

Neue Halogenide und Oxidhalogenide niedervalenter Lanthanide

Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Stefanie Hammerich

aus Köln

Köln 2006

Berichtersteller: *Prof. Dr. Gerd Meyer*

Berichterstellerin: *Prof. Dr. Anja-Verena Mudring*

Prüfungsvorsitzender: *Prof. Dr. Ladislav Bohatý*

Schriftführer: *Dr. Ingo Pantenburg*

Tag der mündlichen Prüfung: *12. Dezember 2006*

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2003 bis Juli 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Abstract

The goal of this thesis was, for one thing, the synthesis of lanthanide-halides of the type $A^{II}MI_4$ with A = alkaline-earth/rare-earth metal and M = La, Ce and also the synthesis of rare-earth oxide-halides of the M_4OX_6 type with M = Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb and X = Cl, Br, I.

With $EuLaI_4$ a new compound of the $A^{II}MI_4$ type was produced. It crystallizes isotypically to the other compounds in the monoclinic space group $I2/a$ and it bears as its most important structural feature chains of face-sharing, square antiprisms $[MI_8]$ in accordance with the formula $A[MI_{8/2}]$. The exceptionally short $M-M$ distances are equidistant and - according to the formulation $(A^{2+})(M^{3+})(e^-)(I^-)_4$ - these iodides could represent a one-dimensional metal, with the excess electrons residing in a 5d band.

$\{Eu_4O\}Cl_6$ and $\{Eu_4O\}Br_6$ are two well-known compounds of the $\{M_4O\}X_6$ type which could be synthesized in large quantities. With M = Sm, Eu, Eu/Sc, Eu/Ba and X = Br, I five new compounds of this type, which crystallizes in the hexagonal space group $P6_3mc$, were obtained. The isolated $\{M_4O\}$ tetrahedra, characteristic for this structure type, are surrounded by 18 halide ions according to the formulation $\{(M_2M_1)_3O\}(\mu_1-X_1)_6(\mu_1-X_1)_3-(\mu_2-X_1)_3(\mu_2-X_2)_3(\mu_3-X_2)_3$. The halide ligands bridge to other such tetrahedra and form a three-dimensional structure.

Trans-edge-connected $\{M_4Z\}$ tetrahedra are found in Eu_2OI_2 , $Ce_9Z_4I_{16}$ and $BaLa_4Z_2I_8$. In the crystal structure of Eu_2OI_2 , which crystallizes in the orthorhombic space group $Imcb$, these $\{Eu_{4/2}O\}$ chains are only surrounded by iodide ions and connected by them to form a three-dimensional structure. In the case of $Ce_9Z_4I_{16}$ and $BaLa_4Z_2I_8$, respectively, the $\{M_4Z\}$ tetrahedra are centered by statistically distributed oxygen and nitrogen atoms and the $\{M_{4/2}Z\}$ chains are connected to layers via iodide ions. In $Ce_9Z_4I_{16}$ (orthorhombic, $Fddd$) these $\{Ce_{4/2}Z\}I_4$ layers are connected via a ninth cerium atom according to $Ce[\{Ce_{4/2}Z\}I_4]_4$ and twisted against each other. In $BaLa_4Z_2I_8$ (monoclinic, $C2/c$), parallel $\{La_{4/2}Z\}I_4$ layers are stacked alternately with layers of unconnected $[BaI_{8/4}]$ chains. Here, the two different layers are also arranged distortedly.

Eu_2O_2Br is the first mixed-valent europium(II/III) oxide-bromide. The crystal structure (monoclinic, $I2/m$) also contains $\{Eu_4O\}$ tetrahedra connected to two kinds of chains which combine to corrugated layers $[Eu_2O_2]^+$. These layers, in turn, are sheathed by corrugated layers of bromide ions.

Kurze Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Lanthanid-Halogeniden des Typs $A^{\text{II}}\text{MI}_4$ mit $A = \text{Erdalkali- / Selten-Erdmetall}$ und $M = \text{La, Ce}$ sowie die Darstellung von Selten-Erd-Oxidhalogeniden des M_4OX_6 -Typs mit $M = \text{Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb}$ und $X = \text{Cl, Br, I}$.

Mit EuLaI_4 konnte eine neue Verbindung des $A^{\text{II}}\text{MI}_4$ -Typs hergestellt werden, welcher in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$ kristallisiert. Das wichtigste Merkmal dieses Strukturtyps ist ein Strang von flächenverknüpften, quadratischen $[\text{MI}_8]$ -Antiprismen. Dies steht im Einklang mit der Formel $A[\text{MI}_{8/2}]$, wobei die ungewöhnlich kurzen $M-M$ -Abstände äquidistant sind. Entsprechend der Formulierung $(A^{2+})(M^{3+})(e^-)(I^-)_4$ könnten die Verbindungen des $A^{\text{II}}\text{MI}_4$ -Typs eindimensionale Metalle darstellen, in dem die Überschusselektronen im 5d-Band lokalisiert sein sollten.

$\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Cl}_6$ und $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ sind zwei bekannte Vertreter des $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{X}_6$ -Typs, die im Multigrammmaßstab hergestellt werden konnten. Mit $M = \text{Sm, Eu, Eu/Sc, Eu/Ba}$ und $X = \text{Br, I}$ wurden fünf neue Verbindungen dieses Typs, der hexagonal in der Raumgruppe $P6_3mc$ kristallisiert, gefunden. Die für diesen Strukturtyp charakteristischen, isolierten $\{\text{M}_4\text{O}\}$ -Tetraeder sind gemäß der Formulierung $\{(\text{M}_2\text{M}_1)_3\text{O}\}(\mu_1\text{-X}_6)(\mu_1\text{-X}_3)(\mu_2\text{-X}_3)(\mu_2\text{-X}_2)(\mu_3\text{-X}_2)$ von 18 Halogenid-Ionen umgeben und über sie zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzt.

Trans-kantenverknüpfte $\{\text{M}_4\text{Z}\}$ -Tetraeder liegen in den Verbindungen Eu_2OI_2 , $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ und $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ vor. In der Kristallstruktur von Eu_2OI_2 , welches in der orthorhombischen Raumgruppe $Imcb$ kristallisiert, sind die $\{\text{Eu}_{4/2}\text{O}\}$ -Tetraederketten nur von Iod-Atomen umhüllt und werden durch sie zu einer dreidimensionalen Struktur verbrückt. Im Falle von $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ bzw. $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ sind die kantenverknüpften $\{\text{M}_4\text{Z}\}$ -Tetraeder von statistisch verteilten Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen zentriert sowie über Iod-Atome zu Schichten verbrückt. In $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ (orthorhombisch, $Fddd$) sind die $\{\text{Ce}_{4/2}\text{Z}\}\text{I}_4$ -Schichten über ein neuntes Ce-Atom gemäß $\text{Ce}[\{\text{Ce}_{4/2}\text{Z}\}\text{I}_4]_4$ verbunden, wobei die Schichten gegeneinander verdreht sind. In $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ (monoklin, $C2/c$) befinden sich zwischen den parallel laufenden $\{\text{La}_{4/2}\text{Z}\}$ -Schichten Schichten aus untereinander unverbrückten $[\text{BaI}_{8/4}]$ -Strängen. Hier sind die verschiedenen Schichten ebenfalls verdreht zueinander angeordnet.

$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ ist das erste gemischtvalente Europium(II/III)-oxidbromid. Die Kristallstruktur (monoklin, $I2/m$) enthält desgleichen $\{\text{Eu}_4\text{O}\}$ -Tetraeder. Sie sind über zwei verschiedene Tetraederketten zu gewellten $[\text{Eu}_2\text{O}_2]^+$ -Schichten miteinander verknüpft. Die $[\text{Eu}_2\text{O}_2]^+$ -Schichten sind wiederum von ebenfalls gewellten Bromid-Ionen-Schichten umgeben.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	3
2	ALLGEMEINER TEIL	6
2.1	Apparative Methoden	6
2.1.1	Argon-Handschuhbox	6
2.1.2	Vakuum- und Inertgasapparatur	7
2.1.3	Quickfit-Ansatz	7
2.1.4	Ampullenmaterial	8
2.1.5	Lichtbogenschweißapparatur	8
2.1.6	Zersetzungsapparatur	9
2.1.7	Sublimationsapparatur	10
2.2	Analytische Methoden	11
2.2.1	Röntgendiffraktometrie an Pulvern	11
2.2.2	Röntgendiffraktometrie an Einkristallen	12
2.2.3	Lumineszenz-Spektroskopie	13
2.2.4	EDAX-Verfahren	14
2.3	Präparative Methoden	15
2.3.1	Darstellung der Selten-Erd-Bromide	15
2.3.2	Darstellung der Selten-Erd-Iodide	15
2.4	Käufliche Chemikalien	16
2.5	Verwendete Geräte	16
2.6	Verwendete Computerprogramme	17

3	SPEZIELLER TEIL	18
3.1	Verbindungen des Typs $A^{II}MI_4$	18
3.1.1	Allgemeine Vorbemerkungen	18
3.1.2	Darstellung von Verbindungen des Typs $A^{II}MI_4$	20
3.1.2.1	Darstellung von $EuLaI_4$	20
3.1.3	Kristallstruktur von Verbindungen des Typs $A^{II}MI_4$	21
3.2	Verbindungen des Typs $\{M_4O\}X_6$ mit isolierten $\{M_4O\}$-Tetraedern	28
3.2.1	Allgemeine Vorbemerkungen	28
3.2.2	Darstellung von Verbindungen des Typs $\{M_4O\}X_6$	29
3.2.2.1	Darstellung von $\{Eu_4O\}Cl_6$, $\{Eu_4O\}Br_6$ und $\{Eu_4O\}I_6$	29
3.2.2.2	Darstellung von $\{Sm_4O\}Br_6$ und $\{Sm_4O\}I_6$	31
3.2.2.3	Darstellung von $\{(Eu/Sc)_4O\}Br_6$	32
3.2.2.4	Darstellung von $\{(Eu/Ba)_4O\}I_6$	32
3.2.3	Kristallstruktur von Verbindungen des Typs $\{M_4O\}X_6$	33
3.3	Verbindungen mit kantenverknüpften $\{M_4O\}$-Tetraedern	46
3.3.1	Allgemeine Vorbemerkungen zu Eu_2OI_2	46
3.3.2	Darstellung von Eu_2OI_2	47
3.3.3	Kristallstruktur von Eu_2OI_2	47
3.3.4	Allgemeine Vorbemerkungen zu Eu_2O_2Br	53
3.3.5	Darstellung von Eu_2O_2Br	54
3.3.6	Kristallstruktur von Eu_2O_2Br	54
3.3.7	Optische Untersuchungen an Eu_2O_2Br	61
3.4	Verbindungen mit kantenverknüpften $\{M_4Z\}$-Tetraedern	62
3.4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	62
3.4.2	Darstellung von Verbindungen des Typs $BaM_4Z_2I_8$ und $M_9Z_4I_{16}$	63
3.4.2.1	Darstellung von $BaLa_4Z_2I_8$	63
3.4.2.2	Darstellung von $Ce_9Z_4I_{16}$	64
3.4.3	Kristallstruktur von Verbindungen des Typs $BaM_4Z_2I_8$ und $M_9Z_4I_{16}$	64
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	76
5	LITERATUR	83

1 EINLEITUNG

Verbindungen mit Selten-Erd-Elementen finden in unserem Alltag ein breites Anwendungsspektrum. Aufgrund ihrer Farbigkeit werden sie u.a. bei der Herstellung von Spezialgläsern verwendet. Zudem dienen sie als Leuchtstoffe in Bildröhren, Dioden und Leuchtstoffröhren. Darüber hinaus werden ihre magnetischen Eigenschaften sowohl als Legierungsbestandteil von Permanentmagneten als auch in der Computertechnologie genutzt. Des Weiteren werden sie als Katalysatoren oder auch als Regelstäbe in Kernreaktoren eingesetzt. Dies soll nur einen kleinen Einblick in die Einsatzmöglichkeiten von Lanthanid-Verbindungen gewähren ^[1, 2].

Die Festkörperchemie der Seltenen Erden zeigt ein breites Band an Oxidationsstufen. So sind bei den Halogeniden eine ganze Reihe von niedervalenten Verbindungen bekannt, wie z.B. bei den Iodiden MI_2 ($M = La - Nd, Sm - Gd, Dy, Tm, Yb$) ^[3]. Daneben ist auch das einwertige LaI ^[4] dokumentiert. Bei den Halogeniden lassen sich zwei verschiedene Typen der Diiodide unterscheiden. Einerseits gibt es salzartige Verbindungen, in denen das Selten-Erd-Ion in einem echten zweiwertigen Zustand gemäß $(M^{2+})(X^-)_2$ ($X = Cl, Br, I$) vorliegt. Das ist bei Neodym, Samarium, Europium, Dysprosium, Thulium und Ytterbium der Fall. Diese Diiodide kristallisieren zumeist in isotypen Strukturen der länger bekannten Erdalkalimetall-Halogenide, ihre Elektronenkonfiguration lautet folglich $[Xe] 4f^n 5d^0 6s^0$. Die strukturelle Analogie ist auf die Ähnlichkeit der Ionenradien zurückzuführen.

Andererseits existieren metallische bzw. halbmetallische Selten-Erd-Halogenide mit delokalisierten 5d-Elektronen, die nur formal die Oxidationsstufe +2 besitzen. Dazu gehören die Diiodide von Lanthan, Cer, Praseodym und Gadolinium, die u.a. in Schichtstrukturen vom MoS_2 - oder $CuTi_2$ -Typ kristallisieren. Diese Verbindungen besitzen gemäß der Formulierung $(M^{3+})(e^-)(X^-)_2$ ein „freies“ Elektron mit der Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^{n-1} 5d^1 6s^0$, wobei das breite 5d-Band energetisch tiefer liegt als das schmale 4f-Band. Dies kann sich im Falle von Lanthandiiodid in Form einer zweidimensionalen Leitfähigkeit oder im Falle von Gadoliniumdiiodid in Form eines magnetischen Übergangs äußern ^[5, 6, 7].

Daneben können die elektronenarmen Selten-Erdmetalle auch Clusterverbindungen aufbauen. Diese können durch Elektronendonatoren wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff, stabilisiert werden, wobei sich die interstitiellen Atome innerhalb von Polyedern, wie Tetraedern, Oktaedern, trigonalen Bipyramiden etc., befinden. Die Stabilisierung des Clusters wird dadurch erreicht, dass die tief liegenden Cluster-Orbitale mit geeigneter Symmetrie mit

den π , σ_p und π^* -Orbitalen des „Interstitials“ bindend wechselwirken können, so dass durch Kovalenz die Zustandsdichte der Elektronen im Cluster zunimmt^[8]. Ein Beispiel dafür sind die Verbindungen des Typs $\{M_4O\}X_6$ ($M = \text{Sm, Eu, Yb}$; $X = \text{Cl, Br}$)^[9, 10, 11]. Auch Clusterverbindungen ohne interstitiell stabilisierende Atome bzw. Atomgruppen, wie Gd_2Cl_3 ^[12, 13, 14] oder $\text{PrI}_2\text{-V}$ ^[15, 16] sind bekannt.

In der Vergangenheit ist die Reduktion der Lanthanid-Halogenide mit Alkalimetallen bereits eingehend von *Meyer et al.*^[17, 18, 19] untersucht worden. Auffällig dabei ist, dass die überwiegend beobachteten Verbindungstypen AMX_3 und AM_2X_5 ($A = \text{Li} - \text{Cs}$; $M = \text{Nd, Sm, Dy, Tm, Yb, Sc}$; $X = \text{F} - \text{I}$) fast ausschließlich von Selten-Erd-Metallen des salzartigen Typs gebildet werden. Die Verbindungen vom AMX_3 -Typ kristallisieren dabei in der Perowskit-Struktur oder in verwandten Strukturen. Die AM_2X_5 -Verbindungen kristallisieren im TlPb_2Cl_5 - oder im FeU_2S_5 -Typ. Weitere Verbindungstypen sind A_2MX_4 , A_4MX_6 und AM_2X_6 , jedoch existieren hierzu nur wenige Beispiele.

Die Einführung der Erdalkalimetalle zur Reduktion der Lanthanid-Halogenide hat mit dem Strukturtyp $\text{A}^{\text{II}}\text{MI}_4$ ($A = \text{Sr, Ba}$; $M = \text{La, Ce}$)^[20, 21, 22] gezeigt, dass es auch möglich ist, niedervalente Verbindungen der Selten-Erd-Elemente zu synthetisieren, deren Diiodide einen metallischen Charakter besitzen. Diese Verbindungen könnten entsprechend der Formulierung $(\text{A}^{2+})(\text{M}^{3+})(\text{e}^-)(\text{I}^-)_4$ ebenfalls ein Exzess-Elektron im 5d-Band besitzen, dies könnte wiederum zu interessanten elektrischen wie magnetischen Eigenschaften führen. Die Darstellung und röntgenographische Charakterisierung solcher Verbindungen war ein Ziel der vorliegenden Arbeit.

Im Gegensatz zum breiten Spektrum an Oxidationsstufen in der Festkörperchemie steht die Molekülchemie mit ihren eher eingeschränkten Möglichkeiten. Sie wird bislang von (Molekül-)Verbindungen, in denen das Zentralatom die Oxidationsstufe +3 einnimmt, dominiert. Dennoch konnten für die Elemente Samarium, Europium und Ytterbium bereits Molekülverbindungen der Oxidationsstufe +2 gefunden werden. Die Oxidationsstufe +2 wird bei Europium und Ytterbium durch das Erreichen einer halb- bzw. vollbesetzten f-Schale erzielt. „Samarocen“ (Bis(pentamethylcyclopentadienyl)samarium)^[23] und *Kagans Reagenz* (Samariumdiiodid)^[24] sind die beiden bekanntesten Vertreter dieser Gruppe. Beide Verbindungen haben sich als Reagenzien für gezielte Redoxreaktionen etablieren können. Clusterverbindungen der Seltenen Erden sind in der Molekülchemie dagegen gänzlich unbekannt. Allerdings konnten mit $[\text{MI}_2(\text{dme})_3]$ und $[\text{MI}_2(\text{THF})_5]$ ($M = \text{Nd, Dy, Tm}$)^[25, 26, 27] solvatisierte Diiodidkomplexe der zweiwertigen Lanthanide hergestellt werden.

Diese Verbindungen besitzen ein hohes Reduktionspotential, was sie zu interessanten Reagenzien für die anorganische bzw. organische Synthese macht, denn dadurch werden Kupplungsreaktionen möglich, die mit Samariumdiodid nicht bzw. nur unter hoch toxischen Bedingungen durchgeführt werden können^[28]. Eine weitere molekulare divalente Selten-Erd-Verbindung ist das $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2][(\text{LaCp}_2^{\text{tt}})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$. Hierbei sind die beiden $\text{La}^{\text{II}}\text{Cp}_2^{\text{tt}}$ -Fragmente über eine $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Einheit miteinander verbunden. Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie konnte belegt werden, dass das Lanthan im formal zweiwertigem Zustand vorliegt^[29, 30].

Im Rahmen des Kooperationsprojekts „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten“ (SPP 1166) zur Darstellung von Molekülverbindungen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen mit dem Arbeitskreis *Kempe* (Universität Bayreuth) sollten nun Verbindungen des Typs $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{X}_6$ im Multigrammmaßstab dargestellt werden. Die in diesen Verbindungen enthaltenen metallreichen $\{\text{M}_4\text{O}\}$ -Fragmente sollen in einem zweiten Schritt aus dem Festkörper „herausgeschält“ und durch maßgeschneiderte Liganden stabilisiert werden. Das „Herausschälen“ kann dabei durch Ligandentransferreaktionen, durch Salzmetathese, durch Trimethylsilylhalogenid-Eliminierung oder durch Reaktionen in der Aminopyridin-Schmelze erfolgen. Durch die intermolekulare Separation der $\{\text{M}_4\text{O}\}^{6+}$ -Cluster wird erhofft, dass aufgrund möglicher intramolekularer Wechselwirkungen, z.B. zwischen den Metallionen des Clusters, besondere Eigenschaften im Hinblick auf Lumineszenz und Magnetismus beobachtet werden können. Des Weiteren würde die Löslichkeit der molekularen Clusterverbindungen unter ambienten Bedingungen vielfältige Anwendungen in der Materialwissenschaft und in der Katalyse zulassen.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Apparative Methoden

2.1.1 Argon-Handschuhbox

Der überwiegende Teil der präparativen Arbeiten wurde in Handschuhboxen (diverse Typen, Fa. M. Braun, Garching, D) durchgeführt, da die verwendeten und synthetisierten Substanzen oxidations- und hydrolyseempfindlich sind.

Das Arbeiten wird durch Gummihandschuhe, die in eine Plexiglasscheibe eingelassen sind, ermöglicht. Chemikalien und Arbeitsgeräte können über zwei verschieden große Schleusen in die Box eingebracht werden. Dazu werden die Schleusen nach dem Befüllen zuerst evakuiert und anschließend mit Argon geflutet. Im permanenten Umwälzbetrieb wird das Argon-Schutzgas mittels Kupferkatalysator und Molekularsieb ständig von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit. Die Konzentrationen von Sauerstoff und Wasser werden mit Hilfe von Analyzern überprüft und liegen im Regelbetrieb unterhalb von 2 bzw. 0,4 ppm.

In der Handschuhbox des Typs MB 200B (Fa. M. Braun, Garching, D) steht für die Einwaage der Edukte eine Analysenwaage (Fa. Faust, Köln, D) zur Verfügung. In die Frontscheibe der Handschuhbox des Typs Labmaster 130 (Fa. M. Braun, Garching, D) ist ein Mikroskop (Typ MZ 6, Fa. Leica, Heerbrugg, CH) eingelassen. Dieses ist ausgestattet mit einem Polarisationsfilter und einer Schwanenhalslampe zur Begutachtung der Produkte sowie dem Selektieren und Präparieren der Kristalle.

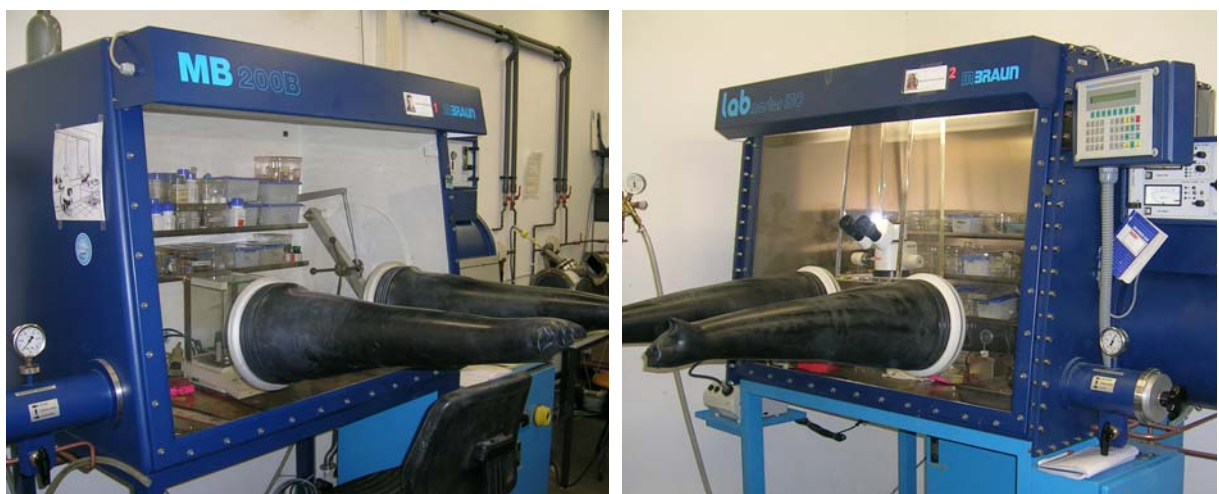
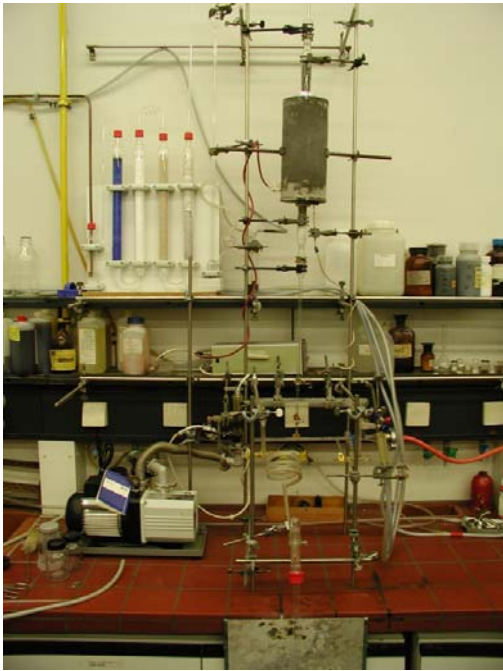


Abbildung 1: Argon-Handschuhboxen: MB 200B (links) und Labmaster 130 (rechts)

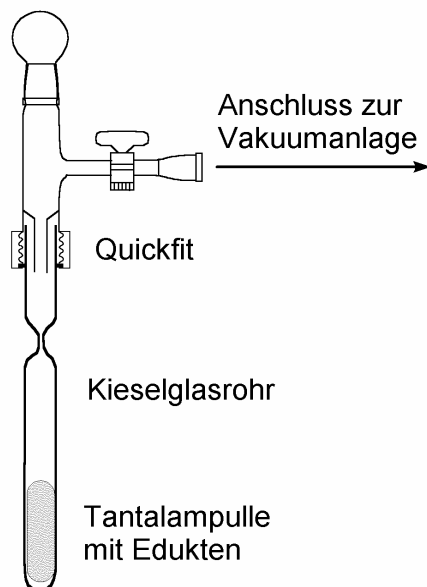
2.1.2 Vakuum- und Inertgasapparatur



Die Vakuum- und Inertgasapparatur besteht aus zwei durch Hähne voneinander getrennten Teilen. Angeschlossene Glasgeräte (z.B. Quickfit-Ansatz mit Kieselglasrohr) können zum einen mit Hilfe einer Ölrotationspumpe (Typ D10E T1, Fa. Leybold, Köln, D) evakuiert werden und zum anderen mit einem Schutzgas (hier: Argon, getrocknet und gereinigt über Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb, Phosphorpentoxid und heißem Titanschwamm) gespült werden.

Abbildung 2: Vakuum- und Inertgasapparatur

2.1.3 Quickfit-Ansatz



Der Quickfit-Ansatz ist die Verbindung zwischen Kieselglasrohr und Vakuum- und Inertgasapparatur. Er besteht aus einem T-förmigem Glasrohr, welches oben mit einer Schliffkappe verschlossen wird. Seitlich befindet sich ein Hahn mit einem Schliff. Hiermit wird der Quickfit-Ansatz an die Vakuum- und Inertgasapparatur angeschlossen. Das zuvor am Knallgasgebläsebrenner verjüngte Kieselglasrohr wird am unteren Ende mit Hilfe einer Schraubkappe mit Silicongummidichtung luftdicht verschlossen. Nun kann eine Kieselglasampulle an der Vakuum- und Inertgasapparatur abgeschmolzen werden.

Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Quickfit-Ansatzes

2.1.4 Ampullenmaterial

Die Synthese aller Lanthanid-Verbindungen wurde in Tantalampullen durchgeführt. Dazu wird Tantalrohr (Fa. Plansee, Reutte, A) mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm in ca. 4 cm lange Stücke geschnitten. Um die Metallrohrstücke von ihrer Oxidschicht zu befreien, werden diese in einem 2:1:1-Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure, 65 %iger Salpetersäure und 40 %iger Flußsäure bei gelinder Hitze ($\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) gereinigt. Nach dem Trocknen werden die Metallrohrstücke zugekniffen, mit einem Hebelvorschneider glatt abgeschnitten und in der Lichtbogenschweißapparatur (s.u.) verschweißt.

Kieselglasampullen (Fa. VWR International, Darmstadt, D) dienen einerseits bei der Darstellung der Selten-Erd-Triiodide direkt als Reaktionscontainer und andererseits als Ummantelung der Tantalampullen, um diese vor Oxidation zu schützen.

2.1.5 Lichtbogenschweißapparatur

Die Lichtbogenschweißapparatur (Eigenbau, Universität Gießen, D) wird zum einseitigen bzw. zum endgültigen Verschließen der Tantalampullen verwendet. Die Apparatur besteht aus einem zylindrischen Stahlgehäuse mit einem mittig angebrachten Sichtfenster, einem Ventil zum Evakuieren bzw. zum Einleiten des Schweißgases, einem Flanschdeckel und zwei beweglichen Wolframelektroden. Die eine Elektrode befindet sich in der Mitte des Flanschdeckels und trägt den Ampullenhalter. Die andere Elektrode ist oberhalb des Sichtfensters angebracht und mit einer Schweißnadel versehen. Der Schweißvorgang erfolgt - nach vorangegangenem Evakuieren - unter einer Heliumatmosphäre von 750 mbar und einem Arbeitsstrom von 6 – 8 A.



Abbildung 4: Lichtbogenschweißapparatur

2.1.6 Zersetzungsapparatur

Die Zersetzungsapparatur setzt sich zusammen aus einem Röhrenofen mit Temperaturregler und einem Kieselglasrohr, welches durch einen Planschliff mit einer Kappe verschlossen wird. Das Kieselglasrohr trägt seitlich ein Auslassrohr. In die Kappe ist ein Einleitungsrohr eingelassen. So ist es möglich, die Kieselglasanlage zu evakuieren oder Schutzgas einzuleiten. Die zu zersetzende Substanz wird auf einem Kieselglasschiffchen in die Anlage eingebracht. Danach wird mit folgendem Temperaturprogramm die Zersetzung durchgeführt: Zuerst wird mit 50 °C/h auf 120 °C aufgeheizt und diese Temperatur vier bis sechs Stunden gehalten. Es folgt ein erneutes Aufheizen mit ebenfalls 50 °C/h auf die gewünschte, substanzabhängige Zersetzungstemperatur. Diese wird dann 20 – 24 Stunden beibehalten und schließlich mit 90 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Beendigung des Temperaturprogramms kann die komplette Kieselglasanlage in die Argon-Handschuhbox eingeschleust werden.

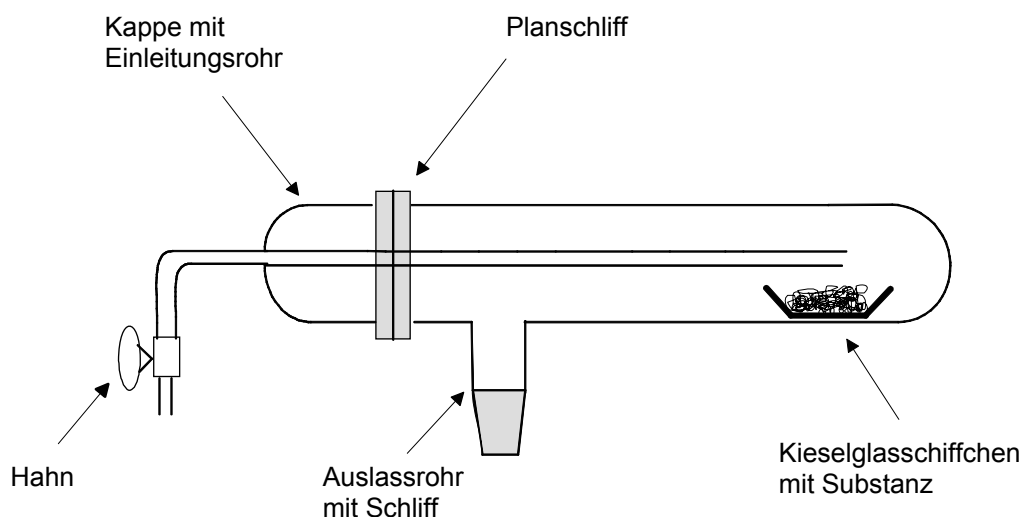


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Zersetzungsapparatur

2.1.7 Sublimationsapparatur

Um überschüssiges Iod bzw. Brom und andere Verunreinigungen aus den dargestellten Selten-Erd-Halogeniden zu entfernen, werden diese in einer Sublimationsapparatur sublimiert. Diese besteht aus einem Pumpenstand mit einer Drehschieberpumpe Typ RZ5 (Fa. Vacuubrand, Wertheim, D) und einer Öldiffusionspumpe Typ DIFF 170 (Fa. Leybold-Heraeus, D). An den Pumpenstand ist eine Vakuuapparatur mit Sublimationsrohr angeschlossen. Die zu sublimierende Substanz wird in einen Tantal- oder Kieselglastiegel gefüllt und dieser in das Sublimationsrohr eingeführt. Der Röhrenofen, in den das Sublimationsrohr hineinragt, ist senkrecht angeordnet. Durch den Temperaturgradienten innerhalb des Sublimationsrohrs schlägt sich das Sublimat an der Wandung in der oberen Tiegelhälfte nieder. Das verwendete Sublimationsprogramm lautet dabei wie folgt: Aufheizen auf 110 °C mit 40 °C/h und anschließendes, zweistündiges Halten dieser Temperatur. Danach erneutes Aufheizen auf die gewünschte, substanzabhängige Sublimationstemperatur wiederum mit 40 °C/h sowie endgültiges Abkühlen auf Raumtemperatur mit 90 °C/h. Nach Beendigung des Temperaturprogramms kann das Sublimationsrohr in die Argon-Handschuhbox eingeschleust und von dem gereinigten Edukt eine Pulverprobe angefertigt werden.

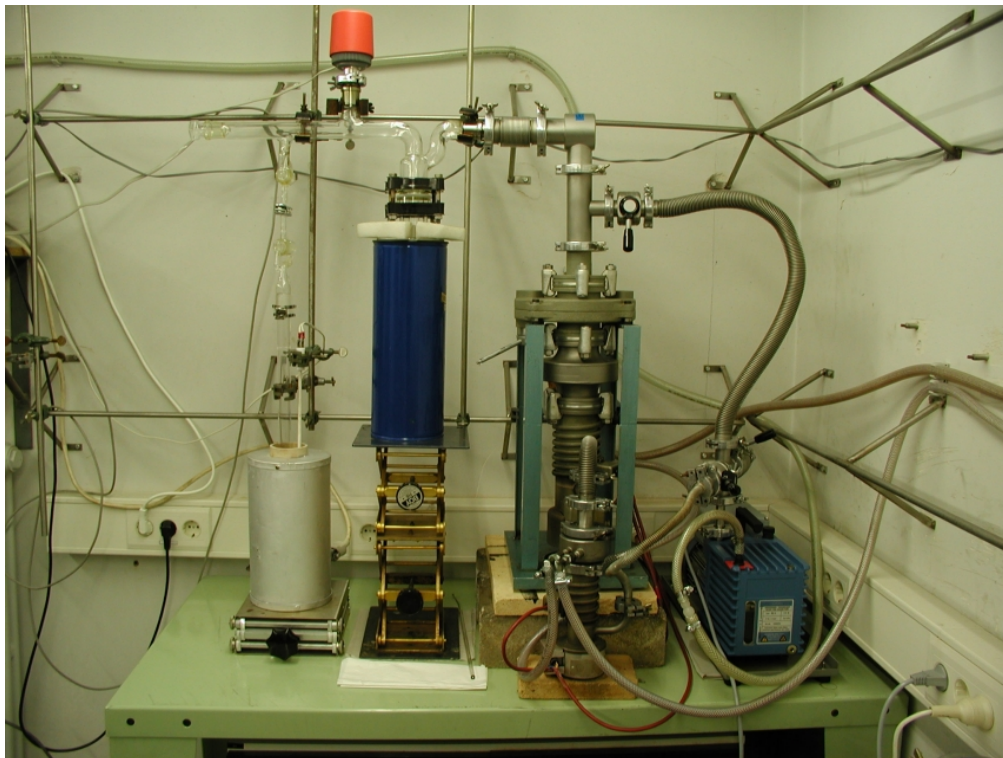


Abbildung 6: Sublimationsapparatur

2.2 Analytische Methoden

2.2.1 Röntgendiffraktometrie an Pulvern

Um die Qualität der dargestellten Edukte überprüfen zu können, werden Pulveraufnahmen mit Hilfe eines Guinier Image Plate Pulverdiffraktometers G 670 (Fa. Huber, Rimsting, D) aufgenommen. Dieses ist mit einer Molybdän-Röntgenröhre, einem fokussierenden Germanium-Monochromator, und einem Bildplatten-Detektor (IP) ausgestattet.

Das zu messende Kristallpulver wird gut homogenisiert und - je nach Absorptionsvermögen des zu untersuchenden Selten-Erd-Halogenids - in eine 0,3 – 0,6 mm dicke Glaskapillare (Fa. Müller, Schönwalde, D) eingefüllt und luftdicht eingeschmolzen.

Die Auswertung der gewonnenen Messdaten erfolgt unter Verwendung des Programmpaketes WIN XPow^[31].



Abbildung 7: Guinier Image Plate Pulverdiffraktometer G 670

2.2.2 Röntgendiffraktometrie an Einkristallen

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen sind notwendig, um die Kristallstrukturen von unbekanntem Substanzen bestimmen zu können. Dazu werden die in den Reaktionsansätzen erhaltenen Einkristalle mittels eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und unter Verwendung eines Glasfadens in eine Glaskapillare ($\varnothing = 0,1 - 0,3 \text{ mm}$) eingebracht. Diese wird anschließend luftdicht eingeschmolzen.

Die Messung erfolgt mit Hilfe eines IPDS I oder II Einkristalldiffraktometers (Imaging Plate Diffraction System, Fa. Stoe, Darmstadt, D). Der Einkristall wird auf einer drehbaren Achse, senkrecht zum Röntgenstrahl, justiert. Die am Kristall gebeugten Strahlen treffen auf eine Bildplatte, die so genannte Imaging Plate. Diese ist mit Bariumbromidfluorid beschichtet, welches mit zweiwertigem Europium dotiert ist. Durch bestimmte Elektronen-Anregungsprozesse werden die Röntgen-Reflexe auf der Bildplatte gespeichert. Sie werden mit Hilfe eines Helium/Neon-Lasers mittels Photonemission ausgelesen. Durch Bestrahlung mit weißem Licht wird die Bildplatte gelöscht. Nach einer 2° -Drehung des Kristalls um eine Orientierungsachse kann die nächste Aufnahme angefertigt werden.

Die Strukturbestimmung und -verfeinerung wird mit Unterstützung der in Win GX^[32] implementierten Computerprogramme SHELXS-97^[33] und SHELXL-97^[34] durchgeführt. Dabei werden mittels *Direkter Methoden* oder der *Patterson-Synthese* die Intensitäten in Elektronendichten umgerechnet und die so gewonnene Struktur über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die R-Werte und die „goodness of fit“ (Goof) zeigen die Güte der gefundenen Strukturlösung an. Abschließend wird der Intensitätsdatensatz einer numerischen Absorptionskorrektur und einer Kristallgestaltoptimierung unterzogen. Dies geschieht unter Verwendung der Computerprogramme X-RED^[35] bzw. X-SHAPE^[36].



Abbildung 8: Einkristalldiffraktometer: IPDS I (links) und IPDS II (rechts)

2.2.3 Lumineszenz-Spektroskopie

Bei der Lumineszenz-Spektroskopie wird anstatt der Absorption die Emission mit Hilfe eines Fluoreszenzspektrometers des Typs SPEX Fluoromax-3 (Fa. Jobin Yvon Inc., Longjumeau cedex, F), das mit einer 150 W Xenon-Lampe ausgestattet ist, gemessen. Hierbei lassen sich prinzipiell zwei Messarten unterscheiden.

Einerseits können Emissionsspektren aufgenommen werden. Dabei wird mit einer festen Anregungsfrequenz eingestrahlt und die auftretende Emission detektiert, wodurch sich Informationen über den Grundzustand des Systems ergeben.

Andererseits werden Anregungsspektren aufgenommen. Zu diesem Zweck wird die eingestrahlte Anregungsfrequenz variiert, während die festgelegte Emission gemessen wird. Daraus ergeben sich Informationen über den angeregten Zustand des Systems.



Abbildung 9: Fluoreszenzspektrometer SPEX Fluoromax-3 mit Probenkammer

2.2.4 EDAX-Verfahren

Durch das EDAX-Verfahren (Energy Dispersive Analysis with X-ray) kann die chemische Zusammensetzung einer sehr kleinen Substanzmenge, wie z.B. die eines Einkristalls, mittels Röntgenfluoreszenz bestimmt werden.

Dazu wird ein Einkristall auf dem Probenträger, der mit einer Graphitfolie versehen ist, fixiert. Das Messverfahren beruht darauf, dass mit Hilfe des Elektronenstrahls eines Rasterelektronenmikroskops (Typ XL 40, Fa. Philips, Eindhoven, NL) kernnahe Elektronen angeregt werden, die bei der Relaxation eine für jedes Element charakteristische Röntgenfluoreszenz zeigen. Die qualitative Analyse der Probe erfolgt aus der emittierten Wellenlänge. Eine ungefähre quantitative Zusammensetzung kann mittels Vergleich mit einem geräteinternen Standard bestimmt werden.



Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskop Typ XL 40 mit PV 9800

2.3 Präparative Methoden

2.3.1 Darstellung der Selten-Erd-Bromide

Die Darstellung der Selten-Erd-Bromide erfolgt über die wässrige Ammonium-halogenidroute^[37]. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sich die Selten-Erd-Bromide (bzw. Selten-Erd-Chloride) relativ einfach und in großer Menge darstellen lassen.

Die Umsetzung erfolgt dabei in zwei Teilschritten. Zunächst wird das Selten-Erd-Oxid zusammen mit einem sechsfachen Überschuss an Ammoniumbromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst. Diese Lösung wird dann bis zur Trockene eingedampft. Das dabei entstehende $(\text{NH}_4)_x\text{MBr}_{x+3}(\text{H}_2\text{O})_y$ ($x = 2$ für $\text{M} = \text{La} - \text{Nd}$; $x = 3$ für $\text{Sm} - \text{Lu}$) wird anschließend in der Zersetzungsapparatur unter kontinuierlichem Pumpenvakuum bei 300 - 400 °C von Kristallwasser und Ammoniumbromid befreit. Die so erhaltenen wasserfreien Selten-Erd-Bromide können jetzt noch in der Sublimationsanlage gereinigt werden.

2.3.2 Darstellung der Selten-Erd-Iodide

Die verwendeten Selten-Erd-Iodide wurden wie folgt aus den Elementen dargestellt.



Als Reaktionsgefäß dient eine Kieselglasampulle. Zur Herstellung dieser wird ein einseitig verschlossenes Kieselglasrohr in einem Abstand von ca. 10 cm stark verjüngt. Das so verjüngte Rohr wird anschließend in der Argon-Handschuhbox mit dem Selten-Erd-Metall befüllt und mit einem Quickfit-Ansatz verschlossen. Nun wird es an die Vakuum- und Inertgasapparatur angeschlossen. Nach dem Evakuieren und dem Austreiben von am Glasrand anhaftendem Wasser wird im Argon-Gegenstrom Iod (10 %iger Überschuss) und eine katalytische Menge Ammoniumiodid zugegeben. Beim erneuten Evakuieren wird die Kieselglasampulle mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um Abdampfen des Iods zu verhindern. Jetzt kann unter dynamischem Vakuum die Kieselglasampulle abgeschmolzen werden.

In einem Röhrenofen wird das Reaktionsgemisch in Anlehnung an das Temperaturprogramm nach Meyer^[38] (100 °C (25 °C/h), 150 °C (5 °C/h), 185 °C (10 °C/h), 12 h, 250 °C (10 °C/h), 9 h, 25 °C (20 °C/h)) zur Reaktion gebracht.

Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Iod im Vakuum unter Erwärmen entfernt und schließlich das Selten-Erd-Iodid zur Reinigung sublimiert.

2.4 Käufliche Chemikalien

Chemikalien	Formel	Reinheit	Hersteller
Argon	Ar	4.8	Linde AG, Hannover, D
Helium	He	4.6	Linde AG, Hannover, D
Ammoniumbromid	NH ₄ Br	p.a.	Merck, Darmstadt, D
Ammoniumiodid	NH ₄ I	p.a.	Merck, Darmstadt, D
Bromwasserstoffsäure (48 %ig)	HBr	p.a.	Acros Organics, Geel, BE
Iod, doppelt sublimiert	I ₂	reinst	Acros Organics, Geel, BE
Natrium	Na	(99 %)	Fluka, Buchs, CH
Strontium	Sr	(99,9 %)	Aldrich, Milwaukee, USA
Barium	Ba	(99,9 %)	Aldrich, Milwaukee, USA
Lanthan	La	(99,9 %)	Chempur, Karlsruhe, D
Cer	Ce	(99,9 %)	Aldrich, Milwaukee, USA
Samarium	Sm	(99,9 %)	Chempur, Karlsruhe, D
Europium	Eu	(99,9 %)	Chempur, Karlsruhe, D
Samariumoxid	Sm ₂ O ₃	(99,9 %)	Fluka, Buchs, CH
Europiumoxid	Eu ₂ O ₃	(99,9 %)	Chempur, Karlsruhe, D
Tantalrohr	—	—	Plansee, Reutte, A
Kieselglasrohr	—	—	VWR Int., Darmstadt, D
Glaskapillare	—	—	Müller, Schönwalde, D

2.5 Verwendete Geräte

Gerät	Modell	Firma
Guinier Image Plate System	G 670	Huber, Rimsting, D
Image Plate Diffraction System	IPDS I & II	Stoe & Cie, Darmstadt, D
Generatoren & Röntgenröhren	diverse Typen	Philips, Eindhoven, NL Seifert, Hamburg, D
Rasterelektronenmikroskop	XL 40 mit PV 9800	Philips, Eindhoven, NL
Fluoreszenzspektrometer	SPEX Fluoromax-3	Jobin Yvon Inc., Longjumeau cedex, F
Argon-Handschuhboxen	diverse Typen	Braun, Garching, D
Lichtbogenerschweißgerät	Eigenbau	Universität Gießen

2.6 Verwendete Computerprogramme

Win XPOW ^[31]

Programmpaket zur Steuerung von Pulverdiffraktometern und zur Indizierung bzw. Verfeinerung von Pulverdiffraktometerdaten.

Win GX ^[32]

Graphische Benutzeroberfläche zur Einkristallstrukturbestimmung.

SHELXS-97 ^[33]

Programm zur Strukturbestimmung aus Einkristalldiffraktometerdaten unter Verwendung von *Direkten Methoden* oder der *Patterson-Synthese*.

SHELXL-97 ^[34]

Programm zur Strukturverfeinerung auf Basis der F^2 -Werte mittels „non-linear-least-squares“-Methoden.

X-RED ^[35]

Programm zur Datenreduktion von Einkristalldiffraktometerdaten (Absorptionskorrektur).

X-SHAPE ^[36]

Programm zur Kristallgestaltoptimierung.

PLATON ^[39]

Programm zur Raumgruppen- und Symmetrieanalyse.

DIAMOND ^[40]

Programm zur Visualisierung und Archivierung von Kristallstrukturen.

3 SPEZIELLER TEIL

3.1 Verbindungen des Typs $A^{II}MI_4$

3.1.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Ternäre Halogenide der Lanthanide mit Erdalkalimetallen wurden bereits 1996 von *Wickleder et al.* [41] untersucht. Dabei wurden Verbindungen des Typs Ba_2MCl_7 ($M = Gd - Yb, Y$) gefunden. Basierend auf diesen Untersuchungen konnte *Masselmann* [42] 1998 weitere Barium-Selten-Erd-Halogenide darstellen. Es konnten Verbindungen mit dreiwertigen Lanthanid-Kationen des Typs $BaMCl_5$, $Ba_8\{M_6O\}Cl_{32}$, $Ba_9\{M_6O\}X_{34}$ ($M = Eu, Gd, Tb$; $X = Cl, Br$) sowie die gemischtvalente Verbindung $(Ba, Eu^{II})_9\{Eu^{III}_6O\}Cl_{34}$ synthetisiert werden. Dabei kristallisieren die drei zuletzt genannten Verbindungen in dreidimensionalen Überstrukturen des CaF_2 -Typs.

Arbeiten, die zu Verbindungen ternärer Selten-Erd-Iodide mit niedervalenten Lanthanid-Kationen geführt hätten, waren bis vor kurzem unbekannt. Erst durch die Synthese von $SrLaI_4$ und $BaLaI_4$ durch *Gerlitzki* [20, 21] im Jahr 2002 konnte diese Lücke geschlossen werden. Im Gegensatz zu den bis dato bekannten, mit Alkalimetallen reduzierten, ternären Selten-Erd-Halogeniden gibt es hier offensichtlich auch Verbindungen der Lanthanide, deren Diiodide metallischen Charakter aufweisen. Die Diiodide von Lanthan, Cer, Praseodym (PrI_2-I) und eine Hochdruckmodifikation des Neodyms kristallisieren alle im $CuTi_2$ -Typ, einer Variante des $MoSi_2$ -Typs [5, 43, 44, 45]. Ein bedeutendes Merkmal dieses Strukturtyps ist das 4^4 -Netz der Metallatome mit äquidistanten Metall-Metall-Abständen. Die Metall-Atome sind zudem achtfach von Iod-Atomen umgeben, so dass sich ein fast idealer Würfel als Koordinationspolyeder ergibt. Diese $[MI_8]$ -Würfel sind über ihre Flächen zu Schichten innerhalb der (110)-Ebene verknüpft, welche wiederum entlang der c -Achse gestapelt sind (Abbildung 11).

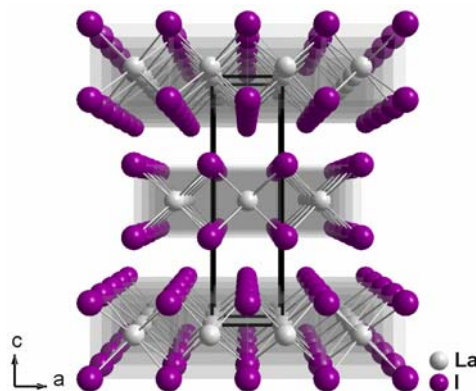


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Lanthandiiodid mit Blick entlang [010]

Physikalische Untersuchungen^[5, 6] und theoretische Berechnungen^[46, 47] haben gezeigt, dass Lanthandiiodid mit seiner Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^0$ ein zweidimensionales Metall ist, was ebenfalls durch die Formulierung $(\text{La}^{3+})(e^-)(\Gamma)_2$ zum Ausdruck gebracht wird. In SrLaI_4 und BaLaI_4 bilden die Lanthan-Ionen Stränge flächenverknüpfter, quadratischer Antiprismen $[\text{LaI}_8]$ mit La–La-„Bindungen“ entlang der a -Achse. Dieses Verhalten und die Ausordnung der Lanthan- und Erdalkali-Ionen auf unterschiedlichen kristallographischen Lagen ist auf die Wechselwirkung zwischen den „überschüssigen“ 5d-Elektronen der Selten-Erd-Ionen zurückzuführen. Ähnlich wie die beim Lanthandiiodid vorhandene zweidimensionale, metallische Leitfähigkeit könnte auch bei SrLaI_4 bzw. bei BaLaI_4 eine metallische Leitfähigkeit infolge der Kristallstruktur entlang der La–La-„Bindungen“ vorhanden sein.

In dem Bestreben weitere Verbindungen des $\text{A}^{\text{II}}\text{MI}_4$ -Typs zu synthetisieren, wurden bisher neun isotype Verbindungen mit Lanthan bzw. Cer als formal zweiwertige Komponente gewonnen. Über die Erdalkalimetalle Strontium und Barium hinaus konnten mit Neodym und Samarium auch „echt“ zweiwertige Selten-Erd-Metalle mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^0$ ($n = 4, 6$) eingesetzt werden. Einen Überblick gibt die Tabelle 1.

Tabelle 1: Übersicht über die bisher dargestellten Verbindungen des Typs $\text{A}^{\text{II}}\text{MI}_4$ und die dazugehörigen Gitterkonstanten

$\text{A}^{\text{II}}\text{MI}_4$	Literatur	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]
SrLaI_4	[20, 21]	742,3(1)	1485,2(3)	862,3(1)	101,07(2)
BaLaI_4	[20, 21]	741,4(1)	1504,0(2)	896,8(1)	102,28(2)
NdLaI_4	[48]	740,3(1)	1480,4(2)	865,8(2)	101,50(2)
SmLaI_4	[48]	742,3(1)	1478,6(3)	859,7(1)	101,01(2)
EuLaI_4	diese Arbeit	739,4(4)	1479,1(6)	854,8(4)	101,15(5)
SrCeI_4	[22]	735,8(2)	1478,3(3)	860,2(2)	101,25(3)
BaCeI_4	[22]	735,2(1)	1498,0(3)	893,6(1)	102,38(2)
NdCeI_4	[48]	735,5(1)	1477,6(3)	863,8(2)	101,36(2)
SmCeI_4	[48]	736,3(1)	1472,8(2)	856,1(1)	101,13(2)

3.1.2 Darstellung von Verbindungen des Typs $A^{II}MI_4$

Verbindungen des Typs $A^{II}MI_4$ können auf zwei verschiedenen Reaktionswegen realisiert werden. Einerseits erfolgt die Darstellung durch metallothermische Reduktion von Selten-Erd-Triiodid mit elementarem Erdalkali- bzw. Selten-Erd-Metall im Verhältnis 2:1. Andererseits werden Verbindungen des $A^{II}MI_4$ -Typs durch die Umsetzung der Selten-Erd-Diiodide miteinander bzw. mit den entsprechenden Erdalkaliiodiden im Verhältnis 1:1 erhalten.

3.1.2.1 Darstellung von $EuLaI_4$

Für die Synthese von $EuLaI_4$ wurde die „Diiodidroute“^[22] gewählt. Dazu mussten zunächst die Diiodide der Selten-Erd-Metalle dargestellt werden. Da im Falle von Europium kein Triiodid existiert, erfolgte die Darstellung des Diiodids analog der Synthese der Selten-Erd-Triiodide aus den Elementen (vgl. Kap. 2.3.2). Lanthandiiodid wurde durch Reduktion des Lanthantriiodids mit Lanthanmetall im Verhältnis 2:1 bei 900 °C erhalten. Die so gewonnenen Diiodide konnten nun im molaren Verhältnis von 1:1 in eine Tantalampulle eingewogen und darin verschweißt werden. Zusätzlich wurde die Tantalampulle mit einer Kieselglasampulle ummantelt, um sie vor Oxidation zu schützen. Die Reaktion erfolgte in einem Röhrenofen durch Aufschmelzen des Europiumdiiodids bei 630 °C mit einer Aufheizrate von 100 °C/h. Diese Temperatur wurde für 96 Stunden gehalten und danach langsam mit 1 °C/h auf 500 °C abgekühlt. Das anschließende Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte mit 100 °C/h. Die so erhaltenen Kristalle sind unregelmäßig geformt und je nach Lichteinfall schwarz- oder blaumetallisch glänzend. Einige dieser Kristalle wurden in Glaskapillaren eingebracht und luftdicht eingeschmolzen. Von ihnen wurden mit Hilfe des IPDS zuerst mehrere Bilder aufgenommen, um die Kristallgüte bestimmen zu können. Von einem geeigneten Kristall wurde dann ein vollständiger Identitätsdatensatz mittels IPDS I angefertigt.

3.1.3 Kristallstruktur von Verbindungen des Typs $A^{II}MI_4$

Alle neun in Tabelle 1 aufgeführten isotypen Verbindungen des Typs $A^{II}MI_4$ kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $I2/a$ (Nr. 15). Die Kristalldaten von $EuLaI_4$ und deren Bestimmung sind in Tabelle 5 angegeben. Die Tabellen 6 und 7 enthalten die Lageparameter, die äquivalenten Temperaturfaktoren und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.

Ähnlich wie im Lanthan- bzw. Cerdiiodid sind die Lanthan- bzw. Cer-Atome in den ternären Verbindungen von jeweils acht Iod-Atomen umgeben. Allerdings ist das Koordinationspolyeder hier kein Würfel, sondern ein quadratisches Antiprisma (Abbildung 12). Die gemittelten La–I- bzw. Ce–I-Abstände innerhalb des Antiprismas variieren in einem kleinen Bereich von 3 pm. Für die fünf Lanthanverbindungen liegen die gemittelten La–I-Abstände zwischen 333,1 und 335,1 pm, mit einem Durchschnitt von 334 pm. Die Ce–I-Abstände der vier Cerverbindungen liegen zwischen 331,5 und 332,3 pm, mit einem Durchschnitt von 332 pm (Tabelle 2). Es zeigt sich eine erwartungsgemäße Verkleinerung der Abstände vom Lanthan zum Cer als Folge der Lanthanidenkontraktion. Die Durchschnittswerte der M–I-Abstände sind nahezu identisch mit denen im Lanthan- bzw. Cerdiiodid (335 bzw. 332 pm) ^[5, 43, 44], was ein Hinweis auf das Vorhandensein eines Exzess-Elektrons sein kann.

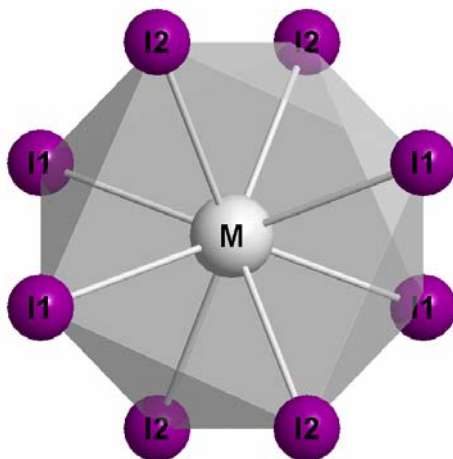


Tabelle 2: Gemittelte Abstände $\langle M-I \rangle$ [pm] im $A^{II}MI_4$ -Typ

$A^{II}MI_4$	$\langle M-I \rangle$
$SmCeI_4$ ^[48]	331,5
$NdCeI_4$	331,7
$SrCeI_4$ ^[22]	331,9
$BaCeI_4$ ^[22]	332,3
Ø	332
$EuLaI_4$	333,1
$NdLaI_4$	333,4
$SmLaI_4$ ^[48]	334,4
$SrLaI_4$ ^[20, 21]	334,5
$BaLaI_4$ ^[20, 21]	335,1
Ø	334

Abbildung 12: Quadratisches $[MI_8]$ -Antiprisma im $A^{II}MI_4$ -Typ (A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu; M = La, Ce)

Die Verbindungen des $A^{II}MI_4$ -Typs können auch formal, entsprechend der Formulierung $2 \times MI_2 = MMI_4$ ($M = La, Ce$), vom Lanthan- bzw. Cerdiodid abgeleitet werden. Dabei wird die Hälfte des Lanthans bzw. des Cers durch die zweiwertige Spezies A^{2+} ($A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu$) ersetzt. Im Einklang mit der Summenformel $A[MI_4]$ müssen die $[MI_8]$ -Antiprismen der ternären Verbindungen über zwei gegenüberliegende Viereckflächen miteinander verknüpft sein. Im Gegensatz dazu werden in den Diiodiden die $[MI_8]$ -Würfel über vier Flächen miteinander koordiniert. Nur so ist gewährleistet, dass sie den Niggli-Formeln $A[MI_{8/2}]$ bzw. $MI_{8/4}$ ($M = La, Ce$) gerecht werden. Aufgrund dieses Verknüpfungsmusters entstehen isolierte Stränge, die entlang der a -Achse ausgerichtet sind. Sie sind das charakteristische Merkmal der Verbindungen des $A^{II}MI_4$ -Typs (Abbildung 13).

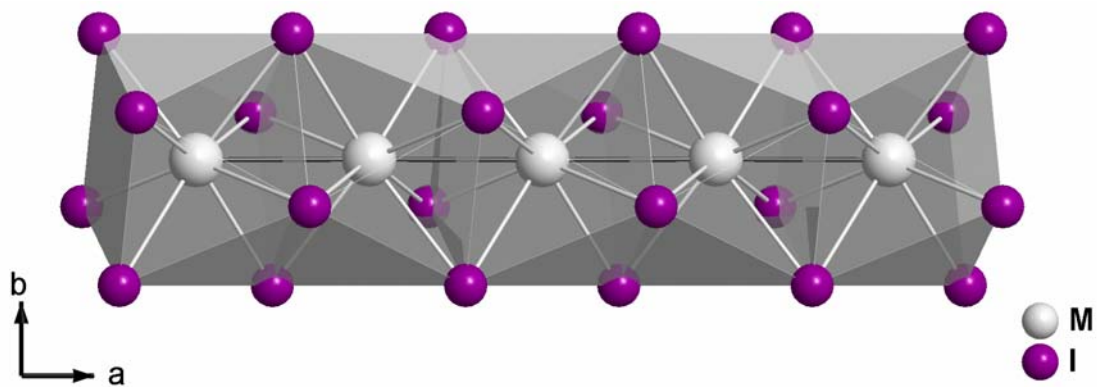


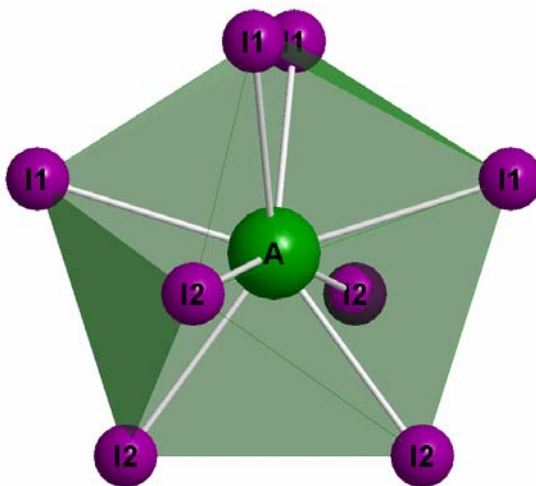
Abbildung 13: Darstellung eines Strangs von flächenverknüpften $[MI_8]$ -Antiprismen des $A^{II}MI_4$ -Typs ($A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu$; $M = La, Ce$)

Die äquidistanten $M-M$ -Abstände entlang dieser Stränge liegen für die Lanthanverbindungen im Bereich von 369,7(2) bis 371,16(5) pm und für die Cerverbindungen im Bereich von 367,60(5) bis 368,13(5) pm. Auch hier zeigt sich wieder, aufgrund der Lanthanidenkontraktion, eine Verkleinerung der Abstände von Lanthan zu Cer. Allerdings sind die $M-M$ -Abstände mit durchschnittlichen 370,6 bzw. 367,9 pm für die Lanthan- bzw. für die Cerverbindungen ungewöhnlich kurz (vgl. Tabelle 3). Denn sowohl in den Diiodiden ^[5, 43, 44] ($La-La$: 391,2 pm; $Ce-Ce$: 387,2 pm) als auch in der erstaunlichen Verbindung LaI ^[4] ($La-La$: 393 pm) sind sie ca. 20 pm länger.

Tabelle 3: Abstände M–M [pm] in Verbindungen des Typs $A^{II}MI_4$ (A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu; M = La, Ce)

$A^{II}LaI_4$	M–M	$A^{II}CeI_4$	M–M
EuLaI ₄	369,7(2)	BaCeI ₄ [22]	367,60(5)
NdLaI ₄	370,16(6)	NdCeI ₄	367,76(6)
BaLaI ₄ [20, 21]	370,71(5)	SrCeI ₄ [22]	367,91(8)
SmLaI ₄ [48]	371,14(6)	SmCeI ₄ [48]	368,13(5)
SrLaI ₄ [20, 21]	371,16(5)	Ø	367,9
Ø	370,6		

Die „echt“ zweiwertigen Ionen A^{2+} (A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu) sind entsprechend der Formel $M[AI_{8/2}]$ ebenfalls achtfach von Iodid umgeben, jedoch ist das Koordinationspolyeder ein Dodekaeder (Abbildung 14). Die gemittelten A–I-Abstände steigen im Einklang mit den wachsenden Ionenradien [49] von $Eu^{2+} < Sm^{2+} < Sr^{2+} < Nd^{2+} < Ba^{2+}$ an (Tabelle 4).

Tabelle 4: Gemittelte Abstände $\langle A-I \rangle$ [pm] im $A^{II}MI_4$ -Typ

$A^{II}MI_4$	$\langle A-I \rangle$
EuLaI ₄	341,7
SmCeI ₄ [48]	341,8
SmLaI ₄ [48]	342,8
SrCeI ₄ [22]	343,3
SrLaI ₄ [20, 21]	344,2
NdCeI ₄	344,3
NdLaI ₄	344,8
BaCeI ₄ [22]	354,2
BaLaI ₄ [20, 21]	355,2

Abbildung 14: $[AI_8]$ -Dodekaeder im $A^{II}MI_4$ -Typ (A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu; M = La, Ce)

Untereinander sind die $[Al_8]$ -Dodekaeder über gemeinsame Kanten verknüpft, wobei Zick-Zack-Ketten entlang der c -Achse entstehen (Abbildung 15). Diese umschließen die antiprismatischen $[MI_8]$ -Stränge halbringförmig. Zudem sind die $[MI_8]$ -Antiprismen über zwei Dreiecksflächen, drei Kanten und vier Ecken des quadratischen Antiprismas mit den $[Al_8]$ -Dodekaedern verbrückt (Abbildung 16).

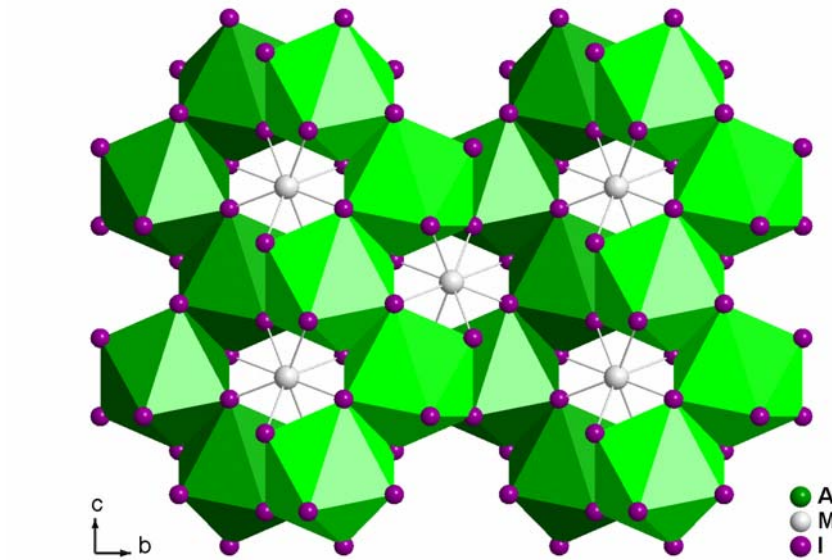


Abbildung 15: Verknüpfung der $[Al_8]$ -Dodekaeder zu Zick-Zack-Ketten mit Blick entlang $[100]$ des $A^{II}MI_4$ -Typs ($A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu$; $M = La, Ce$)

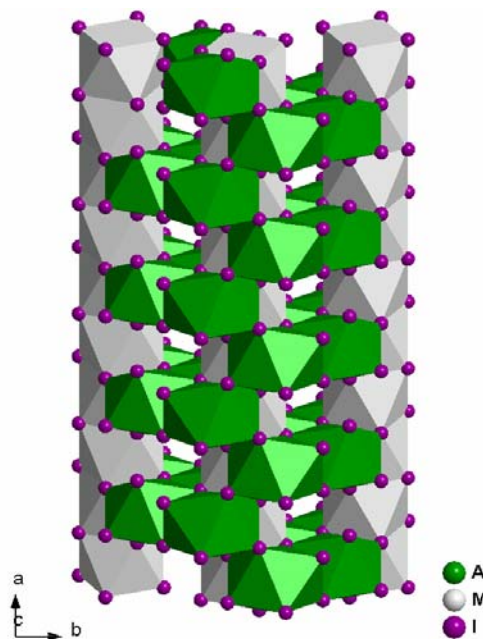


Abbildung 16: Verknüpfungsmotiv zwischen den antiprismatischen $[MI_8]$ -Strängen (grau) und den $[Al_8]$ -Zick-Zack-Ketten (grün) im $A^{II}MI_4$ -Typs ($A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu$; $M = La, Ce$)

Da die M–I-Abstände in den Verbindungen des $A^{\text{II}}\text{MI}_4$ -Typs annähernd gleich jenen in den Diiodiden und, was im Hinblick auf die elektronische Struktur bedeutender ist, jenen in den jeweiligen Triiodiden ($\text{\AA} 334 \text{ pm}$)^[50, 51] sind, ist es möglich, die Verbindungen als $(A^{2+})(M^{3+})(e^-)(I^-)_4$ zu formulieren. Somit sollte sich das Exzess-Elektron im 5d-Band befinden. Zusammen mit den ungewöhnlich kurzen M–M-Abständen ($M = \text{La, Ce}$) entlang der antiprismatischen Stränge sollten die $A^{\text{II}}\text{MI}_4$ -Verbindungen entweder eindimensionale Metalle oder aufgrund einer Peierlsverzerrung Isolatoren sein. Abbildung 17 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $A^{\text{II}}\text{MI}_4$ -Typs mit Blick auf die charakteristischen, antiprismatischen $[\text{MI}_8]$ -Stränge, die entlang der a -Achse verlaufen.

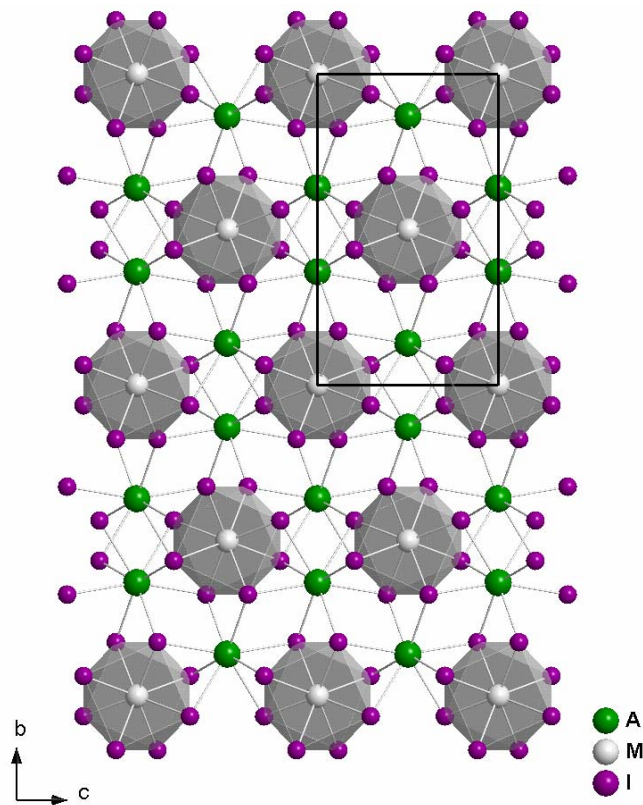


Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $A^{\text{II}}\text{MI}_4$ -Typs ($A = \text{Sr, Ba, Nd, Sm, Eu}$; $M = \text{La, Ce}$) mit Blick auf die charakteristischen, antiprismatischen $[\text{MI}_8]$ -Stränge entlang $[100]$

Tabelle 5: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für EuLa₄

Summenformel	EuLa ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	798,47
Kristallfarbe	schwarzblau
Kristallhabitus	unregelmäßig
Abmessung [mm ³]	0,2 × 0,05 × 0,05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I2/a</i> (Nr. 15)
Gitterkonstanten [pm], [°]; Volumen [10 ⁶ pm ³]	<i>a</i> = 739,4(1)
	<i>b</i> = 1479,1(6)
	<i>c</i> = 854,8(4)
	β = 101,15(5)
	<i>V</i> = 917,2(7)
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	5,782
μ [mm ⁻¹]	23,312
F(000)	1328
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)
Messtemperatur [K]	293(2)
Index-Bereich	- 9 ≤ <i>h</i> ≤ 9
	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18
	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Drehwinkel; Inkremente	0° ≤ φ ≤ 200°; $\Delta\varphi = 2^\circ$
Messbereich [°]	3,8 – 56,3
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	6
Detektorabstand [mm]	60
gemessene Reflexe	3982
symmetrieunabhängige Reflexe	1006
beobachtete Reflexe ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	473
R_{int}	0,2860
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[36]
Strukturbestimmung	SHELXS-97 ^[33] und SHELXL-97 ^[34]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[52]
Parameter	30
R_1 ; wR_2 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,0822; 0,1823
R_1 ; wR_2 (alle Daten)	0,1506; 0,2150
Goodness of fit (alle Daten)	0,839
ICSD	413999

Tabelle 6: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^4 pm^2] ^{a)} für EuLaI_4

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Eu	4e	$1/4$	0,3649(2)	$1/2$	0,0366(9)
La	4e	$1/4$	0,5009(2)	0	0,0189(8)
I1	8f	0,0317(3)	0,3224(2)	0,1221(3)	0,0260(7)
I2	8f	-0,0690(3)	0,4372(2)	0,6951(3)	0,0247(7)

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + U_{33} \cos \beta)] \text{ [}^{53}\text{]}$$

Tabelle 7: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^4 pm^2] ^{b)} für EuLaI_4

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu	0,032(2)	0,047(2)	0,032(2)	0	0,009(1)	0
La	0,011(1)	0,033(2)	0,014(1)	0	0,003(1)	0
I1	0,018(1)	0,033(2)	0,026(1)	0,003(1)	0,0028(9)	0,001(1)
I2	0,015(1)	0,042(2)	0,017(1)	-0,004(1)	0,0029(8)	0,002(1)

$$\text{b) } U_{ij} = \exp[-2\pi(h^2aU_{11} + \dots + 2hkabU_{12})] \text{ [}^{54}\text{]}$$

3.2 Verbindungen des Typs $\{M_4O\}X_6$ mit isolierten $\{M_4O\}$ -Tetraedern

3.2.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die „echt“ zweiwertigen Lanthanide, besonders Sm^{2+} , Eu^{2+} und Yb^{2+} mit ihrer Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^n 5d^0 6s^0$ ($n = 6, 7, 14$), zeigen beim Aufbau von Strukturen ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden Erdalkalimetalle Barium, Strontium und Calcium. Das ist zum Beispiel bei vielen binären und ternären Halogeniden und auch bei den Oxidhalogeniden des Typs $\{M_4O\}X_6$ der Fall.

Eine französische Arbeitsgruppe konnte bereits 1970 mit $\{Ba_4O\}Cl_6$ ^[55] den ersten Vertreter dieser Klasse anhand von Einkristallen und andere anhand von Pulverproben charakterisieren ^[56]. 1986 wurde von *Schleid & Meyer* mit $\{Yb_4O\}Cl_6$ ^[11] erstmals eine Verbindung mit „echt“ zweiwertigen Lanthaniden synthetisiert. Später kamen mit $\{Eu_4O\}Cl_6$, $\{Eu_4O\}Br_6$ ^[10] und $\{Sm_4O\}Cl_6$ ^[9] noch weitere Verbindungen dieses Typs hinzu.

Alle diese Verbindungen enthalten als charakteristische Struktureinheit einen kationischen $\{M_4O\}^{6+}$ -„Cluster“, dessen Aufbau im Wesentlichen ionisch gemäß der Formulierung $\{(M^{2+})_4(O^{2-})\}^{6+}$ verstanden werden muss, da für Metall-Metall-Bindungen keine Elektronen zur Verfügung stehen. Dieser $\{M_4O\}^{6+}$ -„Cluster“ ist von Halogenid-Ionen umhüllt und durch diese zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten sowohl $\{Eu_4O\}Cl_6$ als auch $\{Eu_4O\}Br_6$ phasenrein im Multigrammmaßstab hergestellt werden. Mit $\{Sm_4O\}Br_6$, $\{Sm_4O\}I_6$ und $\{Eu_4O\}I_6$ konnten drei neue Verbindungen synthetisiert werden, wobei $\{Eu_4O\}I_6$ praktisch zeitgleich von *Dronskowski et al.* ^[57], bei dem Versuch $Eu(NCN)_2$ zu synthetisieren, dargestellt und charakterisiert wurde. Des Weiteren konnten mit $\{(Eu/Sc)_4O\}Br_6$ und $\{(Eu/Ba)_4O\}I_6$ zwei Verbindungen gefunden werden, in denen verschiedene Metall-Atome statistisch auf den Metall-Lagen verteilt sind. Tabelle 8 gibt eine Übersicht.

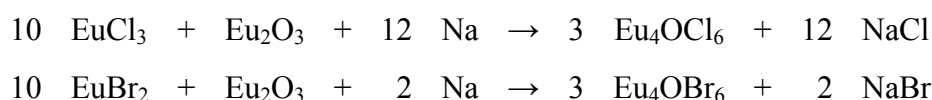
Tabelle 8: Übersicht über die bisher dargestellten und anhand von Einkristalldaten charakterisierten Verbindungen des Typs $\{M_4O\}X_6$

Verbindung	X = Cl	X = Br	X = I
$\{Ca_4O\}X_6$	[58]		
$\{Sr_4O\}X_6$	[59, 60]		[61]
$\{Ba_4O\}X_6$	[55, 62]		[63]
$\{Sm_4O\}X_6$	[9]	diese Arbeit	diese Arbeit
$\{Eu_4O\}X_6$	[10]	[10]	[57], diese Arbeit
$\{Yb_4O\}X_6$	[11]		
$\{(Eu/Sc)_4O\}Br_6$		diese Arbeit	
$\{(Eu/Ba)_4O\}I_6$			diese Arbeit

3.2.2 Darstellung von Verbindungen des Typs $\{M_4O\}X_6$

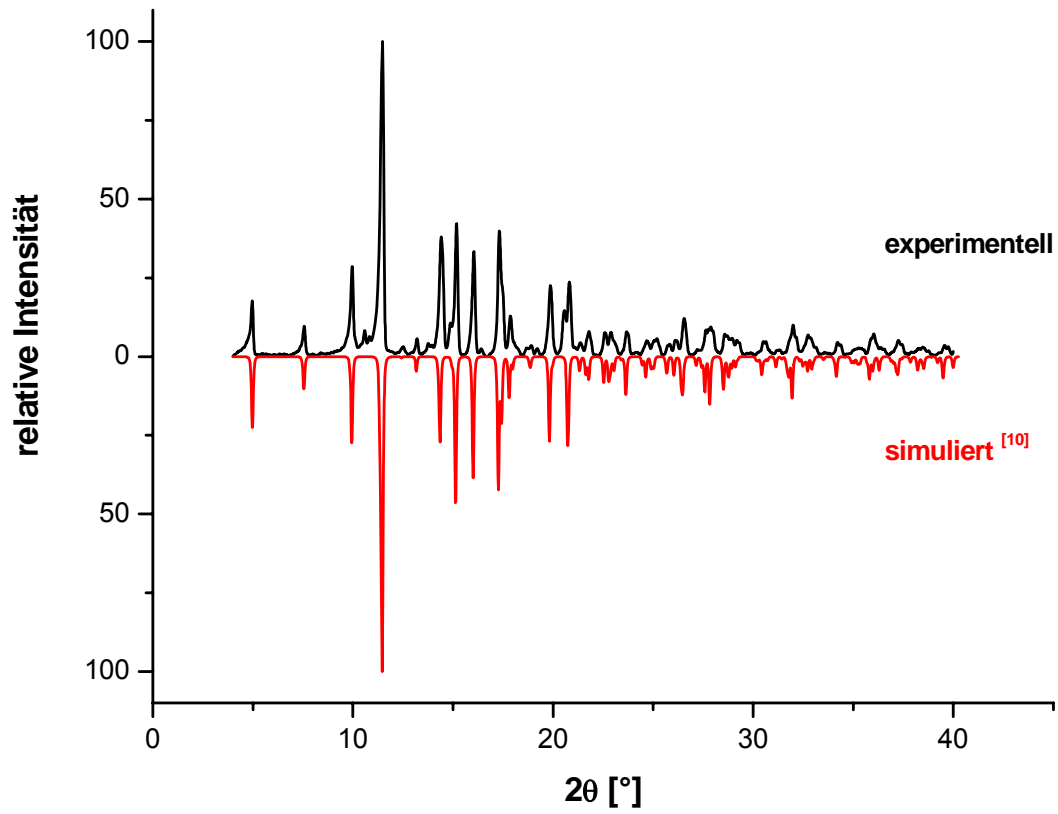
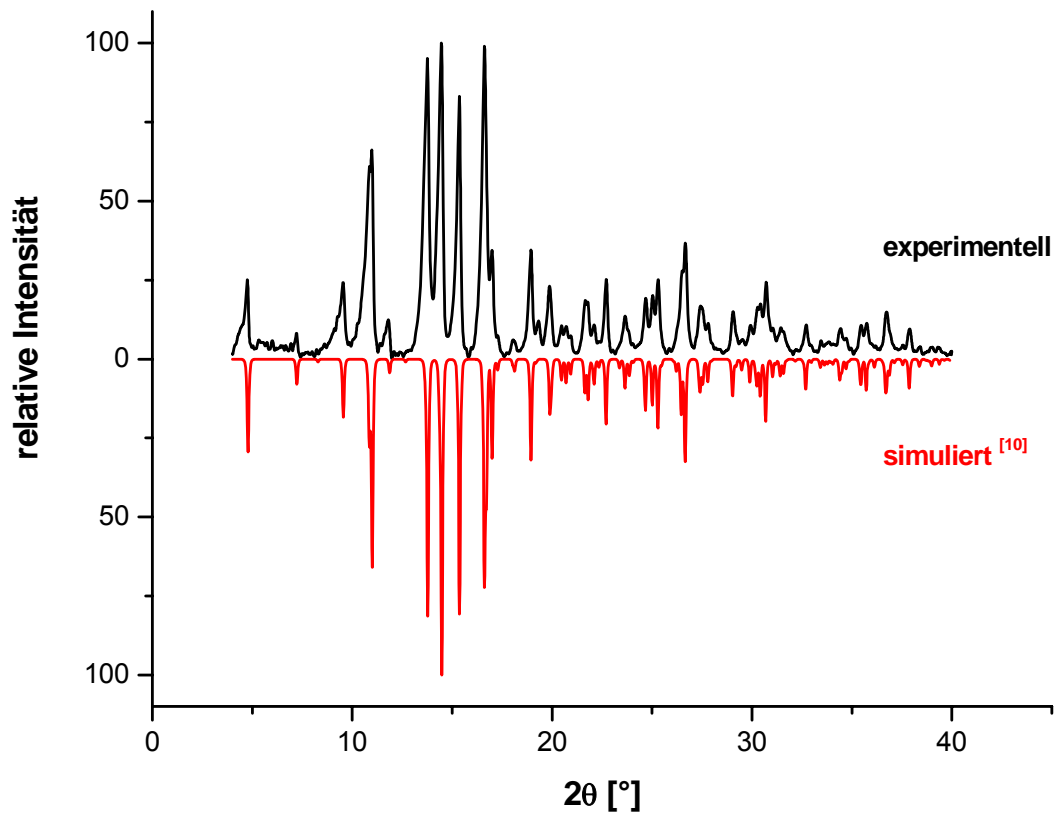
3.2.2.1 Darstellung von $\{Eu_4O\}Cl_6$, $\{Eu_4O\}Br_6$ und $\{Eu_4O\}I_6$

Zur Multigrammsynthese von $\{Eu_4O\}Cl_6$ bzw. $\{Eu_4O\}Br_6$ wurden zunächst die entsprechenden Europiumhalogenide über die Ammoniumhalogenidroute dargestellt (vgl. Kap. 2.3.1). Nach Beendigung der jeweiligen Zersetzung konnte zum einen Europiumtrichlorid ($EuCl_3$) und zum anderen Europiumdibromid ($EuBr_2$) erhalten werden. Die so synthetisierten Europiumhalogenide wurden dann gemäß



in Tantalampullen eingewogen, eingeschweißt und zum Schutz vor Oxidation mit Kieselglasampullen ummantelt. Die Multigrammsynthese von $\{Eu_4O\}Cl_6$ bzw. $\{Eu_4O\}Br_6$ erfolgte anschließend in einem Röhrenofen bei jeweils 850 °C mit einer Aufheizrate von 100 °C/h. Die Temperatur wurde für 168 Stunden gehalten und danach schnell mit 100 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die so erhaltenen gelb-grünen Kristallpulver wurden röntgenographisch untersucht. Die in Abbildung 18 und 19 dargestellten Pulveraufnahmen von $\{Eu_4O\}Cl_6$ und $\{Eu_4O\}Br_6$ zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus Einkristalldaten^[10] simulierten Pulverdiffraktogramme sowie eine gute Phasenreinheit der Verbindungen.

Abbildung 18: Pulverdiffraktogramm von Eu_4OCl_6 Abbildung 19: Pulverdiffraktogramm von Eu_4OBr_6

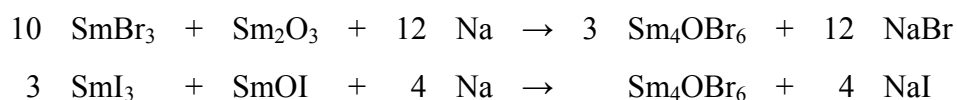
$\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$ hingegen ist als Nebenprodukt bei der Synthese von EuLaI_4 aus den Diiodiden entstanden. Reaktionsführung und -bedingungen sind in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben. Der zum Aufbau der Verbindung des $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{X}_6$ -Typs benötigte Sauerstoff war, wie sich später anhand einer Pulveraufnahme herausstellte, als Verunreinigung bereits im Europiumdiiodid enthalten. Die so entstandenen gelben Kristalle wurden aus dem Reaktionsansatz in Glaskapillaren präpariert und zum Schutz vor Oxidation eingeschmolzen. Zur Überprüfung der Kristallqualität wurden zuerst mit Hilfe des IPDS einige Aufnahmen zur groben Zellbestimmung angefertigt. Anschließend wurde von einem brauchbaren Individuum ein kompletter Intensitätsdatensatz auf dem IPDS I aufgenommen.

3.2.2.2 Darstellung von $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ und $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$

Für die Synthese von $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ bzw. von $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$ wurden zuerst die entsprechenden Samariumtrihalogenide dargestellt (vgl. Kap. 2.3.1 und 2.3.2). Im Falle von $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ wurde dann das Samariumtribromid zusammen mit Samariumsesquioxid (Sm_2O_3) und elementarem Natriummetall im Verhältnis 100 : 1 : 120 in eine Tantalampulle eingewogen und darin eingeschweißt.

Bei der Darstellung von $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$ diente Samariumoxidiodid (SmOI) als Sauerstoffquelle, welches zuvor bei einer Reaktion von Samariumtriiodid mit Samariumsesquioxid und Natrium im molaren Verhältnis 10 : 1 : 12 bei 850 °C gewonnen wurde. Es wurde zusammen mit Samariumtriiodid und metallischem Natrium im molaren Verhältnis von 1 : 30 : 40 in eine Tantalampulle gefüllt und eingeschweißt.

Diese nicht stöchiometrischen Verhältnisse wurden gewählt, um die Sauerstoffkonzentration herabzusetzen, da sonst nur die jeweiligen Selten-Erd-Oxidhalogenide entstehen (s.o.). Dies geschah in Anlehnung an die folgenden Reaktionsgleichungen:



Beide Tantalampullen wurden nun, zum Schutz vor Oxidation, mit einer Kieselglasampulle umhüllt und schließlich in einem Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Zur Darstellung von $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ wurde mit 100 °C/h auf 750 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 168 Stunden gehalten, um dann langsam mit 1 °C/h auf 400 °C abzukühlen. Das anschließende Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte mit 100 °C/h.

Die Synthese von $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$ erfolgte bei 630 °C mit einer Aufheizrate von ebenfalls 100 °C/h. Diese Temperatur wurde für 96 Stunden beibehalten und dann zuerst langsam

(1 °C / h) auf 500 °C und anschließend schnell (100 °C / h) auf Raumtemperatur gebracht. Die erhaltenen Kristalle sind säulenförmig und je nach Lichteinfall dunkelrot bis schwarz. Einige Kristalle der beiden Ansätze wurden in Glaskapillaren eingebracht und luftdicht eingeschmolzen. Nachdem die Kristallgüte mit Hilfe von Laueaufnahmen überprüft worden war, konnten geeignete Einkristalle ausgewählt und mittels IPDS II vollständige Identitätsdatensätze angefertigt werden.

3.2.2.3 *Darstellung von $\{(Eu/Sc)_4O\}Br_6$*

Bei der Multigrammsynthese von $\{Eu_4O\}Br_6$ mit Europiumdibromid - welches zuvor über die Ammoniumhalogenidroute erhalten wurde (vgl. Kap. 2.3.1) -, Europiums sesquioxid und elementarem Natrium im molaren Verhältnis 10:1:2 ist $\{(Eu/Sc)_4O\}Br_6$, offensichtlich aufgrund einer Verunreinigung mit Scandium, in einer Nebenreaktion entstanden. Die Reaktion fand ebenfalls in einer kieselglasummantelten Tantalampulle statt. Sie wurde im Röhrenofen für 336 Stunden bei 750 °C (Aufheizrate: 100 °C / h) gehalten und mit 5 °C / h auf 550 °C abgekühlt, um schließlich mit 100 °C / h auf Raumtemperatur gebracht zu werden. Mehrere der transparenten, roten Kristalle wurden in Glaskapillaren fixiert und unter Luftausschluss verschlossen. Zur Kontrolle der Kristallgüte wurde eine Laueaufnahme angefertigt und anschließend von einem verwendbaren Kristall ein vollständiger Intensitätsdatensatz mittels IPDS I aufgenommen.

3.2.2.4 *Darstellung von $\{(Eu/Ba)_4O\}I_6$*

Bei dem Versuch, eine weitere Verbindung des $AM_4Z_2I_8$ -Typs (vgl. Kap. 3.4) zu synthetisieren, ist $\{(Eu/Ba)_4O\}I_6$ in Form von schwarzen, quaderförmigen Kristallen entstanden. Der Ansatz war ein 10:5:1 molares Gemisch aus EuI_2 - welches zuvor aus den Elementen dargestellt wurde und mit Sauerstoff verunreinigt war (s.o.) -, Bariummetall und Ammoniumiodid. Als Reaktionsgefäß diente auch in diesem Falle eine kieselglasummantelte Tantalampulle. Sie wurde für 10 Stunden bei 780 °C (Aufheizrate: 100 °C / h) im Röhrenofen gehalten und mit 1 °C / h auf 500 °C abgekühlt, um danach mit 100 °C / h auf Raumtemperatur gebracht zu werden. Es wurden mehrere der schwarzen Kristalle in Glaskapillaren eingebracht und luftdicht eingeschmolzen. Die Kristallqualität wurde mit Hilfe einer Laueaufnahme überprüft, um anschließend von einem geeigneten Einkristall einen kompletten Intensitätsdatensatz mit Hilfe des IPDS I anzufertigen.

3.2.3 Kristallstruktur von Verbindungen des Typs $\{M_4O\}X_6$

Alle fünf Verbindungen des Typs $\{M_4O\}X_6$ ($M = \text{Sm, Eu, Eu/Sc, Eu/Ba}$; $X = \text{Br, I}$) sind isotyp und kristallisieren, wie alle Oxidhalogenide dieses Typs (vgl. Tabelle 8), hexagonal in der Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186). Die Kristalldaten und deren Bestimmung, die Lageparameter, die äquivalenten Temperaturfaktoren sowie die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 13 bis 21 angegeben.

Der Strukturtyp $\{M_4O\}X_6$ ist ein Antityp zu bekannten ternären Oxiden und Sulfiden wie $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$ ^[64] und $\text{K}_6[\text{HgS}_4]$ ^[65], im Einklang mit der Formel $X_6\{\text{OM}_4\}$. Eine gute Annäherung an die Bindungsverhältnisse in den Oxidhalogeniden ist eine ionische Formulierung gemäß $\{(\text{M}^{2+})_4(\text{O}^{2-})\}^{6+}(\text{X}^-)_6$, ohne Metall-Metall-Wechselwirkungen. Das charakteristische Merkmal dieser Verbindungen sind isolierte, tetraedrische $\{M_4O\}^{6+}$ -„Cluster“, die nicht miteinander verknüpft sind (Abbildung 20 links). Sie werden lediglich von 18 Halogenid-Ionen umgeben und über diese zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzt. Von den 18 Halogenid-Liganden sind drei über den Flächen (μ_3), sechs über den Kanten (μ_2) und neun terminal (μ_1) angeordnet (Abbildung 20 rechts), was der Formulierung $\{(M_2M_1)_3O\}(\mu_1-X_6)(\mu_1-X_3)(\mu_2-X_3)(\mu_2-X_2)(\mu_3-X_2)$ entspricht.

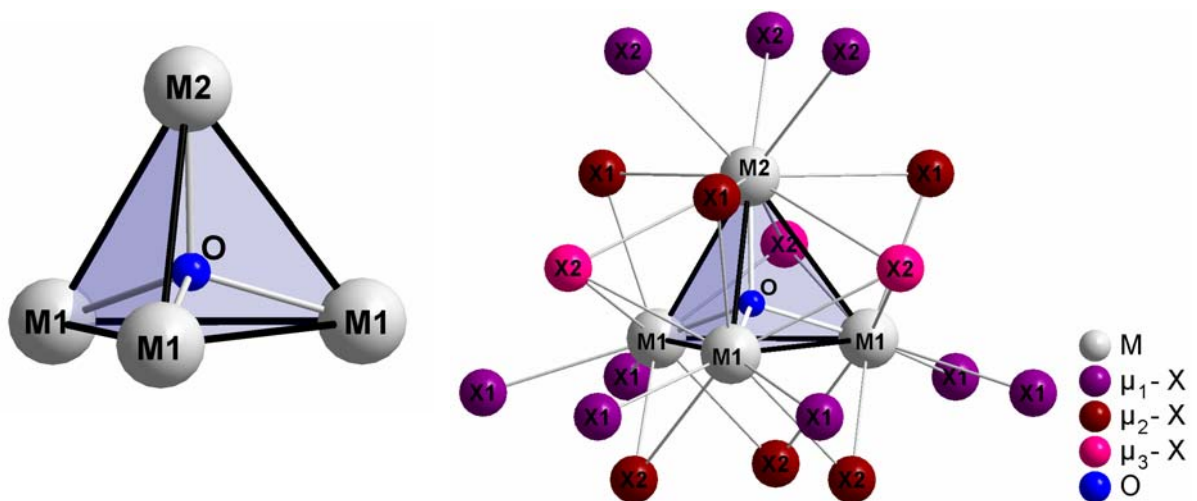


Abbildung 20: Ein tetraedrischer $\{M_4O\}^{6+}$ -„Cluster“ (links) und seine Ligandenhülle bestehend aus 18 Halogenid-Ionen (rechts)

Da es nur sechs Halogenid-Ionen pro Formeleinheit gibt, muss die von Halogenid-Liganden umhüllte $\{M_4O\}^{6+}$ -„Clustereinheit“ entsprechend ihrer Summenformel $\{M_4O\}X_6 = \{(M_2M_1)_3O\}(X_{1\frac{6}{4}} X_{1\frac{3}{2}} X_{2\frac{3}{6}} X_{2\frac{3}{3}} X_{2\frac{3}{2}})$ ^[11] mit weiteren Einheiten vernetzt sein.

Somit ergeben sich für die Halogenid-Ionen die Koordinationszahlen 4 für X1 und 6 für X2 (Abbildung 21).

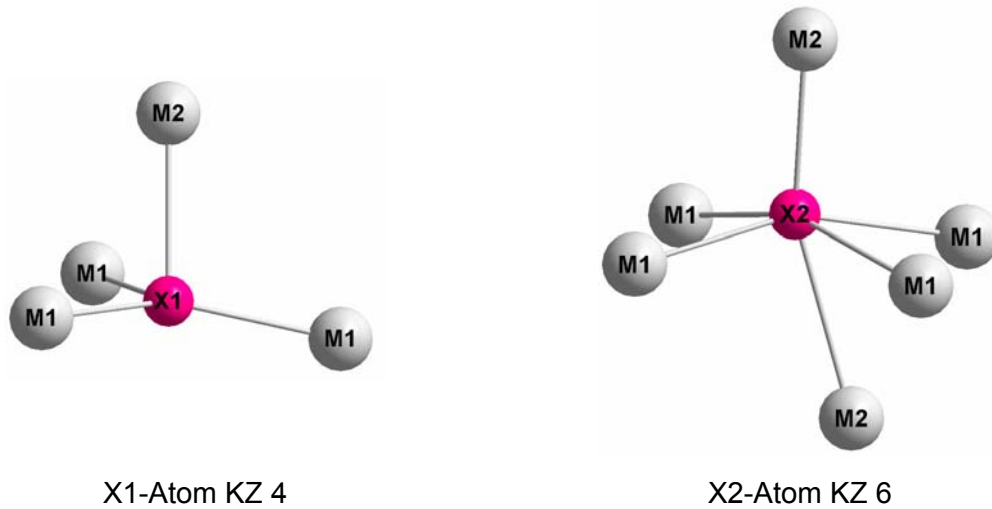


Abbildung 21: Koordinationssphären der Halogenid-Ionen im $\{M_4O\}X_6$ -Typ

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen Ausschnitte aus der Kristallstruktur des $\{M_4O\}X_6$ -Typs mit Blick auf die, durch die Halogenid-Ionen verbrückten, charakteristischen, isolierten $\{M_4O\}^{6+}$ -Tetraeder. Gut zu erkennen ist zum einen die Anordnung der $\{M_4O\}^{6+}$ -Tetraeder entlang der c -Achse (Abbildung 22) und zum anderen die hexagonale Kristallstruktur (Abbildung 23) dieser Verbindungsklasse.

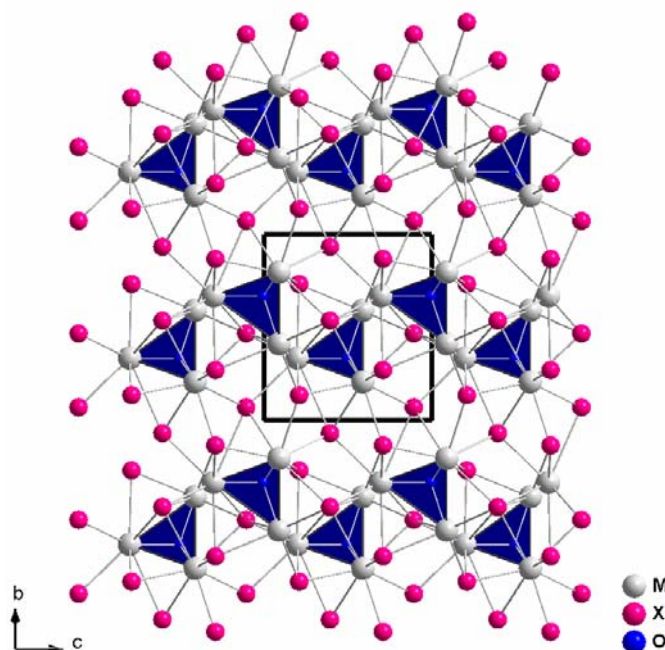


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $\{M_4O\}X_6$ -Typs mit Blick entlang $[100]$ auf die aufgereihten charakteristischen, isolierten $\{M_4O\}^{6+}$ -Tetraeder

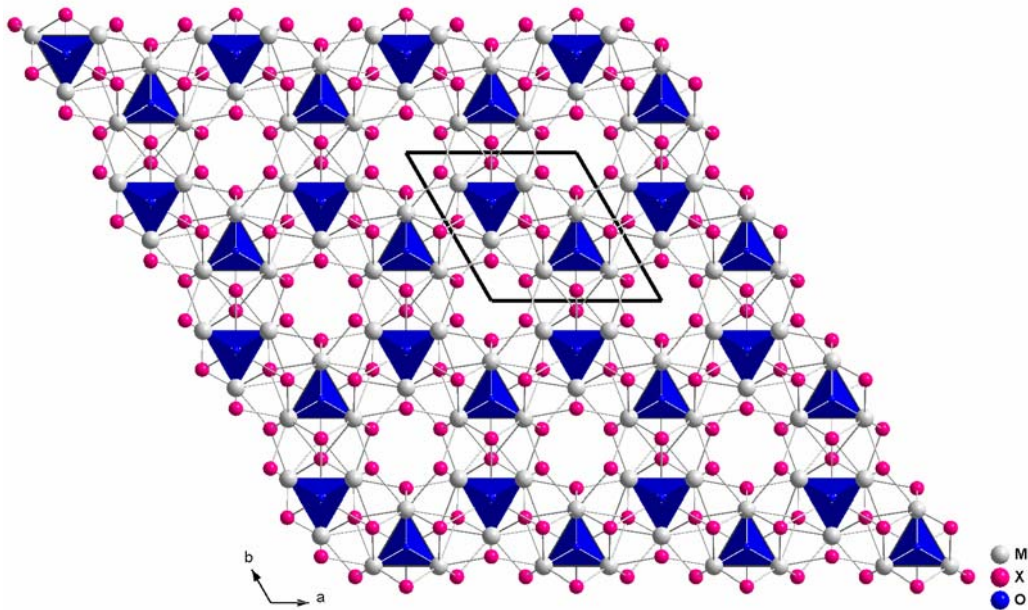


Abbildung 23: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $\{M_4O\}X_6$ -Typs mit Blick entlang $[001]$ auf die charakteristischen, isolierten $\{M_4O\}^{6+}$ -Tetraeder

Wie in Tabelle 9 zu sehen ist, zeigen sowohl die Sm–O- als auch die Sm–Sm- sowie die Sm–X-Abstände eine stete Zunahme vom Chlorid über das Bromid bis zum Iodid. Lediglich der Abstand Sm2–O ist mit 236(2) pm für $\{Sm_4O\}Cl_6$, 238(2) pm für $\{Sm_4O\}Br_6$ und 239(2) pm für $\{Sm_4O\}I_6$ konstant (innerhalb der Fehlergrenzen). Die wachsenden Unterschiede zwischen den Abständen Sm1–O und Sm2–O in der jeweiligen $\{Sm_4O\}X_6$ -Verbindung sind der Grund für eine zunehmende Verzerrung des $\{Sm_4O\}^{6+}$ -Tetraeders. Sie liegen im Chlorid mit $\Delta = 1,6$ pm noch innerhalb der Fehlergrenzen, im Gegensatz zum Bromid bzw. Iodid mit $\Delta = 2,5$ bzw. $\Delta = 4,8$ pm. In ähnlicher Art und Weise wie die Ionenradien der Anionen wachsen, nimmt auch die Deformation des $\{Sm_4O\}^{6+}$ -Tetraeders zu. Allerdings ist dieser, durch die Anionenabstoßung hervorgerufene, elektrostatische Effekt nicht besonders ausgeprägt.

Die Sm–X-Abstände nehmen, wie bereits erwähnt, ebenfalls vom Chlorid (\varnothing 313,0 pm) über das Bromid (\varnothing 327,8 pm) zum Iodid (\varnothing 350,2 pm) hin zu. Dabei ist die Differenz der Sm–X-Abstände mit $\Delta = 14,8$ pm (Chlorid-Bromid) und $\Delta = 22,4$ pm (Bromid-Iodid) vergleichbar mit der Zunahme der Ionenradien der Halogenide. Diese sind für die Koordinationszahl 6 mit 167 (Cl⁻), 182 (Br⁻) und 206 pm (I⁻) angegeben^[49], was einer Zunahme von 15 bzw. 24 pm entspricht. Werden die in Tabelle 9 angegebenen gemittelten Sm–X-Abstände mit der Summe der Ionenradien für Sm²⁺ (KZ 9) und X⁻ (KZ 6) verglichen, so offenbart sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 9: Ausgewählte Abstände [pm] in Verbindungen des Typs $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{X}_6$ (X = Cl, Br, I)

Abstand	Anzahl	$\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Cl}_6$ ^[9]	$\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$	$\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$
Sm1–O	3×	237,6(5)	240,5(5)	243,8(7)
Sm2–O	1×	236(2)	238(2)	239(2)
< Sm–O >		237	240	243
Sm1–Sm2	3×	383,8(1)	387,5(1)	390,7(2)
Sm1–Sm1	3×	390,7(1)	395,7(1)	401,3(1)
< Sm–Sm >		387,3	391,6	396,8
Sm1–X1	3×	296,9(3)	310,4(2)	330,6(2)
Sm1 –X1	6×	296,6(2)	313,8(1)	340,78(8)
Sm1–X2	6×	303,6(3)	318,7(2)	340,1(1)
Sm1–X2	6×	327,3(2)	338,2(2)	355,5(1)
Sm2–X2	3×	298,2(3)	316,1(2)	341,8(2)
Sm2–X1	3×	317,0(2)	334,5(1)	359,7(1)
Sm2–X2	3×	362,4(2)	375,7(1)	396,7(1)
< Sm–X >		313,0	327,8	350,2
$\Sigma r(\text{Sm}^{2+}) + r(\text{X}^-)$ ^{c)}		313	328	352

^{c)} $r(\text{Sm}^{2+} \text{ KZ } 9) = 146 \text{ pm}$ und $r(\text{X}^- \text{ KZ } 6)$: Cl = 167, Br = 182, I = 206 pm ^[49]

Eine Betrachtung der molaren Volumina V_m (s. Tabelle 10) zeigt für die Chloride eine Volumenzunahme in der Reihenfolge: Ca < Yb << Eu ≤ Sr ≈ Sm << Ba. Dasselbe gilt auch für die beiden bekannten Bromide, hier ist das molare Volumen von $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ ebenfalls kleiner als das von $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$. Bei den Iodiden scheinen Strontium und Samarium, ihre Positionen getauscht zu haben, woraus sich die Reihenfolge Eu < Sm < Sr << Ba ergibt. Der Grund dafür könnte ein höherer kovalenter Bindungsanteil in den Sm–I-Bindungen sein. Für die $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{X}_6$ -Verbindungen betragen die Differenzen der molaren Volumina $\Delta = 22,3$ (Chlorid-Bromid) und $\Delta = 37,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Bromid-Iodid). Werden diese durch sechs geteilt, so ergeben sich Werte von $\Delta = 3,7$ und $\Delta = 6,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pro Halogenid-Ion. Sie sind, verglichen mit den Differenzen der *Biltz'schen* Volumeninkremente ^[66] von $\Delta = 5$ bzw. $\Delta = 9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, beträchtlich kleiner.

Tabelle 10: Molare Volumina V_m [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$] von Verbindungen des Typs $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{X}_6$ (M = Ca, Sr, Ba, Sm, Eu, Yb; X = Cl, Br, I)

Verbindung	X = Cl	X = Br	X = I
$\{\text{Ca}_4\text{O}\}\text{X}_6$	147,4 ^[58]		
$\{\text{Sr}_4\text{O}\}\text{X}_6$	167,8 ^[59] 168,3 ^[60]		231,6 ^[61]
$\{\text{Ba}_4\text{O}\}\text{X}_6$	194,2 ^[55] 195,2 ^[62]		257,6 ^[63]
$\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{X}_6$	167,8 ^[9]	191,0	228,8
$\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{X}_6$	166,6 ^[10]	188,9 ^[10]	225,7 ^[57] 226,7
$\{\text{Yb}_4\text{O}\}\text{X}_6$	150,4 ^[11]		
$\{(\text{Eu}/\text{Sc})_4\text{O}\}\text{Br}_6$		188,9	
$\{(\text{Eu}/\text{Ba})_4\text{O}\}\text{I}_6$			245,8

In $\{(\text{Eu}/\text{Sc})_4\text{O}\}\text{Br}_6$ besetzt das Scandium statistisch verteilt die Eu²⁺-Lage. Es ergibt sich die Summenformel $\{(\text{Eu}_{3,92}\text{Sc}_{0,08})\text{O}\}\text{Br}_6$. Wie Tabelle 11 darlegt, sind die Abstände in $\{(\text{Eu}_{3,92}\text{Sc}_{0,08})\text{O}\}\text{Br}_6$ jenen in $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ sehr ähnlich. Die meisten Abstände liegen innerhalb der Fehlergrenzen, was auf den geringen Scandium-Anteil zurückzuführen ist. In beiden Verbindungen betragen die durchschnittlichen M–O-Abstände 239 pm. In $\{(\text{Eu}_{3,92}\text{Sc}_{0,08})\text{O}\}\text{Br}_6$ ist der mittlere M–M-Abstand mit 389,6 pm vernachlässigbar kleiner als der in $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ mit 389,8 pm. Die gemittelten M–Br-Abstände sind mit 326,7 in $\{(\text{Eu}_{3,92}\text{Sc}_{0,08})\text{O}\}\text{Br}_6$ und 326,6 pm in $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ fast identisch. Verglichen mit der Summe der Ionenradien von Eu^{2+} (KZ 9) und Br^- (KZ 6) von 326 pm zeigt sich wiederum eine sehr gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten von 326,7 für $\{(\text{Eu}/\text{Sc})_4\text{O}\}\text{Br}_6$ und 326,6 pm für $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Br}_6$.

Tabelle 11: Ausgewählte Abstände [pm] in Verbindungen des Typs $\{M_4O\}Br_6$ (M = Eu, Eu/Sc)

Abstand	Anzahl	$\{(Eu/Sc)_4O\}Br_6$	$\{Eu_4O\}Br_6$ ^[10]
M1–O	3×	239,0(7)	239,3(7)
M2–O	1×	238(2)	237(2)
< M–O >		239	239
M1–M2	3×	385,4(1)	385,5(2)
M1–M1	3×	393,8(1)	394,1(1)
< M–M >		389,6	389,8
M1–Br1	3×	308,7(2)	308,1(2)
M1–Br1	6×	313,1(1)	313,2(1)
M1–Br2	6×	317,3(2)	317,0(2)
M1–Br2	6×	337,2(1)	337,5(1)
M2–Br2	3×	314,6(2)	314,6(2)
M2–Br1	3×	333,2(1)	333,2(1)
M2–Br2	3×	374,8(2)	374,9(2)
< M–Br >		326,7	326,6
$\Sigma r(Eu^{2+}) + r(Br^-)^d$			326

^{d)} $r(Eu^{2+} \text{ KZ } 9) = 144 \text{ pm}$ und $r(Br^- \text{ KZ } 6) = 182 \text{ pm}$ ^[49]

Auch in $\{(Eu/Ba)_4O\}I_6$ sind Europium und Barium statistisch verteilt, diesmal allerdings auf beiden kristallographisch unterschiedlichen Lagen. Daraus ergibt sich die Summenformel $\{(Eu_{1,63}Ba_{2,37})O\}I_6$. Ein Vergleich der Abstände in $\{(Eu_{1,63}Ba_{2,37})O\}I_6$ mit jenen in $\{Eu_4O\}I_6$ bzw. $\{Ba_4O\}I_6$ zeigt, dass sie erwartungsgemäß zwischen beiden reinen Verbindungen liegen (s. Tabelle 12). Bei genauerer Betrachtung der durchschnittlichen Abstände M–O (249 pm), M–M (407,4 pm) und M–I (358,0 pm) in $\{(Eu_{1,63}Ba_{2,37})O\}I_6$ ist zu erkennen, dass die Größenordnung dieser Abstände eher zu jenen in $\{Ba_4O\}I_6$ (Ba–O: 255, Ba–Ba: 416,6 und Ba–I: 363,2 pm) als zu jenen in $\{Eu_4O\}I_6$ (Eu–O: Ø 241, Eu–Eu: Ø 393,7 und Eu–I: Ø 363,2 pm) tendiert. Dies ist aufgrund des höheren Bariumanteils auch nicht verwunderlich.

Die von *Dronskowski & Liao* gefundenen Abstände in $\{Eu_4O\}I_6$ können bestätigt werden (vgl. Tabelle 12). Allerdings ist auch zu sehen, dass die Abstände Eu1–O mit 243,2(8) pm und Eu2–O mit 235(2) pm größer (Eu1–O: 241,7(5) pm ^[57]) bzw. kleiner (Eu2–O: 239(2) pm ^[57]) als die von ihnen angegebenen sind, was sich im Mittel (241 pm für

beide Verbindungen) aber wieder ausgleicht. Ferner zeigt sich auch bei $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$ eine gute Übereinstimmung der Eu–I-Abstände (349,2 bzw. 348,7 pm^[57]) mit der Summe der Ionenradien von Eu^{2+} (KZ 9) und Γ (KZ 6) von 350 pm.

Tabelle 12: Ausgewählte Abstände [pm] in Verbindungen des Typs $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{I}_6$ (M = Ba, Eu, Eu/Ba)

Abstand	Anzahl	$\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$	$\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$ ^[57]	$\{(\text{Eu}/\text{Ba})_4\text{O}\}\text{I}_6$	$\{\text{Ba}_4\text{O}\}\text{I}_6$ ^[63]
M1–O	3×	243,2(8)	241,7(5)	249(1)	255,6(4)
M2–O	1×	235(2)	239(2)	251(3)	254(1)
< M–O >		241	241	249	255
M1–M2	3×	389,1(2)	389,0(2)	403,2(2)	411,3(2)
M1–M1	3×	398,6(2)	398,0(1)	411,5(1)	421,8(1)
< M–M >		393,9	393,5	407,4	416,6
M1–I1	3×	329,8(2)	329,1(2)	341,0(3)	346,7(1)
M1–I1	6×	338,8(2)	337,6(1)	347,3(1)	351,1(1)
M1–I2	6×	340,3(3)	340,3(1)	347,6(2)	355,6(1)
M1–I2	6×	354,5(2)	354,6(1)	363,4(1)	367,8(1)
M2–I2	3×	341,1(2)	338,9(2)	354,4(2)	358,5(1)
M2–I1	3×	358,6(1)	358,0(1)	366,2(1)	369,3(1)
M2–I2	3×	395,3(2)	396,2(1)	401,9(2)	408,6(1)
< M–I >		349,2	348,7	358,0	363,2
$\Sigma r(\text{M}^{2+}) + r(\Gamma)^{\text{e)}$			350		367

^{e)} $r(\text{M}^{2+}$ KZ 9): Eu = 144, Ba = 161 pm und $r(\Gamma$ KZ 6) = 206 pm^[49]

Tabelle 13: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für $\{\text{Eu}_4\text{O}\}_6$

Summenformel	$\{\text{Eu}_4\text{O}\}_6$
Molmasse [g mol^{-1}]	1385,24
Kristallfarbe	gelb
Kristallhabitus	Prisma
Abmessung [mm^3]	$0,2 \times 0,1 \times 0,1$
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)
Gitterkonstanten [pm], [°]; Volumen [10^6 pm^3]	$a = 1040,3(2)$ $c = 803,4(2)$ $V = 753,0(3)$
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	6,110
μ [mm^{-1}]	28,688
F(000)	1156
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Messtemperatur [K]	293(2)
Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-10 \leq l \leq 10$
Drehwinkel; Inkremente	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$; $\Delta\varphi = 2^\circ$
Messbereich [°]	3,8 – 56,3
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	6
Detektorabstand [mm]	60
gemessene Reflexe	6321
symmetrieunabhängige Reflexe	1052
beobachtete Reflexe ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	658
R_{int}	0,1382
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[36]
Strukturbestimmung	SHELXS-97 ^[33] und SHELXL-97 ^[34]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[52]
Parameter	35
R_1 ; wR_2 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,0460; 0,0796
R_1 ; wR_2 (alle Daten)	0,0777; 0,0857
Goodness of fit (alle Daten)	0,931

Tabelle 14: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^4 pm^2] ^{a)} für $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Eu1	2b	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,8732(3)	0,0335(7)
Eu2	6c	0,2056(2)	0,7943(2)	0,7637(1)	0,0264(3)
I1	6c	-0,0694(2)	0,4655(2)	0,5687(2)	0,0283(4)
I2	6c	0,1344(2)	0,8656(2)	0,3856(2)	0,0309(5)
O1	2b	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,166(3)	0,019(7)

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + U_{33} \cos \beta)] \text{ [}^{53}\text{]}$$

Tabelle 15: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^4 pm^2] ^{b)} für $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,040(1)	0,040(1)	0,021(1)	0	0	0,0198(5)
Eu2	0,0274(9)	0,0273(9)	0,0258(6)	-0,0007(8)	0,0005(8)	0,0148(7)
I1	0,029(1)	0,030(1)	0,0261(7)	-0,001(1)	-0,0036(9)	0,015(1)
I2	0,027(1)	0,028(1)	0,0315(8)	0,002(1)	-0,003(1)	0,0096(9)
O1	0,03(1)	0,03(1)	0,00(1)	0	0	0,014(6)

$$\text{b) } U_{ij} = \exp[-2\pi(h^2aU_{11} + \dots + 2hkabU_{12})] \text{ [}^{54}\text{]}$$

Tabelle 16: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ und $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$

Summenformel	$\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$	$\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$
Molmasse [g mol^{-1}]	1096,86	1378,80
Kristallfarbe	dunkelrot bis schwarz	schwarz
Kristallhabitus	Säule	Nadel
Abmessung [mm^3]	$0,3 \times 0,1 \times 0,1$	$0,5 \times 0,1 \times 0,1$
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)	$P6_3mc$ (Nr. 186)
Gitterkonstanten [pm], [°]; Volumen [10^6 pm^3]	a = 985,89(9) c = 753,50(6) V = 634,3(1)	a = 1044,15(8) c = 804,64(7) V = 759,7(1)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	5,743	6,027
μ [mm^{-1}]	37,093	27,382
F(000)	932	1148
Messgerät	STOE IPDS II	
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$)	
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Index-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$	$-11 \leq h \leq 11$
	$-14 \leq k \leq 14$	$-28 \leq k \leq 28$
	$-9 \leq l \leq 11$	$-14 \leq l \leq 14$
Drehwinkel; Inkremente	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\psi = 0^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\psi = 0^\circ$
	$0^\circ \leq \omega \leq 144^\circ$, $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$	$0^\circ \leq \omega \leq 144^\circ$, $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$
Messbereich [°]	2,9 – 64,8	2,9 – 64,8
Anzahl der Bilder	180	180
Belichtungszeit [min]	4	4
Detektorabstand [mm]	80	80
gemessene Reflexe	14720	17645
symmetrieunabhängige Reflexe	812	957
beobachtete Reflexe ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	780	917
R_{int}	0,0814	0,0870
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[36]	
Strukturbestimmung	SHELXS-97 ^[33] und SHELXL-97 ^[34]	
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[52]	
Parameter	26	26
R_1 ; wR_2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0336; 0,0780	0,0422; 0,0977
R_1 ; wR_2 (alle Daten)	0,0350; 0,0791	0,0447; 0,1042
Goodness of fit (alle Daten)	1,156	1,094
ICSD	416400	f)

f) doi: 10.1107/S1600536805031934

Tabelle 17: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^4 pm^2] ^{a)} für $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ und $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Sm1	6c	0,19953(3)	0,39907(6)	-0,02253(8)	0,0167(2)
Sm2	2b	- $\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,1073(2)	0,0218(3)
Br1	6c	0,2757(2)	0,13786(7)	-0,1350(2)	0,0224(3)
Br2	6c	-0,0657(1)	0,46713(7)	0,1827(2)	0,0193(3)
O	2b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,077(2)	0,016(3)
Sm1	6c	0,58957(9)	0,79479(4)	0,0885(1)	0,0227(2)
Sm2	2b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	-0,3024(2)	0,0293(4)
I1	6c	0,7309(1)	0,86546(7)	-0,2904(2)	0,0271(3)
I2	6c	0,0692(1)	0,53459(6)	-0,6063(2)	0,0243(3)
O	2b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	-0,005(3)	0,021(4)

$$^a) U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + U_{33} \cos \beta)] \text{ [53]}$$

Tabelle 18: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^4 pm^2] ^{b)} für $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ und $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm1	0,0160(2)	0,0137(3)	0,0196(3)	-0,0015(2)	-0,0008(1)	0,0069(1)
Sm2	0,0257(3)	0,0257(3)	0,0139(5)	0	0	0,0129(2)
Br1	0,0267(6)	0,0178(4)	0,0257(7)	0,0023(3)	0,0045(5)	0,0134(3)
Br2	0,0200(6)	0,0194(4)	0,0186(6)	0,0008(2)	0,0016(4)	0,0100(3)
O	0,015(4)	0,015(4)	0,018(7)	0	0	0,007(2)
Sm1	0,0207(4)	0,0225(3)	0,0243(4)	-0,0006(2)	-0,0013(4)	0,0103(2)
Sm2	0,0343(5)	0,0343(5)	0,0193(7)	0	0	0,0172(3)
I1	0,0313(6)	0,0234(4)	0,0292(6)	0,0018(2)	0,0037(5)	0,0156(3)
I2	0,0251(5)	0,0249(4)	0,0231(6)	0,0008(2)	0,0016(4)	0,0125(3)
O	0,024(6)	0,024(6)	0,02(1)	0	0	0,012(3)

$$^b) U_{ij} = \exp[-2\pi(h^2aU_{11} + \dots + 2hkabU_{12})] \text{ [54]}$$

Tabelle 19: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für $\{(\text{Eu}/\text{Sc})_4\text{O}\}\text{Br}_6$ und $\{(\text{Eu}/\text{Ba})_4\text{O}\}\text{I}_6$

Summenformel	$\{(\text{Eu}_{3,92}\text{Sc}_{0,08})\text{O}\}\text{Br}_6$	$\{(\text{Eu}_{1,63}\text{Ba}_{2,37})\text{O}\}\text{I}_6$
Molmasse [g mol ⁻¹]	1094,74	1350,58
Kristallfarbe	rot	schwarz
Kristallhabitus	unregelmäßig	Quader
Abmessung [mm ³]	0,5 × 0,2 × 0,2	1,0 × 0,5 × 0,5
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	<i>P6₃mc</i> (Nr. 186)	<i>P6₃mc</i> (Nr. 186)
Gitterkonstanten [pm], [°]; Volumen [10 ⁶ pm ³]	a = 982,4(1) c = 750,5(1) V = 627,3(1)	a = 1066,4(1) c = 828,79(7) V = 816,3(1)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	6,794	7,871
μ [mm ⁻¹]	40,772	35,923
F(000)	1108	1604
Messgerät	STOE IPDS I	
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)	
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12	-14 ≤ h ≤ 14
	-13 ≤ k ≤ 12	-14 ≤ k ≤ 14
	-9 ≤ l ≤ 9	-9 ≤ l ≤ 9
Drehwinkel; Inkremente	0° ≤ φ ≤ 200°; Δφ = 2°	
Messbereich [°]	3,8 – 56,3	3,8 – 56,3
Anzahl der Bilder	100	100
Belichtungszeit [min]	10	5
Detektorabstand [mm]	60	60
gemessene Reflexe	5749	7511
symmetrieunabhängige Reflexe	595	711
beobachtete Reflexe (I ₀ > 2σ(I ₀))	583	684
R _{int}	0,1549	0,2599
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[36]	
Strukturbestimmung	SHELXS-97 ^[33] und SHELXL-97 ^[34]	
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[52]	
Parameter	27	28
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0401; 0,1201	0,0435; 0,1473
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0408; 0,1207	0,0453; 0,1486
Goodness of fit (alle Daten)	1,145	1,243

Tabelle 20: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^4 pm^2] ^{a)} für $\{(\text{Eu}/\text{Sc})_4\text{O}\}\text{Br}_6$ und $\{(\text{Eu}/\text{Ba})_4\text{O}\}\text{I}_6$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Eu1	6c	0,80028(5)	0,19972(5)	0,9889(1)	0,0136(4)
Eu2/Sc	2b	$1/3$	$-1/3$	-0,0964(2)	0,0160(6)
Br1	6c	0,4668(1)	0,9335(2)	0,1938(3)	0,0157(5)
Br2	6c	0,8621(1)	0,1379(1)	0,3756(3)	0,0191(5)
O1	2b	$2/3$	$1/3$	0,087(3)	0,015(4)
Eu1/Ba1	6c	0,79528(5)	0,20472(5)	0,5724(2)	0,0208(5)
Eu2/Ba2	2b	$2/3$	$1/3$	0,1793(3)	0,0254(7)
I1	6c	0,7297(2)	-0,13515(7)	0,6913(3)	0,0311(6)
I2	6c	0,53284(7)	0,0657(1)	0,8729(2)	0,0238(5)
O1	2b	$2/3$	$1/3$	0,482(4)	0,017(4)

$$^a) U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + U_{33} \cos \beta)] \text{ [53]}$$

Tabelle 21: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^4 pm^2] ^{b)} für $\{(\text{Eu}/\text{Sc})_4\text{O}\}\text{Br}_6$ und $\{(\text{Eu}/\text{Ba})_4\text{O}\}\text{I}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,0121(4)	0,0121(4)	0,0181(5)	-0,0007(2)	0,0007(2)	0,0071(4)
Eu2/Sc	0,0186(7)	0,0186(7)	0,0110(8)	0	0	0,0093(3)
Br1	0,0150(8)	0,0149(9)	0,0171(9)	0,0012(7)	0,0006(3)	0,0075(5)
Br2	0,0141(7)	0,0141(7)	0,0235(9)	0,0023(4)	-0,0023(4)	0,0029(7)
O1	0,012(6)	0,012(6)	0,02(1)	0	0	0,006(3)
Eu1/Ba1	0,0119(5)	0,0119(5)	0,0387(8)	0,0013(3)	-0,0013(3)	0,0059(4)
Eu2/Ba2	0,0205(8)	0,0205(8)	0,035(1)	0	0	0,0102(4)
I1	0,0213(8)	0,0159(6)	0,058(1)	0,0015(3)	0,0030(7)	0,0107(4)
I2	0,0164(6)	0,0161(7)	0,039(1)	0,0009(6)	0,0005(3)	0,0081(4)
O1	0,016(6)	0,016(6)	0,02(1)	0	0	0,008(3)

$$^b) U_{ij} = \exp[-2\pi(h^2aU_{11} + \dots + 2hkabU_{12})] \text{ [54]}$$

3.3 Verbindungen mit kantenverknüpften $\{M_4O\}$ -Tetraedern

3.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen zu $Eu_2O_2I_2$

Von allen Lanthaniden besitzt Europium die stabilste zweiwertige Oxidationsstufe. Dies zeigt das ziemlich kleine Standardelektrodenpotential von $E^\circ (Eu^{2+} / Eu^{3+}) = -0,35 \text{ V}$ [67, 68, 69, 70]. Der Ionenradius von Eu^{2+} liegt, in Abhängigkeit von der Koordinationszahl von 6 bis 10, zwischen 131 und 149 pm und ist daher vergleichbar mit dem des Sr^{2+} (132 pm KZ 6 bis 158 pm KZ 12) [49]. Folglich kann zweiwertiges Europium als ein Pseudo-Erdalkali-Element betrachtet werden. Europiummonoxid (EuO) kristallisiert dementsprechend in der Natriumchlorid-Struktur [71]. Obwohl die Strukturen von Europiumdiiodid und Strontiumdiiodid unter Normalbedingungen nicht die gleichen sind, liegt in beiden Fällen eine Koordinationszahl von 7 für das Kation vor [72, 73, 74, 75, 76]. Das bislang einzig bekannte Europium(II)-oxidiodid ist $\{Eu_4O\}I_6$, eine 3:1-„Mischung“ aus Europiumdiiodid und Europiummonoxid. Es ist bei dem Versuch, $Eu(NCN)_2$ [57] bzw. $EuLaI_4$ (vgl. Kap. 3.1 und 3.2) zu synthetisieren, entstanden. $\{Eu_4O\}I_6$ ist, wie bereits erwähnt, isotyp zu den von *Schleid & Meyer* gefundenen Verbindungen Eu_4OCl_6 und Eu_4OBr_6 [10]. Wie in dem ternären Phasendiagramm des Systems $Eu/O/I$ zu sehen ist, liegen sowohl Eu_4OI_6 als auch Eu_2OI_2 auf dem pseudobinären Abschnitt EuO/EuI_2 (Abbildung 24).

Mit Eu_2OI_2 wurde nun das zweite Europium(II)-oxidiodid gefunden. Diese 1:1-„Mischung“ wurde in einer Reaktion erhalten, welche die Synthese einer Verbindung des $AM_4Z_2I_8$ -Typs (vgl. Kap. 3.4) zum Ziel hatte.

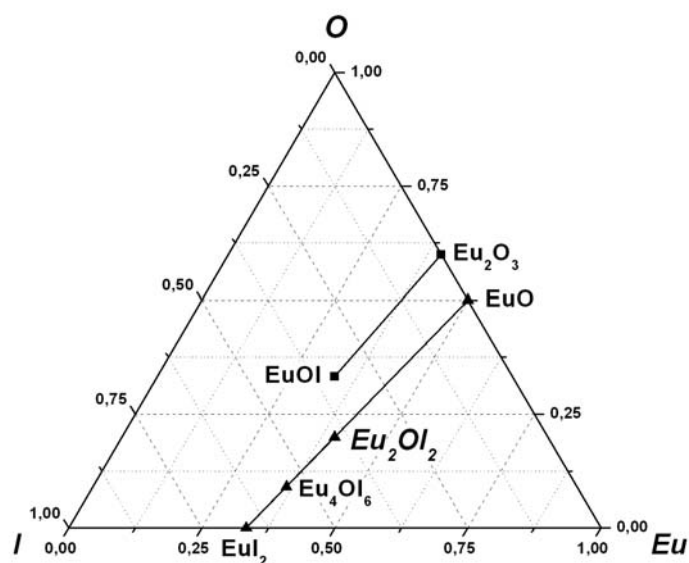


Abbildung 24: Ternäres Phasendiagramm des Systems $Eu/O/I$

3.3.2 Darstellung von Eu_2OI_2

Bei dem Versuch, eine weitere Verbindung des $\text{AM}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ -Typs (vgl. Kap. 3.4) zu synthetisieren, ist Eu_2OI_2 in Form von hellroten, quaderförmigen Kristallen entstanden. Der Ansatz war ein 10 : 5 : 1 molares Gemisch aus EuI_2 - welches zuvor aus den Elementen dargestellt wurde und offenbar mit Sauerstoff verunreinigt war (vgl. Kap. 3.2.2.4) -, Bariummetall und Ammoniumiodid. Die Edukte wurden in eine Tantalampulle eingewogen und darin verschweißt. Zusätzlich wurde sie mit einer Kieselglasampulle ummantelt, um sie so vor Oxidation zu schützen. Anschließend wurde sie für 10 Stunden bei $780\text{ }^\circ\text{C}$ (Aufheizrate: $100\text{ }^\circ\text{C/h}$) im Röhrenofen gehalten und mit $1\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, um danach mit $100\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur gebracht zu werden. Es wurden mehrere der hellroten Kristalle in Glaskapillaren eingebracht und luftdicht eingeschmolzen. Die Kristallqualität wurde mit Hilfe einer Laueaufnahme überprüft, um anschließend von einem geeigneten Einkristall einen kompletten Intensitätsdatensatz mit Hilfe des IPDS I anzufertigen.

3.3.3 Kristallstruktur von Eu_2OI_2

Eu_2OI_2 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Imcb* (Nr. 72). Die Kristalldaten und die Messparameter lassen sich Tabelle 23 entnehmen. Die Lageparameter, die äquivalenten Temperaturfaktoren und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren werden in den Tabellen 24 und 25 aufgezeigt.

Eu_2OI_2 ist das zweite Oxidiodid mit divalentem Europium, das bis jetzt gefunden wurde. Es enthält, ähnlich wie die Oxidhalogenide des Typs $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{X}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Eu/Sc}, \text{Eu/Ba}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[9-11, 55, 57-63], $\{\text{Eu}_4\text{O}\}$ -Tetraeder (s. Kap. 3.2). Diese $\{\text{Eu}_4\text{O}\}$ -Tetraeder sind hier allerdings, entsprechend der Formel Eu_2OI_2 , über *trans*-Kanten miteinander zu Ketten verknüpft (Abbildung 25) und nicht, wie bei den Verbindungen des $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{X}_6$ -Typs, voneinander isoliert.

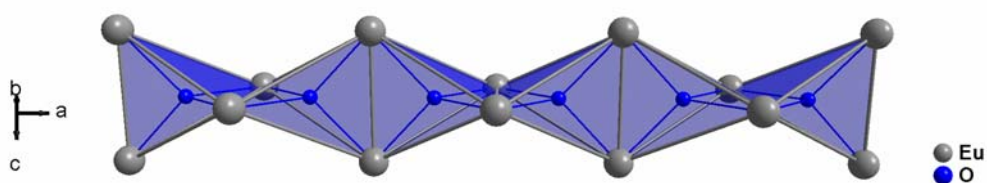


Abbildung 25: Eine entlang $[100]$ verlaufende Kette von *trans*-kantenverknüpften $\{\text{Eu}_4\text{O}\}$ -Tetraedern in Eu_2OI_2

Dieses Strukturmotiv wird nicht nur vom SiS_2 -Typ (= OEu_2) ausgebildet, sondern auch von einer Vielzahl von Selten-Erd-Nitridhalogeniden ($\alpha\text{-Gd}_2\text{NCl}_3$ [77], Pr_2NCl_3 [78], $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}_9\text{N}_4\text{I}_{16}$ [79]), Oxidhalogeniden ($\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{O}_2\text{Cl}_9$ [80]) sowie Nitridsulfiden und Nitridsulfidhalogeniden [81]. Dabei können die Tetraeder auf unterschiedliche Arten miteinander verknüpft sein. Dies kann sogar bei den gleichen Verbindungen geschehen, wie die beiden Modifikationen von Dy_2OS_2 [82] zeigen. In Dy_2OS_2 -I sind die $\{\text{Dy}_4\text{O}\}$ -Tetraeder miteinander über *cis*-Kanten zu Zick-Zack-Ketten verbunden. In der „Hochdruck“-Modifikation Dy_2OS_2 -II sind die $\{\text{Dy}_4\text{O}\}$ -Tetraeder über eine gemeinsame Kante zu Dimeren verknüpft, welche ihrerseits wieder über Ecken zu gewellten Schichten vernetzt sind.

In der Kristallstruktur von Eu_2OI_2 sind die $\{\text{OEu}_{4/2}\}$ -Tetraeder ebenfalls zu Ketten verknüpft, hier allerdings, wie eingangs erwähnt, über *trans*-Kanten. Diese Ketten sind wiederum von Iodid-Ionen umgeben (Abbildung 26) und werden, wie Abbildung 27 zeigt, durch sie zu einer dreidimensionalen Struktur verbrückt.

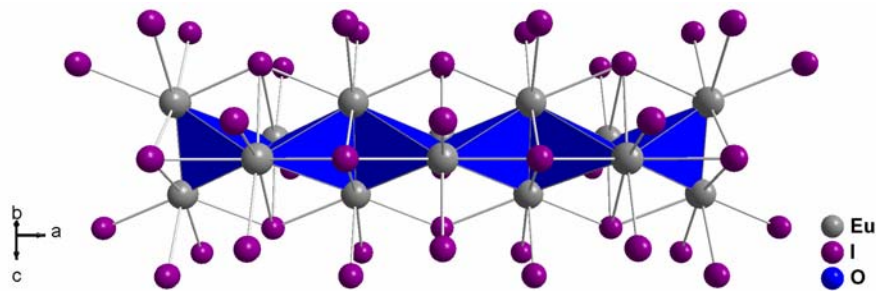


Abbildung 26: Eine *trans*-kantenverknüpfte $\{\text{Eu}_4\text{O}\}$ -Tetraederkette und deren Umgebung aus Iodid-Ionen in Eu_2OI_2

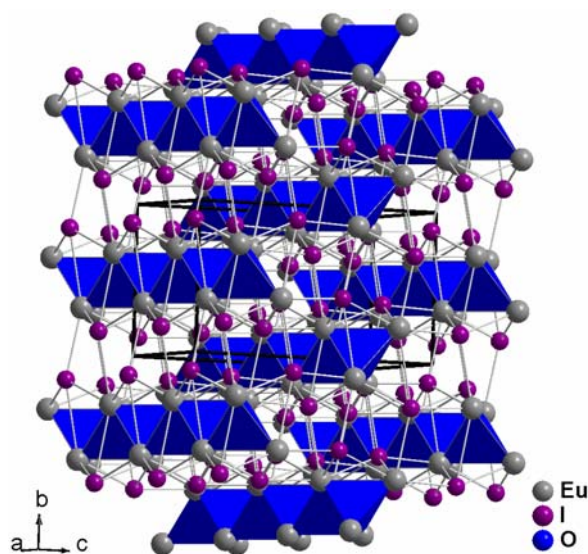


Abbildung 27: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Eu_2OI_2

In Tabelle 22 sind einige ausgewählte internukleare Abstände und Winkel für Eu_2OI_2 aufgelistet. Die vier Eu–O-Abstände in Eu_2OI_2 sind mit 239,0(1) pm alle äquidistant, obwohl die $\{\text{Eu}_4\text{O}\}$ -Tetraeder deformiert sind. Diese Verzerrung wird am besten sichtbar bei der Betrachtung der Eu–O–Eu-Winkel von 94,50(4), 114,83(5) und 120,11(5)° sowie der Eu–Eu-Abstände von 351,0 (2) pm für die verbrückenden Kanten und 402,8(1) bzw. 414,2(2) pm für die nicht verbrückenden Kanten. Werden die in Eu_2OI_2 gefundenen Abstände mit jenen in $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$ (vgl. Tabelle 12, Kap. 3.2.3) verglichen, so lässt sich für die Eu–O-Abstände in $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$ von 239(2) bzw. 241,7(5) pm ($3\times$) ($\emptyset = 241$ pm) eine gute Übereinstimmung feststellen. Der mittlere Eu–Eu-Abstand in Eu_2OI_2 ist mit 389,3 pm ähnlich dem des in $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$ mit 393,5 pm. Die Eu–I-Abstände in Eu_2OI_2 liegen in einem Bereich von 338,2(2) bis 394,8(2) pm, woraus sich ein Mittelwert von 359,0 pm ergibt. Damit ist er ca. 10 pm länger als der mittlere Eu–I-Abstand in $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$.

Tabelle 22: Einige ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in Eu_2OI_2

	Anzahl	Abstand		Winkel
Eu–O	4×	239,0(1)	Eu–O–Eu	94,50(4)
< Eu–O >		239,0		114,83(5)
	2×	351,0(2)		120,11(5)
Eu–Eu	2×	402,8(1)		
	2×	414,2(2)	Eu–Eu–Eu	50,87(2)
< Eu–Eu >		389,3		62,88(3)
	1×	338,2(2)		66,25(3)
	1×	341,3(2)		
Eu–I	2×	357,87(9)		
	1×	363,9(2)		
	1×	394,8(2)		
< Eu–I >		359,0		

Der in Abbildung 28 dargestellte Ausschnitt aus der Gesamtstruktur von Eu_2OI_2 mit Blick entlang der a -Achse zeigt, dass die Struktur auch als ein Heterocuban betrachtet werden kann. Dabei bestehen die Heterocuban-Einheit (Eu_4I_4) aus tetraedrisch angeordneten Europium-Atomen und vier über den Flächen sitzenden Iodid-Ionen. Diese Eu_4I_4 -Einheiten sind wiederum über die *trans*-Kanten der (kleineren) Eu_4 -Tetraeder miteinander verknüpft. Die *inneren* Iodid-Liganden über den Tetraederflächen (μ_3) sind zugleich *äußere* Liganden (μ_1) zweier benachbarter Eu_4 -Tetraederketten. Somit sind sowohl Europium als auch Iod fünfmal koordiniert, was im Einklang mit der Formulierung $\text{Eu}_2\text{OI}_2 = \text{O}_{1/2}\text{EuI} = \text{O}_{1/2}\text{Eu}_{5/5}\text{I}_{5/5}$ steht.

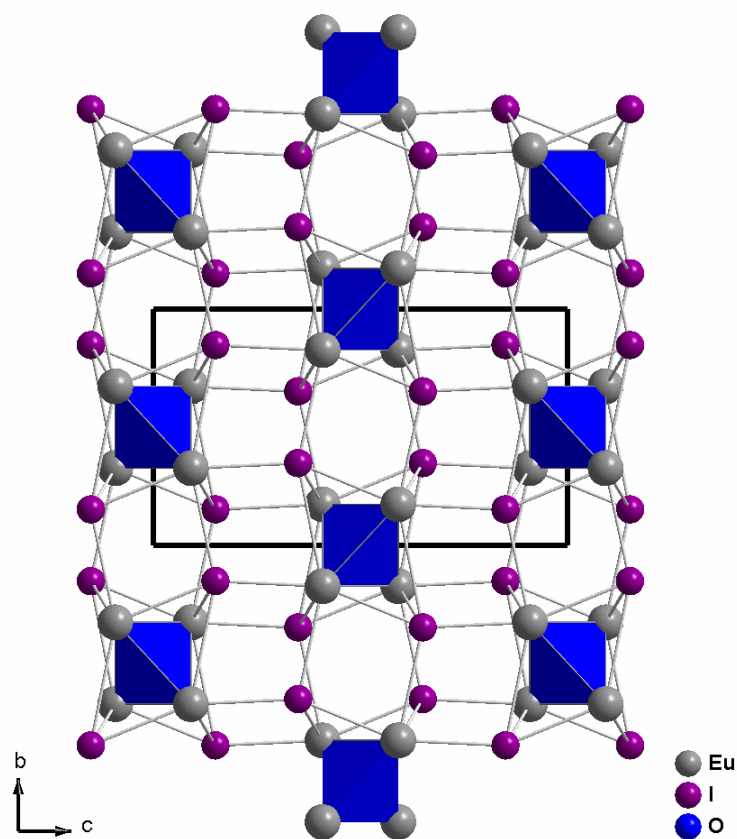


Abbildung 28: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Eu_2OI_2 mit Blick auf die heterocuban-ähnlichen Eu_4I_4 -Einheiten und deren *innerer* (μ_3) sowie *äußerer* (μ_1) Iodid-Ligandenhülle

Tabelle 23: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für Eu_2O_3

Summenformel	Eu_2O_3
Molmasse [g mol^{-1}]	573,72
Kristallfarbe	hellrot
Kristallhabitus	Quader
Abmessung [mm^3]	$0,2 \times 0,1 \times 0,1$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imcb</i> (Nr. 72)
Gitterkonstanten [pm], [°]; Volumen [10^6 pm^3]	a = 648,9(1) b = 742,9(1) c = 1307,1(3) V = 630,1(2)
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	6,048
μ [mm^{-1}]	29,387
F(000)	960
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung	Mo- K_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Messtemperatur [K]	293(2)
Index-Bereich	$-7 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 9$ $-17 \leq l \leq 17$
Drehwinkel; Inkremente	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$; $\Delta\varphi = 2^\circ$
Messbereich [°]	3,8 – 56,3
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	10
Detektorabstand [mm]	60
gemessene Reflexe	2870
symmetrieunabhängige Reflexe	407
beobachtete Reflexe ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	307
R_{int}	0,1344
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[36]
Strukturbestimmung	SHELXS-97 ^[33] und SHELXL-97 ^[34]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[52]
Parameter	17
R_1 ; wR_2 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,0451; 0,0986
R_1 ; wR_2 (alle Daten)	0,0605; 0,1041
Goodness of fit (alle Daten)	1,093
ICSD	416020

Tabelle 24: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^4 pm^2] ^{a)} für Eu_2O_3

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Eu	$8j$	$1/2$	0,1733(2)	0,40873(7)	0,0250(4)
I	$4b$	$1/2$	0,1520(2)	0,15025(9)	0,0290(4)
O	$8j$	$1/4$	0	$1/2$	0,022(4)

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + U_{33} \cos \beta)] \text{ [53]}$$

Tabelle 25: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^4 pm^2] ^{b)} für Eu_2O_3

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu	0,0169(6)	0,0375(6)	0,0205(5)	0,0092(4)	0	0
I	0,0228(8)	0,0368(7)	0,0273(7)	0,0045(6)	0	0
O	0,01(1)	0,04(1)	0,013(7)	0	0	0

$$\text{b) } U_{ij} = \exp[-2\pi(h^2 a U_{11} + \dots + 2hkab U_{12})] \text{ [54]}$$

3.3.4 Allgemeine Vorbemerkungen zu $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

Bei den Europiumoxidbromiden sind mit EuOBr ^[83], $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ ^[84] und dem schon genannten Eu_4OBr_6 ^[10] sowohl dreiwertige als auch zweiwertige Verbindungen seit langem bekannt. Gleiches gilt für die binären Oxide Europiummonoxid und Europiums sesquioxid sowie für die binären Bromide Europiumdibromid und Europiumtribromid. In dem ternären Phasendiagramm des Systems $\text{Eu}/\text{O}/\text{Br}$ (Abbildung 29) liegen sie auf den jeweiligen binären Schnitten $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuBr}_3$ bzw. EuO/EuBr_2 . Auf die Darstellung der Bromsauerstoff- und der gemischtvalenten Verbindungen im pseudobinären System $\text{EuBr}_2/\text{EuBr}_3$ wurde verzichtet, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

In der Absicht, Eu_4OBr_6 , welches isolierte $\{\text{Eu}_4\text{O}\}^{6+}$ -„Cluster“ enthält, im Multigrammmaßstab zu produzieren, um so eine Darstellung von Selten-Erd-Clusterverbindungen in der Molekülchemie etablieren zu können, wurde mit $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ das erste gemischtvalente Europium(II/III)-oxidbromid entdeckt. Dabei können die beiden Europium-Ionen mit den jeweiligen Elektronenkonfigurationen $[\text{Xe}]4f^75d^06s^0$ (Eu^{2+}) und $[\text{Xe}]4f^65d^06s^0$ (Eu^{3+}) kristallographisch eindeutig voneinander unterschieden werden. Diese Gemischtvalenz der Verbindung konnte mit Hilfe von Lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden.

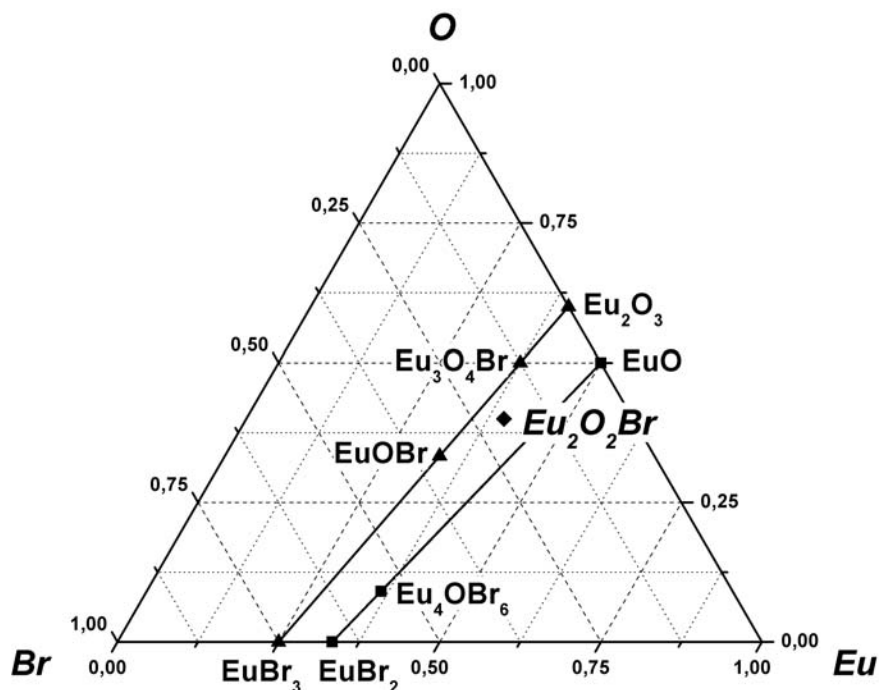


Abbildung 29: Ternäres Phasendiagramm des Systems $\text{Eu}/\text{O}/\text{Br}$

3.3.5 Darstellung von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

Bei der Multigrammsynthese von $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ (s. Kap. 3.2.2.1) mit Europiumdibromid, Europiumsesequioxid und elementarem Natrium im molaren Verhältnis 10 : 1 : 2 ist $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ in einer Nebenreaktion entstanden. Die Reaktion fand in einer kieselglasummantelten Tantalampulle statt. Diese wurde im Röhrenofen für 168 Stunden bei 850 °C (Aufheizrate: 100 °C / h) gehalten und dann schnell mit 100 °C / h auf Raumtemperatur abgekühlt. Mehrere der roten Kristalle wurden in Glaskapillaren fixiert und unter Luftausschluss verschlossen. Zur Kontrolle der Kristallgüte wurde eine Laueaufnahme angefertigt und anschließend von einem verwendbaren Kristall ein vollständiger Intensitätsdatensatz mittels IPDS I aufgezeichnet.

3.3.6 Kristallstruktur von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I2/m$ (Nr.12). Die Kristalldaten und deren Bestimmung sind in Tabelle 28 aufgeführt. Die Tabellen 29 und 30 enthalten die Lageparameter, die äquivalente Temperaturfaktoren und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.

$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ kann als eine 1 : 1-„Mischung“ aus Europiummonooxid (EuO) und Europiumoxidbromid (EuOBr) verstanden werden. In Abbildung 29 ist die Einordnung von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ im ternären Phasendiagramm des System $\text{Eu}/\text{O}/\text{Br}$ zu sehen. Entsprechend der Klassifizierung von *Robin & Day* [85] ist $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$, gemäß der Formulierung $(\text{Eu}^{2+})(\text{Eu}^{3+})(\text{O}^{2-})_2(\text{Br}^-)$, eine gemischtvalente Verbindung der Klasse I. In der Kristallstruktur von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ gibt es zwei kristallographisch unterscheidbare Europium-Lagen die hier mit Eu2 für Eu^{2+} und Eu3 für Eu^{3+} bezeichnet sind. Diese Europium(II)- und -(III)-Positionen können, aufgrund ihrer Umgebung und den daraus resultierenden internuklearen Abständen, eindeutig voneinander unterschieden werden (s. Tabelle 26).

Dabei wird Eu^{2+} von je drei Oxid- ($2 \times \text{O1}$ und O2) und fünf Bromid-Ionen umgeben, wodurch sich die Koordinationszahl 8 ergibt. Die $\text{Eu}-\text{O}$ -Abstände betragen 240,9(4) ($2 \times$) und 240,9(7) pm. Ferner liegen die $\text{Eu}-\text{Br}$ -Abstände für Eu^{2+} bei 330,4(1) ($2 \times$), 333,0(2) und 362,9 (1) pm ($2 \times$). Eu^{3+} wird dagegen von fünf Sauerstoff- ($2 \times \text{O1}$ und $3 \times \text{O2}$) und nur zwei Brom-Atomen umhüllt, woraus die Koordinationszahl 7 resultiert. Für die $\text{Eu}-\text{O}$ -Abstände finden sich Werte von 226,3(2) ($2 \times$), 226,5(7), 231,6(7) und 233,7(7) pm. Des Weiteren betragen die $\text{Eu}-\text{Br}$ -Abstände für Eu^{3+} 336,4(1) pm ($2 \times$).

Tabelle 26: Einige ausgewählte internukleare Abstände [pm] in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

	Anzahl	Abstand		Anzahl	Abstand
$\text{Eu}^{2+}\text{-O1}$	2×	240,9(4)	$\text{Eu}^{2+}\text{-Br}$	2×	330,4(1)
$\text{Eu}^{2+}\text{-O2}$	1×	240,9(7)	$\text{Eu}^{2+}\text{-Br}$	1×	333,0(2)
< $\text{Eu}^{2+}\text{-O}$ >		240,9	$\text{Eu}^{2+}\text{-Br}$	2×	362,9(1)
$\text{Eu}^{3+}\text{-O1}$	1×	226,5(7)	< $\text{Eu}^{2+}\text{-Br}$ >		343,9
$\text{Eu}^{3+}\text{-O1}$	1×	231,6(7)	$\text{Eu}^{3+}\text{-Br}$	2×	336,4(1)
$\text{Eu}^{3+}\text{-O2}$	2×	226,3(3)	< $\text{Eu}^{3+}\text{-Br}$ >		336,4
$\text{Eu}^{3+}\text{-O2}$	1×	233,7(7)			
< $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ >		228,9	Eu-Eu	351,7(2) bis 422,1(4)	

Werden die in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ gefundenen Abstände mit jenen der entsprechenden Europiumoxidbromide verglichen (Tabelle 27), so zeigt sich im Falle von Eu^{2+} eine sehr gute Analogie der Eu–O-Abstände mit den gemittelten Abständen in Eu_4OBr_6 (239 pm). Im Falle von Eu^{3+} lässt sich ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zu den Abständen in EuOBr (228,0 pm) bzw. $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ (228,8 pm) feststellen. Die Eu–Br-Abstände sind im Vergleich zu Eu_4OBr_6 (326,7 pm) und zu EuOBr (318,5 pm) mit ca. 18 pm sowie zu $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ (323,2 pm) mit 13,2 pm wesentlich länger. Die Eu–Eu-Abstände in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ liegen mit 351,7(2) bis 422,1(4) pm im Bereich von $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ mit 351,8 – 423,3 pm.

Tabelle 27: Ausgewählte Abstände [pm] in Europium(II)- und Europium(III)-verbindungen zum Vergleich mit $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

Verbindung	d(Eu–O)	d(Eu–Br)	d(Eu–Eu)
EuBr_2 ^[86]	—	316,4	> 455,8
EuO ^[87]	257,1	—	363,6
Eu_4OBr_6 ^[10]	239	326,7	385,5 – 394,1
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$	+2: 240,9 +3: 228,9	+2: 343,9 +3: 336,4	351,7 – 422,1
EuOBr ^[83]	228,0	318,5	362,0 – 392,4
$\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ ^[84]	228,8	323,2	351,8 – 423,3
Eu_2O_3 ^[88]	234,9	—	331,1 – 414,5
EuBr_3 ^{f)}	—	304,7	401,7

^{f)} Die internuklearen Abstände wurden mit Hilfe der Gitterkonstanten von EuBr_3 ^[89] und den Atomlagen von SmBr_3 abgeschätzt ^[90].

Aus den oben erwähnten Koordinationen für die Europium-Atome, $\text{Eu}_2\text{O}_1\text{O}_2\text{Br}_5$ und $\text{Eu}_3\text{O}_1\text{O}_2\text{Br}_2$, sowie den Koordinationen für die Anionen, $\text{O}_1\text{Eu}_2\text{Eu}_3$, $\text{O}_2\text{Eu}_2\text{Eu}_3$ und BrEu_2Eu_3 , ergeben sich dementsprechend die Niggli-Formeln $\text{Eu}_2\text{O}_{1/4}\text{O}_{2/4}\text{Br}_{5/7}$ und $\text{Eu}_3\text{O}_{1/4}\text{O}_{2/4}\text{Br}_{2/7}$. In der Summe folgt daraus $\text{Eu}_2\text{O}_{8/4}\text{Br}_{7/7}$, was mit der (analytischen) Formel $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ übereinstimmt.

Auch in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ sitzen die beiden Sauerstoff-Atome (O1 und O2) im Zentrum von Europium-Tetraedern (Abbildung 30). Topologisch betrachtet sind das dieselben Tetraeder wie in $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ ^[10]. Die Tetraeder sind jedoch nicht äquivalent, da sie von unterschiedlich geladenen Europium-Atomen aufgespannt werden. Dies geben auch die Formulierungen $\text{O}_1\text{Eu}_2\text{Eu}_3$ und $\text{O}_2\text{Eu}_2\text{Eu}_3$ wieder.

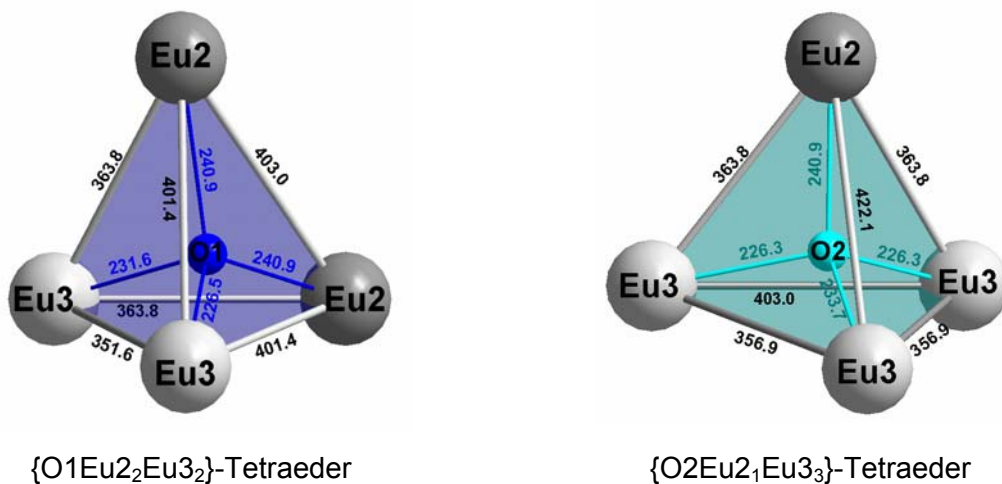


Abbildung 30: Zwei symmetrisch nicht äquivalente $\{\text{OEu}_4\}$ -Tetraeder in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ (internukleare Abstände in pm)

Die $\{\text{O}_1\text{Eu}_4\}$ -Tetraeder sind über gemeinsame $\text{Eu}_3\text{-Eu}_3$ -Kanten zu Dimeren verbunden. Diese Dimere teilen wiederum gemeinsame Ecken (Eu_2) und bilden so Ketten, die entlang der b -Achse verlaufen (Abbildung 31). Diese Dimerketten der Zusammensetzung O_1Eu_2 haben dieselbe Topologie wie die NGd_2 -Dimerketten in $\beta\text{-Gd}_2\text{NCl}_3$ ^[91].

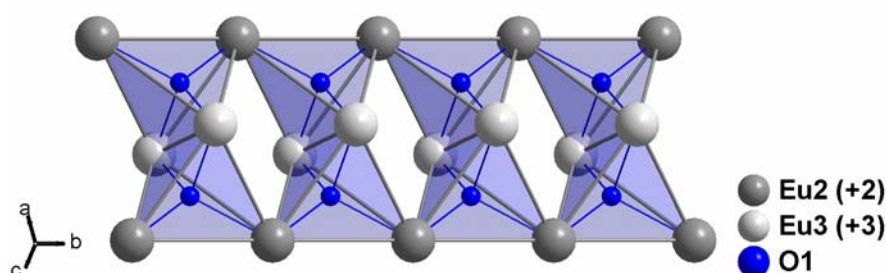


Abbildung 31: O_1Eu_2 -Dimere, die über gemeinsame Ecken (Eu_2) zu Ketten entlang $[010]$ verknüpft sind

Die $\{O_2Eu_4\}$ -Tetraeder in Abbildung 32 hingegen teilen jeweils zwei nur von Eu3 aufgespannte *cis*-Kanten. So entstehen Zick-Zack-Ketten entlang der *b*-Achse, in der die Eu2-Atome terminal angeordnet sind. Dieses Strukturmotiv findet sich auch bei den jeweiligen Zick-Zack-Ketten von $N\text{Sm}_2$ und ODy_2 in $\text{Sm}_4\text{N}_2\text{S}_3$ ^[92] bzw. $\text{Dy}_2\text{OS}_2\text{-I}$ ^[82].

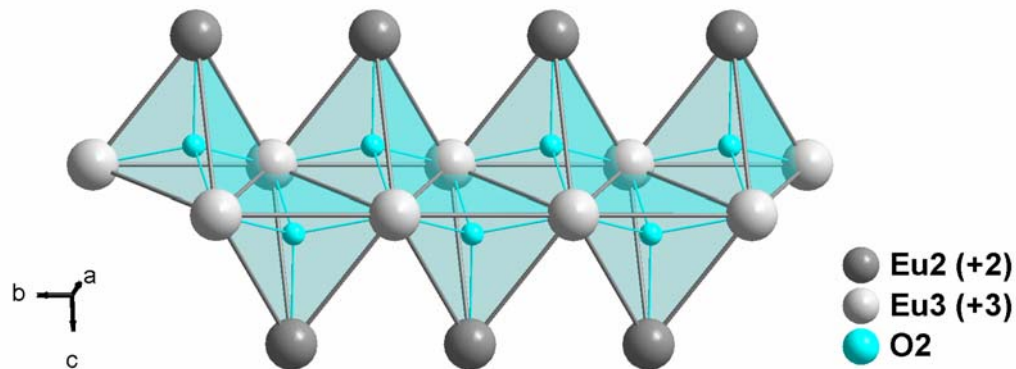


Abbildung 32: Darstellung der über je zwei *cis*- Kanten verknüpften $\{O_2Eu_4\}$ -Tetraeder und die so entstehenden Zick-Zack-Ketten entlang $[010]$

Diese zwei verschiedenen Ketten werden nun in einem 1 : 1-Verhältnis über Eu2 und Eu3 zu gewellten Schichten miteinander verbunden (Abbildung 33). Ohne die Bromid-Ionen ist zu erkennen, dass sich die Ketten in Richtung $[101]$ stapeln. Dies wäre also nichts anderes als eine weitere Modifikation von Europiummonooxid (eine Schicht hat die Zusammensetzung Eu_2O_2), das aber in der Natriumchlorid-Struktur kristallisiert^[87].

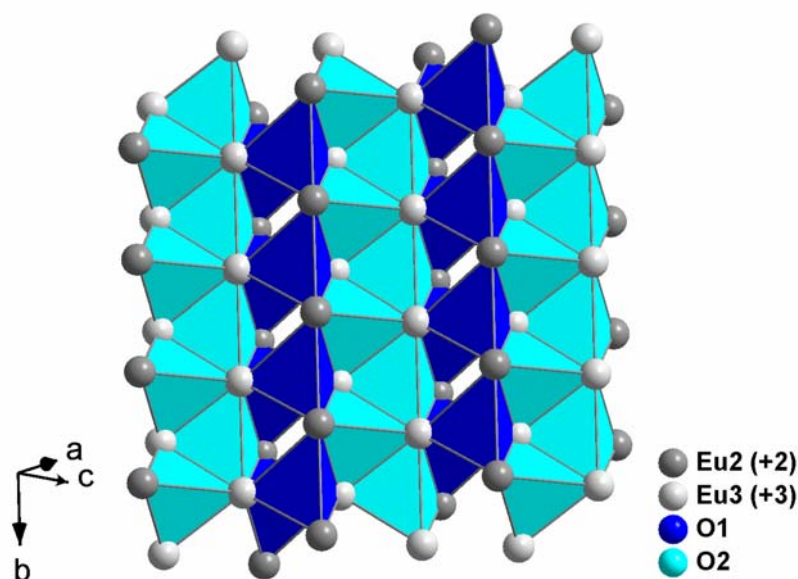


Abbildung 33: Verknüpfung der zwei unterschiedlichen Tetraederketten zu gewellten Schichten in Richtung $[101]$

Die Eu_2O_2 -Schichten in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ tragen jedoch eine positive Ladung, da eines der Europium-Atome dreiwertig ist. Deshalb befinden sich zwecks Ladungsausgleich zwischen den gewellten $[\text{Eu}_2\text{O}_2]^+$ -Schichten Bromid-Ionen, die ebenfalls eine gewellte Schicht ausbilden (Abbildung 34)

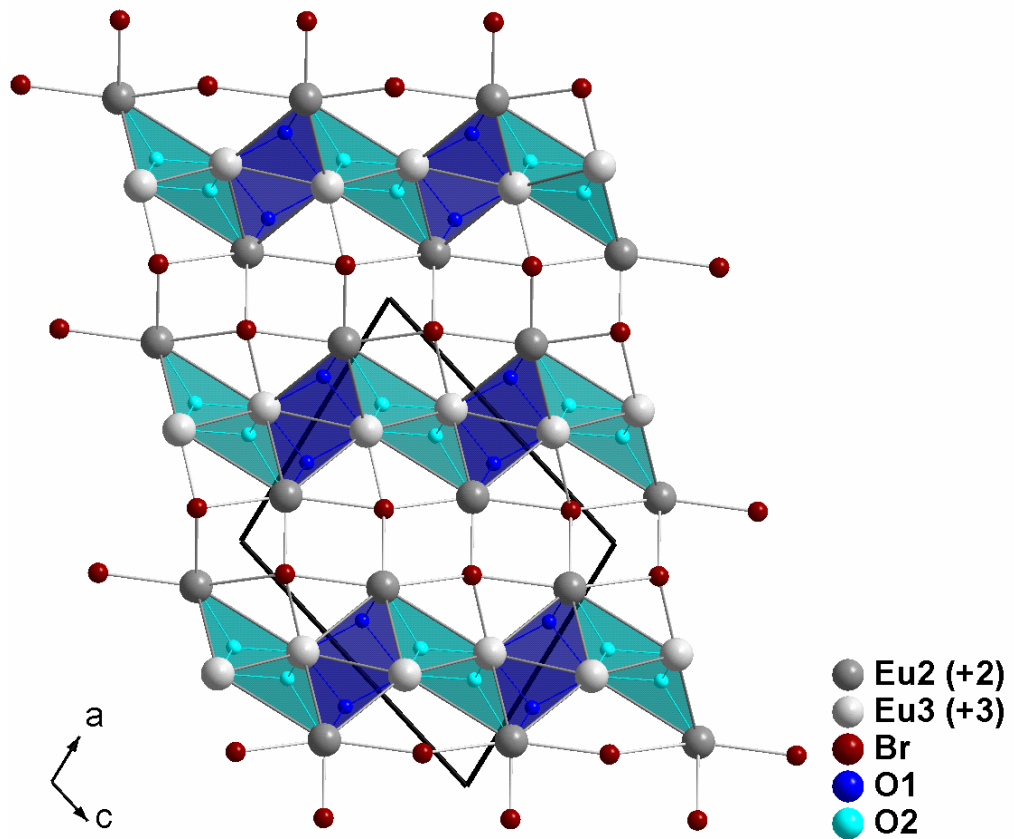


Abbildung 34: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

Tabelle 28: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

Summenformel	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$
Molmasse [g mol^{-1}]	415,83
Kristallfarbe	rot
Kristallhabitus	Nadel
Abmessung [mm^3]	$0,2 \times 0,1 \times 0,1$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$I2/m$ (Nr.12)
Gitterkonstanten [pm], [$^\circ$]; Volumen [10^6 pm^3]	$a = 955,2(2)$ $b = 403,01(8)$ $c = 1119,0(3)$ $\beta = 105,78(3)$ $V = 414,5(2)$
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	6,663
μ [mm^{-1}]	39,435
F(000)	708
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung	Mo- K_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
Messtemperatur [K]	293(2)
Index-Bereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-4 \leq k \leq 4$ $-14 \leq l \leq 14$
Drehwinkel; Inkremente	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$; $\Delta\varphi = 2^\circ$
Messbereich [$^\circ$]	3,8 – 56,3
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	10
Detektorabstand [mm]	60
gemessene Reflexe	1971
symmetrieunabhängige Reflexe	545
beobachtete Reflexe ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	494
R_{int}	0,0393
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[36]
Strukturbestimmung	SHELXS-97 ^[33] und SHELXL-97 ^[34]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[52]
Parameter	32
R_1 ; wR_2 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,0262; 0,0681
R_1 ; wR_2 (alle Daten)	0,0305; 0,0701
Goodness of fit (alle Daten)	1,093
ICSD	416175

Tabelle 29: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{\text{eq}} [10^4 \text{ pm}^2]$ ^{a)} für $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Eu^{3+}	$4i$	0,89073(5)	0	0,34566(4)	0,0132(2)
Eu^{2+}	$4i$	0,73243(5)	$1/2$	0,54630(5)	0,0161(2)
Br	$4i$	0,0366(1)	$1/2$	0,1708(1)	0,0234(3)
O1	$4i$	0,8710(7)	0	0,5474(7)	0,015(2)
O2	$4i$	0,7833(7)	$1/2$	0,3470(7)	0,013(2)

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + U_{33} \cos\beta)] \text{ [}^{53}\text{]}$$

Tabelle 30: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren $U_{ij} [10^4 \text{ pm}^2]$ ^{b)} für $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu^{3+}	0,0103(3)	0,0129(4)	0,0145(3)	0	0(2)	0
Eu^{2+}	0,0137(3)	0,0149(4)	0,0204(3)	0	0,0060(2)	0
Br	0,0220(5)	0,0242(8)	0,0252(6)	0	0,0083(4)	0
O1	0,011(3)	0,018(5)	0,016(3)	0	0,003(3)	0
O2	0,011(3)	0,010(4)	0,017(3)	0	0,000(3)	0

$$\text{b) } U_{ij} = \exp[-2\pi(h^2aU_{11} + \dots + 2hkabU_{12})] \text{ [}^{54}\text{]}$$

3.3.7 Optische Untersuchungen an $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$

Das in Abbildung 35 dargestellte Anregungsspektrum von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ zeigt im Bereich von 370 nm eine breite Bande, die dem f-d-Übergang des zweiwertigen Europiums zugeordnet werden kann.

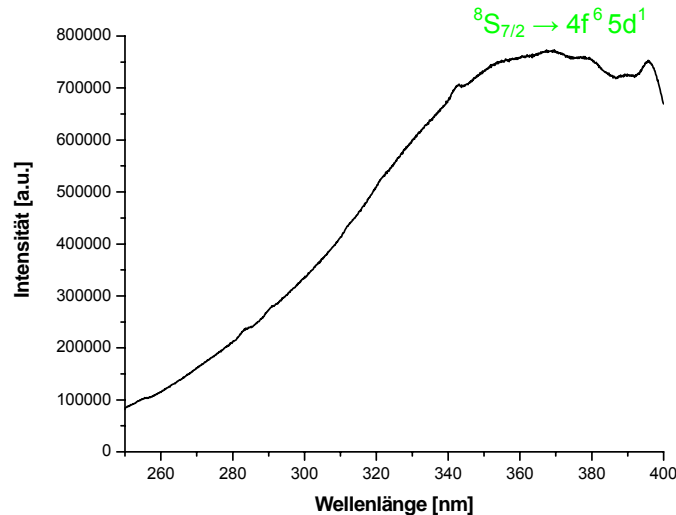


Abbildung 35: Anregungsspektrum von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$; $\lambda_{\text{em}} = 467 \text{ nm}$

Im Emissionsspektrum dieser Verbindung (Abbildung 36) ist der f-d-Übergang des zweiwertigen Europiums bei 470 nm zu beobachten. Darüber hinaus werden die paritätsverbotenen f-f-Übergänge des dreiwertigen Europiums als charakteristische, weniger intensive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ -Emissionen im Bereich von 590 – 650 nm detektiert.

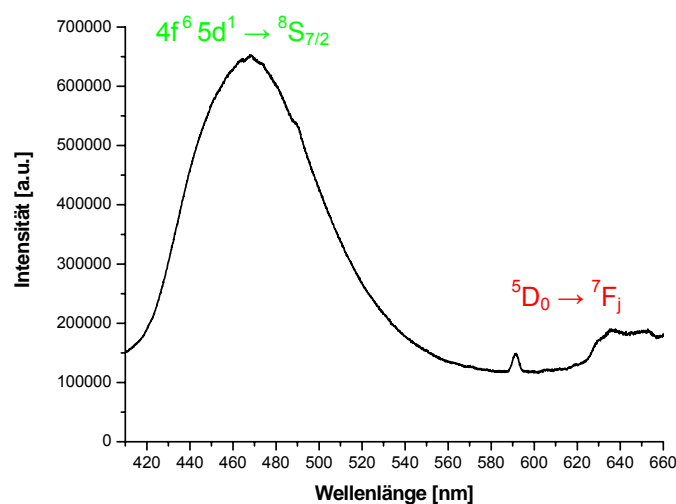


Abbildung 36: Emissionsspektrum von $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$; $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$

Die Anwesenheit von Eu(II) und Eu(III) in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$, welche sich aus der Summenformel und der röntgenographischen Untersuchung der Verbindung ergibt, wird durch die Lumineszenzspektroskopie eindeutig bestätigt.

3.4 Verbindungen mit kantenverknüpften $\{M_4Z\}$ -Tetraedern

3.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die metallothermische Reduktion von Selten-Erd-Trihalogeniden mit elektropositiven Metallen wie Kalium wurde bereits 1828 von *Wöhler* angewandt, um zum ersten Mal metallisches Yttrium darzustellen^[93]. Ungefähr ein Jahrhundert später wurde sie von *Zintl*^[94] und insbesondere *Klemm*^[95] zur Herstellung aller Selten-Erdmetalle genutzt. Dieses Verfahren ist in den letzten zwei Jahrzehnten, im Hinblick auf mögliche Zwischenprodukte im System A/M/X (A = Alkalimetall, M = Selten-Erdmetall, X = Halogenid) und den Einbau von interstitiellen Atomen Z zur Stabilisierung von tetraedrischen, trigonal-bipyramidalen bzw. oktaedrischen Lanthanid-Clustern, intensiv untersucht worden^[17, 70, 96, 97].

Es gibt eine wachsende Anzahl von Oxid- bzw. Oxid/Nitridhalogeniden der Seltenen Erden, die die Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^{n-1}5d^16s^0$ statt $[Xe] 4f^n5d^06s^0$ bevorzugen. Sie besitzen oft Überschusselektronen, was durch ihren metallischen Glanz bestätigt wird. Gd_3NCl_6 ^[98], Ce_3NX_6 (X = Cl, Br)^[99, 100], La_3NBr_6 ^[101], $Na_2Pr_4O_2Cl_9$ ^[80], $Na_2Pr_4(N/O)Br_9$ ^[102], $Na_2Gd_4(N/O)Cl_9$ ^[103], $M_{14}(C_2)_2(N/O)_2I_{24}$ (M = Ho, Y, Er)^[104, 105], $Lu_9C_4OI_8$ ^[106] und $Y_7C_3OI_6$ ^[107] sollen hier als Beispiele dienen. In diesen Verbindungen sitzen die Sauerstoff- und/oder die Stickstoffatome (als Oxid und/oder Nitrid) innerhalb von Metall-Tetraedern, welche über gemeinsame Kanten zu Dimeren, Ketten oder gewellten Schichten verknüpft sind. Es ist nicht leicht, wenn nicht sogar unmöglich, Sauerstoff und Stickstoff durch Röntgenstrukturanalyse voneinander zu unterscheiden. Beide Elemente tendieren dazu Tetraeder zu zentrieren, während z.B. Kohlenstoff-Atome und C_2 -Hanteln eher Oktaeder oder trigonale Bipyramiden besetzen. $Sc\{Sc_6N\}Cl_{12}$ ^[108], $\{Sc_6C_2\}I_{11}$ ^[109], $\{Gd_{10}(C_2)_2\}Cl_{18}$ ^[8] und $Rb[\{Pr_5C_2\}Cl_{10}]$ ^[110] sind nur einige frühe Beispiele. Kohlenstoff ist innerhalb von Tetraedern nur selten zu finden, allerdings konnte mit dem Supertetraeder $Sc_{24}C_{10}I_{30}$ erst kürzlich eine Verbindung mit kohlenstoffzentrierten Scandiumtetraedern gefunden werden^[111].

Die Erweiterung der zur metallothermischen Reduktion geeigneten Metalle um die Erdalkalimetalle hat neben bekannten Verbindungen wie LaI_2 , Pr_2I_5 und $Sc_{0,87}I_2$, mit $SrLa_4$ und $BaLa_4$ ^[20, 21] zwei neuartige Verbindungen hervorgebracht, die im Laufe der Zeit um eine Reihe isotyper Verbindungen des $A^{II}MI_4$ -Typs (A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu; M = La, Ce) ergänzt werden konnten (vgl. Kap. 3.1). Des Weiteren führte die Reduktion von Lanthan- bzw. Certriiodid mit Erdalkalimetall, aufgrund von offenbar unvermeidlichen Sauerstoff- bzw.

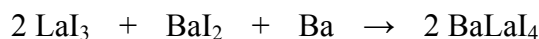
Stickstoffverunreinigungen, zu vier neuen Verbindungen mit Exzess-Elektronen, nämlich $\text{La}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ ^[20, 112], $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$, $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ und $\text{BaCe}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ ^[22].

Die Natur des „Interstitials“ Z (O und / oder N) wurde dabei mit Hilfe der Strukturverfeinerung nur unzureichend bestimmt. Ebenfalls durchgeführte EDAX-Messungen konnten, aufgrund der Ähnlichkeit von Sauerstoff und Stickstoff, keinen verlässlichen Hinweis auf die Zusammensetzung innerhalb der Kristalle geben.

3.4.2 Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{BaM}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ und $\text{M}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$

3.4.2.1 Darstellung von $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$

$\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ wurde als Nebenprodukt bei dem Versuch, BaLaI_4 gemäß



darzustellen, in Form von orangen, säulenförmigen Kristallen erhalten. Lanthantriodid wurde zu diesem Zwecke vorher aus den Elementen dargestellt (vgl. Kap. 2.3.2). Das benötigte Bariumiodid wurde aus Bariumcarbonat hergestellt. Dazu wurde dieses in Iodwasserstoffsäure gelöst und bis zur Trockne eingedampft. Anschließend wurde bei 200 °C in der Zersetzungsanlage (s. Kap. 2.1.6) getrocknet und danach das Bariumiodid bei 820 °C in der Sublimationsanlage (s. Kap. 2.1.7) gereinigt.

Die Edukte wurden in eine Tantalampulle eingewogen und darin verschweißt. Zusätzlich wurde die Tantalampulle mit einer Kieselglasampulle ummantelt, um sie so vor Oxidation zu schützen. Die Reaktion erfolgte in einem Röhrenofen durch Aufschmelzen des Lanthantriodids bei 780 °C (Aufheizrate: 100 °C/h). Diese Temperatur wurde für 240 Stunden gehalten und danach langsam mit 1 °C/h auf 500 °C abgekühlt. Das anschließende Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte mit 100 °C/h.

Mehrere der orangen Kristalle aus dem Reaktionsansatz wurden in Glaskapillaren präpariert und zum Schutz vor Oxidation eingeschmolzen. Zur Überprüfung der Kristallqualität wurden zuerst mit Hilfe des IPDS einige Aufnahmen zur groben Zellbestimmung angefertigt. Anschließend wurde von einem geeigneten Kristall ein kompletter Intensitätsdatensatz auf dem IPDS I aufgenommen.

3.4.2.2 Darstellung von $Ce_9Z_4I_{16}$

Dunkelrote Einkristalle der Zusammensetzung $Ce_9Z_4I_{16}$ wurden bei dem Versuch, Verbindungen des Typs $ACe_4Z_2I_8$ ($A = Sr, Ba$) darzustellen, aus einem 20:10:1 molaren Gemisch aus Certriodid (dargestellt aus den Elementen, s. Kap. 2.3.2), Erdalkalimetall (Strontium oder Barium) und Ammoniumiodid erhalten. Die Reaktion fand wiederum in einer kieselglasummantelten Tantalampulle statt. Dazu wurde die Ampulle für 10 Stunden bei 780 °C (Aufheizrate: 100 °C/h) im Röhrenofen gehalten und mit 1 °C/h auf 500 °C abgekühlt, um danach mit 100 °C/h auf Raumtemperatur gebracht zu werden. Anschließend wurden mehrere der dunkelroten, säulenförmigen Kristalle in Glaskapillaren eingebracht und luftdicht eingeschmolzen. Von ihnen wurden mit Hilfe des IPDS zuerst mehrere Bilder aufgenommen, um die Kristallgüte zu bestimmen. Von einem geeigneten Kristall wurde dann ein vollständiger Identitätsdatensatz mittels IPDS II angefertigt.

3.4.3 Kristallstruktur von Verbindungen des Typs $BaM_4Z_2I_8$ und $M_9Z_4I_{16}$

$BaLa_4Z_2I_8$ kristallisiert isotyp zu der bereits bekannten Verbindung $BaCe_4Z_2I_8$ ^[22] monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15). Die Kristalldaten und die Messparameter lassen sich der Tabelle 33 entnehmen. Die Lageparameter, die äquivalenten Temperaturfaktoren und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren finden sich in den Tabellen 34 und 35.

$Ce_9Z_4I_{16}$ kristallisiert isotyp zu der von *Gerlitzki* gefundenen Verbindung $La_9Z_4I_{16}$ ^[20, 112] monoklin in der Raumgruppe $Fddd$ (Nr. 70). Die Kristalldaten und deren Bestimmung sind in Tabelle 36 gegeben. Die Tabellen 37 und 38 enthalten die Lageparameter, die äquivalenten Temperaturfaktoren und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.

Diese vier Verbindungen sind jeweils als Nebenprodukte bei der metallothermischen Reduktion von Lanthan- bzw. Certriodid mit Strontium oder Barium, aufgrund von Sauerstoff- bzw. Stickstoffverunreinigungen, entstanden. Diese oft unvermeidbaren Verunreinigungen reagieren häufig unter reduzierenden Bedingungen mit den Halogenid-Schmelzen zu Oxid- oder Oxid/Nitridhalogeniden. Einkristalle dieser Verbindungen finden sich häufig neben den eigentlichen Hauptprodukten im gleichen Reaktionsansatz. Die allgegenwärtigen Verunreinigungen können sich bereits in den Edukten, im Ampullenmaterial (Tantal) oder als Wasser auf der Oberfläche der Kieselglasampulle befinden, welches langsam unter Bildung von Sauerstoff durch die Tantalampullenwand diffundieren kann.

Bei der Einführung der Erdalkalimetalle als Reduktionsmittel für die Selten-Erd-Halogenide^[20, 21, 22, 112] wurde immer wieder die Bildung von Verbindungen mit interstitiellen Atomen Z im Zentrum von Lanthanid-Tetraedern beobachtet. Dabei kann Z Sauerstoff, Stickstoff oder sogar beides in statistischer Verteilung sein. In diesem Zusammenhang wurde mit $\text{La}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ die erste Verbindung mit $\{\text{La}_4\text{Z}\}$ -Tetraedern als Nebenprodukt der metallothermischen Reduktion von Lanthantriodid mit Bariummetall gefunden. Die schwarzen Einkristalle, die zunächst als $\text{La}_9\text{O}_4\text{I}_{16}$ ^[20, 112] beschrieben wurden, zeigten einen nur schwachen metallischen Glanz. Dies lässt die Vermutung zu, dass ein Teil des Sauerstoffs in Wirklichkeit Stickstoff sein könnte. Auch für die ebenfalls bekannte Verbindung $\text{BaCe}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ wurde mit $\text{BaCe}_4\text{N}_2\text{I}_8$ ^[22] zunächst eine andere Zusammensetzung angenommen.

Um die Verteilung zwischen Sauerstoff und Stickstoff bestimmen zu können, wurde die Z-Lage mit demselben Temperaturfaktor und der Gesamtbesetzung von 100 % verfeinert. Daraus ergaben sich für die vier Verbindungen folgende Zusammensetzungen: $\text{La}_9(\text{N}_{3,71}\text{O}_{0,29})\text{I}_{16}$, $\text{Ce}_9(\text{N}_{3,01}\text{O}_{0,99})\text{I}_{16}$, $\text{BaLa}_4(\text{N}_{1,07}\text{O}_{0,93})\text{I}_8$, und $\text{BaCe}_4(\text{N}_{1,96}\text{O}_{0,05})\text{I}_8$, wobei die Standardabweichungen im Allgemeinen bei ungefähr eins in der ersten Nachkommastelle liegen. Die dazugehörigen Farben sind für $\text{La}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ schwarz, für $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ dunkelrot und für $\text{BaM}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ mit $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$ orange. Das Beispiel $\text{La}_9(\text{N}_{3,71}\text{O}_{0,29})\text{I}_{16}$ macht deutlich, dass diese Verfeinerung mit größter Sorgfalt betrachtet werden muss, da diese Verbindung -0,71 Überschuss-Elektronen hätte, wenn die jeweiligen Ionen mit den Ladung La^{3+} , N^{3-} , O^{2-} und I^- zu Grunde gelegt werden. Im Falle der beiden Cerverbindungen $\text{Ce}_9(\text{N}_{3,01}\text{O}_{0,99})\text{I}_{16}$ und $\text{BaCe}_4(\text{N}_{1,96}\text{O}_{0,05})\text{I}_8$ wären somit bei den gerundeten Zusammensetzungen $\text{Ce}_9(\text{N}_3\text{O})\text{I}_{16}$ und $\text{BaCe}_4(\text{N}_2)\text{I}_8$ keine Exzess-Elektronen vorhanden, was im Einklang mit den Farben dunkelrot und orange steht. $\text{BaLa}_4(\text{N}_{1,07}\text{O}_{0,93})\text{I}_8 \approx \text{BaLa}_4(\text{NO})\text{I}_8$ würde aber ein Überschusselektron besitzen, obwohl die Verbindung orange ist.

In Abbildung 37 ist zu sehen, dass sowohl $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ als auch $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$, durch *trans*-kantenverknüpfte $\{\text{M}_4\text{Z}\}$ -Tetraederketten charakterisiert sind. Dies gilt auch für die isotypen Verbindungen $\text{BaCe}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ und $\text{La}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$.

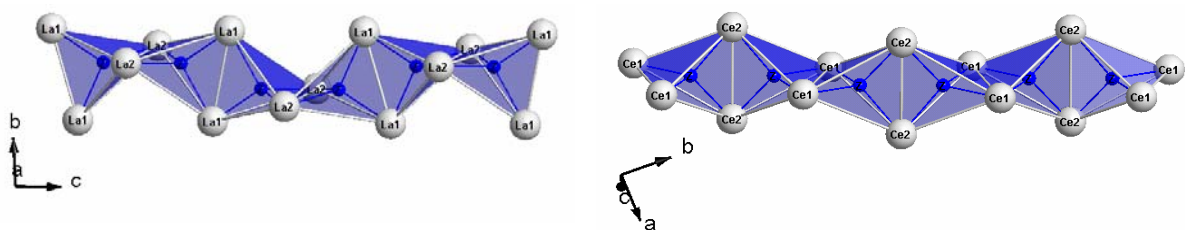


Abbildung 37: Ketten von *trans*-kantenverknüpften $\{\text{M}_4\text{Z}\}$ -Tetraedern in $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ (links) und $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ (rechts)

Die $\{M_4Z\}$ -Tetraeder werden in allen vier Verbindungen von je zwei kristallographisch unterschiedlichen Lanthanid-Ionen aufgespannt. Die M–M-Abstände sind zum einen abhängig von dem jeweiligen Selten-Erdmetall und zum anderen davon, ob diese die verbrückenden *trans*-Kanten ausbilden oder nicht. Die La–La-Abstände in $BaLa_4Z_2I_8$ liegen für die verbrückenden Lanthan-Atome bei durchschnittlichen 355,7 pm und für die nicht verbrückenden Lanthan-Atome bei 404,8 pm. Sie sind vergleichbar mit jenen in $La_9Z_4I_{16}$ von $\emptyset = 359,8$ und $\emptyset = 407,2$ pm. Die gemittelten Ce–Ce-Abstände sind in $Ce_9Z_4I_{16}$ mit 353,5 (verbrückend) und 401,4 pm erwartungsgemäß kleiner und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ce–Ce-Abständen in $BaCe_4Z_2I_8$ von $\emptyset = 351,5$ und $\emptyset = 399,9$ pm. Eine Übersicht über die internuklearen Abstände aller vier Verbindungen findet sich in den Tabellen 31 und 32.

Die La–Z-Abstände liegen innerhalb eines kleinen Bereichs mit gemittelten 238,5 pm für $BaLa_4Z_2I_8$ und 240,9 pm für $La_9Z_4I_{16}$. Die jeweiligen mittleren Ce–Z-Abstände sind in $BaCe_4Z_2I_8$ mit 235,5 pm und in $Ce_9Z_4I_{16}$ mit 236,6 pm als Folge der Lanthanidenkontraktion geringfügig kürzer. Diese Abstände lassen sich gut mit der Summe der Ionenradien^[49] für M^{3+} (M = La, Ce; KZ 6) und O^{2-} (KZ 4) von 241 (La–O) bzw. 239 pm (Ce–O) vergleichen. Um die Größe der M–N-Abstände abschätzen zu können, wurden die beiden Nitridtelluride $La_4N_2Te_3$ und $Ce_4N_2Te_3$ ^[113] herangezogen. Sie enthalten ebenfalls *trans*-kantenverknüpfte Tetraederketten, entsprechend der Formulierung $\{M_{4/2}N\}Te_{1,5}$. Die dort gefundenen La–N- bzw. Ce–N-Abstände sind mit durchschnittlich 237 bzw. 234 pm ähnlich den hier beobachteten.

In den Kristallstrukturen des $BaM_4Z_2I_8$ -Typs und des $M_9Z_4I_{16}$ -Typs (M = La, Ce) sind die $\{M_4Z\}$ -Tetraeder über gemeinsame *trans*-Kanten gemäß $\{M_{4/2}Z\}$ zu Ketten verbunden. Diese Ketten sind antianalog zu jenen in SiS_2 . Sie sind in der Chemie der (reduzierten) Lanthanid-Halogenide sehr verbreitet. Die Nitridchloride $\{M_{4/2}N\}Cl_3$ (M = La - Nd, Sm, Gd, Tb)^[77, 78], sowie $Na_2Pr_4O_2Cl_9$ ^[80], $Na_2Pr_4(N/O)Br_9$ ^[102] und $Na_2Gd_4(N/O)Cl_9$ ^[103] enthalten alle solche Tetraederketten. Sowohl in den beiden Verbindungen des $BaM_4Z_2I_8$ -Typs als auch in den zwei Verbindungen des $M_9Z_4I_{16}$ -Typs verlaufen die $\{M_{4/2}Z\}$ -Tetraederketten versetzt, jedoch parallel zueinander. Sie werden über kristallographisch identische Iodid-Ionen untereinander zu Schichten verknüpft, die im Falle von $BaLa_4Z_2I_8$ senkrecht zur *b*-Achse und im Falle von $Ce_9Z_4I_{16}$ senkrecht zur *c*-Achse verlaufen (s. Abbildung 38).

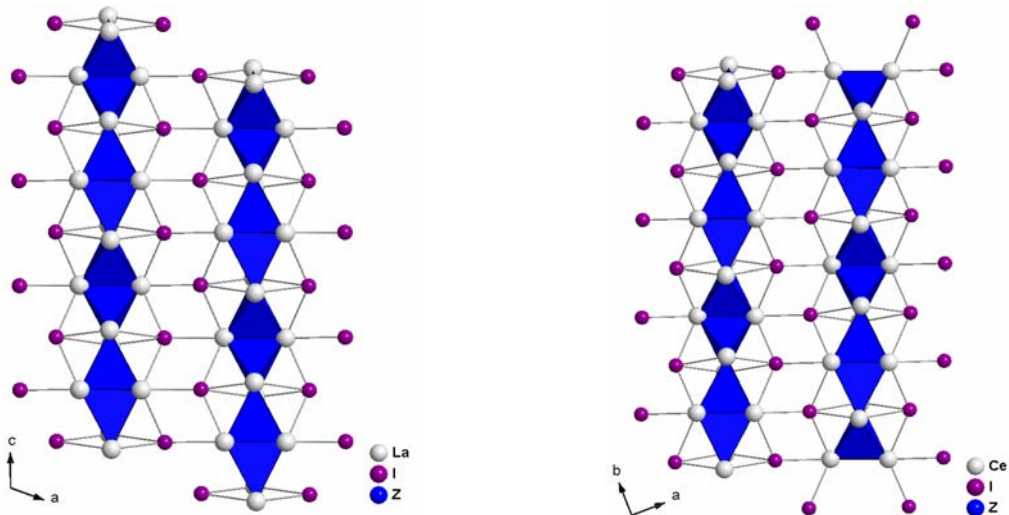


Abbildung 38: Darstellung der über Iodid-Ionen verknüpften, versetzt parallel zueinander verlaufender $\{M_{4/2}Z\}$ -Tetraederketten, die in $BaLa_4Z_2I_8$ (links) in der (101)-Ebene und in $Ce_9Z_4I_{16}$ (rechts) in der (110)-Ebene liegen

Die $\{M_{4/2}Z\}$ -Schichten in $M_9Z_4I_{16}$ sind in Richtung der c -Achse gestapelt, wobei die benachbarten Schichten um ca. 45° gegeneinander verdreht sind (Abbildung 39 links). Zwischen diesen Schichten sitzt das neunte Metallatom $M3$, bezogen auf die Formulierung $M3[\{M_{4/2}Z\}I_4]_4 = M3[M_8Z_4I_{16}]$. Es ist quadratisch-antiprismatisch von Iod-Atomen umgeben, wobei die $[MI_8]$ -Antiprismen isoliert voneinander vorliegen (Abbildung 39 rechts). Die $Ce3-I$ -Abstände in $Ce_9Z_4I_{16}$ liegen mit $326,30(6)$ ($4\times$) und $329,54(6)$ pm ($4\times$) im gleichen Bereich wie die $La3-I$ -Abstände in $La_9Z_4I_{16}$ mit $330,37(7)$ ($4\times$) und $332,40$ pm ($4\times$).

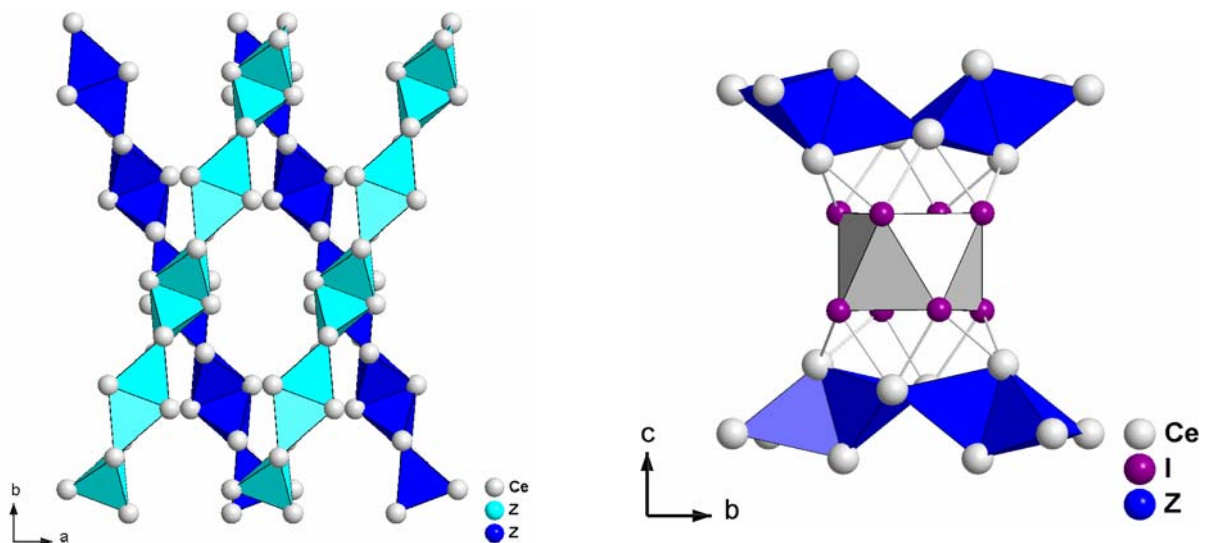


Abbildung 39: Darstellung zweier um ca. 45° gegeneinander verdrehter $\{M_{4/2}Z\}$ -Tetraederschichten, ohne Berücksichtigung der verbrückenden Iod-Atome (links); Darstellung eines isolierten $[M3I_8]$ -Antiprismas (rechts) in $Ce_9Z_4I_{16}$

Die Kristallstrukturen von $M_9Z_4I_{16}$ und von $BaM_4Z_2I_8$ ($M = La, Ce$) sind eng miteinander verwandt. Dies wird offensichtlich, wenn die Formeln $BaLa_4Z_2I_8 \times 2 = Ba_2La_8Z_4I_{16}$ und $Ce_9Z_4I_{16} = CeCe_8Z_4I_{16}$ sowie die jeweiligen Zellvolumina von $BaLa_4Z_2I_8$ mit $2237,3(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ bzw. von $Ce_9Z_4I_{16}$ mit $8623,0(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ betrachtet werden. Die Zellvolumina unterscheiden sich um einen Faktor von ca. vier voneinander. Darüber hinaus ist eine Ähnlichkeit bei den Gitterkonstanten zu beobachten:

$BaLa_4Z_2I_8$: $C2/c$; $Z = 4$; $a = 897,5(1)$, $c = 1229,3(2)$, $b = 2162,4(3) \text{ pm}$

$Ce_9Z_4I_{16}$: $Fddd$; $Z = 8$; $a = 890,0(1)$, $b = 2264,1(2)$, $c = 4279,5(4) \text{ pm}$; $\beta = 110.32(1)^\circ$

Die b - und c -Achsen müssen von $BaLa_4Z_2I_8$ zu $Ce_9Z_4I_{16}$ lediglich verdoppelt werden, weshalb sich auch das Volumen vervierfacht. Der größte Unterschied zwischen beiden Strukturen - abgesehen von den verschiedenen kristallographischen Details, wie z.B. die Raumgruppensymmetrien, - ist, dass in $BaLa_4Z_2I_8$ mit Ba^{2+} ein weiteres großes, achtfach koordiniertes Ion zusätzlich in die Struktur eingebaut wird. Die so entstehenden $[Ba_8]$ -Polyeder sind nicht mehr, wie die $[Ce_8]$ -Antiprismen voneinander isoliert (vgl. Abbildung 39), sondern über gemeinsame Kanten zu $[Ba_{8/4}]$ -Strängen verknüpft (Abbildung 40).

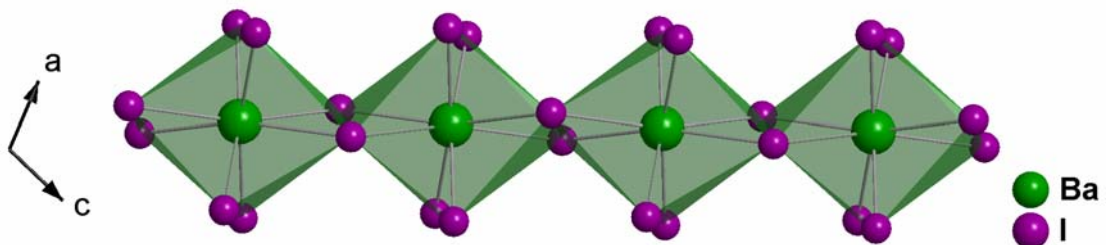


Abbildung 40: Darstellung eines kantenverknüpften $[Ba_{8/4}]$ -Polyederstrangs mit Blick auf die (101) -Ebene in $BaLa_4Z_2I_8$

Diese $[Ba_{8/4}]$ -Stränge sind untereinander nicht verbrückt. Sie laufen versetzt parallel zueinander und bilden Schichten in der a - c -Ebene aus. Diese Schichten stapeln sich alternierend mit den $\{M_{4/2}Z\}$ -Tetraederketten entlang der b -Achse, wobei auch hier die Schichten, ähnlich wie die $\{M_{4/2}Z\}$ -Tetraederschichten des $M_9Z_4I_{16}$ -Typs, wieder um 45° gegeneinander verdreht sind (s. Abbildung 41).

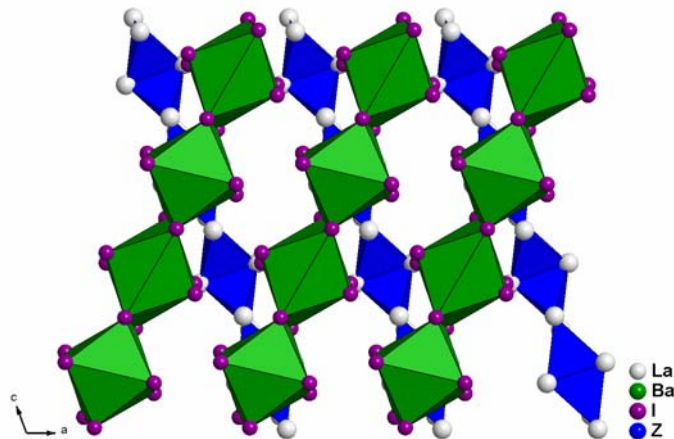


Abbildung 41: Darstellung der $[\text{BaI}_{8/4}]$ -Schichten (grün) und der dazu um ca. 45° verdrehten $\{\text{La}_{4/2}\text{Z}\}$ -Schichten (blau), ohne Berücksichtigung der verbrückenden Iod-Atome in $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$

Die Ba–I-Abstände sind mit gemittelten 359,5 pm ähnlich jenen in $\text{BaCe}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ ($\bar{\text{O}} = 357,8$). Sie sind allerdings wesentlich länger als die durchschnittlichen M3–I-Abstände in $\text{La}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ ($\bar{\text{O}} = 331,4$ pm) oder in $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ ($\bar{\text{O}} = 327,9$ pm). Die Differenz zwischen den beiden Lanthanverbindungen liegt mit $\Delta = 28,1$ pm im Bereich der Differenz der Ionenradien ^[49] für die Koordinationszahl 8 von Ba^{2+} und La^{3+} mit $\Delta = 26$ pm. Abbildung 42 zeigt die beiden Kristallstrukturen von $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ und $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ nochmals im Vergleich zueinander.

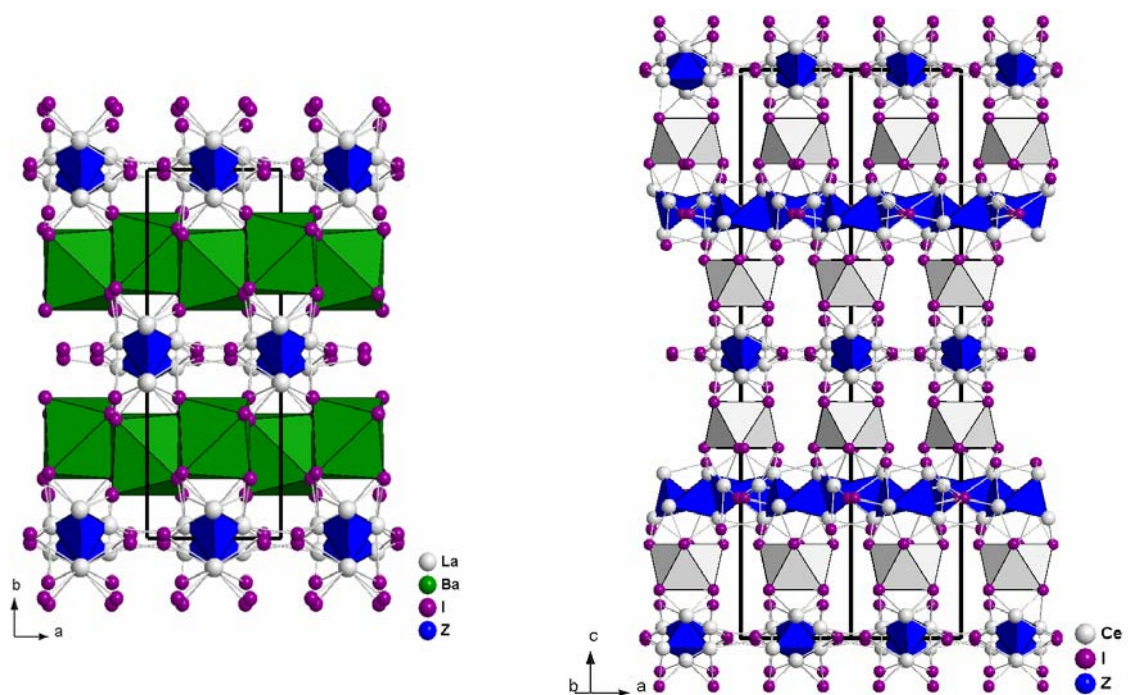


Abbildung 42: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ und $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$

Tabelle 31: Ausgewählte Abstände [pm] in BaLa₄Z₂I₈ im Vergleich mit BaCe₄Z₂I₈ [22]

Abstand	Anzahl	BaLa ₄ Z ₂ I ₈	BaCe ₄ Z ₂ I ₈ [22]
M1–Z	1×	234,7(6)	232,2(7)
M2–Z	1×	238,0(5)	234,4(8)
M2–Z	1×	238,1(6)	235,5(8)
M1–Z	1×	242,7(6)	239,9(7)
< M–Z >		238,5	235,5
M1–M1	1×	350,85(9)	346,8(1)
M2–M2	1×	360,56(9)	356,1(1)
< M–M > (verbrückend)		355,7	351,5
M1–M2	1×	402,46(8)	397,56(9)
M1–M2	1×	403,8(1)	398,73(8)
M1–M2	1×	404,6(2)	399,7(2)
M1–M2	1×	408,3(2)	403,5(2)
< M1–M2 >		404,8	399,9
M1–I	1×	327,62(7)	323,47(9)
M1–I	1×	335,55(7)	332,71(9)
M1–I	1×	338,12(8)	334,0(1)
M1–I	1×	349,25(7)	345,72(9)
M1–I	1×	345,78(7)	342,50(9)
M1–I	1×	376,0(8)	373,4(8)
< M1–I >		345,4	342,0
M2–I	1×	336,18(8)	332,21(9)
M2–I	1×	338,57(7)	334,92(9)
M2–I	1×	342,12(7)	338,48(9)
M2–I	1×	348,63(8)	345,2(1)
M2–I	1×	350,76(7)	348,5(1)
M2–I	1×	361,99(8)	362,5(1)
< M2–I >		346,4	343,6
Ba–I	2×	342,28(7)	341,06(9)
Ba–I	2×	359,08(7)	358,03(9)
Ba–I	2×	361,48(8)	360,59(9)
Ba–I	2×	375,27(8)	371,35(9)
< Ba–I >		359,5	357,8

Tabelle 32: Ausgewählte Abstände [pm] in $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ im Vergleich mit $\text{La}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ [20, 112]

Abstand	Anzahl	$\text{La}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ [20, 112]	$\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$
M2–Z	1×	237,3(8)	233,7(6)
M2–Z	1×	240,9(7)	236,3(6)
M1–Z	1×	241,0(8)	237,5(6)
M1–Z	1×	241,6(8)	238,7(6)
< M–Z >		240,2	236,6
M1–M1	1×	356,2(1)	350,21(9)
M2–M2	1×	363,3(1)	356,80(9)
< M–M > (verbrückend)		359,8	353,5
M1–M2	1×	401,41(9)	395,25(6)
M1–M2	1×	402,93(9)	397,3(1)
M1–M2	1×	409,4(1)	403,7(1)
M1–M2	1×	415,0(1)	409,4(1)
< M1–M2 >		407,2	401,4
M1–I	1×	328,91(9)	325,30(7)
M1–I	1×	330,10(9)	326,54(7)
M1–I	1×	333,1(1)	330,40(7)
M1–I	1×	339,42(9)	336,89(8)
M1–I	1×	347,59(9)	343,49(7)
M1–I	1×	367,94(9)	365,69(8)
< M1–I >		314,2	338,1
M2–I	1×	332,0(1)	329,18(7)
M2–I	1×	340,3(1)	336,88(7)
M2–I	1×	344,53(9)	342,75(7)
M2–I	1×	344,80(9)	342,95(7)
M2–I	1×	346,20(9)	343,46(7)
M2–I	1×	351,90(9)	348,12(8)
< M2–I >		343,3	340,6
M3–I	4×	330,37(7)	326,30(6)
M3–I	4×	332,40(7)	329,54(6)
< M3–I >		331,4	327,9

Tabelle 33: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für BaLa₄Z₂I₈

Summenformel	BaLa ₄ N _{1,07} O _{0,93} I ₈
Molmasse [g mol ⁻¹]	1738,05
Kristallfarbe	orange
Kristallhabitus	Säule
Abmessung [mm ³]	0,3 × 0,1 × 0,1
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten [pm], [°]; Volumen [10 ⁶ pm ³]	a = 897,5(1) b = 2162,4(3) c = 1229,3(2) β = 110,32(1) V = 2237,3(5)
Zahl der Formeleinheiten	4
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	5,160
μ [mm ⁻¹]	20,228
F(000)	2892
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)
Messtemperatur [K]	293(2)
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -28 ≤ k ≤ 28 -14 ≤ l ≤ 14
Drehwinkel; Inkremente	0° ≤ φ ≤ 200°; Δφ = 2°
Messbereich [°]	3,8 – 56,3
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	5
Detektorabstand [mm]	60
gemessene Reflexe	10620
symmetrieunabhängige Reflexe	2526
beobachtete Reflexe (I _o > 2σ(I _o))	2184
R _{int}	0,0385
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[36]
Strukturbestimmung	SHELXS-97 ^[33] und SHELXL-97 ^[34]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[52]
Parameter	71
R ₁ ; wR ₂ (I _o > 2σ(I _o))	0,0261; 0,0643
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0333; 0,0664
Goodness of fit (alle Daten)	0,999
ICSD	416397

Tabelle 34: Lageparameter, Besetzung und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^4 pm^2] ^{a)} für $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Ba	4e	0	0,26779(3)	- $\frac{1}{4}$	0,0263(2)
La1	8f	0,28581(4)	0,46376(2)	0,19704(3)	0,0159(1)
La2	8f	0,49601(4)	0,57851(2)	0,03484(3)	0,0175(1)
I1	8f	-0,12605(5)	0,48855(2)	0,09130(4)	0,0238(1)
I2	8f	0,25904(5)	0,61884(2)	0,19692(4)	0,0244(1)
I3	8f	0,22797(6)	0,33727(2)	0,02499(5)	0,0275(1)
I4	8f	0,26347(6)	0,32314(2)	0,35039(5)	0,0341(2)
N/O	8f	0,5018(6)	0,5213(3)	-0,1259(5)	0,023(2)

$$\text{a) } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + U_{33} \cos\beta)] \text{ [}^{53}\text{]}$$

Tabelle 35: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^4 pm^2] ^{b)} für $\text{BaLa}_4\text{Z}_2\text{I}_8$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba	0,0269(3)	0,0203(3)	0,0322(4)	0	0,0107(2)	0
La1	0,0125(2)	0,0172(2)	0,0174(2)	-0,0005(1)	0,0046(1)	-0,0011(1)
La2	0,0206(2)	0,0139(2)	0,0179(2)	-0,0004(1)	0,0067(1)	-0,0008(1)
I1	0,0154(2)	0,0348(3)	0,0206(3)	-0,0015(2)	0,0054(2)	0,0028(2)
I2	0,0263(2)	0,0219(2)	0,0246(3)	0,0070(2)	0,0084(2)	0,0012(2)
I3	0,0313(3)	0,0201(2)	0,0294(3)	-0,0047(2)	0,0085(2)	-0,0026(2)
I4	0,0326(3)	0,0293(3)	0,0405(4)	-0,0060(2)	0,0130(2)	-0,0128(2)
N/O	0,017(3)	0,027(3)	0,025(4)	-0,001(2)	0,010(2)	0,000(2)

$$\text{b) } U_{ij} = \exp[-2\pi(h^2aU_{11} + \dots + 2hkabU_{12})] \text{ [}^{54}\text{]}$$

Tabelle 36: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung für Ce₉Z₄I₁₆

Summenformel	Ce ₉ N _{3,01} O _{0,99} I ₁₆
Molmasse [g mol ⁻¹]	3349,48
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallhabitus	Säule
Abmessung [mm ³]	0,5 × 0,2 × 0,2
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fddd</i> (Nr.70)
Gitterkonstanten [pm], Volumen [10 ⁶ pm ³]	a = 890,0(1) b = 2264,1(2) c = 4279,5(4) V = 8623,0(2)
Zahl der Formeleinheiten	8
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	5,160
μ [mm ⁻¹]	20,751
F(000)	11192
Messgerät	STOE IPDS II
Strahlung	Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,07 pm)
Messtemperatur [K]	293(2)
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -28 ≤ k ≤ 28 -54 ≤ l ≤ 54
Drehwinkel, Inkremente	0° ≤ ω ≤ 180°, ψ = 0° 0° ≤ ω ≤ 82°, ψ = 90° Δω = 2°
Messbereich [°]	1,9 – 54,8
Anzahl der Bilder	131
Belichtungszeit [min]	8
Detektorabstand [mm]	120
gemessene Reflexe	23456
symmetrieunabhängige Reflexe	2424
beobachtete Reflexe (I _o > 2σ(I _o))	1965
R _{int}	0,0620
Absorptionskorrektur	numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[36]
Strukturbestimmung	SHELXS-97 ^[33] und SHELXL-97 ^[34]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[52]
Parameter	69
R ₁ ; wR ₂ (I _o > 2σ(I _o))	0,0262; 0,0592
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0391; 0,0625
Goodness of fit (alle Daten)	0,988
ICSD	416396

Tabelle 37: Lageparameter, Besetzung und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [10^4 pm^2] ^{a)} für $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Ce1	32h	0,97515(5)	0,48004(2)	0,03919(1)	0,0226(1)
Ce2	32h	0,68794(5)	0,40332(2)	-0,01839(1)	0,0213(1)
Ce3	32h	$\frac{7}{8}$	$\frac{3}{8}$	$-\frac{1}{8}$	0,0254(2)
I1	32h	0,58401(6)	0,33014(2)	-0,08514(1)	0,0295(1)
I2	32h	0,67433(6)	0,54633(2)	0,00316(1)	0,0281(1)
I3	32h	0,66265(6)	0,40428(2)	0,05835(1)	0,0293(1)
I4	32h	0,74116(7)	0,48678(2)	-0,08428(1)	0,0307(1)
N/O	32h	0,9371(7)	0,4363(2)	-0,0106(1)	0,020(2)

$$^a) U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{22} + U_{33} \cos\beta)] \quad [^{53}]$$

Tabelle 38: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} [10^4 pm^2] ^{b)} für $\text{Ce}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0,0253(2)	0,0189(2)	0,0236(2)	0(2)	-0,0003(2)	-0,0010(2)
Ce2	0,0192(2)	0,0184(2)	0,0263(2)	-0,0003(2)	-0,0004(2)	0,0013(2)
Ce3	0,0268(5)	0,0244(4)	0,0249(4)	0	0	0
I1	0,0299(3)	0,0299(3)	0,0288(3)	0,0046(2)	0,0004(2)	0,0005(2)
I2	0,0231(3)	0,0202(2)	0,0409(3)	-0,0021(2)	-0,0033(2)	0,0007(2)
I3	0,0301(3)	0,0244(3)	0,0333(3)	-0,0009(2)	0,0046(2)	0,0001(2)
I4	0,0334(3)	0,0278(3)	0,0308(3)	-0,0035(2)	-0,0047(2)	0,0018(2)
N/O	0,017(3)	0,018(3)	0,025(3)	0,001(2)	-0,002(2)	0,000(2)

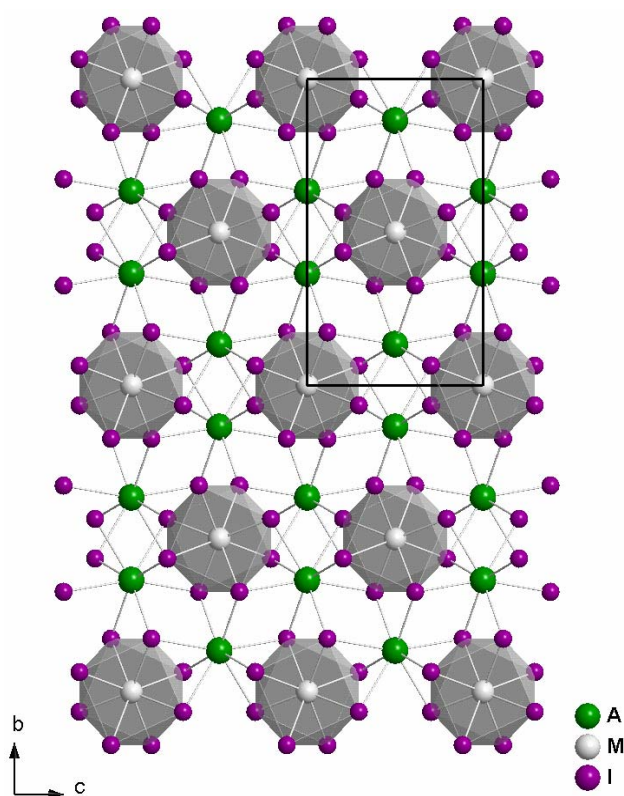
$$^b) U_{ij} = \exp[-2\pi(h^2aU_{11} + \dots + 2hkabU_{12})] \quad [^{54}]$$

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer niedervalenter Halogenide und Oxidhalogenide der Seltenen Erden und deren strukturelle Aufklärung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.

Verbindungen des Typs $A^{\text{II}}M\text{I}_4$

Mit EuLaI_4 konnte eine neue Verbindung des Typs $A^{\text{II}}M\text{I}_4$ ($A = \text{Sr, Ba, Nd, Sm}$; $M = \text{La, Ce}$)^[20-22, 48] über die „Diodidroute“ dargestellt und anschließend charakterisiert werden. Dazu wurde Europiumdiodid mit Lanthandiodid in einer verschweißten Tantalampulle bei 630 °C umgesetzt. Die Kristallstruktur der schwarzblauen Einkristalle von EuLaI_4 ist gekennzeichnet durch Stränge von flächenverknüpften, quadratischen $[\text{LaI}_8]$ -Antiprismen, die entlang der a -Achse verlaufen und über $[\text{EuI}_8]$ -Dodekaeder miteinander verknüpft werden. Die ungewöhnlich kurzen, äquidistanten M–M-Abstände können ein Hinweis auf eine mögliche eindimensionale Leitfähigkeit sein, wobei das Exzess-Elektron entsprechend der Formulierung $(\text{Eu}^{2+})(\text{La}^{3+})(e^-)(\text{I}^-)_4$ innerhalb des 5d-Bandes residieren sollte.



Summenformel	EuLaI_4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$I2/a$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten [pm], [°]	$a = 739,4(1)$ $b = 1479,1(6)$
Volumen [10^6 pm^3]	$c = 854,8(4)$ $\beta = 101,15(5)$ $V = 917,2(7)$
Formeleinheiten	4
R_{int}	0,2860
$R_1; wR_2$ ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0822; 0,1823
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,1506; 0,2150

Leider ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, Proben dieses Verbindungstyps in größeren Mengen phasenrein darzustellen, so dass es bislang nicht möglich war, die elektronischen Verhältnisse der Struktur mit Hilfe physikalischer Messungen aufzuklären. Es gilt somit zukünftig, den Syntheseweg für die Verbindungen des $A^{\text{II}}\text{MI}_4$ -Typs zu optimieren.

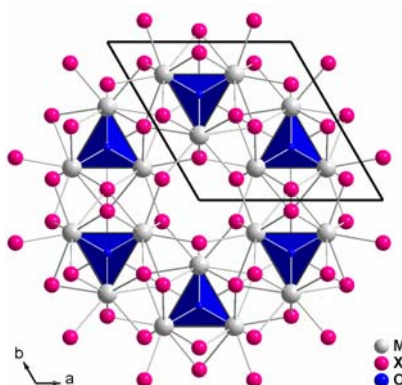
Versuchen mit Calcium als Reduktionsmittel war kein Erfolg beschieden, dies ist wohl auf den zu kleinen Ionenradius von Ca^{2+} zurückzuführen. Auch der Einsatz von Selten-Erd-Bromiden oder -Chloriden sowie der Einsatz anderer formal zweiwertiger Lanthanide, wie Praseodym bzw. Gadolinium, führten nicht zum gewünschten Ergebnis.

In naher Zukunft sollte versucht werden, EuCeI_4 gezielt mittels Reduktion des jeweiligen Lanthanid-Iodids mit dem entsprechenden Selten-Erd-Metall darzustellen, um die Lücke in der Reihe der Verbindungen des $A^{\text{II}}\text{MI}_4$ -Typs zu schließen. Ebenso wäre der Einsatz von anderen zweiwertigen Metallen mit einem dem Lanthan bzw. Cer ähnlichen Ionenradius, wie z.B. Blei, denkbar.

Verbindungen des Typs $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{X}_6$ mit isolierten $\{\text{M}_4\text{O}\}$ -Tetraedern

Mit $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Cl}_6$ und $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{Br}_6$ konnten zwei bekannte Verbindungen des $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{X}_6$ -Typs im Multigrammaßstab synthetisiert und dem Arbeitskreis *Kempe* (Universität Bayreuth) zur Exzision des metallreichen Clusters zur Verfügung gestellt werden.

Die fünf neuen Verbindungen $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{Br}_6$, $\{\text{Sm}_4\text{O}\}\text{I}_6$, $\{\text{Eu}_4\text{O}\}\text{I}_6$, $\{(\text{Eu}_{3,92}\text{Sc}_{0,08})\text{O}\}\text{Br}_6$ und $\{(\text{Eu}_{1,63}\text{Ba}_{2,37})\text{O}\}\text{I}_6$ kristallisieren isotyp zu den bislang dargestellten Verbindungen des Typs $\{\text{M}_4\text{O}\}\text{X}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[9-11, 55, 57-63]. Diese Verbindungen sind antianalog zu $\text{K}_6[\text{HgS}_4]$ bzw. $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$ mit $\text{K}_6[\text{HgS}_4] = \text{X}_6\{\text{OM}_4\}$ und besitzen die für diesen Strukturtyp charakteristischen, isolierten $\{\text{M}_4\text{O}\}$ -Tetraeder. Umhüllt und zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzt werden sie von 18 Halogenid-Ionen entsprechend der Formulierung $\{(\text{M}_2\text{M}_1)_3\text{O}\}(\mu_1\text{-X}_6)(\mu_1\text{-X}_3)(\mu_2\text{-X}_3)(\mu_2\text{-X}_2)(\mu_3\text{-X}_2)$.



Summenformel	{Sm ₄ O}Br ₆	{Sm ₄ O}I ₆	{Eu ₄ O}I ₆	{(Eu/Sc) ₄ O}Br ₆	{(Eu/Ba) ₄ O}I ₆
Kristallsystem	hexagonal				
Raumgruppe	<i>P6₃mc</i> (Nr. 186)				
Gitterkonstanten					
a, c [pm]	985,89(9)	1044,15(8)	1040,3(2)	982,4(1)	1066,4(1)
Volumen	753,50(6)	804,64(7)	803,4(2)	750,5(1)	828,79(7)
V [10 ⁶ pm ³]	634,3(1)	759,7(1)	753,0(3)	627,3(1)	816,3(1)
Formeleinheiten	2				
R _{int}	0,0814	0,0870	0,1382	0,1549	0,2599
R ₁ ; wR ₂	0,0336	0,0422	0,0460	0,0401	0,0435
(I _o > 2σ(I _o))	0,0780	0,0977	0,0796	0,1201	0,1473
R ₁ ; wR ₂	0,0350	0,0447	0,0777	0,0408	0,0453
(alle Daten)	0,0791	0,1042	0,0857	0,1207	0,1486

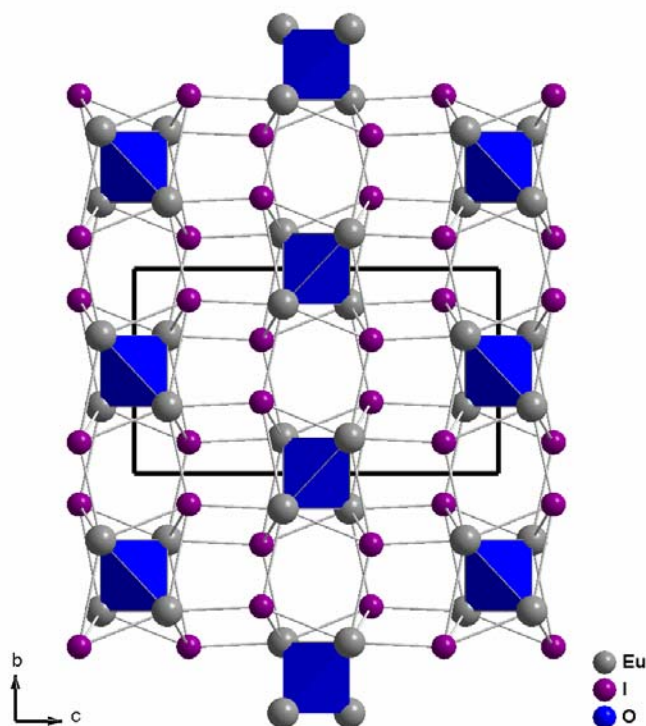
Unerfreulicher Weise zeichnete sich im Verlaufe des Kooperationsprojektes mit der Gruppe *Kempe* ab, dass {Eu₄O}Cl₆ zwar das am einfachsten herzustellende Selten-Erd-Oxidhalogenid ist, es sich aber - aufgrund seiner hohen Gitterenergie - zugleich am schwersten in Lösung bringen lässt. Dieser Aspekt lenkte das Augenmerk verstärkt auf die Bromide sowie die Iodide, da diese eine geringere Gitterenergie und damit einhergehend eine höhere Reaktivität gegenüber den organischen Liganden besitzen müssten. Diese höhere Reaktivität ist allerdings desgleichen der Grund, warum sich neben dem gewünschten Iodid auch immer unerwünschte Reaktionsprodukte bilden. Trotz dieser Widrigkeiten sollte weiter versucht werden, die Selten-Erd-Oxidiodide möglichst phasenrein in größeren Mengen zu synthetisieren, da hier eine mögliche Exzision am wahrscheinlichsten erscheint.

Eine weitergehende Idee wäre, die über das Ligandenfeld energetisch veränderbaren d-Orbitale durch geeignete Liganden so zu beeinflussen bzw. zu verändern, dass das emittierte Licht eingestellt werden kann („Bandgap-Tuning“).

Verbindungen mit kantenverknüpften {M₄O}-Tetraedern

Hellrote Einkristalle von Eu₂OI₂ wurden bei einer Reaktion von Bariummetall, Europiumdiodid (verunreinigt mit Sauerstoff) und einer katalytischen Menge Ammoniumiodid in einer Tantalampulle bei 780/500 °C erhalten. Die Kristallstruktur des neuen, oxidreichen Europium(II)-oxidiodids enthält über *trans*-Kanten verknüpfte

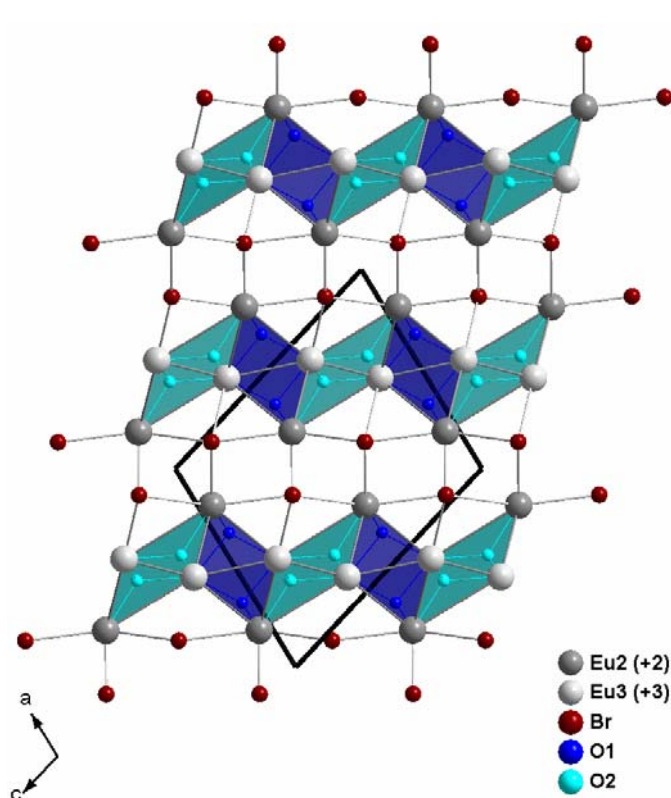
{Eu₄O}-Tetraeder. Diese zum SiS₂-Typen (= OEu₂) antianaloge Tetraederketten sind von Iodid-Ionen umgeben und werden durch sie zu einer dreidimensionalen Struktur verbrückt. Dabei sind sowohl Europium als auch Iod fünffach koordiniert, gemäß der Formulierung $\text{Eu}_2\text{OI}_2 = \text{O}_{1/2}\text{EuI} = \text{O}_{1/2}\text{Eu}_{5/5}\text{I}_{5/5}$.



Summenformel	Eu ₂ OI ₂
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imcb</i> (Nr. 72)
Gitterkonstanten	a = 648,9(1)
[pm]	b = 742,9(1)
Volumen	c = 1307,1(3)
[10 ⁶ pm ³]	V = 630,1(2)
Formeleinheiten	4
R _{int}	0,1344
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0451; 0,0986
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0605; 0,1041

Bei dem Versuch, Eu₄OBr₆ im Multigrammmaßstab aus Europiumdibromid, Europiumsesequioxid und Natrium im molaren Verhältnis von 10:1:2 darzustellen, ist Eu₂O₂Br als Nebenprodukt in Form von roten Einkristallen angefallen. Die Kristallstruktur des ersten gemischtvalenten Europium(II/III)-oxidbromids enthält ebenfalls {Eu₄O}-Tetraeder, an denen stets Eu²⁺ und Eu³⁺ beteiligt sind. Die {Eu₄O}-Tetraeder bilden zum einen eckenverknüpfte Dimerketten und zum anderen *cis*-kantenverknüpfte Zick-Zack-Ketten aus. Die beiden unterschiedlichen Tetraederketten sind miteinander zu gewellten [Eu₂O₂]⁺-Schichten verknüpft, welche wiederum von ebenso gewellten Bromid-Ionen-Schichten zu einer dreidimensionalen Struktur verbrückt werden.

Die beiden Europium-Ionen mit den jeweiligen Elektronenkonfigurationen [Xe] 4f⁷5d⁰6s⁰ (Eu²⁺) und [Xe] 4f⁶5d⁰6s⁰ (Eu³⁺) lassen sich kristallographisch eindeutig voneinander unterscheiden. Zusätzlich durchgeführte lumineszenzspektroskopische Untersuchungen bestätigen die Gemischtvalenz der Verbindung.



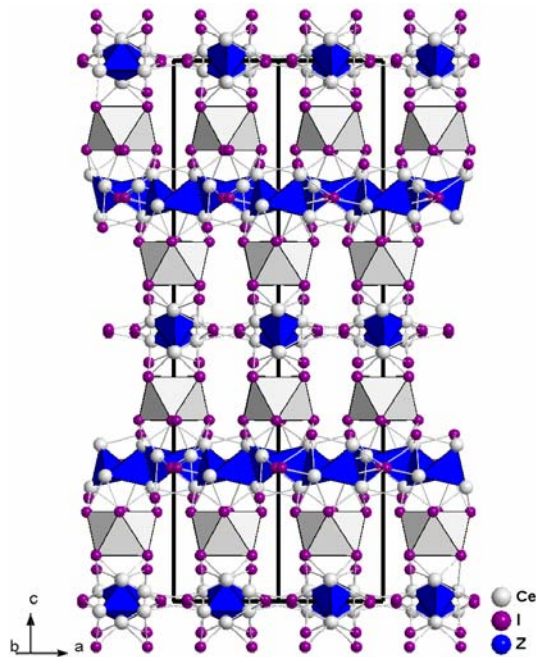
Summenformel	Eu ₂ O ₂ Br
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I2/m</i> (Nr.12)
Gitterkonstanten	a = 955,2(2)
[pm], [°]	b = 403,01(8)
Volumen	c = 1119,0(3)
[10 ⁶ pm ³]	β = 105,78(3)
	V = 414,5(2)
Formeleinheiten	4
R _{int}	0,0393
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0262; 0,0681
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0305; 0,0701

Zukünftig sollte versucht werden, weitere Verbindungen dieses neuen Strukturtyps mit anderen Lanthaniden bzw. Halogeniden darzustellen, da hier offensichtlich ein Verbindungstyp mit interessanten Lumineszenzeigenschaften vorliegen könnte.

Verbindungen mit kantenverknüpften {M₄Z}-Tetraedern

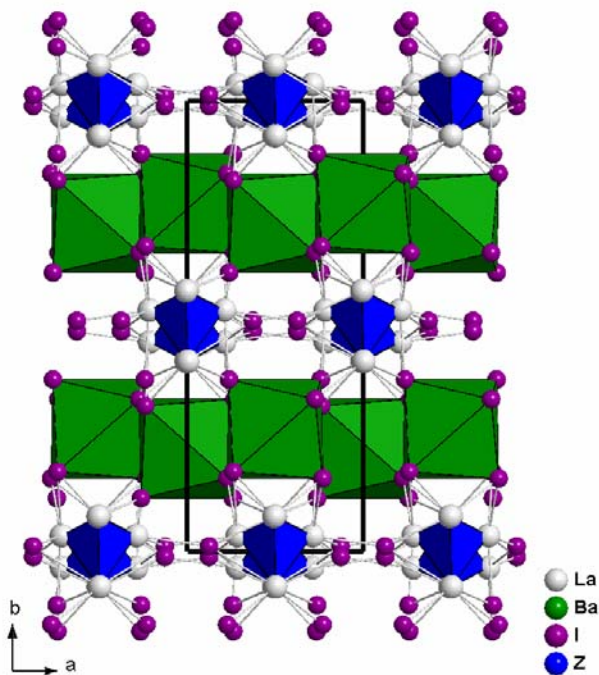
Aufgrund von scheinbar unvermeidlichen Sauerstoff- und/oder Stickstoffverunreinigungen (= Z) sind bei der metallothermischen Reduktion von Lanthantriiodid bzw. Certriiodid mit Barium orange bzw. dunkelrote Einkristalle der Zusammensetzungen BaLa₄Z₂I₈ bzw. Ce₉Z₄I₁₆ entstanden. Die Natur des „Interstitials“ Z (O und/oder N) wurde mittels der Strukturverfeinerung nur unzureichend bestimmt; eine Unterscheidung mit Hilfe von EDAX-Messungen war nicht möglich.

Die Kristallstruktur von Ce₉Z₄I₁₆ (N:O = 0,75:0,25) enthält {Ce₄Z}-Tetraeder, die über gemeinsame *trans*-Kanten zu {Ce_{4/2}Z}-Ketten verknüpft sind. Diese sind weiter über Iod-Atome zu Schichten verbrückt, die schließlich über ein neuntes Ce-Atom gemäß Ce[{Ce_{4/2}Z}I₄]₄ miteinander verbunden sind. Da das Cer-Atom quadratisch-antiprismatisch von Iodid-Ionen umgeben ist, sind die benachbarten Tetraederschichten um ca. 45° gegeneinander verdreht.



Summenformel	Ce ₉ Z ₄ I ₁₆
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fddd</i> (Nr.70)
Gitterkonstanten	a = 890,0(1)
[pm]	b = 2264,1(2)
Volumen	c = 4279,5(4)
[10 ⁶ pm ³]	V = 8623,0(2)
Formeleinheiten	8
R _{int}	0,0620
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0262; 0,0592
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0391; 0,0625

In der Kristallstruktur von BaLa₄Z₂I₈ (N:O = 0,54:0,46) laufen ähnliche Schichten aus {La₄Z₂}-Tetraederketten entlang der *c*-Achse. Dazwischen liegen unverbrückte Stränge aus kantenverknüpften [Ba₈/₄]-Polyedern, die ebenfalls um ca. 45° verdreht zu den Tetraederschichten verlaufen.



Summenformel	BaLa ₄ Z ₂ I ₈
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (Nr.15)
Gitterkonstanten	a = 897,5(1)
[pm], [°]	b = 2162,4(3)
Volumen	c = 1229,3(2)
[10 ⁶ pm ³]	β = 110,32(1)
	V = 2237,3(5)
Formeleinheiten	4
R _{int}	0,0385
R ₁ ; wR ₂ (I ₀ > 2σ(I ₀))	0,0261; 0,0643
R ₁ ; wR ₂ (alle Daten)	0,0333; 0,0664

Versuche, Calcium oder Strontium anstelle von Barium in oben genannte Verbindungen des $\text{BaM}_4\text{Z}_2\text{I}_8$ -Typs ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$)^[20, 22, 112] einzubauen sowie den Austausch von Lanthan bzw. Cer gegen Praseodym oder Gadolinium in den Verbindungen des $\text{M}_9\text{Z}_4\text{I}_{16}$ -Typs schlugen bisher leider fehl. Hier sollte künftig die Darstellungsweise systematisch modifiziert werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das Forschungsgebiet der Selten-Erd-Halogenide sowie der Selten-Erd-Oxidhalogenide und deren Einsatz in der Molekülchemie noch viele Möglichkeiten für nachfolgende Arbeiten offen lassen.

5 LITERATUR

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**, 1277.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1990**, 683.
- [3] G. Meyer, M. S. Wickleder, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, eds.), Elsevier Sciences Publishers, New York, **2000**, 28, 177, 62.
- [4] J. D. Martin, J. D. Corbett, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 234.
- [5] J. H. Burrow, C. H. Maule, P. Stange, J. N. Tothill, J. A. Wilson, *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, **1987**, 20, 4115.
- [6] J. D. Corbett, R. A. Sallach, D. A. Lokken, *Adv. Chem.*, **1967**, 71, 56.
- [7] C. Felser, K. Ahn, R. K. Kremer, R. Seshadri, A. Simon, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 147, 19.
- [8] E. Warkentin, R. Masse, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, 491, 323.
- [9] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 553, 231.
- [10] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 554, 118.
- [11] T. Schleid, G. Meyer, *J. Less-Common Met.*, **1987**, 127, 161.
- [12] A. Simon, N. Holzer, H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, 456, 207.
- [13] D. A. Lokken, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 1799.
- [14] D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 556.
- [15] E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, 459, 187.
- [16] N. Gerlitzki, G. Meyer, A.-V. Mudring, J.D. Corbett, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 380, 211.
- [17] G. Meyer, T. Schleid, *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, (G. Meyer, L. R. Morss eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, 175.
- [18] G. Schilling, *Dissertation*, Universität Hannover, **1994**.

- [19] G. Meyer, M. S. Wickleder, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, eds.), Elsevier Sciences Publishers, New York, **2000**, 28, 177, 97.
- [20] N. Gerlitzki, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2002**.
- [21] N. Gerlitzki, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 915.
- [22] S. Hammerich, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2002**.
- [23] W. J. Evans, *J. Alloys Compd.*, **1993**, 192, 205.
- [24] H. B. Kagan, J. Collin, J. L. Namy, C. Bied, F. Dallemer, A. Lebrun, *J. Alloys Compd.*, **1993**, 192, 191.
- [25] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhal-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 123.
- [26] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11749.
- [27] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 3268.
- [28] W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 206-207, 263.
- [29] M. C. Cassani, M. L. Lappert, F. Laschi, *Chem. Commun.*, **1997**, 1563.
- [30] M. C. Cassani, D. J. Duncalf, M. L. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12958.
- [31] Stoe & Cie: WIN XPow 1.07, Darmstadt, **2000**.
- [32] L. J. Farrugia: Win GX 1.70.01, *Integrated System of Windows Programs for Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, University of Glasgow, Glasgow **2005**.
- [33] G. Sheldrick: SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
- [34] G. Sheldrick: SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
- [35] Stoe & Cie: X-RED 1.22, Darmstadt, **2001**.
- [36] Stoe & Cie: X-SHAPE 1.06, Darmstadt, **1999**.

- [37] G. Meyer, *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, (G. Meyer, L. R. Morss eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, 135.
- [38] G. Meyer, *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, (G. Meyer, L. R. Morss eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, 140.
- [39] A. L. Spek: PLATON 2000, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, **2000**.
- [40] G. Bergerhoff: DIAMOND 2.1e, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn, **2001**.
- [41] M. S. Wickleder, P. Egger, T. Riedener, N. Furer, H. U. Gündel, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2828.
- [42] S. Masselmann, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1998**.
- [43] H. P. Beck, M. Schuster, *J. Solid State Chem.*, **1992**, *100*, 301.
- [44] K. W. Krämer, H. U. Güdel, P. Fischer, L. Keller, *Appl. Phys.*, **2002**, *74*, 595.
- [45] H.P. Beck, *Z. Naturforsch.*, **1976**, *31b*, 1548.
- [46] F. Canadell, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 287.
- [47] E. O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys.*, **1995**, *B 97*, 35.
- [48] N. Gerlitzki, S. Hammerich, G. Meyer, *Z. Kristallogr.*, **2003**, *Suppl. 20*, 131.
- [49] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **1976**, *A32*, 751.
- [50] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, **1948**, *1*, 265.
- [51] L. B. Asprey et al., *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 1137.
- [52] A. J. C. Wilson (ed.), *International Tables for X-Ray Crystallography*, Oxford Science Publications, Oxford, **1992**.
- [53] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Cryst.*, **1988**, *C44*, 775.
- [54] C. Giacovazzo (ed.), *Fundamentals of Crystallography*, Oxford Science Publications, Oxford, **1992**.
- [55] B. Frit, B. Holmberg, J. Galy, *Acta Crystallogr.*, **1970**, *B26*, 16.
- [56] B. Tanguy, B. Frit, A. Levasseur, R. Olazcuaga, C. Fouassier, *C. R. Acad. Sci.*, **1970**, *C270*, 1239.

- [57] W. Liao, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr.*, **2004**, C60, i23.
- [58] H.-J. Meyer, G. Meyer, M. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 596, 89.
- [59] H. Hagemann, F. Kubel, H. Bill, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1996**, 33, 1101.
- [60] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Kristallogr.*, **1997**, 212, 235.
- [61] M. G. Barker, M. G. Francesconi, T. H. Shutt, C. Wilson, *Acta Crystallogr.*, **2001**, E57, 44.
- [62] H.-J. Meyer, O. Reckeweg, *private communication*, **2004**, CSD 408175.
- [63] M. G. Barker, M. G. Francesconi, C. Wilson, *Acta Crystallogr.*, **2001**, E57, 41.
- [64] P. Kastner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, 409, 69.
- [65] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 443, 201.
- [66] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, L. Voss Verlag, Leipzig, **1934**, 192.
- [67] D.A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge **1982**.
- [68] L. R. Morss, *Chem. Rev.*, **1976**, 76, 827.
- [69] L. R. Morss, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. R. Choppin, G. H. Lander, eds.), Elsevier Sciences Publishers, New York, **1994**, 18, 122, 239.
- [70] G. Meyer, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 93.
- [71] D. B. McWhan, P. C. Souers, G. Jura, *Phys. Rev.*, **1966**, 143, 385.
- [72] H. Bärnighausen, N. Schultz, *Acta Crystallogr.*, **1969**, 25, 1104.
- [73] J.P. Sanchez, J.M. Friedt, H. Bärnighausen, A.J. van Duynveldt, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 408.
- [74] E.T. Rietschel, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 368, 62.
- [75] S. A. Hodorowicz, H.A. Eick, *J. Solid State Chem.*, **1983**, 46, 313.
- [76] G. Liu, H.A. Eick, *J. Less-Common Met.*, **1989**, 156, 237.
- [77] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch.*, **1985**, 40b, 705.
- [78] S. Uhrlandt, G. Meyer, *J. Alloys Comp.*, **1995**, 225, 171.

- [79] M. Lulei, J.D. Corbett, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1996**, *33*, 241.
- [80] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 85.
- [81] T. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1996**, *33*, 227.
- [82] T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, *602*, 39.
- [83] H. Bärnighausen, G. Brauer, N. Schultz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, *338*, 250.
- [84] H. W. Grüninger, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1972**.
- [85] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, *10*, 248.
- [86] H. P. Beck, H. Bärnighausen, *Angew. Chem.*, **1971**, *83*, 893.
- [87] G.W. Cunningham, *Reactor Mat.*, **1963**, *6*, 63.
- [88] H. L. Yakel, *Acta Crystallogr.*, **1979**, *B35*, 564.
- [89] G. Meyer, Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, ICDD-Nr. [42-991], **1990**.
- [90] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, **1948**, *1*, 265.
- [91] H.-J. Meyer, N.L. Jones, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2635.
- [92] F. Lissner, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 2003.
- [93] F. Wöhler, *Poggendorfs Ann.*, **1828**, *13*, 577.
- [94] E. Zintl, S. Neumayr, *Z. Elektrochem.*, **1933**, *39*, 84.
- [95] W. Klemm, H. Bommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1937**, *231*, 138.
- [96] G. Meyer, T. Schleid, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 217.
- [97] G. Meyer, M. S. Wickleder, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, eds.), Elsevier Sciences Publishers, New York, **2000**, *28*, 177, 53.
- [98] A. Simon, T. Koehler, *J. Less-Common Met.*, **1986**, *116*, 279.
- [99] G. M. Ehrlich, M. E. Badding, N. E. Brese, S. S. Trail, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.*, **1996**, *235*, 133.
- [100] H. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallogr.*, **1996**, *211*, 398.
- [101] M. Lulei, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 777.

- [102] M. Lulei, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2671.
- [103] U. Beck, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 1011.
- [104] H. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Naturforsch.*, **1995**, *50b*, 931.
- [105] F. Steffen, G. Meyer, *Z. Naturforsch.*, **1995**, *50b*, 1570.
- [106] H. Mattfeld, K. Krämer, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, *619*, 1384.
- [107] H. Mattausch, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch.*, **1993**, *48b*, 1828.
- [108] S.-J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.*, **1986**, *64*, 331.
- [109] D. Dudis, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1933.
- [110] G. Meyer, S. Uhrlandt, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1379.
- [111] L. Jongen, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 1920.
- [112] N. Gerlitzki, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 2199.
- [113] F. Lissner, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 1119.

DANKSAGUNG

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. G. Meyer für die Bereitstellung des Themas sowie für die Betreuung und Unterstützung.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kolleginnen und Kollegen des AK Meyer für ihre fachliche Unterstützung sowie den Spaß bei und nach der Arbeit.

Ingo Pantenburg für die Aufnahmen der Einkristalle und das gemeinsame, akribische Korrekturlesen der Publikationen.

Ingrid Müller für die Aufnahmen der Einkristalle und die Betreuung der Sublimationsanlage.

Angela Möller, Anja-Verena Mudring und Arash Babai für die Aufnahme diverser Spektren und ihren wissenschaftlichen Rat.

Horst Schumacher für die geduldige Aufnahme aller (noch so schlechter) Pulverdiffraktogramme und EDAX-Messungen.

Dirk Göbbels, der nicht aufgegeben hat, mir das Kristallrechnen beizubringen.

Holger Flemig und Heinz-Hubert Fischer, die mir jederzeit bei allen Computerproblemen behilflich waren und ohne die ich so manches Mal im Institut verhungert wäre.

Meinen Mädels vom „Girldays“ für die unzähligen Mensabesuche inklusive der netten, informativen, nicht chemischen Gespräche.

Uta Malcher für das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit, das Ertragen meiner schlechten Laune während des Zusammenschreibens und alles andere jenseits der Chemie.

Meinen Eltern, ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre.

ERKLÄRUNG

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

Köln, den

Datum

Unterschrift

PUBLIKATIONEN

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- ♦ G. Meyer, N. Gerlitzki, S. Hammerich: „Rare-earth diiodides and derivatives“, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 380, 71-78.
- ♦ N. Gerlitzki, S. Hammerich, G. Meyer: „New Ternary Iodides of Lanthanum and Cerium, $A^II MI_4$ ($A = Sr, Ba, Nd, Sm, Eu$; $M = La, Ce$)“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 2431-2433.
- ♦ S. Hammerich, I. Pantenburg, G. Meyer: „Tetrasamarium(II) oxide hexaiodide, Sm_4OI_6 “, *Acta Cryst.*, **2005**, E61, i234-i236.
- ♦ S. Hammerich, G. Meyer: „A new Europium(II) Oxide Iodide: Eu_2OI_2 “, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 1244-1246.
- ♦ S. Hammerich, I. Pantenburg, G. Meyer: „The First Mixed-Valent Europium(II,III) Oxide Bromide: Eu_2O_2Br “, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 1487-1490.
- ♦ N. Gerlitzki, S. Hammerich, I. Pantenburg, G. Meyer: „Isolated and Edge-Sharing Interstitially Stabilized Metal Tetrahedra $\{M_4Z\}$ in La_4ZBr_7 , $M_9Z_4I_{16}$, and $BaM_4Z_2I_8$ ($M = La, Ce$). The Nature of Z“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 2024-2030.
- ♦ S. Hammerich, I. Pantenburg, G. Meyer: „The Elusive Tetrasamarium-oxide-hexabromide, Sm_4OBr_6 “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2181-2183.