 \\ U_1 = -51,301979 \\ S_1 = -71,353841 \\ Q_1 = -71,297831 \\ P_1 = -71,298041 \\ T_1 = -71,329741 \end{array}$$

Hieraus kann das Vorliegen einer tetragonalen Elementarzelle vermutet werden, da im Rahmen der Fehlerabweichung gilt: $S_1 \approx Q_1 \approx P_1 \approx T_1$ und $R_1 \approx 0$. Die über die *Delaunay*-Reduktion errechneten Elementarzellenparameter für eine tetragonal innenzentrierte Zelle betragen $a = 11,944 \text{ \AA}$ und $c = 22,147 \text{ \AA}$.

Die Kristallstruktur wurde unter der Annahme, daß Isotypie zu CsPdBr₃ vorliegt, im Raumgruppentyp $I4_1/amd$ (Nr. 141, zentrosymmetrische Aufstellung) mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Das erhaltene Strukturmodell entspricht demjenigen von CsPdBr₃.

Weiterhin wurde das Pulverdiffraktogramm des Präparates, aus dem der vermessene Einkristall stammte, indiziert. Mit den Programmen ITO [P7] und TREOR [P8] konnten übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden.

Tab. 121: Ergebnisse der Pulverindizierung des Reflexmusters der unbekanntes Verbindung

Programm	Kristallsystem	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$
TREOR [P8]	tetragonal	7,9524 (8)	7,9524 (8)	23,715 (5)	90
ITO [P7]	tetragonal	7,954	7,954	23,723	90

Eine Aufstellung der über TREOR erhaltenen tetragonalen Elementarzelle über die Flächendiagonalen $[1\ 1\ 0]$ und $[\bar{1}\ 1\ 0]$ ergibt $a = b \approx 11,24 \text{ \AA}$ und $c \approx 23,70 \text{ \AA}$. Diese Werte weichen stark von denen der Messung am Einkristall ab. Es ist zu vermuten, daß die Kristalle nur ein Nebenprodukt waren, während das Hauptprodukt (mikrokristalline Substanz) die tetragonale Elementarzelle mit $a = 7,95 \text{ \AA}$ und $c = 23,72 \text{ \AA}$ aufzuweisen scheint. Eine Strukturlösung konnte hierfür über Pulvermethoden nicht erhalten werden. Das Reflexmuster stimmt jedoch mit demjenigen der ersten Zersetzungsstufe von $Cs_2PdI_4 \cdot I_2$ und Cs_2PdI_6 überein. Somit kann davon ausgegangen werden, daß es sich um eine Verbindung handelt, die kondensierte Baugruppen enthält.

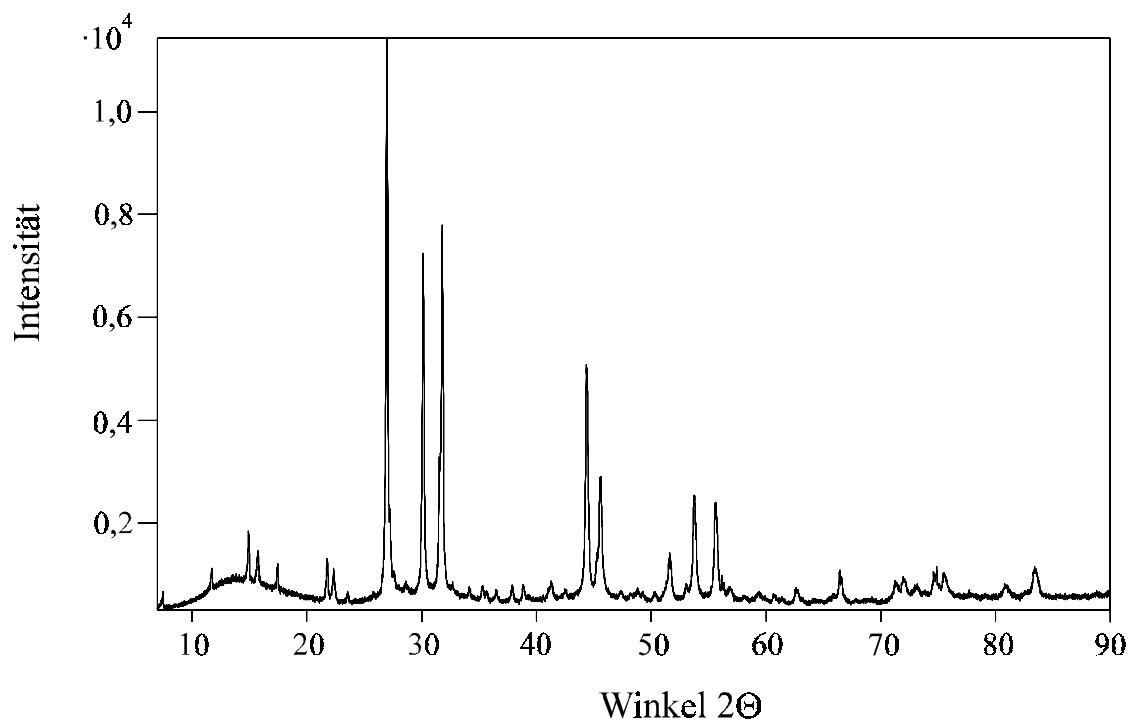


Abb. 171: Pulverdiffraktogramm der unbekanntes Substanz

8.3.2 Kristallstrukturlösung und Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von CsPdI₃ wurde im Raumgruppentyp I4₁/amd (Nr. 141, zentrosymmetrische Aufstellung) entsprechend derjenigen von CsPdBr₃ verfeinert. Die kristallographischen Daten und Meßbedingungen sind Tabelle 122 zu entnehmen. In Tabelle 123 sind diejenigen Lagen, für die eine Halbbesetzung erhalten wurde, durch verstärkten Druck optisch hervorgehoben.

Tab. 122: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von CsPdI₃

Formel	CsPdI ₃
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	I4 ₁ /amd (Nr. 141, zentrosymmetrische Aufstellung)
Elementarzellenparameter	a = 11,944 (1) Å c = 22,147 (1) Å
Formeleinheiten pro EZ	16
Volumen der EZ (röntgenogr. / Biltz [70])	3159,47 Å ³ / 3507,72 Å ³
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit

Detektorabstand	25 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	60 sec
Drehwinkel pro Frame	1°
Meßmethode	φ-Scan
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo+ Scalepack [P12]
Completeness	90,0 %
Meßbereich	8,15° ≤ 2 Θ ≤ 54,20°
Reflexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -27 ≤ l ≤ 27
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [P15])
μ	18,50 mm ⁻¹
F(000)	4160
Zahl der gemessenen Reflexe	12315
Zahl der unabhängigen Reflexe	944
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares (SHELXL-93 [P16])
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,1006
Zahl der verfeinerten Parameter	39
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0718 (832 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,0789 (944 Reflexe)
wR2	0,1965
GooF	1,217
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) (max./min.)	4,67 (d(I(1)) = 0,69 Å) / -2,30

Tab. 123: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in Å² von CsPdI₃ ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$) (Atomlagen mit Halbbesetzung verstärkt gedruckt)

Atom	Lage	x	y	z	Besetzung	U_{eq}
Cs	16f	0,2158 (2)	0	0	1,0	0,0757 (7)
Pd(1)	4b	0	3/4	3/8	1,0	0,0314 (7)
Pd(2)	8d	0	0	1/2	0,5	0,037 (1)
Pd(3)	8e	0	1/4	0,13879 (9)	1,0	0,0362 (6)
I (1)	8e	0	1/4	0,02167 (9)	1,0	0,0442 (6)
I(2)	16h	0	0,5299 (1)	0,13012 (7)	1,0	0,0466 (5)
I(3)	16h	0	0,4707 (1)	0,61260 (8)	1,0	0,0509 (5)
I(4)	16h	0	0,2803 (2)	0,4918 (1)	0,5	0,0459 (9)

Tab. 124: Parameter anisotroper thermischer Auslenkung U_{ij} in \AA^2 von CsPdI₃ entsprechend $\exp(-2\pi^2 (U_{11} h^2 (a^*)^2 + U_{22} k^2 (b^*)^2 + \dots + U_{12} h k a^* b^*))$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0,087 (2)	0,072 (1)	0,068 (1)	0,0176 (9)	0	0
Pd(1)	0,0272 (9)	0,0272 (9)	0,040 (2)	0	0	0
Pd(2)	0,031 (2)	0,040 (2)	0,040 (2)	-0,003 (2)	0	0
Pd(3)	0,041 (1)	0,032 (1)	0,035 (1)	0	0	0
I(1)	0,052 (1)	0,041 (1)	0,039 (1)	0	0	0
I(2)	0,0556 (9)	0,0290 (7)	0,0551 (9)	-0,0020 (6)	0	0
I(3)	0,0495 (9)	0,0422 (9)	0,061 (1)	0,0094 (7)	0	0
I(4)	0,059 (2)	0,042 (2)	0,037 (1)	0,0002 (9)	0	0

CsPdI₃ kristallisiert isotyp zum Bromopalladat CsPdBr₃ gleichen Formeltyps. Daher kann auf eine Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur verzichtet werden. Die Aufstellung erfolgte entsprechend den Bezeichnungen in CsPdBr₃, so daß das Modell aus Kapitel B 5.6.2 direkt übertragbar ist.

CsPdI₃ ist das erste Iodopalladat, welches trimere Baugruppen aufweist. Wie in CsPdBr₃ treten auch in CsPdI₃ isolierte monomere sowie trimere Baugruppen auf. Hieraus kann vermutet werden, daß im Gegensatz zu Chloropalladaten, bei denen dimere Baugruppen die bevorzugten Einheiten zu sein scheinen, mit steigender Größe der Halogenatome größere kantenverknüpfte Baugruppen bevorzugt werden. Die planaren [Pd₃I₈]²⁻-Baugruppen bilden dabei einen Ausschnitt aus der α -PdI₂-Struktur.

Tab. 125: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Kristallstruktur von CsPdI₃

Cs	-	I(2)	3,883 (2)	2 ×			
	-	I(1)	3,974 (2)	2 ×			
	-	I(2)	3,996 (1)	2 ×			
	-	I(3)	4,227 (2)	2 ×			
	-	I(3)	4,264 (1)	2 ×			
	-	I(4)	4,294 (2)	2 ×			
Pd(1)	-	I(2)	2,631 (1)	4 ×	I(2) - Pd(1) - I(2)	90,106 (3)	4 ×
	-	I(1)	3,248 (2)	2 ×			
Pd(2)	-	I(3)	2,518 (2)	2 ×	I(3) - Pd(2) - I(4)	85,97 (6)	2 ×
	-	I(4)	2,630 (2)	2 ×	I(3) - Pd(2) - I(4)	94,03 (6)	2 ×
	-	I(4)	3,353 (2)	2 ×			
Pd(2)	-	Pd(3)	3,871 (1)	2 ×			

Pd(3) - I(1)	2,594 (3)		I(1) - Pd(3) - I(3)	89,33 (6)	2 ×
- I(3)	2,636 (1)	2 ×	I(3) - Pd(3) - I(4)	82,88 (7)	
- I(4)	2,669 (3)		I(3) - Pd(3) - I(4)	98,46 (8)	
Pd(3) - Pd(2)	3,871 (1)				
I(1) - Pd(3)	2,594 (3)		I(3) - Pd(2)	2,518 (2)	
- Pd(1)	3,248 (2)		- Pd(3)	2,636 (1)	
- Cs	3,974 (2)	4 ×	- Cs	4,227 (2)	2 ×
			- Cs	4,264 (1)	2 ×
I(2) - Pd(1)	2,631 (1)		I(4) - Pd(2)	2,630 (2)	
- Pd(3)	3,349 (1)		- Pd(3)	2,669 (3)	
- Cs	3,883 (2)	2 ×	- Pd(2)	3,353 (2)	
- Cs	3,996 (1)	2 ×	- Cs	4,294 (2)	2 ×

Ein mit Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm (LAZY PULVERIX [P2]) von CsPdI₃ zeigt das in Abbildung 172 dargestellte Reflexmuster.

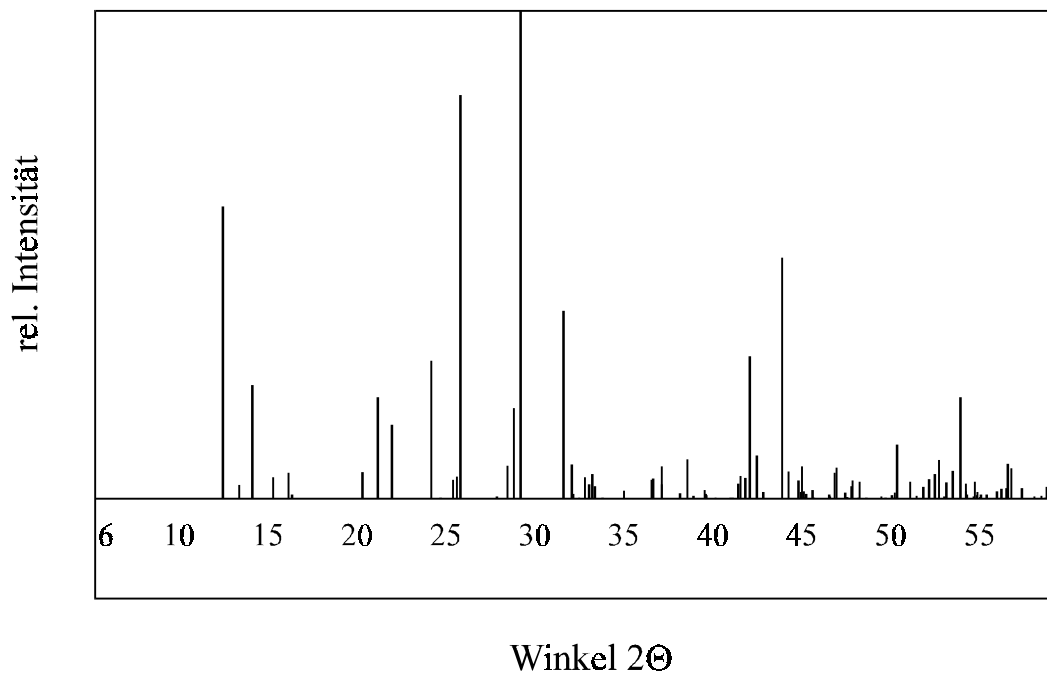


Abb. 172: Simulation eines Pulverdiffraktogramms von CsPdI₃ (LAZY PULVERIX [P2])

8.3.3 Gitterenergetische Berechnung nach dem MAPLE-Konzept für CsPdI₃

Der Coulombanteil der Gitterenergie von CsPdI₃ stimmt sehr gut mit dem Wert der Summe der Edukte überein. Bei Verwendung des Wertes von α -PdI₂ wird eine Abweichung von nur 0,79 % erhalten, die bei Einsetzen des Wertes für β -PdI₂ mit 0,53 % noch geringer ist. Dies ist als guter Hinweis für die Richtigkeit des Strukturmodells zu deuten.

Der MAPLE-Wert von Cäsium ist gegenüber demjenigen in CsI leicht erniedrigt. Die Werte für die Palladiumatome liegen im Bereich dessen, was für isolierte [PdI₄]²⁻-Baugruppen und kantenverknüpfte Einheiten erwartet werden kann. Auffällig ist die große Abweichung des MAPLE-Wertes für Iodatome der Lage I(4) von für Iod typischen Werten. Hierin kommt die Halbbesetzung der Lage I(4) zum Ausdruck.

Tab. 126: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für CsPdI₃

Atom	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Cs	179,73	11,8344	388,27	-0,39534	0,49777	65,5884	65,5884	165,1640
Pd(1)	59,83	4,4023	263,13	-1,08075	2,72152	358,6022	89,6506	225,7570
Pd(2)	57,93	4,0113	251,82	-1,04870	2,64082	347,9692	86,9923	219,0630
Pd(3)	59,66	5,1642	259,39	-1,11400	2,80526	369,6356	92,4089	232,7030
I(1)	215,09	4,8657	259,39	0,58173	0,73245	96,5120	96,5120	243,0353
I(2)	215,23	4,9325	263,13	0,58667	0,73867	97,3311	97,3311	245,0980
I(3)	206,58	3,5180	251,82	0,60867	0,76637	100,9811	100,9811	254,2895
I(4)	212,58	3,3214	263,04	-0,38779	0,48826	64,3358	64,3358	162,0098

Raumerfüllung: 73,35 %

Madelungkonstante: 5,3564

Coulombanteil der Gitterenergie: 705,7852(1) kcal·mol⁻¹
2954,4176(4) kJ·mol⁻¹

Coulombanteil der Gitterenergie
als Summe der Edukte
(E_c(CsI) + E_c(PdI₂)): 711,41 kcal·mol⁻¹ / 2977,96 kJ·mol⁻¹
(Rechnung mit α -PdI₂)

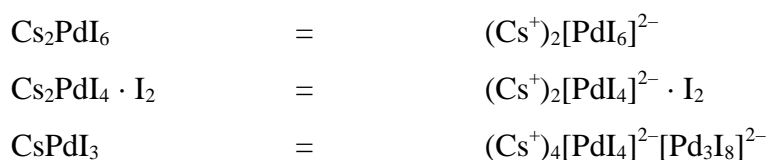
702,05 kcal·mol⁻¹ / 2938,79 kJ·mol⁻¹
(Rechnung mit β -PdI₂)

8.4 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System CsI/PdI₂(/HI/I₂)

Bei Untersuchungen im System CsI/PdI₂ konnten zwei Verbindungen mit gleicher Summenformel und verwandten Kristallstrukturen isoliert werden. Während Cs₂PdI₄ · I₂ Palladium in der Oxidationsstufe +2 enthält (Kristallstruktur ähnlich Cs₂AuAuCl₆ [135] mit Ersatz der dreiatomigen [AuCl₂]⁻-Hantel durch ein zweiatomiges neutrales Molekül), liegt Palladium in Cs₂PdI₆ (K₂PtCl₆-Strukturtyp [131]) in der Oxidationsstufe +4 vor. Die enge strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungen kann durch Transformation der kubischen Elementarzelle von Cs₂PdI₆ in eine tetragonale Aufstellung verdeutlicht werden. Durch wechselnde Abfolge von [PdI₄]²⁻-Baugruppen und I₂-Hanteln in Richtung [001] wird die chemische Verwandtschaft deutlich. Durch Anwendung von Druck auf Cs₂PdI₄ · I₂ konnte ein Übergang in die Struktur von Cs₂PdI₆ erhalten werden, so daß das vorliegende System als Modellsystem zur Betrachtung von Redoxreaktionen im Festkörper angesehen werden kann.

Die thermische Zersetzung beider Verbindungen führt durch Abgabe von I₂ in zwei Stufen unter gleichzeitiger partieller Zersetzung zu zwei Zersetzungsprodukten (1. + 2. Stufe), die strukturell noch nicht geklärt werden konnten. Es ist anzunehmen, daß es sich um Produkte mit erhöhtem Palladiumanteil und somit Verknüpfungen der planaren [PdI₄]²⁻-Baugruppen handelt.

Mit CsPdI₃ (isotyp zu CsPdBr₃ (Kap. B 5.6)) konnte das erste Iodopalladat dargestellt werden, welches durch Kombination von monomeren [PdI₄]²⁻-Einheiten und trimeren [Pd₃I₈]²⁻-Baugruppen beschrieben werden kann. Die Iodopalladate sind wie folgt zu benennen:



9 Untersuchungen zum System RbI/PdI₂

9.1 Einleitung

Da mit den Verbindungen Cs₂PdI₄ · I₂ und Cs₂PdI₆ ein hervorragendes Modellsystem zur Betrachtung von Redoxreaktionen im Festkörper gefunden werden konnte, stellte sich die Frage, ob diese Ergebnisse auch auf andere Systeme übertragbar sind. In diesem Zusammenhang erscheinen der Ersatz der Iodhantel durch andere neutrale lineare Moleküle wie bspw. Br₂, aber auch der Ersatz des Kations Cäsium durch andere einwertige Kationen interessant. Eine Betrachtung der Ionenradien nach *Shannon* [101] für eine Koordinationszahl CN = 8 legt Experimente mit Kalium, Rubidium und Thallium nahe. Alle drei Kationen weisen im Vergleich zu Cäsium kleinere Ionenradien auf, wobei Rubidium- und Thalliumkationen mit Ionenradien von 1,61 Å und 1,59 Å annähernd gleich groß sind, während Kalium mit 1,51 Å deutlich kleiner ist.

Experimente mit KI und TII führten bisher nicht zur Beobachtung neuer Iodopalladate. Im System KI/PdI₂ konnten bei Versuchen mit 57%iger wäßriger HI-Lösung nur einige sehr stark verwachsene Kristalle erhalten werden, von denen nicht bekannt ist, ob es sich tatsächlich um ein Iodopalladat handelt. Entsprechende Experimente mit TII zeigen die Bildung sechseckiger Kristalle, wobei es sich nicht um eine ternäre Verbindung handelt, wie durch EDX-Analysen belegt werden kann. Über Pulverdiffraktogramme konnten die Kristalle als Tl₃I₄ [158] identifiziert werden. Im Rahmen der Experimente konnten auch Kristalle der Verbindung Tl(I)Tl(III)I₄ isoliert werden.

Der Ersatz des Cäsiumkations durch Rubidium führte zur Bildung zweier Verbindungen, welche zu den Cäsiumiodopalladaten analoge Formeltypen M₂PdI₆ und M₂PdI₄ · I₂ aufweisen.

9.2 $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Rb_2PdI_6

9.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Darstellung von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ erfolgte unter hydrothermalen Bedingungen in 57%iger wäßriger Iodwasserstoffsäure. Die Edukte RbI und PdI_2 wurden bei 130 °C im Vakuum getrocknet, damit reproduzierbare Versuchsbedingungen gegeben sind. RbI , PdI_2 und I_2 wurden im molaren Verhältnis 15:1:2 mit einer Gesamteinwaage von 0,3 g eingesetzt. Das innige Gemenge der Edukte wurde mit 0,5 ml einer wäßrigen 57%igen HI-Lösung in einer Quarzglasampulle ($\varnothing_{\text{außen}}$: 8 mm, Länge: 6 cm) versetzt. Nach Einfrieren des Lösungsmittels wurde die evakuierte Ampulle abgeschmolzen und über einen Zeitraum von zwei Stunden auf eine Temperatur von 150 °C gebracht. Nach einer Reaktionszeit von etwa 50 Stunden bei 150 °C wurde langsam (6,5 K/h) auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Absaugen des Lösungsmittels vom Produktgemenge wurde zur Entfernung des überschüssigen RbI zunächst mit destilliertem Wasser, anschließend mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Kristalle der neuen Verbindung $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ fielen in Form glänzender schwarzer Nadeln an. Diese Nadeln waren zum Teil bis zu einem Zentimeter lang und sehr leicht in Richtung der Längsachse spaltbar.

EDX-Analysen zeigen das Vorliegen von Rubidium, Palladium und Iod. Die nadelförmige Form der Kristalle ist durch elektronenmikroskopische Aufnahmen abzubilden.



Abb. 173: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$

Die Charakterisierung der neuen Verbindung erfolgte mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie. Ein Vergleich beobachteter (D500, Siemens) und berechneter (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramme zeigt, daß auf oben beschriebene Weise $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ phasenrein dargestellt

werden konnte. Die experimentell bestimmten und mit LAZY PULVERIX [P2] aufgrund von Einkristalldaten berechneten Reflexlagen stimmen gut überein. Abweichungen in den Reflexintensitäten sind vermutlich durch Textureffekte verursacht.

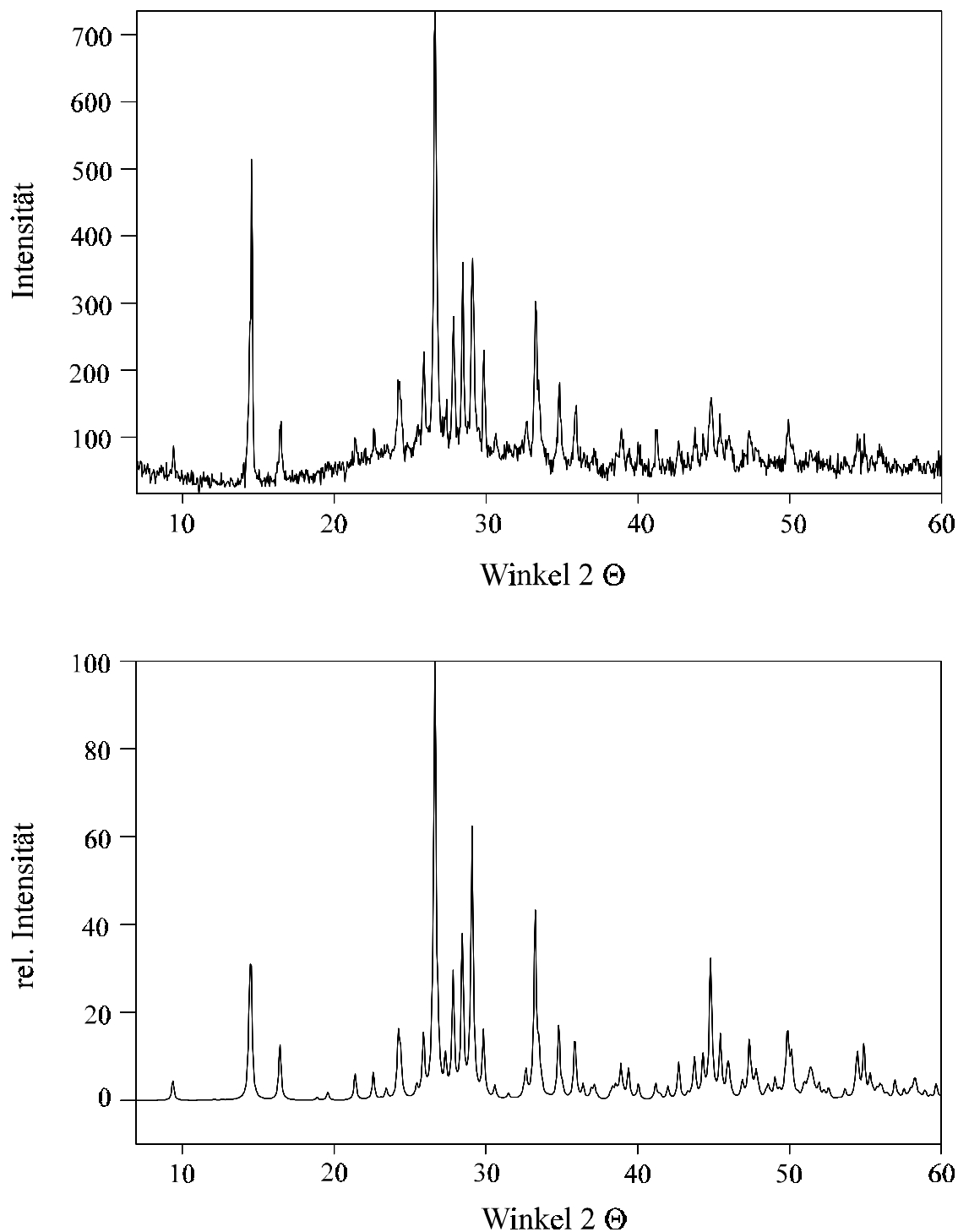


Abb. 174: Experimentelles und simuliertes (CERIUS [P3]) Pulverdiffraktogramm von Rb₂PdI₄ · I₂

Tab. 127: Berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) und gemessene (AXES [P6]) Netzebenenabstände und Reflexintensitäten für Rb₂PdI₄ · I₂

hkl	d _{calc.}	d _{obs.}	I _{calc.}	I _{obs.}	hkl	d _{calc.}	d _{obs.}	I _{calc.}	I _{obs.}
011	9,3917	9,3960	4,52	11,89	060 /	2,0445 /	2,0431	3,91 /	14,47
020 /	6,1335 /	6,0859	18,91 /	70,16	145 /	2,0441 /		4,78 /	
111	6,0821		23,18		235	2,0417		1,59	
102	5,3867	5,3676	13,38	16,90	244 /	2,0237 /	2,0203	27,66 /	21,63
103	4,1550	4,1573	6,13	13,45	136	2,0227		5,01	
031	3,9375	3,9276	5,01	15,41	400	1,9955	1,9956	14,99	18,32
211	3,6731	3,6760	14,21	25,34	401	1,9771	1,9790	4,48	13,22
004	3,6497		8,87		154	1,9729	1,9702	6,48	14,02
123	3,4400	3,4364	13,86	31,00	342	1,9376		4,17	
220	3,3452	3,3424	100,00	100,00	253	1,9204	1,9203	13,14	15,10
104	3,3192		8,55		046 /	1,9061 /	1,9027	1,02 /	11,52
221	3,2607		8,17		334 /	1,9030 /		4,64 /	
114	3,2040	3,2010	28,51	38,20	412	1,9016		1,34	
024	3,1365	3,1345	33,71	49,00	155	1,8284	1,8251	8,52	17,24
033	3,1306		3,85		217	1,8278		7,15	
040	3,0668	3,0665	62,92	49,94	260	1,8196	1,8157	9,62	12,33
213	2,9927	2,9908	15,63	31,39	064	1,7837	1,7872	2,54	10,65
124	2,9192	2,9154	2,87	14,40	108	1,7790	1,7770	3,99	11,03
105	2,7421	2,7391	6,05	17,00	316	1,7766		3,49	
204	2,6933	2,6917	43,66	41,24	118 /	1,7606 /	1,7603	1,34 /	10,76
115	2,6761	2,6766	10,08	25,34	344	1,7605		2,18	
134	2,5770	2,5733	17,41	24,84	071	1,7399	1,7368	1,58	9,95
125	2,5033		7,86		128	1,7086	1,7078	2,43	9,73
302	2,4998	2,4968	7,80	20,07	156 /	1,6885 /	1,6835	2,78 /	14,30
143	2,4674		3,04		147 /	1,6857 /		2,98 /	
051	2,4195	2,4189	3,12	11,43	424	1,6836		7,39	
151 /	2,3154 /	2,3130	6,03 /	15,34	440	1,6726	1,6710	13,46	13,37
322 /	2,3149 /		1,76 /		441	1,6617		4,15	
242	2,3071		1,20		073 /	1,6488 /	1,6461	1,79 /	10,82
116	2,2866	2,2827	7,13	11,35	336	1,6440		2,51	
144	2,2525	2,2522	3,57	12,68	165	1,6391	1,6393	2,42	11,58
053	2,1907	2,1922	3,70	15,27	354	1,6170	1,6177	4,84	9,29
304	2,1500		3,07		327	1,5856	1,5804	3,05	9,89
314	2,1177	2,1163	8,96	13,05	174	1,5497		3,83	
251	2,0690	2,0678	9,73	15,72	080	1,5334		4,10	

Durch Variation des Iodgehalts der eingesetzten Iodwasserstoffsäure wurde bei gleichen Reaktionsbedingungen ein Gemenge von Rb₂PdI₄ · I₂ und Rb₂PdI₆ erhalten. Rb₂PdI₆ konnte auf diese Weise bisher nie phasenrein erzeugt werden. Exakte Präparationsvorschriften sollten durch Einsatz wäßriger HI bekannter Konzentration und Zusatz von I₂ zu erhalten sein. Die Charakterisierung von Dirubidiumhexaiodopalladat(IV) erfolgte anhand des

Reflexmusters im aufgenommenen Pulverdiffraktogramm. Hier konnte gezeigt werden, daß neben wenig Rb₂PdI₄ · I₂ eine zweite Verbindung enthalten ist, deren Reflexmuster in Reflexabfolge und Intensität dem Pulverdiffraktogramm von Cs₂PdI₆ entspricht und somit auf das Vorliegen einer isotypen Rubidiumverbindung hindeutete. Ein simuliertes Diffraktogramm, in dem die aus der Strukturverfeinerung am Pulver erhaltenen Daten verwendet wurden, stimmt gut mit den experimentell bestimmten Reflexlagen und Intensitäten überein.

Tab. 128: Beobachtete (AXES [P6]) und berechnete (LAZY PULVERIX [P2]) Reflexlagen und Intensitäten für Rb₂PdI₆

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	I _{obs.}	I _{calc.}
111	6,4598	6,4577	24,00	22,80
200	5,5876	5,5925	15,10	16,78
311	-	3,3724	-	4,49
222	3,2242	3,2288	100,00	100,00
400	2,7953	2,7963	71,98	82,52
420	2,4986	2,5010	14,25	7,76
511	2,1515	2,1526	11,10	8,56
440	1,9747	1,9772	23,04	58,14
531	-	1,8906	-	5,36
442 / 600	-	1,8642	-	2,83 / 1,12
622	1,6844	1,6862	15,06	41,95
444	1,6128	1,6144	13,42	19,63
551	-	1,5660	-	5,22
640	-	1,5511	-	2,22

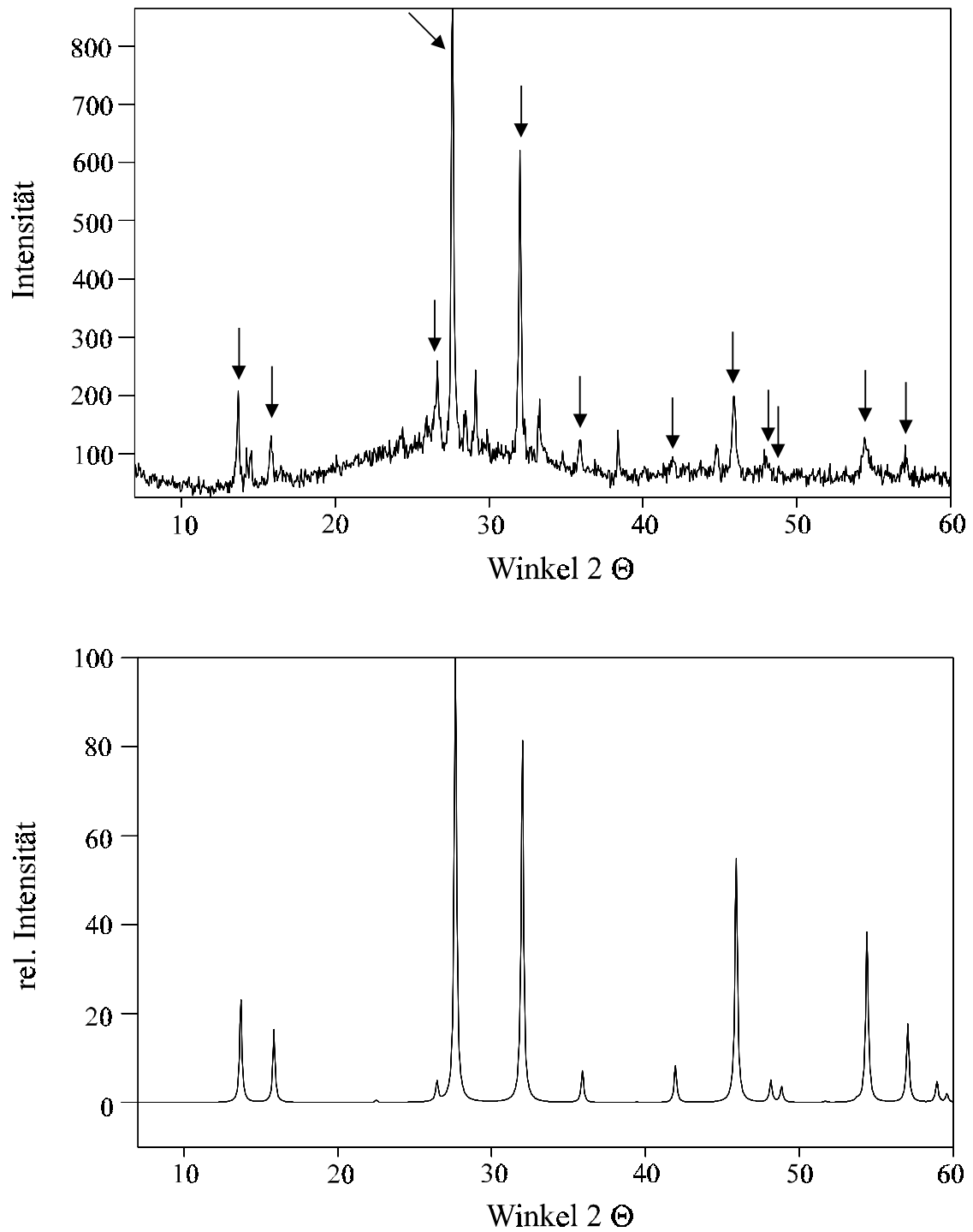


Abb. 175: Pulverdiffraktogramm eines Gemenges aus Rb_2PdI_6 (markierte Reflexe) und $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und simuliertes (CERIUS [P3]) Diffraktogramm für Rb_2PdI_6

9.2.2 Einkristallstrukturbestimmung von Rb₂PdI₄ · I₂

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein nadelförmiger Einkristall von Rb₂PdI₄ · I₂ isoliert und mit Hilfe einer Paraffin-Toluol-Mischung in einer Glaskapillare (Ø 0,2 mm) befestigt. Die Messung des Datensatzes erfolgte mit einem κ-CCD-Diffraktometer (Nonius). Dabei wurde eine orthorhombische Metrik erhalten. Zur Überprüfung dieser Elementarzellenparameter wurde eine Indizierung des Pulverdiffraktogramms vorgenommen. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den am Einkristall bestimmten Elementarzellenparametern überein.

Tab. 129: Elementarzellenparameter von Rb₂PdI₄ · I₂ aus Pulverindizierung und Einkristallmessung

	a / Å	b / Å	c / Å	Kristallsystem
Einkristall	7,982(1)	12,267(1)	14,599(1)	orthorhombisch
Pulver (ITO [P7])	7,979	12,243	14,578	orthorhombisch
Pulver (TREOR [P8])	7,971(6)	12,352(9)	14,516(7)	orthorhombisch

Die Kristallstruktur konnte im Raumgruppentyp Pnma (Nr. 62) gelöst und auf einen Gütefaktor $R1(F_o > 4 \sigma(F_o))$ von 3,61 % verfeinert werden.

Tab. 130: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von Rb₂PdI₄ · I₂

Formel	Rb ₂ PdI ₄ · I ₂
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	Pnma (Nr. 62)
Elementarzellenparameter	a = 7,982 (1) Å b = 12,267 (1) Å c = 14,599 (1) Å
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Volumen der EZ (röntgenogr. / <i>Biltz</i> [70])	1429,46 Å ³ / 1521,3 Å ³
Diffraktometer	κ-CCD (Nonius)
Strahlung	Mo-Kα
Monochromator	Graphit
Detektorabstand	25 mm
Anzahl der Frames	360
Meßzeit pro Frame	30 s
Drehwinkel pro Frame	1 °
Meßmethode	φ-Scan
Datenreduktion und Zellverfeinerung	Denzo, Scalepack [P12]

Completeness	90,7 %
Meßbereich	4 ° ≤ 2 Θ ≤ 53 °
Reflexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, SHELXS-86 [P15]
μ	20,97 mm ⁻¹
F(000)	1752
Zahl der gemessenen Reflexe	10845
Zahl der unabhängigen Reflexe	1485
Parameterverfeinerung	Full-Matrix-Least-Squares, SHELXL-93 [P16]
Interner R-Wert (SHELXL-93)	0,1199
Zahl der verfeinerten Parameter	50
EXTI	0,003538
R1 (F _o > 4 σ (F _o))	0,0361 (1132 Reflexe)
R1 (alle F _o)	0,0512 (1485 Reflexe)
wR2	0,0845
GooF	0,995
Restelektronendichte (N(e)/Å ³) (max./min.)	2,03 (d(I(3)) = 1,29 Å) / -1,21

Tab. 131: Atomparameter, äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} in Å² ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$) und Parameter der anisotropen thermischen Auslenkung U_{ij} in Å² entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*))$ von Rb₂PdI₄ · I₂

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{eq}
Rb	8d	0,2885 (1)	0,01645 (8)	0,86203 (6)	0,0603 (3)
Pd	4c	0,26176 (8)	¼	0,60177 (5)	0,0338 (2)
I(1)	4c	0,4633 (1)	¼	0,41089 (6)	0,0525 (3)
I(2)	4c	0,49329 (9)	¼	0,22046 (6)	0,0485 (2)
I(3)	4c	0,47934 (8)	¼	0,99552 (5)	0,0456 (2)
I(4)	4c	0,02414 (9)	¼	0,79254 (5)	0,0510 (3)
I(5)	8d	0,26685 (7)	0,03520 (4)	0,60594 (3)	0,0482 (2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb	0,0696(5)	0,0643(6)	0,0471(5)	0,0030(4)	-0,0022(4)	0,0003(4)
Pd	0,0368(4)	0,0355(5)	0,0290(4)	0	-0,0021(1)	0
I(1)	0,0538(5)	0,0507(5)	0,0529(5)	0	-0,0045(3)	0
I(2)	0,0397(4)	0,0502(5)	0,0555(5)	0	0,0079(3)	0
I(3)	0,0425(4)	0,0575(5)	0,0368(4)	0	0,0079(3)	0
I(4)	0,0426(4)	0,0610(5)	0,0494(5)	0	0,0136(3)	0
I(5)	0,0672(4)	0,0353(3)	0,0420(3)	-0,0014(2)	-0,0014(2)	0,0019(2)

9.2.3 Strukturverfeinerung von Rb₂PdI₆ mit Röntgenpulverdaten

Das Reflexmuster des Gemenges von Rb₂PdI₄ · I₂ und einer bis dahin unbekanntes Verbindung erinnert bezüglich der nicht Rb₂PdI₄ · I₂ zuzuordnenden Reflexe in Lage, Abfolge und Intensität der Reflexe an das von Cs₂PdI₆ (Kap. B 8.2.1), wie Tabelle 132 belegt.

Tab. 132: Vergleich der beobachteten Reflexlagen und Intensitäten in Rb₂PdI₆ und Cs₂PdI₆

hkl	d _{obs.} (Rb ₂ PdI ₆)	d _{obs.} (Cs ₂ PdI ₆)	I _{obs.} (Rb ₂ PdI ₆)	I _{obs.} (Cs ₂ PdI ₆)
111	6,4598	6,5469	24,00	17,20
200	5,5876	5,6748	15,10	7,45
220	-	4,0075	-	8,12
311	-	3,4167	-	7,97
222	3,2242	3,2695	100,00	100,00
400	2,7953	2,8290	71,98	64,18
420	2,4986	2,5323	14,25	6,06
422	-	2,3120	-	4,18
511	2,1515	2,1770	11,10	7,37
440	1,9747	2,0008	23,04	32,68
531	-	1,9144	-	5,50
622	1,6844	1,7064	15,06	19,16
444	1,6128	1,6352	13,42	12,19
551	-	1,5818	-	5,23

Die Reflexe von Rb₂PdI₆ sind im Vergleich zu Cs₂PdI₆ wie erwartet zu kleineren d-Werten verschoben. Somit muß sich bei der Indizierung ein kleinerer Elementarzellenparameter a ergeben. Das Pulverdiffraktogramm von Cs₂PdI₆ läßt sich, wie in Kapitel B 8.2.1. beschrieben mit dem Programm TREOR [P8] kubisch indizieren mit a = 11,323(2) Å. Für Rubidiumhexaiodopalladat(IV) ergab die Indizierung ebenfalls eine kubische Metrik mit a = 11,1734(8) Å.

Die Kristallstruktur wurde nach Einsetzen der Strukturparameter von Cs₂PdI₆ mit dem Programm GSAS [P17] verfeinert. Aufgrund der geringen Qualität des Diffraktogramms und der Verunreinigung durch Rb₂PdI₄ · I₂ stellen die verfeinerten Daten lediglich ein vorläufiges Ergebnis dar. Palladiumatome zeigen - im Gegensatz zu Verhältnissen bei Einkristallstrukturverfeinerungen - den größten isotropen Auslenkungsparameter. Die experimentell bestimmten Reflexlagen (AXES [P6]) und Intensitäten stimmen gut mit berechneten (LAZY PULVERIX [P2]) überein. Abbildung 176 zeigt das Ergebnis der Verfeinerung.

Neben den Meßpunkten ist das durch Verfeinerung erhaltene Pulverdiffraktogramm und die Differenzkurve zu sehen. Die Striche zwischen Pulverdiffraktogramm und Differenzkurve zeigen die Lagen möglicher Bragg-Reflexe von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ (oben) und Rb_2PdI_6 (unten) an.

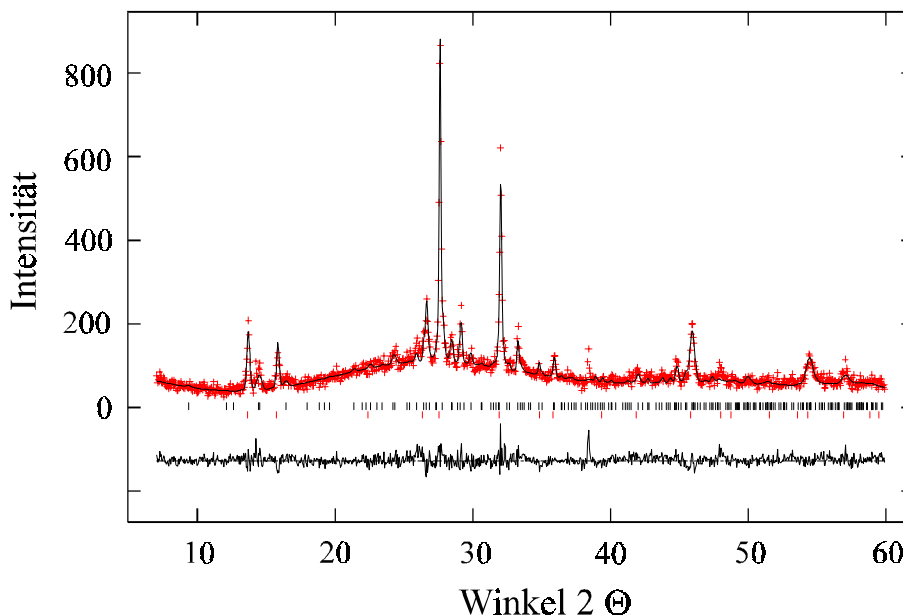


Abb. 176: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Gemenges von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Rb_2PdI_6 ; gemessenes(+) und verfeinertes Diffraktogramm (Linie), darunter Lagen möglicher Bragg-Reflexe von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ (oben) und Rb_2PdI_6 (unten) sowie Differenzkurve

Über Variation der Versuchsbedingungen der Hydrothermalexperimente sollte es möglich sein, ein phasenreines Präparat bzw. Einkristalle von Rb_2PdI_6 darzustellen. Das bisher erhaltene Präparat war lediglich mikrokristallin, größere Aggregate zerfielen bei leichter Berührung.

Tab. 133: Kristallographische Daten und Meßbedingungen von Rb_2PdI_6

Formel	Rb_2PdI_6
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Elementarzellenparameter	$a = 11,185(3) \text{ \AA}$
Formeleinheiten pro EZ	4
Volumen der EZ (röntgenogr. / Biltz [70])	$1399,29 \text{ \AA}^3 / 1621 \text{ \AA}^3$
Diffraktometer	D500 (Siemens)
Generatorleistung	40 kV, 20 mA
Strahlung	$\text{Cu-K}\alpha$
Monochromator	Graphit (gebogen)
Detektor	Szintillationszähler

Meßbereich	$7^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$
Schrittweite	0,05 °
Sekunden / Scan	3
Abtastung	$\Theta/2\Theta$
Lösungsverfahren	Einsetzen des Strukturmodells von Cs ₂ PdI ₆
Zahl der Reflexe (GSAS)	576
Verfeinerung	LSQ-Verfahren, Programm: GSAS (Version 1995) [P17]
F(000)	1752
Zahl der Reflexe (GSAS für Rb ₂ PdI ₆)	44
Strukturparameter für Rb ₂ PdI ₆	5
R _p	0,1014
wR _p	0,1297
R _B	0,1029
R(F ²)	0,1009

Tab. 134: Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren U_{iso} in Å² für Rb₂PdI₆

Atom	Punktlage	x	y	z	U_{iso}
Rb	8c	¼	¼	¼	0,05 (2)
Pd	4a	0	0	0	0,14 (3)
I	24e	0,238 (1)	0	0	0,066 (9)

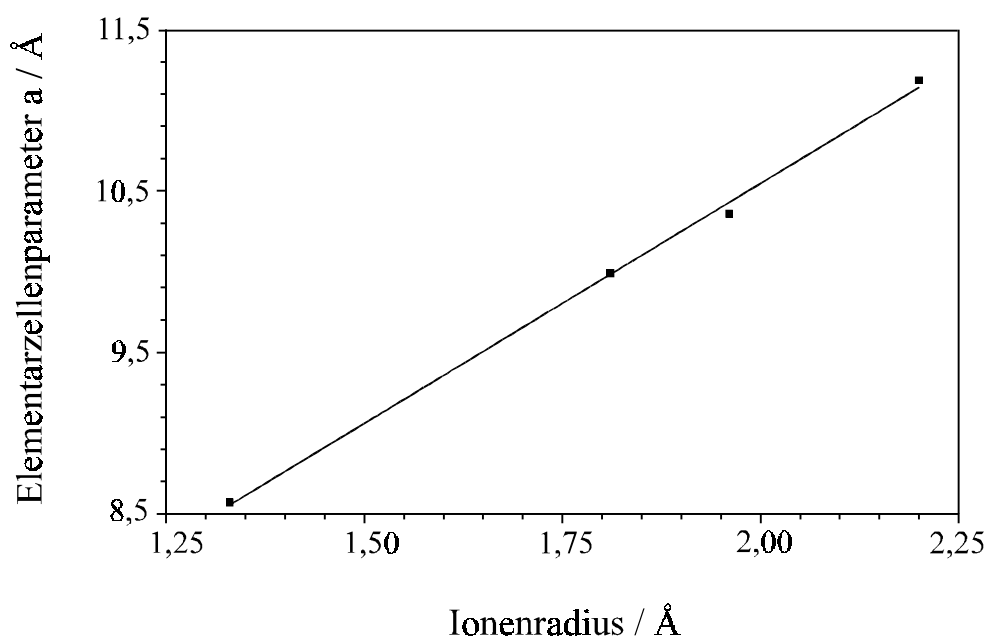
9.2.4 Beschreibung und Diskussion der Kristallstrukturen von Rb₂PdI₆ und Rb₂PdI₄ · I₂

9.2.4.1 Rb₂PdI₆

Rb₂PdI₆ kristallisiert wie das entsprechende Cäsiumiodopalladat(IV) im K₂PtCl₆-Strukturtyp [131]. Die Verbindung paßt sich mit dem verfeinerten Elementarzellenparameter von 11,185 Å hervorragend in das für Rubidiumhexahalogenopalladate(IV) Rb₂PdX₆ (X = F, Cl, Br, I) [9,159,160] erwartete Bild ein.

Tab. 135: Ausgewählte Abstände [Å] in der Kristallstruktur von Rb₂PdI₆

Rb	-	I	3,957 (1)	12 ×
Pd	-	I	2,662 (1)	6 ×
I	-	Pd	2,662 (1)	
	-	Rb	3,957 (1)	4 ×

**Abb. 177:** Elementarzellenparameter *a* der Dirubidiumhexahalogenopalladate(IV) Rb₂PdX₆ in Abhängigkeit vom Ionenradius des Halogenatoms

9.2.4.2 Rb₂PdI₄ · I₂

Rb₂PdI₄ · I₂ zeigt keine Isotypie zu Dicäsiumtetraiodopalladat(II)-diiod (Kap. 8.2.3.2). Es wird ein neuer Strukturtyp ausgebildet. Palladiumatome sind rechteckig-planar von vier Iodatomen umgeben. Die dabei beobachteten Pd–I-Abstände variieren stark von 2,601(1) Å bis zu 2,664(1) Å. Der sich ergebende mittlere Abstand liegt mit 2,634 Å über dem in Cs₂PdI₄ · I₂ beobachteten Wert von 2,6208(5) Å. Weitere Vergleiche können nicht angegeben werden, da die Verbindungen M₂PdI₄ · I₂ (M = Rb, Cs) die einzigen strukturell geklärten Iodopalladate mit isolierten [PdI₄]²⁻-Baugruppen sind. Die Werte der Winkel I–Pd–I innerhalb der planaren Einheit weichen um etwa 1,5° von 90° ab. Die Koordina-

tionssphäre um Palladium wird durch zwei weitere Iodatome zu einem sehr stark gestreckten Oktaeder ergänzt. Ein an der Koordinationserweiterung beteiligtes Iodatome (Abstand Pd–I: 3,370(1) Å) stammt dabei von einer anderen [PdI₄]-Baugruppe, das andere (Abstand Pd–I: 3,218(1) Å) gehört zu den eingelagerten Iodhanteln (Abb. 178). In Anlehnung an die strukturellen Gegebenheiten in Pb₂PdX₆ (X = Cl, Br) [14] und Tl₈Pd₇Br₂₂ [26] ist es berechtigt, die Koordination mit CN = 4 + 2 zu beschreiben.

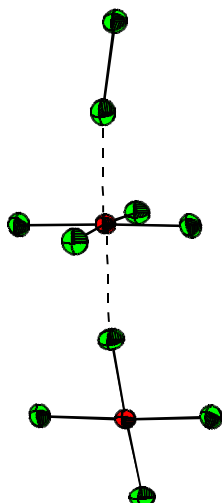


Abb. 178: Koordination um Palladium; die unterbrochen gezeichneten Linien stellen die Koordinationserweiterung dar

Innerhalb der Iodhanteln wird mit 2,790(1) Å ein gegenüber elementarem Iod (2,715 Å) und Iodhanteln in Cs₂PdI₄ · I₂ (2,774 Å) aufgeweiteter I–I-Abstand beobachtet. Vom Vorliegen eines I₃[−]-Ions sollte in Rb₂PdI₄ · I₂ nicht gesprochen werden. I₃[−]-Anionen liegen entweder als gestreckte Ionen mit zwei identischen I–I-Abständen im Bereich von 2,91 Å bis 2,945 Å oder als leicht gewinkelte Ionen (Winkel zwischen 174° und 178,8°) vor. Bei gewinkelten I₃[−]-Einheiten kann zwischen solchen mit identischen I–I-Abständen (~ 2,90 Å bis 2,93 Å), leicht voneinander abweichenden Abständen (Werte im Bereich von 2,86 Å bis 2,95 Å) oder stärker abweichenden Abständen unterschieden werden. Die größten Abweichungen treten dabei in den Verbindungen MI₃ (M = Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Tl⁺) [161–163] mit Extremwerten in NH₄I₃ von 2,797(2) Å und 3,114(2) Å auf. Der in Rb₂PdI₄ · I₂ beobachtete I–I-Abstand im I₂-Molekül liegt mit 2,790 Å noch in vergleichbarer Größenordnung, wohingegen der zweitnächste Abstand (I(2)–I(3) mit 3,286(1) Å) im Vergleich zu I₃[−]-Ionen als zu groß anzusehen ist. Bezüglich der Kristallbildung von Rb₂PdI₄ · I₂ kann davon ausgegangen wer-

den, daß eine Spaltung eines I_3^- -Ions unter Bildung eines I_2 -Moleküls und eines Iodidions, das an der Bildung der $[\text{PdI}_4]^{2-}$ -Baugruppe beteiligt ist, stattgefunden hat.

Die Umgebung der Rubidiumatome kann unter Einbeziehung von Iodatomen zur ersten Koordinationssphäre bis zu einem Abstand von 4,0 Å als verzerrtes trigonales Prisma beschrieben werden. Dieses gestauchte Prisma wird an einer Dreiecksfläche von einem weiteren Iodatom überkappet. Das überkappende sowie ein weiteres Iodatom gehören zu Iodhanteln, die übrigen Iodatome gehören $[\text{PdI}_4]$ -Baugruppen an. Es ergibt sich ein mittlerer Rb–I-Abstand von 3,790 Å. Unter Einbeziehung einer weiteren Koordinationssphäre mit Rb–I-Abständen bis zu 4,3 Å (mittlerer Abstand 3,912 Å) ergibt sich als Polyeder ein gestrecktes, verzerrtes trigonales Prisma, mit Überkappung von drei Flächen und einer Kante (vgl. Abb. 179). Die einzelnen Abstände sind Tabelle 136 zu entnehmen.

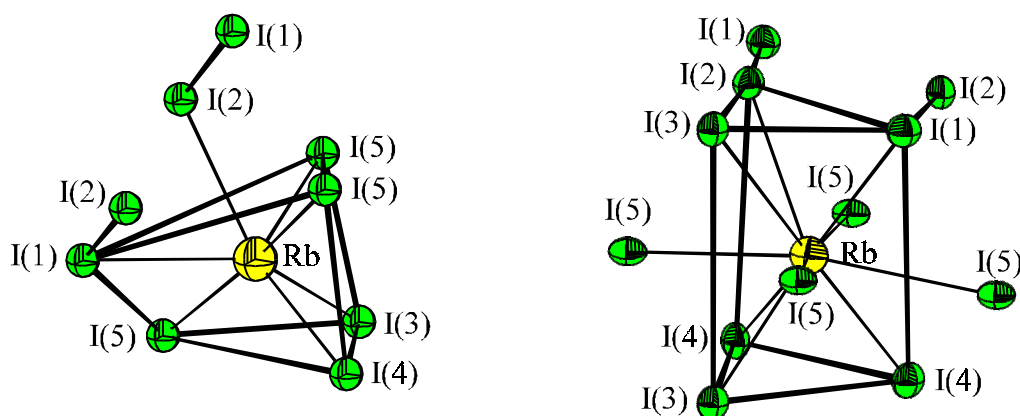


Abb. 179: Koordinationspolyeder um Rubidium mit Abstand Rb–I bis 4,0 Å (links) bzw. 4,3 Å (rechts); der Vollständigkeit halber wurden die I_2 -Hanteln als solche eingezeichnet

Die Iodatome der Lagen I(3), I(4) und I(5) sind tetragonal-pyramidal von einem Palladiumatom (Spitze) und vier Rubidiumatomen (Basis) umgeben. Für Atome der Lage I(4) wird zusätzlich eine Koordinationserweiterung durch ein zweites Palladiumatom im Abstand von 3,370(1) Å unter Ausbildung eines verzerrten Oktaeders beobachtet. Interessanter ist die Umgebung der Iodatome, die an der eingelagerten Iodhantel beteiligt sind. Iodatome der Lage I(1) werden von zwei Rubidiumatomen sowie dem Atom I(2), mit dem es das Iodmolekül bildet, umgeben. Ein Palladiumatom vervollständigt in einem Abstand von 3,218(1) Å die Koordination. Zur Umgebung von Iodatomen der Lage I(2) gehören

hingegen nur zwei Rubidiumatome sowie das Atom I(1). Weitere Rubidiumatome werden erst in einem Abstand von 4,474(1) Å gefunden.

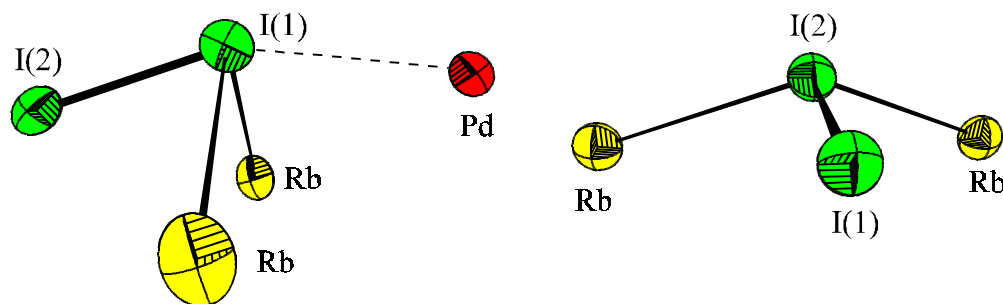


Abb. 180: Koordinationspolyeder um Iodatome der Lagen I(1) und I(2) (unterbrochene Linie stellt die Koordinationserweiterung dar)

Tab. 136: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in Rb₂PdI₄ · I₂ (Standardabweichungen in Klammern) (ORFFE [P23])

Rb	-	I(5)	3,644 (1)			
	-	I(4)	3,700 (1)			
	-	I(5)	3,750 (1)			
	-	I(3)	3,785 (1)			
	-	I(5)	3,854 (1)			
	-	I(2)	3,895 (1)			
	-	I(1)	3,903 (1)			
	-	I(4)	4,103 (1)			
	-	I(5)	4,196 (1)			
	-	I(3)	4,294 (1)			
Pd	-	I(4)	2,601 (1)	I(4) - Pd - I(5)	88,50 (2)	2 ×
	-	I(5)	2,6360 (7)	I(5) - Pd - I(3)	91,45 (2)	2 ×
	-	I(3)	2,664 (1)	I(4) - Pd - I(3)	175,83 (4)	
	-	I(1)	3,218 (1)	I(5) - Pd - I(5)	176,82 (4)	
	-	I(4)	3,370 (1)			
I(1)	-	I(2)	2,790 (1)	I(4) - Pd	2,601 (1)	
	-	Pd	3,218 (1)	- Pd	3,370 (1)	
	-	Rb	3,903 (1)	- Rb	3,700 (1)	2 ×
				- Rb	4,103 (1)	2 ×
I(2)	-	I(1)	2,790 (1)			
	-	Rb	3,895 (1)	I(5) - Pd	2,6360 (7)	
				- Rb	3,644 (1)	
I(3)	-	Pd	2,664 (1)	- Rb	3,750 (1)	
	-	Rb	3,785 (1)	- Rb	3,854 (1)	
	-	Rb	4,294 (1)	- Rb	4,196 (1)	

Mit Blick in Richtung der kristallographischen a -Achse kann das Vorliegen einer Schichtabfolge ABAB verdeutlicht werden (Abb. 181). Innerhalb der einzelnen Palladium-Iod-Schichten sind sowohl $[\text{PdI}_4]$ -Einheiten, die senkrecht zu (101) angeordnet sind, als auch I_2 -Hanteln parallel zur Ebene (010) enthalten. Die Schichten werden durch Rubidiumatome voneinander getrennt.

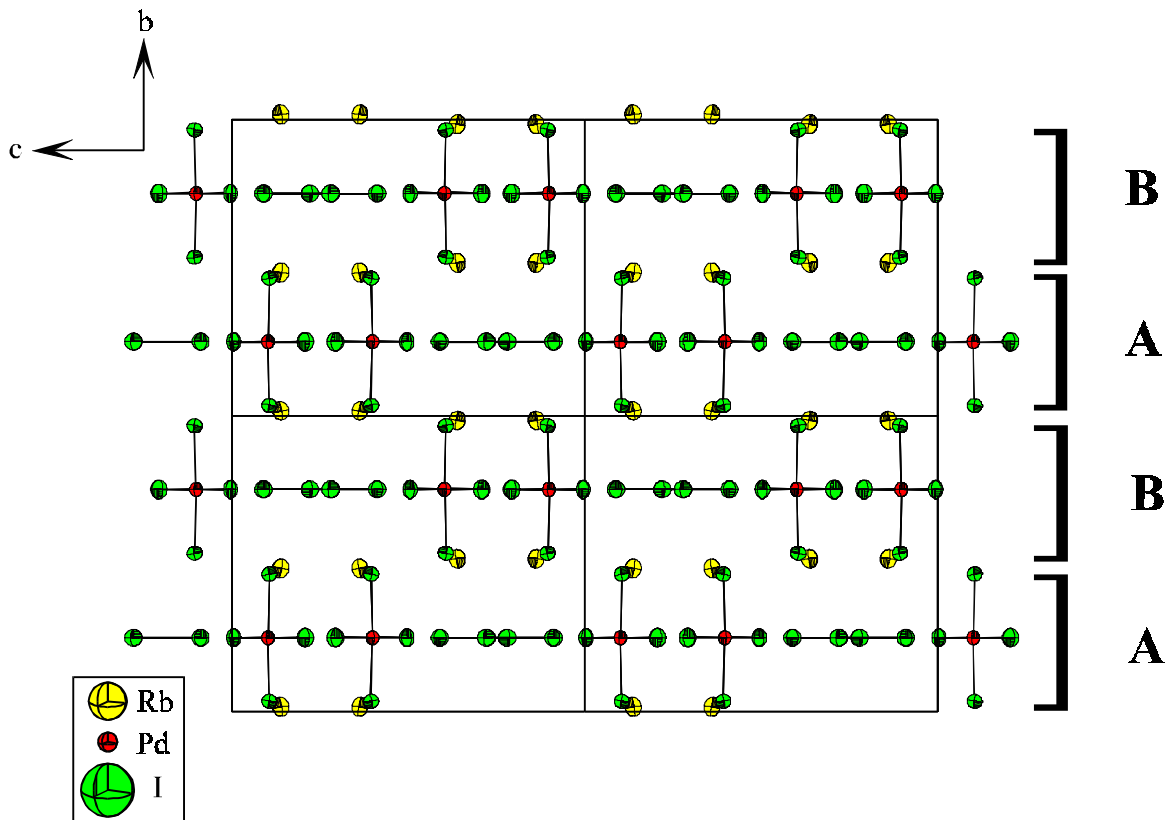


Abb. 181: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$, Darstellung in Richtung $[100]$

Die Ansicht der Schicht A in Richtung der kristallographischen b -Achse zeigt, daß die Schicht in Teilbereiche untergliedert werden kann, welche einerseits annähernd senkrecht zueinander stehende $[\text{PdI}_4]$ -Einheiten, andererseits versetzt angeordnete Iodhanteln enthalten. Die Rubidiumatome liegen in dieser Blickrichtung ober- und unterhalb der $[\text{PdI}_4]$ -Teilstruktur.

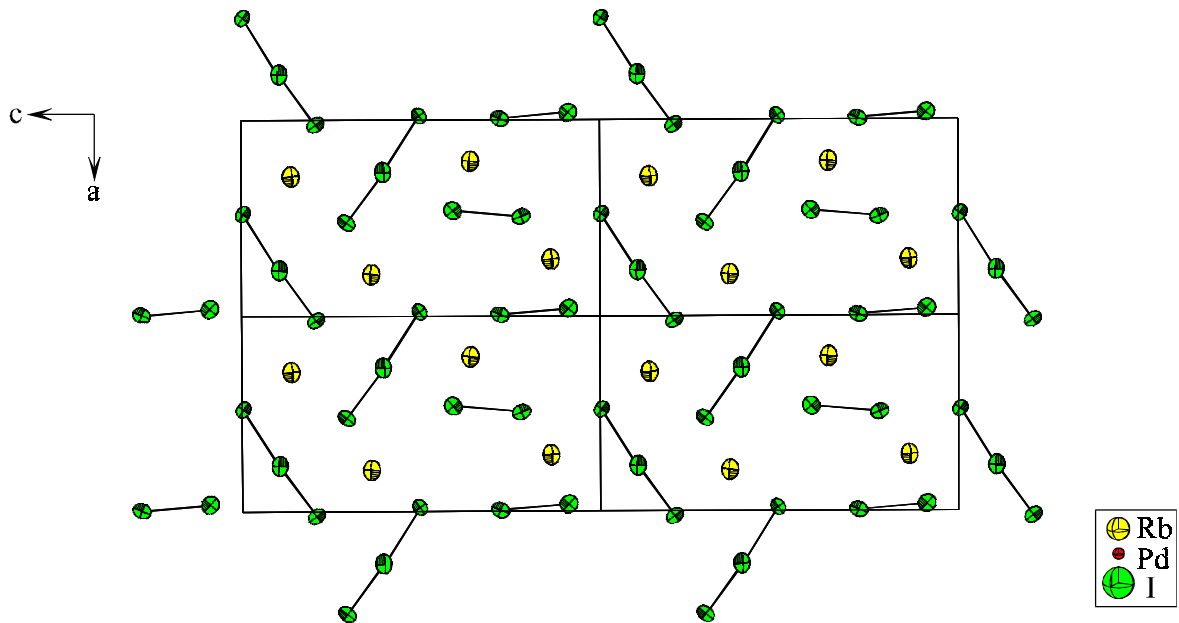


Abb. 182: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Rb₂PdI₄ · I₂, Darstellung einer Schicht

Unter Einbeziehung der Koordinationserweiterung um Palladium entsprechend der Ausbildung der sehr stark gestreckten Oktaeder ergibt sich eine zickzackförmige Oktaederkette. Die Oktaeder sind dabei über cis-ständige Ecken miteinander verknüpft. Als systematische Formel für diese Struktureinheit könnte $\infty \left[(\text{PdI}_3\text{I}_{2/2} \cdot (\text{I}_2))^{2-} \right]$ formuliert werden.

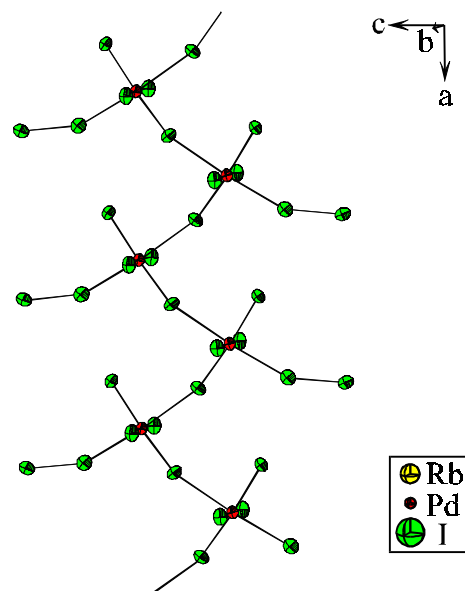


Abb. 183: Betrachtung der Koordinationserweiterung um Palladium

Die Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ unterscheidet sich von $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ (vgl. Kap. B 8.2.3.2), worin die Koordinationserweiterung durch zwei Iodatome der eingelagerten Iodhanteln erfolgt, so daß durch Anwendung von Druck leicht eine Redoxreaktion im Festkörper unter Bildung der kubisch kristallisierenden Verbindung Cs_2PdI_6 erhalten werden konnte. Unter der Annahme, daß $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ eine zu $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ isotype Struktur ausbildet, die Palladium-Iod-Teilstruktur beibehalten wird und lediglich Cäsiumatome durch Rubidiumatome ersetzt werden, muß es zu einer Stauchung der Achslängen a und c um $0,26 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ kommen, damit für Rubidiumionen sinnvolle Abstandswerte für die angenommene Achtfachkoordination erhalten werden. Dies hätte dann auch eine Verkürzung des Abstandes zwischen Palladium und den Iodatomen der Iodhantel auf $3,103 \text{ \AA}$ zur Folge, was einer Annäherung an die Rb_2PdI_6 -Struktur entsprechen würde. Der Verkürzung des Abstandes zwischen eingelagerten Iodhanteln und Palladium weicht die Rubidiumverbindung offensichtlich durch Bildung eines neuen Strukturtyps unter Aufweitung des Pd-I-Abstandes auf $3,218(1) \text{ \AA}$ aus. Es kann für $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ auch keine Vergrößerung der Metall-Halogen-Abstände infolge einer Verzerrung analog der Verbindung $\text{Rb}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ [164] beobachtet werden, bei der eine Verkippung der $[\text{AuBr}_4]^-$ -Baugruppen sowie der $[\text{AuBr}_2]^-$ -Hanteln erfolgt.

Druckuntersuchungen von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ erscheinen jedoch insofern interessant, da aufgrund der benachbarten $[\text{PdI}_4]^{2-}$ -Gruppen die Bildung von Oktaederketten möglich wäre. Diese Redoxreaktion sollte zu RbPdI_5 unter Ausscheidung von RbI erfolgen. Fraglich ist, ob in einem weiteren Reaktionsschritt (Druckerhöhung) ein Übergang in die Rb_2PdI_6 -Struktur möglich ist. Die Volumendifferenz zwischen $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ ($V = 1429,46 \text{ \AA}^3$) und Rb_2PdI_6 ($V = 1399,28 \text{ \AA}^3$) von $2,1 \%$ ähnelt dem Wert bei den genannten Cäsiumverbindungen.

9.2.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von Rb₂PdI₄ · I₂

Zur Aufnahme eines Raman-Spektrums wurde die Substanz in ein Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 1 mm eingeschmolzen. Die Messung erfolgte in einem Meßbereich von 0 bis 450 cm⁻¹ unter Verwendung eines Argon-Lasers, Erregerwellenlänge 647,10 nm. Das Raman-Spektrum zeigt zwei Linien bei 140 cm⁻¹ und 129 cm⁻¹. Die Linie bei 140 cm⁻¹ entspricht der symmetrischen Streckschwingung ν_1 der rechteckig-planaren [PdI₄]-Gruppe, während die Linie bei 129 cm⁻¹ der asymmetrischen Streckschwingung ν_4 zuzuordnen ist. Auffällig ist insbesondere die große Anzahl von Linien im Bereich kleiner Wellenzahlen, die Gitterschwingungen zuzuordnen sind. Linien, die Schwingungen der eingelagerten Iodhantel zuzuordnen wären, wurden nicht beobachtet. Ein Vergleichsspektrum von elementarem Iod zeigt hier Linien bei 111 cm⁻¹, 183 cm⁻¹, 191 cm⁻¹ und 365 cm⁻¹. Aufgrund der leichten Verdampfbarkeit von Iod bereitete bereits die Aufnahme des I₂-Spektrums größere Probleme. Eine Beobachtung der entsprechenden Schwingungen in Rb₂PdI₄ · I₂ erscheint unter den gegebenen apparativen Bedingungen nicht möglich.

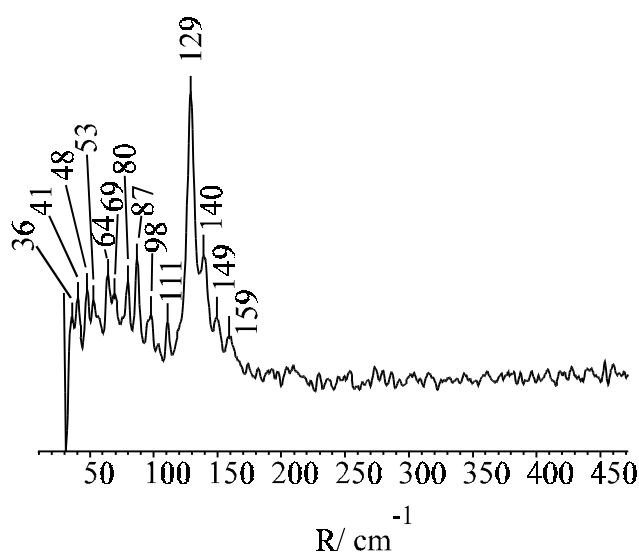


Abb. 184: Raman-Spektrum von Rb₂PdI₄ · I₂

Die Schwingungsspektren von Rb₂PdI₄ · I₂ sollten sehr linienreich sein. Im IR-Spektrum sind maximal 48 Banden (17 B_{1u} + 14 B_{2u} + 17 B_{3u}) zu erwarten. Das Raman-Spektrum kann 42 Linien aufweisen (12 A_g + 9 B_{1g} + 12 B_{2g} + 9 B_{3g}), wobei es sich bei den Schwingungen der Rasse B_{ng} (n = 1,2,3) um Librationen handelt. Dies kommt auch im Raman-

Spektrum durch die zahlreichen Linien im Bereich kleiner Wellenzahlen zum Ausdruck. 15 Schwingungen der Rasse A_u sind sowohl IR- als auch Raman-inaktiv.

Rb₂PdI₆ sollte, da es isotyp zur Cäsiumverbindung gleichen Formeltyps kristallisiert, drei Banden im IR-Spektrum (3 F_{1u}) sowie 4 Linien im Raman-Spektrum (A_{1g} + E_g + 2 F_{2g}) aufweisen.

9.2.6 Thermoanalytische Untersuchungen von Rb₂PdI₄ · I₂

Krebs et al. [32] beschrieben die Bildung einer Verbindung Cs₂PdI₄ durch thermische Zersetzung von Cs₂PdI₆. Ein entsprechendes Rubidiumiodopalladat(II) sollte leicht durch Iodabspaltung aus Rb₂PdI₄ · I₂ zu erhalten sein. Für die DTA/TG-Untersuchung des thermischen Abbaus von Rb₂PdI₄ · I₂ wurde die Substanz mit einer Heizrate von 6 K/min auf 450 °C aufgeheizt und mit gleicher Rate wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei einer Temperatur von 381,5 °C (Aufheizkurve) ist ein starker endothermer Effekt zu beobachten. Dieser Effekt ist reversibel. In der Abkühlkurve tritt ein entsprechender Effekt bei 352 °C auf. Ein weiterer Umwandlungspunkt mit geringerer Umwandlungsenthalpie wird bei 270 °C beobachtet.

Die TG-Kurve zeigt einen Masseverlust, der in zwei Stufen stattfindet. Hierin besteht Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei Cs₂PdI₄ · I₂ bzw. Cs₂PdI₆ (Kap. 8.2.8). Der Masseverlust beträgt etwa 91 % des theoretischen Wertes für die Iodabspaltung entsprechend der angenommenen Reaktionsgleichung



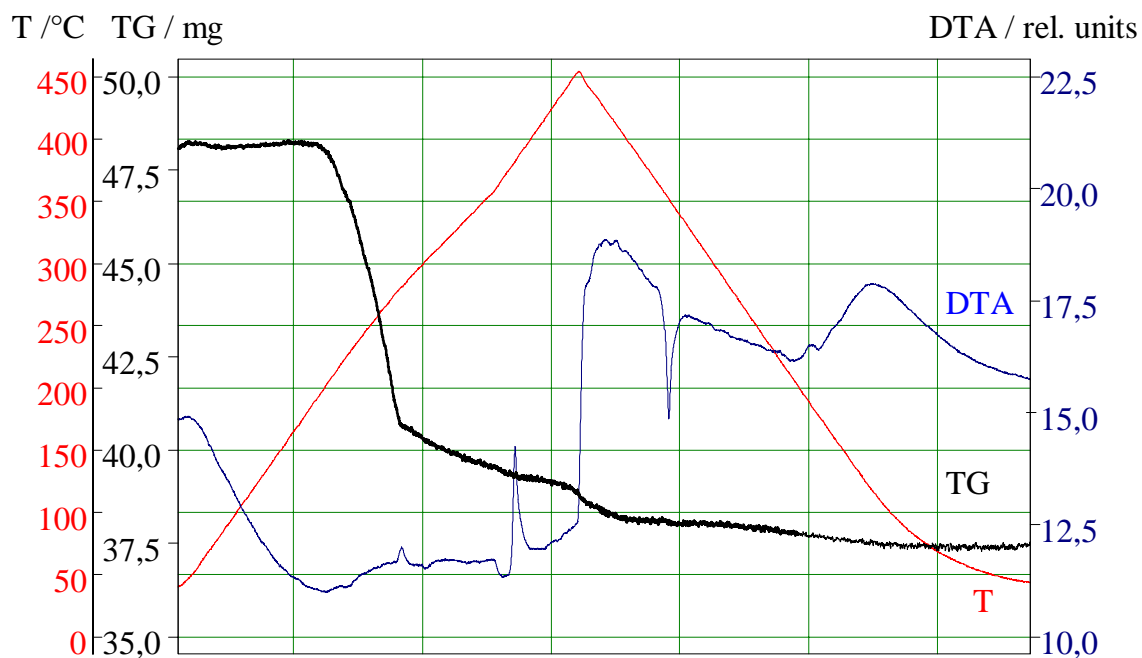


Abb. 185: DTA/TG-Untersuchung an $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$

Während des Erhitzens hat eine Zersetzung der Verbindung unter Abspaltung von Iod in zwei Stufen und zugleich Bildung von RbI, $\beta\text{-PdI}_2$ sowie einer weiteren Verbindung, die noch nicht charakterisiert werden konnte, stattgefunden. Dies kann anhand eines Röntgenpulverdiffraktogramms, welches nach der thermischen Behandlung von $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ angefertigt wurde, gezeigt werden.

9.2.7 Gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Rb₂PdI₄ · I₂ und Rb₂PdI₆

Bei der Berechnung der Gitterenergie mit MAPLE ist bei Rb₂PdI₄ · I₂ zu berücksichtigen, daß die Iodatome der Lagen I(1) und I(2) zum eingelagerten Iodmolekül gehören und daher nicht der Ionenradius nach *Shannon* [101], sondern der Atomradius eingesetzt werden muß. Weiterhin wurde die Ladung dieser Atome gleich Null gesetzt. Dies hat zur Folge, daß sie nicht mit in die Berechnung des Coulombanteils der Gitterenergie eingehen. Der Wert des Coulombanteils der Gitterenergie kann daher mit der Summe (2 · E_c (RbI) + E_c (PdI₂) + E_c (I₂)) verglichen werden, mit E_c (I₂) = 0.

Bei der Berechnung der Gitterenergie von Rb₂PdI₆ muß berücksichtigt werden, daß Palladium in der Oxidationsstufe +4 vorliegt, und ein Ionenradius nach *Shannon* [101] von 61,5 pm einzusetzen ist. Ein Vergleich mit der Summe der Edukte ist wie bei Cs₂PdI₆ (Kap. B 8.2.12) nicht möglich, da ein Palladium(IV)-iodid nicht bekannt ist.

Tab. 137: Ergebnisse gitterenergetischer Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept für Rb₂PdI₄ · I₂ und Rb₂PdI₆

	¹ MEFIR	¹ ECoN	Abstand	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	¹ MAPLE
Rb ₂ PdI ₄ · I ₂								
Rb	160,96	6,8951	364,37	-0,45751	0,59507	75,9034	75,9034	197,4497
Pd	59,45	4,0684	260,13	-1,05160	2,73555	348,931	87,2327	226,9211
I(1)	184,57	2,7174	321,77	0,05115	0	0		
I(2)	181,80	3,1856	389,45	-0,01964	0	0		
I(3)	216,92	3,7875	266,44	0,49375	0,64221	81,9163	81,9163	213,0913
I(4)	212,92	4,1893	260,13	0,58431	0,75999	96,9395	96,9395	252,1715
I(5)	213,35	4,3235	263,60	0,53673	0,69811	89,0469	89,0469	231,6402
Rb ₂ PdI ₆								
Rb	167,20	12	395,68	-0,48096	0,64016	79,7929	79,7929	212,4111
Pd	58,16	6	266,20	-1,81694	9,67352	1205,7605	75,3600	200,6107
I	221,38	4,6133	266,20	0,62869	0,83680	104,3033	104,3033	277,6585

Verbindung	Raumerfüllung	Madelungfaktor	Coulombanteil der Gitterenergie / kcal·mol ⁻¹	Coulombanteil der Gitterenergie / kJ·mol ⁻¹
Rb ₂ PdI ₄ · I ₂	70,48 %	6,7241	857,6872 (1)	3590,2794 (6)
Rb ₂ PdI ₆	89,38 %	15,9746	1991,1661 (2)	8335,0232 (8)

Bei **Rb₂PdI₄ · I₂** kann zwischen den verschiedenen Iodatomen zunächst aufgrund der unterschiedlichen Radien differenziert werden. Für die an der Bildung der Iodhanteln beteiligten Iodatome werden MEFIR-Werte von 181,8 bzw. 184,6 pm erhalten; die Werte für die Iodanionen liegen im Bereich von 212 bis 216 pm. Bei den Iodatomen der eingelagerten Iodmoleküle darf jedoch auch nicht mehr von Ionenradien gesprochen werden, da diesen Atomen keine Ladung zugeordnet werden kann. Die MAPLE-Werte von Rubidium- und Palladiumatomen sind mit denen in RbI und PdI₂ vergleichbar. Die MAPLE-Werte der Iodanionen liegen zwischen den entsprechenden Werten von Iod in RbI und PdI₂. Für Iodatome der Lage I(1) und I(2) werden sehr kleine Potentiale berechnet, wobei der Wert für I(1) positiv, derjenige für I(2) negativ ist.

Der Coulombanteil der Gitterenergie weicht mit 3590,3 kJ·mol⁻¹ von der Summe der Edukte ($E_c(\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2) = 2 \cdot E_c(\text{RbI}) + E_c(\text{PdI}_2) + E_c(\text{I}_2)$ mit $E_c(\text{I}_2) = 0$) um 1,5 % (Berechnung mit β -PdI₂; $E_c = 3644,54$ kJ·mol⁻¹) bzw. 2,5 % (Berechnung mit α -PdI₂; $E_c = 3683,71$ kJ·mol⁻¹) ab.

Der Coulombanteil der Gitterenergie von **Rb₂PdI₆** nimmt mit 8335,0 kJ·mol⁻¹ einen erheblich größeren Wert an als derjenige von Rb₂PdI₄ · I₂. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß es sich bei Dirubidiumiodopalladat(IV) um die stabilere Verbindung handelt. Auch wird hier eine sehr große Raumerfüllung mit 89,4 % beobachtet. Während die MAPLE-Werte von Rubidium und Iod mit Werten in RbI bzw. PdI₂ übereinstimmen, wird für Palladium ein Wert von 1205,8 kcal·mol⁻¹ erhalten, welcher deutlich oberhalb des Wertes von zweiwertigem Palladium in PdI₂ liegt. Dies zeigt den Unterschied zwischen zwei- und vierwertigem Palladium. Die Beobachtungen stimmen mit denen, die bei den entsprechenden Cäsiumiodopalladaten gemacht wurden (Kap. B 8.2.12), gut überein.

9.3 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zum System RbI/PdI₂(/HI/I₂)

Im System RbI/PdI₂ konnten zwei Verbindungen erhalten werden, die gleiche Summenformeln aufweisen. Die erwartete Isotypie zu den entsprechenden Cäsiumiodopalladaten konnte nur für Rb₂PdI₆ gezeigt werden. Rb₂PdI₄ · I₂ ist das erste Beispiel eines neuen Strukturtyps, in dem neben rechteckig-planaren [PdI₄]²⁻-Baugruppen Iodmoleküle vorliegen. Aufgrund der Koordinationserweiterung kann die Pd-I-Teilstruktur als Oktaederkette der Formel $\left[\left(\text{PdI}_3\text{I}_{2/2} \cdot (\text{I}_2) \right)^{2-} \right]$ beschrieben werden. Aus diesem Grund scheinen auch hier Druckuntersuchungen interessant zu sein. Ähnlich dem Modellsystem Cs₂PdI₄ · I₂ / Cs₂PdI₆ kann auch hier eine Redoxreaktion im Festkörper unter Anwendung von Druck erwartet werden.

Thermische Zersetzung von Rb₂PdI₄ · I₂ führt zu RbI, β-PdI₂ sowie einer unbekanntem Verbindung, bei der es sich möglicherweise um eine Verbindung mit kondensierten Pd-I-Baugruppen handelt.

Weitere Experimente mit HI bekannter Konzentration und Zusatz von Iod sollten die phasenreine Darstellung von Rb₂PdI₆ und eventuell weiterer neuer Verbindungen ermöglichen.

C Zusammenfassung und Ausblick

Auf dem Gebiet der Halogenopalladate waren zu Beginn dieser Arbeit nur wenige, vorwiegend ternäre und quaternäre Halogenopalladate(II) mit isolierten rechteckig-planaren $[\text{PdX}_4]$ -Baugruppen strukturell geklärt. Die einzige Ausnahme mit kondensierten Baugruppen bildete $\text{Ti}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$, in dessen Kristallstruktur neben monomeren $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ - auch pentamere $[\text{Pd}_5\text{Br}_{14}]^{4-}$ -Einheiten vorliegen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Halogenopalladate zu synthetisieren und insbesondere die Möglichkeit von Verknüpfungen der $[\text{PdX}_4]^{2-}$ -Baugruppen zu untersuchen.

Als geeignete Methode zur Darstellung von Halogenopalladaten stellte sich die Solvothermal-synthese in geschlossenen, evakuierten Quarzglasampullen mit 0,5 bis 1,0 ml Lösungsmittel und bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C heraus. Durch Variation von Lösungsmittel und Abkühlrate lassen sich unterschiedliche Halogenopalladate zum Teil phasenrein und zum Teil als Phasengemenge darstellen. Die Darstellung von Chloropalladaten gelingt gut in H_2O und D_2O als Reaktionsmedium. Die Löslichkeit von PdI_2 in H_2O ist gering, so daß wäßrige Iodwasserstoffsäure gewählt werden muß, in der PdI_2 unter Komplexbildung als $[\text{PdI}_4]^{2-}$ in Lösung geht. Als problematisch stellte sich die solvothermale Bildung von Bromopalladaten heraus. Die Präparate, die in H_2O , D_2O und HBr als Lösungsmittel dargestellt wurden, wiesen geringe Kristallinität auf, was die Probleme bei den Strukturlösungen bedingte. Die optimalen Darstellungsbedingungen für Bromopalladate sollten durch Variation des Reaktionsmediums (H_2O , D_2O , HBr (unterschiedliche Konzentrationen)) und der Reaktionstemperatur zu finden sein.

Neben einigen Verbindungen, die ausschließlich isolierte $[\text{PdX}_4]^{2-}$ -Baugruppen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) enthalten, konnten erstmals fünf unterschiedliche Verknüpfungsmotive in Halogenopalladaten gefunden werden. Neben planaren dimeren $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ -Baugruppen mit $\text{X} = \text{Cl}$, gewinkelten dimeren $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ -Baugruppen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und trimeren $[\text{Pd}_3\text{X}_8]^{2-}$ -Einheiten ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), die ausschließlich Kantenverknüpfungen aufweisen, wurden auch unendliche Ketten ${}_{\infty}^1[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2]^-$ erhalten, die Kanten- und Eckenverknüpfungen beinhalten. Die einzige Einheit, die ausschließlich Eckenverknüpfungen zeigt, ist die tetrameren Baugruppe $[(\text{PdCl}_2\text{Cl}_{2/2})_4]^{4-}$. In Abbildung 186 sind die nun bekannten Baugruppen unterlegt und die Verbindungen, welche die entsprechenden kondensierten Einheiten aufweisen, mit aufgeführt.

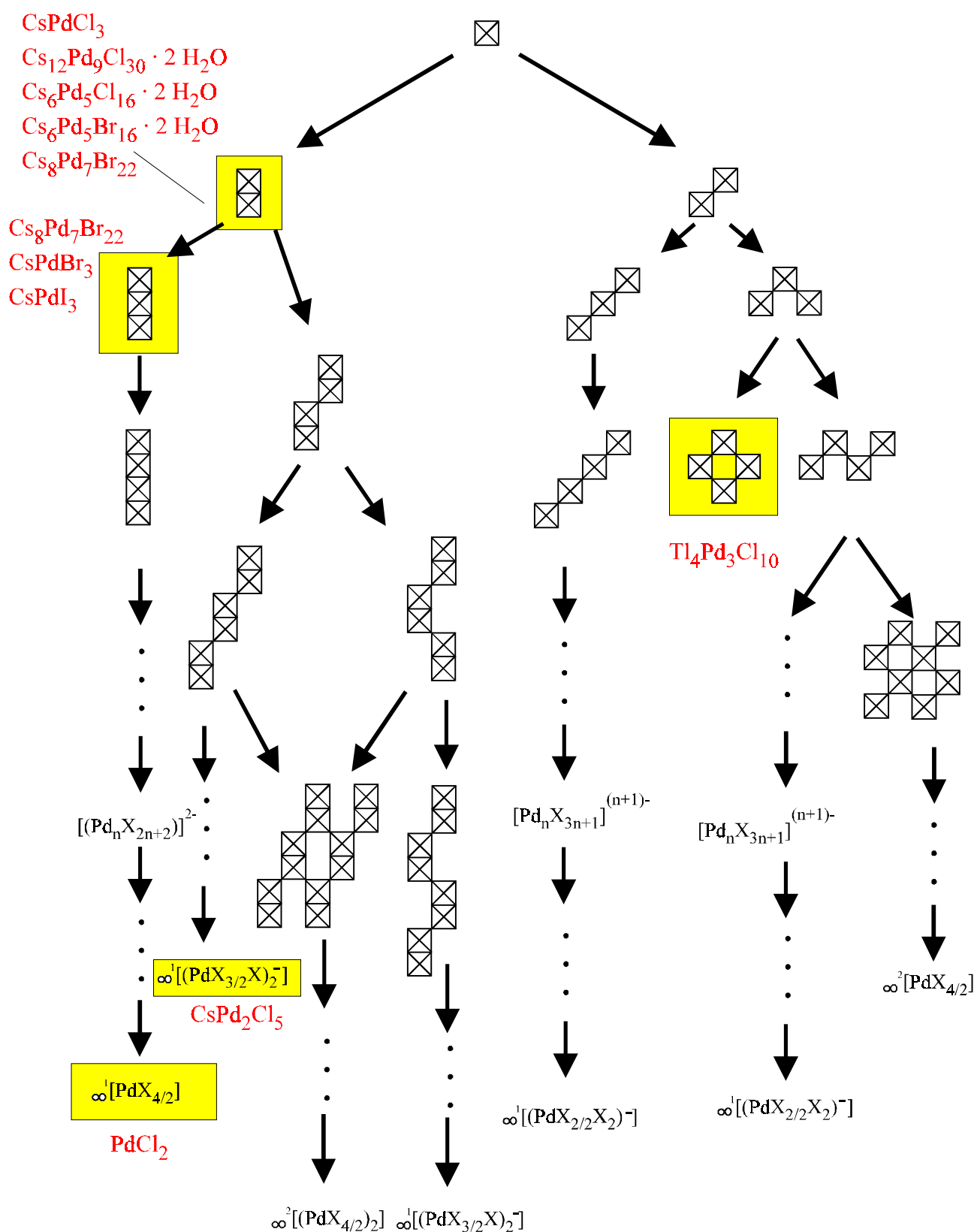


Abb. 186: Mögliche Verknüpfungen quadratisch-planarer $[\text{PdX}_4]$ -Baueinheiten mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ über Ecken und trans-ständige Kanten in Halogenopalladaten; die in dieser Arbeit erhaltenen kondensierten Baueinheiten sind unterlegt, die entsprechenden Verbindungen wurden neben die Baugruppen geschrieben

Die Charakterisierung der dargestellten Halogenopalladate erfolgte mit Hilfe von Röntgenpulveruntersuchungen, Röntgeneinkristallstrukturanalysen, EDX, Raman- und IR-Spektroskopie sowie thermoanalytischen Untersuchungen.

- ◆ Im System **CsCl/PdCl₂(/H₂O)** (Kap. B 2) konnten vier Chloropalladate sowie zwei Hydrate phasenrein erhalten werden. Cs₂PdCl₄ kristallisiert in zwei Modifikationen, die ausschließlich isolierte [PdCl₄]²⁻-Einheiten enthalten. Mit steigendem Palladiumanteil der Verbindungen kommt es zur Bildung kondensierter Baugruppen [Pd₂Cl₆]²⁻. Diese liegen zunächst neben isolierten monomeren Baueinheiten vor, bevor in CsPdCl₃ ausschließlich dimere Baugruppen gefunden werden. Entgegen der Annahme, daß in Verbindungen weiter steigenden Palladiumanteils eine fortschreitende Kantenverknüpfung stattfinden sollte, die schließlich in PdCl₂ als unendliche Kette endet, wurde in CsPd₂Cl₅ durch Eckenverknüpfung der dimeren Einheiten eine gewellte Kette $\left[\left(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl} \right)_2 \right]^-$ erhalten. Es sind nun insgesamt vier Cäsiumchloropalladate sowie drei Hydrate bekannt. Zur Erleichterung des Vergleichs sollten die strukturellen Eigenschaften in der Formelschreibweise zum Ausdruck gebracht werden, was eine falsche Zuordnung zu anderen Strukturtypen ausschließt.

Verhältnis Cs–Pd	Summenformel	systematische Formel	Kapitel, Literatur
3:1	Cs ₃ PdCl ₅	(Cs ⁺) ₃ [PdCl ₄] ²⁻ Cl ⁻	[74]
2:1	Cs ₂ PdCl ₄	(Cs ⁺) ₂ [PdCl ₄] ²⁻ ◆ tetragonal ◆ orthorhombisch	B 2.2 [73], B 2.2
8:5	(H ₃ O) ₂ Cs ₈ Pd ₅ Cl ₂₀ · x H ₂ O	(H ₃ O) ⁺ ₂ (Cs ⁺) ₈ ([PdCl ₄] ²⁻) ₅ · x H ₂ O	[129]
4:3	Cs ₁₂ Pd ₉ Cl ₃₀ · 2 H ₂ O	(Cs ⁺) ₁₂ ([(PdCl _{2/2} Cl ₂) ₂] ²⁻) ₃ ([PdCl ₄] ²⁻) ₃ · 2 H ₂ O	B 2.6.2
6:5	Cs ₆ Pd ₅ Cl ₁₆ · 2 H ₂ O	(Cs ⁺) ₆ ([(PdCl _{2/2} Cl ₂) ₂] ²⁻) ₂ [PdCl ₄] ²⁻ · 2 H ₂ O	B 2.6.3
1:1	CsPdCl ₃	(Cs ⁺) ₂ [(PdCl _{2/2} Cl ₂) ₂] ²⁻	B 2.3
1:2	CsPd ₂ Cl ₅	Cs ⁺ $\left[\left(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl} \right)_2 \right]^-$	B 2.4

Thermoanalytische Untersuchungen der Hydrate lassen aufgrund nicht zuzuordnender Reflexmuster der anschließend aufgenommenen Pulverdiffraktogramme auf die Möglichkeit zur Bildung weiterer Cäsiumchloropalladate schließen.

- ◆ Im System **RbCl/PdCl₂** (Kap. B 3) konnten Kristalle einer orthorhombischen Modifikation von Rb₂PdCl₄ (Kap. B 3.2) dargestellt werden, welches isotyp zur orthorhombischen Modifikation von Cs₂PdCl₄ kristallisiert. Die tetragonale Modifikation von Rb₂PdCl₄ [109] wurde über Experimente unter hydrothermalen Bedingungen ebenfalls erhalten. Hinweise auf Verbindungen mit erhöhtem Palladiumgehalt sollten als Ansatzpunkte für weitere gezielte Untersuchungen unter hydrothermalen Bedingungen angesehen werden. Insbesondere die nahezu identischen Ionenradien nach *Shannon* [101] von Tl⁺ und Rb⁺ lassen die Bildung einer isotyp zu Tl₄Pd₃Cl₁₀ (Kap. B 4.3) kristallisierenden Verbindung erwarten.

- ◆ Die Kristallstrukturen von zwei **Thallium(I)-chloropalladaten** (Kap. B 4) konnten aufgeklärt werden. Tl₂PdCl₄ (Kap. B 4.2) kristallisiert im K₂PtCl₄-Typ [15], Tl₄Pd₃Cl₁₀ (Kap. B 4.3) bildet das erste Beispiel eines neuen Strukturtyps. Entgegen den Beobachtungen bei Cs₁₂Pd₉Cl₃₀ · 2 H₂O (Kap. B 2.5.2) wird keine Pd–Cl-Teilstruktur aus monomeren und dimeren Baueinheiten gefunden. Tl₄Pd₃Cl₁₀ enthält neben isolierten [PdCl₄]²⁻-Einheiten tetramere [(PdCl_{2/2}Cl₂)₄]⁴⁻-Gruppen, die durch Eckenverknüpfung von vier [PdCl₄]-Einheiten gebildet werden. Die Verwandtschaft zu Oxopalladaten läßt die Synthese von Palladiumoxidhalogeniden möglich erscheinen. Thermische Zersetzungsprodukte der Thalliumchloropalladate lassen die Existenz weiterer Verbindungen im System TlCl/PdCl₂ erwarten.

- ◆ Die Präparate, die im System **CsBr/PdBr₂** (Kap. B 5) erhalten wurden, waren schlecht kristallin, worauf die aufgetretenen Probleme bei den Strukturlösungen zurückzuführen sind. Nachdem in diesem System bisher keine Verbindung strukturell charakterisiert war und in der Literatur lediglich die Existenz von Cs₂PdBr₄ erwähnt wurde, ist es gelungen, vier Bromopalladate zu isolieren und Strukturmodelle aufzustellen. M₂Cs₈Pd₅Br₂₀ (Kap. B 5.3) entspricht im Aufbau der Verbindung (H₃O)₂Cs₈Pd₅Cl₂₀ · x H₂O [129]. Die Sauerstoffatome möglicher Wassermoleküle in der Kristallstruktur konnten nicht lokalisiert werden. Es verblieb eine große Restelektronendichte, die in den

Lücken lokalisiert ist, in denen im entsprechenden Chloropalladat Sauerstoffatome lokalisiert werden konnten.

$\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Br}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kap. B 5.4) zeigt trotz gleichen Formeltyps keine Isotypie zu $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, obgleich es mit der gleichen systematischen Formel zu beschreiben ist und isolierte monomere $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ - und dimere $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Baugruppen enthält. Die dimeren Baugruppen in $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Br}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zeichnen sich durch eine starke Winkelung von $109,4^\circ$ bzw. $111,5^\circ$ aus.

$\text{Cs}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ (Kap. B 5.5) ist das erste Halogenopalladat, welches trimere planare $[\text{Pd}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Einheiten enthält. Die Kristallstruktur zeigt eine enge Verwandtschaft zu $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Br}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, nicht jedoch zu dem Thalliumbromopalladat gleichen Formeltyps.

CsPdBr_3 (Kap. B 5.6) kann nur unter Verwendung von Halbbesetzungen einer Palladium- sowie einer Bromlage beschrieben werden. In dieser Verbindung liegen monomere und trimere Baugruppen vor. Zur Klärung der Frage, ob in der Struktur von CsPdBr_3 statistische Teilbesetzung der Lagen Pd(2) und Br(4), Stapelfehlordnung, systematische Zwillingsbildung oder Fehler in der Symmetrie vorliegen, bieten sich elektronenmikroskopische Untersuchungen an.

Mit steigendem Palladiumanteil ist in den Cäsiumbromopalladaten eine zunehmende Verknüpfung der $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ -Baugruppen zu beobachten. Dabei konnten bisher ausschließlich Kantenverknüpfungen erhalten werden. Die dimeren Baugruppen sind stark gewinkelt und zeigen zum Teil eine Koordinationserweiterung zu Oktaederdoppeln. Sie können als Ausschnitt der ebenfalls stark gewinkelten Ketten in Palladiumbromid verstanden werden. Trimere planare $[\text{Pd}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Baugruppen scheinen in Bromopalladaten bevorzugt aufzutreten. Dies ist aufgrund der Kristallstruktur von PdBr_2 (Ketten mit Diederwinkel von $137,4^\circ$) nicht direkt verständlich, doch lassen gitterenergetische Betrachtungen Zweifel an der Richtigkeit der Kristallstruktur von PdBr_2 aufkommen. So scheint eine Neubestimmung der Kristallstruktur von PdBr_2 durchaus sinnvoll.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden weiterhin zahlreiche Pulverdiffraktogramme erhalten, die Reflexmuster zeigen, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können. Es ist daher zu erwarten, daß noch weitere Bromopalladate zu isolieren sind. Zur Verbesserung der Kristallinität der Präparate ist dabei die Variation des Reaktionsmediums und des Temperaturverlaufs zu optimieren. Die systematische Schreibweise der Bromopalladate ist nachstehender Aufstellung zu entnehmen.

Verhältnis Cs–Pd	Summenformel	systematische Formel	Kapitel, Literatur
2:1	Cs ₂ PdBr ₄	(Cs ⁺) ₂ [PdBr ₄] ²⁻	[128]
8:5	M ₂ Cs ₈ Pd ₅ Br ₂₀	(M ⁺) ₂ (Cs ⁺) ₈ ([PdBr ₄] ²⁻) ₅	B 5.3
6:5	Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 H ₂ O	(Cs ⁺) ₆ ([Pd ₂ Br ₆] ²⁻) ₂ [PdBr ₄] ²⁻ · 2 H ₂ O	B 5.4
8:7	Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂	(Cs ⁺) ₁₆ ([PdBr ₄] ²⁻) ₃ ([Pd ₂ Br ₆] ²⁻) ₄ [Pd ₃ Br ₈] ²⁻	B 5.5
1:1	CsPdBr ₃	(Cs ⁺) ₄ [PdBr ₄] ²⁻ [Pd ₃ Br ₈] ²⁻	B 5.6

◆ Versuche in den Systemen **RbBr/PdBr₂** (Kap. B 6) und **TlBr/PdBr₂** (Kap. B 7) deuten auf das Vorliegen ternärer Bromopalladate mit möglicherweise kondensierten Baugruppen. Zur näheren Untersuchung bieten sich Präparationsversuche unter solvothermalen Bedingungen mit H₂O, D₂O und HBr als Reaktionsmedium sowie Variation der Temperaturbehandlung an.

◆ Im System **CsI/PdI₂** (Kap. B 8) konnten drei Verbindungen einkristallin erhalten werden. Dabei bilden Cs₂PdI₄ · I₂ (Kristallstruktur entsprechend Cs₂AuAuCl₆, jedoch Ersatz der dreiatomigen [AuCl₂]⁻-Hantel durch I₂-Molekül) und Cs₂PdI₆ (K₂PtCl₆-Typ) ein hervorragendes Modellsystem zur Betrachtung von Redoxreaktionen im Festkörper. Die Darstellungsbedingungen sollten durch Einsatz wässriger HI-Lösung genau bekannter Konzentration optimiert werden können. Interessant erscheint auch die Möglichkeit des Austauschs der in Cs₂PdI₄ · I₂ eingelagerten Iodhantel durch andere lineare Moleküle. Durch Anwendung von Druck auf Cs₂PdI₄ · I₂ in einer Diamantstempelzelle konnte in energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimenten der Übergang zu Cs₂PdI₆ in einem Druckbereich zwischen 1,24 GPa und 2,03 GPa nachgewiesen werden. Eine Aussage, ob die Reaktion direkt verläuft oder eine Zwischenstufe gebildet wird, kann nicht getroffen werden, da die Diffraktogramme im Übergangsbereich nicht indiziert werden konnten. Für eine genauere Betrachtung der Elektronenübertragung ist die Diamantstempeltechnik nicht mehr ausreichend, da der Druck nicht mit hinreichender Genauigkeit eingestellt werden kann.

Zur weiteren Untersuchung dieses Modellsystems bieten sich EXAFS/XANES-Messungen sowie Mössbauer- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IR/Raman) unter Druck an. Interessant wäre auch die in-situ-Beobachtung der Kristallbildung.

Thermoanalytische Untersuchungen von beiden Verbindungen zeigten die Iodabspaltung, die in zwei Stufen abläuft, wobei bereits bei der ersten Stufe eine partielle Zersetzung der Verbindungen unter Abspaltung von CsI stattgefunden hat. Eine Verbindung der Zusammensetzung Cs_2PdI_4 kann über thermischen Abbau, wie in [32] beschrieben, nicht erhalten werden.

Die Annahme, daß auch Iodopalladate mit verknüpften $[\text{PdI}_4]^{2-}$ -Baugruppen existieren sollten, konnte durch die Strukturlösung von CsPdI_3 (Kap. B 8.3) bestätigt werden. CsPdI_3 kristallisiert isotyp zu CsPdBr_3 . In der Kristallstruktur liegen neben monomeren $[\text{PdI}_4]^{2-}$ -Einheiten auch trimere, planare $[\text{Pd}_3\text{I}_8]^{2-}$ -Baugruppen vor. Dabei stellt CsPdI_3 nur ein Nebenprodukt des Präparates dar, aus welchem der vermessene Kristall isoliert werden konnte. Das Hauptprodukt entspricht der ersten thermischen Zersetzungsstufe von $\text{Cs}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Cs_2PdI_6 und sollte daher ebenfalls kondensierte Baugruppen enthalten. Neben dieser Verbindung tritt bei der zweiten Zersetzungsstufe mindestens eine weitere Verbindung im System CsI/PdI₂ auf, die aufgrund der CsI-Abspaltung ebenfalls kondensierte Baueinheiten enthalten müßte.

- ◆ Zwei **Rubidiumiodopalladate** (Kap. B 9) gleicher Summenformel wurden isoliert. Während Rb_2PdI_6 isotyp zu den weiteren Alkalimetallhexaiodopalladaten(IV) im K_2PtCl_6 -Typ kristallisiert, bildet $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ das erste Beispiel eines neuen Strukturtyps. Die Volumendifferenz zwischen $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und Rb_2PdI_6 entspricht derjenigen der beiden Cäsiumiodopalladate gleicher Zusammensetzung. Aufgrund der benachbarten $[\text{PdI}_4]^{2-}$ -Gruppen erscheint die Bildung von Oktaederketten unter Anwendung von Druck auf $\text{Rb}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ möglich. Eine Redoxreaktion könnte unter Ausscheidung von RbI zu RbPdI_5 erfolgen, in einem weiteren Reaktionsschritt könnte der Übergang in die Rb_2PdI_6 -Struktur stattfinden. Hier bieten sich zur Beobachtung möglicher Reaktionen unter Druck energiedispersive oder winkeldispersive Röntgenbeugungsuntersuchungen, EXAFS/XANES-Messungen sowie IR- und Raman-Spektroskopie an.

Das größte Alkalimetallkation Cs^+ stellte sich als besonders geeignet zur Stabilisierung kondensierter Baugruppen heraus. Die bevorzugt gebildete Baueinheit in Cäsiumchloropalladaten scheint dabei die über Kantenverknüpfung entstandene dimere $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Baugruppe zu sein. Entgegen den Annahmen, daß bei Verbindungen mit im Vergleich zu CsPdCl_3 erhöhtem Palladiumanteil eine fortschreitende Kantenverknüpfung der Baueinheiten zu beobachten sein sollte (Endstufe PdCl_2), bilden sich in CsPd_2Cl_5 unter Beibehaltung der dimeren Einheiten über trans-ständige Ecken unendliche $^1_\infty[(\text{PdCl}_{3/2}\text{Cl})_2]^-$ -Ketten.

Durch Ersatz des Halogens Chlor durch Brom wurden Verbindungen erhalten, die ebenfalls dimere Baugruppen $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ beinhalten. Im Unterschied zu den Baugruppen in Chloropalladaten sind diese stark gewinkelt, was an die Kristallstruktur von PdBr_2 erinnert. Nicht in dieses Bild paßt die Bildung planarer trimerer $[\text{Pd}_3\text{Br}_8]^{2-}$ -Einheiten, die eher bei Chloro- oder Iodopalladaten als Ausschnitt der planaren Ketten in $\alpha\text{-PdCl}_2$ und $\alpha\text{-PdI}_2$ zu erwarten gewesen wären.

Eine Variation des Kations und Einsatz von Thallium(I)-halogeniden zeigt den Einfluß der Größe dieses Gegenions. Es existieren nunmehr zwei Thalliumhalogenopalladate, die mit tetrameren $[(\text{PdCl}_{2/2}\text{Cl}_2)_4]^{4-}$ -Baugruppen ($\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$ (Kap. B 4.3)) und pentameren $[\text{Pd}_5\text{Br}_{14}]^{4-}$ -Einheiten ($\text{Tl}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ [26]) interessante Verknüpfungsmotive aufweisen.

Eine abschließende Systematik kann aufgrund der geringen Anzahl von nur elf bekannten Verbindungen, die kondensierte Halogenopalladat-Baueinheiten aufweisen, noch nicht erstellt werden.

Durch Betrachtung der einzelnen Pd-X-Baugruppen lassen sich einige allgemeine Aussagen bezüglich Abständen und Winkeln in Halogenopalladaten(II) mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ machen. Dazu sind in den folgenden Tabellen die Pd-X-Abstände und Mittelwerte sowie für verbrückte Einheiten zusätzlich Pd-Pd-Abstände und ausgewählte Winkel zusammenfassend aufgeführt.

◆ **Betrachtung isolierter $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baugruppen**

Tab. 138: Pd–Cl-Abstände in isolierten $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baugruppen sowie mittlere Abstände (die Bezeichnung a,b hinter den Verbindungen weist darauf hin, daß die Verbindung mehrere monomere Baugruppen enthält)

Nr.	Verbindung	Abstände / Å	mittlerer Abstand / Å	Literatur
1	Cs_2PdCl_4 (tetragonal)	2,347(7) (4×)	2,347	Kap. B 2.2
2	Cs_2PdCl_4 (orthorhombisch)	2,306(4) (2×) 2,310(4) (2×)	2,308	Kap. B 2.2
3	$\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a)	2,294(3) (2×) 2,310(5) (2×)	2,302	Kap. B 2.5.2
4	$\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ b)	2,312(3) (2×) 2,313(2) (2×)	2,313	Kap. B 2.5.2
5	$\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	2,303(6) 2,31(1) 2,314(9) 2,320(6)	2,312	Kap. B 2.5.3
6	Rb_2PdCl_4 (orthorhombisch)	2,299(5) (2×) 2,306(4) (2×)	2,3025	Kap. B 3.2
7	Rb_2PdCl_4 (tetragonal)	2,308(2) (4×)	2,308	[109]
8	Tl_2PdCl_4	2,307(3) (4×)	2,307	Kap. B 4.2, [110]
9	$\text{Tl}_4\text{Pd}_3\text{Cl}_{10}$	2,291(5) 2,302(5) 2,313(5) (2×)	2,305	Kap. B 4.3, [102]
10	$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	2,300(7) (4×)	2,300	[114]
11	Ag_2PdCl_4	2,24(1) (2×) 2,304(7) (2×)	2,272	[13]
12	PdAl_2Cl_8	2,311(2) (2×) 2,315(2) (2×)	2,313	[165]
13	$\text{Cs}_2\text{HgPdCl}_6$	2,291(6) (4×)	2,291	[138]
14	$\text{Rb}_2\text{Hg}_2\text{PdCl}_8$	2,304(5) (4×)	2,304	[73]
15	$\text{Tl}_2\text{Hg}_2\text{PdCl}_8$	2,300(6) (4×)	2,400	[73]
16	K_2PdCl_4	2,313(2) (4×)	2,298	[166]
17	Na_2PdCl_4	2,307(1) (4×)	2,307	[16]
18	$(\text{TeCl}_3)_2\text{PdCl}_4$	2,278(6) 2,288(6) 2,305(6) 2,307(5)	2,295	[167]
19	Tl_3PdCl_5	2,27(1) 2,30(2) 2,31(2) (2×)	2,294	[12]
20	Cs_3PdCl_5	2,298(3) (4×)	2,298	[74]

Die isolierten monomeren $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Baugruppen zeigen mittlere Pd–Cl-Abstände im Bereich von 2,29 Å bis 2,315 Å. Ausnahmen bilden hier die Verbindungen Ag_2PdCl_4 mit einem Pd–Cl-Abstand von 2,272 Å, sowie die tetragonale Modifikation von Cs_2PdCl_4 mit 2,347(7) Å. Die betrachteten Abstände beider Verbindungen weisen jedoch hohe Standardabweichungen auf, so daß oben angegebener Bereich als Bereich mittlerer Pd–Cl-Abstände angesehen werden kann.

◆ Betrachtung kondensierter Pd–Cl-Baugruppen

Tab. 139: Pd–Cl- und Pd–Pd-Abstände in dimeren $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Baugruppen sowie mittlere Abstände und Winkel Cl–Pd–Cl an den verbrückenden Kanten (die Bezeichnung a,b hinter den Verbindungen weist darauf hin, daß die Verbindung mehrere dimere Baugruppen enthält, die ihrerseits u.U. zwei unterschiedliche kristallographische Palladiumlagen (1,2) aufweisen)

Nr.	Verbindung	Pd–Cl(term.) / Å	Pd–Cl(verbr.) / Å	mittlerer Pd–Cl- Abstand / Å	Pd–Pd- Abstand / Å	Winkel Cl–Pd–Cl / °	Kapitel
1	CsPdCl_3	2,259(1) 2,274(2)	2,316(2) 2,323(2)	2,293	3,378(1)	86,51(6)	B 2.3, [75]
2	CsPd_2Cl_5	2,260(1)	2,302(1) 2,304(1) 2,326(1)	2,298	3,3840(7)	86,07(4)	B 2.4
3	$\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot$ 2 H_2O a)	2,276(2) (2×)	2,317(2) (2×)	2,297	3,363(2)	87,0(1)	B 2.5.2
4	$\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot$ 2 H_2O b1)	2,271(3) (2×)	2,332(3) (2×)	2,302	3,319(1)	87,3(1)	B 2.5.2
5	$\text{Cs}_{12}\text{Pd}_9\text{Cl}_{30} \cdot$ 2 H_2O b2)	2,272(3) (2×)	2,332(3) (2×)	2,302	3,319(1)	87,2(1)	B 2.5.2
6	$\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot$ 2 H_2O a1)	2,284(6) 2,29(1)	2,321(2) 2,35(1)	2,311	3,384(3)	86,5(3)	B 2.5.3
7	$\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot$ 2 H_2O a2)	2,276(5) 2,28(1)	2,33(1) 2,346(6)	2,308	3,384(3)	86,4(3)	B 2.5.3
8	$\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot$ 2 H_2O b1)	2,260(7) 2,271(5)	2,332(5) 2,332(6)	2,299	3,400(2)	86,0(2)	B 2.5.3
9	$\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Cl}_{16} \cdot$ 2 H_2O b2)	2,272(5) 2,277(6)	2,324(6) 2,327(5)	2,300	3,400(2)	86,3(2)	B 2.5.3

Dimere kantenverknüpfte $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Baugruppen beinhalten terminale und verbrückende Chloratome. Die Abstände der terminalen Chloratome zu Palladium liegen im Bereich von etwa 2,26 Å bis 2,29 Å. Die terminalen Chloratome sind damit im Vergleich zu verbrücken-

den Chloratomen stärker an das Palladiumatom gebunden. Verbrückende Chloratome sind zwei Palladiumatomen zuzurechnen, weshalb der Pd–Cl-Abstand im Bereich von 2,30 Å bis 2,35 Å liegt. Für die mittleren Pd–Cl-Abstände in dimeren Baueinheiten ergeben sich Werte, die denjenigen isolierter, monomerer $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Einheiten entsprechen. Winkel Cl–Pd–Cl an den verbrückenden Kanten liegen im Bereich von 86° bis 87°, wie es aufgrund der Kristallstruktur von PdCl_2 (Kap. B 1.1.1) zu erwarten gewesen ist. Die Pd–Pd-Abstände sind abhängig von der Winkelung der dimeren Baugruppen. Für planare $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten ergeben sich Pd–Pd-Abstände zwischen 3,36 Å und 3,40 Å, wohingegen die gewinkelte Baugruppe in der Kristallstruktur von $\text{Cs}_{12}\text{Pd}_5\text{Cl}_{30} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ einen Abstand der Palladiumatome von nur 3,319(1) Å aufweist.

Für Baueinheiten, die Eckenverknüpfungen enthalten, gilt die Unterscheidung zwischen terminalen und verbrückenden Chloratomen analog.

◆ Betrachtung isolierter $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ -Baugruppen

Tab. 140: Pd–Br-Abstände in isolierten $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ -Baugruppen sowie mittlere Abstände (die Bezeichnung a,b,c hinter den Verbindungen weist darauf hin, daß die Verbindung mehrere monomere Baugruppen enthält)

Nr.	Verbindung	Abstände / Å	mittlerer Abstand / Å	Literatur
1	$\text{M}_2\text{Cs}_8\text{Pd}_5\text{Br}_{20}$ a)	2,433(7) (2×) 2,463(7) (2×)	2,448	Kap. B 5.3
2	$\text{M}_2\text{Cs}_8\text{Pd}_5\text{Br}_{20}$ b)	2,41(1) 2,45(1) (2×) 2,46(1)	2,443	Kap. B 5.3
3	$\text{M}_2\text{Cs}_8\text{Pd}_5\text{Br}_{20}$ c)	2,43(1) 2,44(1) (2×) 2,45(1)	2,44	Kap. B 5.3
4	$\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Br}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	2,469(3) (2×) 2,473(4) (2×)	2,471	Kap. B 5.4
5	$\text{Cs}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ a)	2,44(1) (2×) 2,45(1) (2×)	2,445	Kap. B 5.5
6	$\text{Cs}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ b)	2,43(1) (2×) 2,44(1) 2,46(1)	2,44	Kap. B 5.5
7	CsPdBr_3	2,443(3) (4×)	2,443	Kap. B 5.6
8	$(\text{NH}_4)_2\text{PdBr}_4$	2,438(2) (4×)	2,438	[116]
9	$\text{Rb}_2\text{Hg}_2\text{PdBr}_8$	2,412(4) (4×)	2,412	[73]
10	K_2PdBr_4	2,444(3) (4×)	2,444	[168]
11	$\text{Tl}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ a)	2,414(4) (2×) 2,424(4) (2×)	2,419	[26]

12	Tl ₈ Pd ₇ Br ₂₂ b)	2,423(4) (2×) 2,430(4) (2×)	2,427	[26]
13	Rb ₂ PdBr ₄	2,437(1) (4×)	2,437	[74]
14	Pb ₂ PdBr ₆	2,433(3) (2×) 2,438(3) (2×)	2,436	[14]
15	Tl ₃ PdBr ₅	2,416(9) 2,419(7) 2,440(9) 2,457(7)	2,433	[26]

Für Pd–Br-Abstände in Bromopalladaten ergibt sich ein ähnliches Bild. Isolierte [PdBr₄]²⁻-Baugruppen zeigen mittlere Pd–Br-Abstände im Bereich von 2,43 Å bis 2,45 Å. Die starke Abweichung des Wertes für die isolierte Baugruppe in Cs₆Pd₅Br₁₆ · 2 H₂O ist durch die Koordinationserweiterung, zu denen die Bromatome dieser Einheit beitragen, zu erklären. Der Bereich mittlerer Pd–Br-Abstände liegt um die Differenz der Ionenradien nach *Shannon* [101] von Br⁻ (196 pm) und Cl⁻ (181 pm) über dem entsprechenden Wert der Chloropalladate.

◆ Betrachtung kondensierter Pd–Br-Baugruppen

Tab. 141: Pd–Br- und Pd–Pd-Abstände in dimeren [Pd₂Br₆]²⁻-Baugruppen sowie mittlere Abstände und Winkel Br–Pd–Br an den verbrückenden Kanten (die Bezeichnung a,b hinter den Verbindungen weist darauf hin, daß die Verbindung mehrere dimere Baugruppen enthält, die ihrerseits u.U. zwei unterschiedliche kristallographische Palladiumlagen (1,2) aufweisen)

Nr.	Verbindung	Pd-Br(term.) / Å	Pd-Br(verbr.) / Å	mittlerer Abstand / Å	Pd-Pd- Abstand / Å	Winkel Br–Pd– Br / °	Kapitel
1	Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 H ₂ O a)	2,405(3) 2,473(4)	2,466(3) 2,488(3)	2,458	3,098(3)	85,31(9)	B 5.4
2	Cs ₆ Pd ₅ Br ₁₆ · 2 H ₂ O b)	2,403(3) 2,480(4)	2,461(3) 2,509(3)	2,463	3,055(3)	86,49(9)	B 5.4
3	Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂ a1)	2,41(1) 2,41(1)	2,49(1) 2,53(1)	2,46	3,037(7)	86,5(3)	B 5.5
4	Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂ a2)	2,41(1) 2,45(1)	2,47(1) 2,52(1)	2,463	3,037(7)	86,9(3)	B 5.5
5	Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂ b1)	2,39(1) 2,42(1)	2,47(1) 2,52(1)	2,45	3,15(1)	84,1(4)	B 5.5
6	Cs ₈ Pd ₇ Br ₂₂ b2)	2,39(1) 2,44(1)	2,46(1) 2,48(1)	2,443	3,15(1)	85,1(4)	B 5.5

Die beobachteten dimeren Baueinheiten fügen sich mit mittleren Abständen von 2,44 Å bis 2,46 Å gut in die bisherigen Betrachtungen ein. Auffällig ist, daß in $\text{Cs}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ die terminalen Bromatome wie erwartet stets kleinere Pd–Br-Abstände aufweisen als verbrückende, während in den dimeren Baugruppen der Kristallstruktur von $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Br}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ einer der Abstände Pd–Br_{verbrückend} kürzer ist als ein terminaler Pd–Br-Abstand. Eine Erklärung hierfür kann bisher nicht gegeben werden. Hierzu wäre die Betrachtung weiterer kondensierter Teileinheiten notwendig, was in Anbetracht der Tatsache, daß es sich bei $\text{Cs}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ und $\text{Cs}_6\text{Pd}_5\text{Br}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ um die einzigen bisher bekannten Bromopalladate mit $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Baugruppen und Alkalimetallkation handelt, nicht möglich ist.

Die beobachteten Pd–Pd-Abstände der $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Einheiten liegen - trotz des größeren Halogenatoms - um 0,2 bis 0,3 Å unterhalb der Werte in Chloropalladaten. Dies ist darin begründet, daß die Chloropalladate planare $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Baugruppen enthalten, während die entsprechenden $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Einheiten stark gewinkelt sind, was zur Verkürzung des Pd–Pd-Abstandes führt.

Trimere Baugruppen weisen für das zentrale Palladiumatom kleinere mittlere Pd–Br-Abstände auf als für die beiden anderen Palladiumatome. Für die gewinkelten dimeren sowie die planaren trimeren Baugruppen sollten quantenmechanische Rechnungen durchgeführt werden.

◆ Betrachtung von Pd–I-Abständen

Die Mittelwerte der Abstände Pd–I in Iodopalladaten(II) liegen im Bereich von 2,62 Å bis 2,635 Å. Die trimere Baueinheit in der Kristallstruktur von CsPdI_3 zeigt für das zentrale Palladiumatom in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei Bromopalladaten kleinere Pd–I-Abstände. Die mittleren Pd–I-Abstände sind aufgrund des steigenden kovalenten Bindungsanteils geringer als errechnet (mittlerer Abstand (Pd–Br) + (Ionenradius Γ^- – Ionenradius Br^-) = 2,44 Å + (2,20 – 1,96) Å = 2,68 Å).

Im Rahmen dieser Arbeit ist es somit gelungen, neue Halogenopalladate zu synthetisieren, die zum Teil ausschließlich isolierte $[\text{PdX}_4]^{2-}$ -Baugruppen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) enthalten, andererseits kondensierte Baueinheiten aufweisen.

Die Vielzahl an neuen Strukturtypen und Verknüpfungsmotiven läßt die Bildung weiterer Halogenopalladate mit kondensierten Baugruppen erwarten. Hinweise darauf wurden durch Pulverdiffraktogramme erhalten, deren Reflexmuster nicht den bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnten. Als Darstellungsmethode weiterer Halogenopalladate bietet sich die Solvothermalsynthese an.

Die vorgestellten Verbindungen können als Grundlage zur Erstellung einer Systematik kondensierter Baugruppen in Halogenopalladaten angesehen werden. Dabei war es möglich, Baugruppen der allgemeinen Formel $[\text{Pd}_n\text{X}_{2n+2}]^{2-}$ mit $n = 1, 2, 3$ und ∞ zu erhalten. Hierin ist die Möglichkeit der Bildung weiterer Baugruppen dieser allgemeinen Formel mit $n \geq 4$ zu sehen. Die beobachtete Kombination von Ecken- und Kantenverknüpfung in CsPd_2Cl_5 eröffnet zudem die Möglichkeit zur Beobachtung weiterer interessanter Baugruppen, in deren Systematik sich auch die in $\text{Tl}_8\text{Pd}_7\text{Br}_{22}$ von *Duchâteau* beobachtete pentamere Baugruppe $[\text{Pd}_5\text{Br}_{14}]^{4-}$ einordnen läßt. Entscheidend für die Bildung der Halogenopalladate scheint nicht die Wahl des Kations zu sein, sondern vielmehr die gewählten Reaktionsbedingungen in Lösung. Es konnte gezeigt werden, daß kondensierte Baugruppen nicht nur durch große „organische“ Kationen wie Kronenether, sondern auch durch „anorganische“ Kationen ($M = \text{Cs}, \text{Tl}$) stabilisiert werden können. Durch Schmelzsynthese konnten keine Einkristalle präpariert werden.

Besonders herauszustreichen sind zudem die Ergebnisse in den Systemen CsI/PdI_2 und RbI/PdI_2 , die durch Bildung von Verbindungen gleicher Summenformel $\text{M}_2\text{PdI}_4 \cdot \text{I}_2$ und M_2PdI_6 ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) hervorragende Modellsysteme zur Betrachtung von Redoxreaktionen im Festkörper darstellen. Hier bietet sich die Durchführung weiterer Experimente wie beispielsweise Röntgenbeugungsuntersuchungen bei unterschiedlichen Drücken, EXAFS/XANES-Messungen, Mössbauer- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen unter Druck sowie die in-situ-Beobachtung der Kristallbildung an.

D Literaturverzeichnis

- [1] S. Engels, A. Nowak, „Auf der Spur der Elemente“, VEB deutscher Verlag für Grundstoffchemie, Leipzig 1977.
- [2] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York 1985.
- [3] J. Smidt, *Angew. Chem.* **74** (1962) 93–102.
- [4] E. Alter, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408** (1974) 115–120.
- [5] B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 245–252.
- [6] B. Bachmann, B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **597** (1991) 9–18.
- [7] B. Bachmann, B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616** (1992) 7–13.
- [8] B. Bachmann, B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 387–391.
- [9] R. Hoppe, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **268** (1952) 364–371.
- [10] N. Bartlett, J. W. Quail, *J. Chem. Soc.* **1961** (1961) 3728–3732.
- [11] H. Henkel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **359** (1968) 160–177.
- [12] H.-L. Keller, L. Schröder, *J. Less-Common Metals* **133** (1987) 287–296.
- [13] L. Schröder, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **562** (1988) 123–130.
- [14] M. Duchâteau, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 1231–1235.
- [15] R.G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* **44** (1922) 2404–2411.
- [16] L. Schröder, H.-L. Keller, *J. Less-Common Metals* **153** (1989) 35–41.
- [17] H. Ullmann, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1993.
- [18] K. Krogmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 10–17.
- [19] V.V. Safonov, V.A. Mireev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **29** (1984) 1050–1052.
- [20] V.A. Mireev, V.V. Safonov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **30** (1985) 435–436.
- [21] R. Blachnik, J.E. Alberts, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489** (1982) 161–172.
- [22] A.F. Wells, *Z. Krist.* **100** (1938) 189–194.
- [23] K. Brodersen, G. Thiele, H. Gaedcke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **348** (1966) 162–167.
- [24] G. Thiele, K. Brodersen, E. Kruse, B. Holle, *Naturwissenschaften* **54** (1967) 615.

- [25] G. Thiele, K. Brodersen, E. Kruse, B. Holle, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2771–2775.
- [26] M. Duchâteau, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, 1989.
- [27] M. Gerisch, F.W. Heinemann, U. Markgraf, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1651–1656.
- [28] F. Maassarani, M. Pfeffer, G. Le Borgne, *Organometallics* **6** (1987) 2029–2043.
- [29] D.C. Harries, H.B. Gray, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2250–2255.
- [30] C. M. Harris, S.E. Livingstone, N.C. Stephenson, *J. Chem. Soc.* **1958** (1958) 3697–3702.
- [31] A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.* **1953** (1953) 4177–4179.
- [32] D. Sinram, C. Brendel, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **64** (1982) L131–132.
- [33] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, B.G. Teubner Verlag, 1996.
- [34] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg-Verlag, Braunschweig / Wiesbaden, 1994.
- [35] J.M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg-Verlag, Braunschweig / Wiesbaden, 1995.
- [36] W. B. Holzapfel, N.S. Isaacs, *High-pressure Techniques in Chemistry and Physics*, Oxford University Press, 1997.
- [37] R. Keller, W.B. Holzapfel, *Rev. Sci. Instrum.* **48** (1977) 517–523.
- [38] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 2774–2780.
- [39] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 3276–3283.
- [40] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart / New York, 1986.
- [41] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Edition, Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1986.
- [42] P.L. Goggin, J. Mink, *Inorg. Chim. Acta* **26** (1978) 119–124.
- [43] T.M. Klapötke, A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg / Berlin / Oxford, 1996.
- [44] D. L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. Raman Spectr.* **10** (1981) 253–290.
- [45] A.R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim / New York / Cambridge / Basel, 1992.

- [46] W. Hemminger, G. Höhne, Grundlagen der Kalorimetrie, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
- [47] W. F. Hemminger, H.K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [48] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetrie, Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [49] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 151-152.
- [50] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65-71.
- [51] R.A. Young, The Rietveld Method, IUCr, Oxford University Press, 1993.
- [52] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78** (1966) 52-63.
- [53] R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **50a** (1995) 555-567.
- [54] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **82** (1970) 7-16.
- [55] R. Hoppe, *Z. Kristallographie* **150** (1979) 23-52.
- [56] M. Ahtee, *Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A6: Physica* **313** (1969) 1-11.
- [57] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1, 2. Edition, Wiley&Sons, London / Sydney, 1963.
- [58] T. B. Rymer, P.G. Hambling, *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 565.
- [59] M.A. Popova, T.J. Darvojd, M.A. Gurevich, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **11** (1966) 1236-1238.
- [60] F.F.Y. Wang, *Acta Crystallogr.* **A26** (1970) 377-379.
- [61] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397-5403.
- [62] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T.F. Fässler, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1892-1918.
- [63] T.F. Fässler, A. Savin, *Chemie in unserer Zeit* **31** (1997) 110-120.
- [64] A. Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H.G. von Schnering, *Angew. Chem.* **103** (1991) 421-424.
- [65] G. Thiele, K. Brodersen, *Fortschr. Chem. Forsch.* **10** (1968) 631-669.
- [66] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1017-1032.
- [67] R.A. Laudise, *Prog. Inorg. Chem.* **3** (1962) 1-47.
- [68] H. Schäfer, U. Wiese, K. Rinke, K. Brendel, *Angew. Chem.* **79** (1967) 244-245.

- [69] D. Belli Dell-Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Ramello, *Angew. Chem.* **108** (1996) 1430–1432.
- [70] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, L. Voss Verlag, Leipzig, 1934.
- [71] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **445** (1975) 217–224.
- [72] W.G.L. Marchée, G.M. van Rosmalen, *J. Crystal Growth* **39** (1977) 358–361.
- [73] L. Schröder, Dissertation, Universität Kiel, 1989.
- [74] M. Duchâteau, Dissertation, Universität Dortmund, 1994.
- [75] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1999), im Druck.
- [76] F. Pompa, F. Siciliano, *Ric. Sci.* **39** (1969) 370–385.
- [77] W. Ruedorff, J. Kaendler, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **317** (1962) 261–287.
- [78] B. Luetgert, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616** (1992) 133–140.
- [79] M. Hidaka, M. Ono, *J. Phys. Soc. Japan* **43** (1977) 258–263.
- [80] K. Knox, *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 583–585.
- [81] N. Kijima, K. Tanaka, F. Marumo, *Acta Crystallogr.* **B39** (1983) 557–561.
- [82] D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369** (1969) 117–129.
- [83] R.J. Arnott, J.M. Longo, *J. Solid State Chem.* **2** (1970) 416–420.
- [84] J.E. Weidenborner, A.L. Bednowitz, *Acta Crystallogr.* **B26** (1970) 1464–1468.
- [85] D. Babel, *Z. Naturforsch. A* **20** (1965) 165–166 und *Struct. Bonding* **3** (1967) 1–87.
- [86] D. Visser, G.C. Verschoor, D.J.W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **B36** (1980) 28–34.
- [87] V.J. Minkiewicz, P.E. Cox, G. Shirane, *Solid State Commun.* **8** (1970) 1001–1005.
- [88] R.W. Asmussen, T. K. Larsen, H. Soling, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 2055–2060.
- [89] R.H. Odenthal, R. Hoppe, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 1340–1350.
- [90] V. Kaiser, M. Otto, F. Binder, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **585** (1990) 93–104.
- [91] K. Tanaka, M. Konishi, F. Marumo, *Acta Crystallogr.* **B36** (1980) 1264.
- [92] A. Okazaki, Y. Suemune, *J. Phys. Soc. Japan* **16** (1961) 176–183.
- [93] N. Tsukuda, A. Okazaki, *J. Phys. Soc. Japan* **33** (1972) 1088–1099.
- [94] A.J. Edwards, R.D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1959** (1959) 4126–4127.

- [95] K. Tanaka, F. Marumo, *Acta Crystallogr.* **B38** (1982) 1422–1427.
- [96] R.H. Buttner, E.W. Maslen, N. Spadaccini, *Acta Crystallogr.* **B46** (1990) 131–138.
- [97] W.J. Crama, *J. Solid State Chem.* **39** (1981) 168–172.
- [98] A.F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1947** (1947) 1662–1670.
- [99] A. Schlueter, R.A. Jacobson, R.E. Rundle, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 277–280.
- [100] R.D. Willett, C. Dwiggins jr., R.F. Kruh, R.E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2429–2436.
- [101] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751–767.
- [102] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 241–246.
- [103] P.L. Goggin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**1974**) 1483–1486.
- [104] M. O’Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr.* **A33** (1977) 914–923.
- [105] V. Kaiser, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **595** (1991) 139–149.
- [106] B. Delaunay, *Z. Kristallographie* **84** (1933) 109–149.
- [107] A.L. Patterson, W.E. Love, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 111–115.
- [108] A. Santoro, A.D. Mighell, *Acta Crystallogr.* **A26** (1970) 124–127.
- [109] L. Schröder, Diplomarbeit, Universität Kiel, 1986.
- [110] B. Schüpp, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 379–381.
- [111] E. Staritzky, *Anal. Chem.* **28** (1956) 915–916.
- [112] Techn. Physische Dienst. Delft, Netherlands, ICDD Grant-in-Aid, 1974.
- [113] L.A. Bengtsson, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.* **46** (1992) 707–711.
- [114] J.D. Bell, D. Hall, T.N. Waters, *Acta Crystallogr.* **21** (1966) 440–442.
- [115] I.I. Smirnov, A.I. Ryumin, M.L. Biokhina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **30** (1985) 1783–1788.
- [116] T.B. Larina, L.D. Bol’shakova, M.D. Surazhsкая, E.F. Shubochkina, P.A. Koz’min, *Russ. J. Inorg. Chem.* **33** (1988) 454–455.
- [117] J.P. Attfield, *Acta Crystallogr.* **B44** (1988) 563–568.
- [118] M. Wilhelm, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409** (1974) 60–68.
- [119] J. Waser, H.A. Levy, S.W. Peterson, *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 661–663.

- [120] B. Dannecker, G. Thiele, *Z. Naturforsch.* **41b** (1986) 1363–1366.
- [121] H.-L. Keller, L. Schröder, *J. Less-Common Met.* **154** (1989) 295–307.
- [122] M. Melamud, H. Pinto, G. Shachar, J. Makovsky, H. Shaked, *Phys. Rev.* **B3** (1971) 2344–2348.
- [123] Ya. A. Lituchii, I.P. Lavrent'ev, M.L. Khidekel', *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1979** 888–891; *Bull. Acad. Sci USSR Div. Chem. Sci.* **27** (1978) 1673–1674.
- [124] A.F. Shestakov, D.D. Makitova, L.O. Atavmyan, O.N. Krasochka, *Soviet J. Coord. Chem.* **13** (1987) 538–542.
- [125] D.D. Makitova, Ya.A. Letuchii, O.N. Krasochka, O.S. Roshchupkina, I.P. Lavrent'ev, L.O. Atovmyan, M.L. Khidekel', *Koord. Khim.* **14** (1988) 394–404.
- [126] D.M. Adams, P.J. Chandler, R.G. Churchill, *J. chem. Soc.* **1967** (1967) 1272–1274.
- [127] C.M. Harris, S.E. Livingstone, I.H. Reece, *J. Chem. Soc.* **1959** (1959) 1505–1511.
- [128] C.H. Perry, D.P. Athans, E.F. Young, J.R. Durig, B.R. Mitchell, *Spectrochim. Acta* **A23** (1967) 1137–1147.
- [129] L. Schröder, H.-L. Keller, persönliche Mitteilungen.
- [130] S. Yamada, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **26** (1953) 489–493.
- [131] R.J. Williams, D.R. Dillin, W.O. Milligan, *Acta Crystallogr.* **B29** (1973) 1369–1372.
- [132] T. Dupuis, C. Duval, *Anal. Chim. Acta* **4** (1950) 615–622.
- [133] M. Geißler, *Z. Chem.* **22** (1982) 341.
- [134] H.L. Wells, H.L. Wheeler, *Am. J. Sci.* **43** (1892) 482; *Z. anorg. Ch.* **1** (1892) 450.
- [135] N. Elliott, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 1846–1851.
- [136] G. Brauer, G. Sleater, *J. Less-Common Metals* **21** (1970) 283–291.
- [137] N. Matsushita, H. Kitagawa, N. Kojima, *Acta Crystallogr.* **C53** (1997) 663–666.
- [138] L. Schröder, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **603** (1991) 69–76.
- [139] F. van Bolhuis, P.B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 90–91.
- [140] R.M. Ibberson, O. Moze, C. Petrillo, *Molecular Physics* **76** (1992) 395–403.
- [141] K.-F. Tebbe, A. Kavosian, *Z. Naturforsch.* **48b** (1993) 438–442.
- [142] K.-F. Tebbe, *Acta Crystallogr.* **C39** (1983) 154–159.

- [143] H. Pritzkow, *Acta Crystallogr.* **B31** (1975) 1589–1593.
- [144] K.-F. Tebbe, K. Nagel, *Acta Crystallogr.* **C51** (1995) 1388–1390.
- [145] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Acta Crystallogr. Suppl.* **A52** (1996) C332.
- [146] L.R. Gray, S. J. Higgins, W. Levason, M. Webster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984** (1984) 1433–1439.
- [147] J.C.M. Tindemans, G.C. Verschoor, *Mat. Res. Bull.* **9** (1974) 1667–1670.
- [148] J. Hutton, R.J. Nelmes, *Acta Crystallogr.* **A37** (1981) 916–920.
- [149] H. Seifert, U. Langenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **368** (1969) 36–43.
- [150] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Revised and Supplementary Tables, Editors: J.A. Ibers, W.C. Hamilton, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- [151] R. Keller, J. Fenner, W.B. Holzapfel, *Mat. Res. Bull.* **9** (1974) 1363–1370.
- [152] N. Kojima, H. Kitagawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994** (1994) 327–331.
- [153] J. Stanek, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 2315–2320.
- [154] W. Denner, H. Schulz, H. D'Amour, *Acta Crystallogr.* **A35** (1979) 360–365.
- [155] P. Day, C. Vettier, G. Parisot, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2319–2320.
- [156] P. Ehrenfest, *Proc. Amsterdam Acad.* **36** (1933) 153.
- [157] S.D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill Book Company, Maidenhead / Berkshire / England, 1972.
- [158] D. Cubicciotti, *J. Less-Common Metals* **24** (1971) 201–209.
- [159] J.A.A. Ketelaar, J.F. von Walsem, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **57** (1938) 964–966.
- [160] S. Kirik, I. Yakimov, A. Blochin, L. Soloyov, Institute of Chemistry, Krasnoyarsk, Rußland, ICDD Grant-in-Aid, 1996.
- [161] K.-F. Tebbe, U. Georgy, *Acta Crystallogr.* **C42** (1986) 1675–1678.
- [162] J. Runsink, S. Swen-Walstra, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* **B28** (1972) 1331–1335.
- [163] K.-F. Tebbe, B. Freckmann, *Acta Crystallogr.* **C41** (1985) 660–663.
- [164] J. Strähle, J. Gelinek, M. Kölmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456** (1979) 241–260.
- [165] W. Lenhard, H. Schäfer, H.U. Hürter, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **482** (1981) 19–26.

- [166] R. H. B. Mais, R.G. Owston, A.M. Wood, *Acta Crystallogr.* **B28** (1972) 393–399.
- [167] V.B. Rybakov, L.A. Aslanov, S.V. Volkov, A.V. Grafov, V.I. Pekkn'ov, Z.A. Fokina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **36** (1991) 1197–1201.
- [168] D.S. Martin, J.L. Bonte, R.M. Rush, R.A. Jacobson, *Acta Crystallogr.* **31** (1975) 2538–2539.

Verwendete Computerprogramme und Datenbanken

- [P1] TOHPG, Version 3.4.4,
S. Birke, Universität Dortmund, 1998.
- [P2] LAZY PULVERIX,
Program to calculate theoretical X-Ray and neutron diffraction powder patterns,
W. Jeitschko, E. Parthé, K. Yvon, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1973) 73–74.
- [P3] CERIOUS, Version 3.1,
C. Baerlocher, Molecular Simulations, Institute of Crystallography and Petrography,
ETH Zürich.
- [P4] ICSD / RETRIEVE 2.01,
Inorganic Crystal Structure Database,
M. Berndt, Gmelin Institut, FIZ Karlsruhe, 1998.
- [P5] JCPDS, Powder Diffraction File,
compiled by Joint Committee on Powder Diffraction Standards,
1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA.
- [P6] AXES,
H. Mänder, T. Vajakas, Universität Tartu, Estland, 1999.
- [P7] ITO, Version 1.3,
Programm zur Pulverindizierung von Visser nach der Methode von de Wolf,
J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 89–95.
- [P8] TREOR,
A Semiexhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for all Symmetry,
P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 367–370.
- [P9] XPOWDER, Version 2.60,
F. Porsch, Universität Paderborn, 1990–91.

- [P10] OPUS / IR, Version 2.0, Bruker, 1991.
- [P11] GAUSSIAN 94, Revision E.2
M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Cheeseman, T. Keith,
G.A. Peterson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham,
V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov,
A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Algala, W. Chen, M.W. Wong,
J.L. Sndres, E.S. Replogle, R. Lomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley,
D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople
Gaussian, Inc., Pittsburgh Pa, 1995.
- [P12] DENZO+SCALEPACK,
Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods in Enzymology* **276** (1997) 307.
- [P13] XCAD4,
K. Harms, Marburg, Siemens GMS Version.
- [P14] XEMP,
Siemens Analytical X-Ray, Instr. Inc., G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1990.
- [P15] SHELXS-86,
Program for Crystal Structure Determination,
G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986.
- [P16] SHELXL-93,
Program for Crystal Structure Refinement,
G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993.
- [P17] GSAS,
General Structure Analysis System,
A.C. Larson, R. B. von Dreele, Los Alamos, National Laboratory, 1985 - 1994.
- [P18] ALLHKL,
Program for allocation of reflections and extraction of intensities,
G.S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **14** (1981) 357–361.
- [P19] SIRPOW.92,
A program for automatic solution of crystal structures by direct methods optimized
for powder data,
A. Altomare, G. Cascarano, C. Giocovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **27**
(1994) 435–436.
- [P20] EXTRA,
A full pattern decomposition program,
A. Altomare, G. Cascarano, C. Giocovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni,
M.C. Burla, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **28** (1994) 842–846.

- [P21] EXPO,
Extra + SirPow97
A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacobuzzo, A. Gualiardi, A.G.G. Moliterni,
G. Polidori, R. Rizzi
- [P22] MAPLE, Version 2.9 von R. Hübenthal,
R. Hoppe, Brezina, Gießen (1977),
Fortran-Version unter MS-DOS, W. Gutau, Kiel, 1989.
- [P23] ORFFE,
Crystallographic Function and Error Program,
W.R. Busing, K.O. Martin, H.A. Levy, G.W. Brown, C.K. Johnson,
W.E. Thiessen, Oak-Ridge, 1971.
- [P24] VOIDS,
Programm zur Lückenbestimmung im Kristallgitter,
U. Habenreich, H.-L. Keller, Kiel, 1986; weiterentwickelt aus dem Programm von
RUST von G. Ruban, Universität Berlin, 1985.
- [P25] TB-LMTO-ASA.
G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O.K. Andersen, Max-Planck-Institut für
Festkörperforschung, Stuttgart, 1994.
- [P26] SciAn,
E. Pepke, J. Murray, J. Lyons, T.-Z. Hwu, Florida State University, Tallahassee,
Florida, 1993.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name/Vorname: Schüpp, Barbara
Geburtsdatum/-ort: 27.09.1969, Recklinghausen
Anschrift: Tannenstraße 38, 45661 Recklinghausen
Familienstand: ledig

Schulbildung:

08/1976 - 07/1980 Katholische Grundschule Im Reitwinkel, Recklinghausen
08/1980 - 05/1989 Theodor-Heuss-Gymnasium, Recklinghausen
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

10/1989 - 07/1995 Studium der Chemie, Justus-Liebig-Universität, Gießen
Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Gruehn
Abschluß: Diplom-Chemikerin
seit 08/1995 Promotionsstudium der Chemie, Universität Dortmund
seit 10/1995 Zusatzstudium Wirtschaftswissenschaften für Naturwissen-
schaftler und Ingenieure, Fernuniversität, Hagen
03/1997 Vordiplom
09/1997 und 09/1998 Diplomklausuren
angestrebter Abschluß: Dipl.-Wirtschaftskemikerin